

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Progettazione di un Processo di Disidratazione del Bio-Acido Acetico



Relatori

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde
prof. Debora Fino

Candidato

Chiara Sorrentini

Dicembre 2023

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Impieghi e mercato dell'acido acetico	1
1.2 Processi convenzionali per la produzione di acido acetico	2
1.3 Processi fermentativi per la produzione di acido acetico	3
1.4 Tecniche di purificazione dell'acido acetico	5
1.5 Obiettivi della tesi	7
2. Metodi	9
2.1 Simulazione di processo	9
2.2 Analisi economica	10
2.2.1 Valutazione dei costi di capitale	10
2.2.2 Valutazione dei costi operativi	12
2.2.3 Analisi di profittabilità e stima del costo specifico di purificazione	14
3. Descrizione e modellazione della sezione di purificazione	17
3.1 Purificazione preliminare: filtrazione e scambio ionico	17
3.2 Disidratazione della soluzione acido acetico-acqua	17
3.2.1 Distillazione azeotropica	17
3.2.2 Distillazione estrattiva	24
3.2.3 Processo ibrido	30
4. Risultati e discussione	37
4.1 Risultati delle simulazioni su Aspen	37
4.2 CAPEX dei tre processi di purificazione	43
4.3 OPEX dei tre processi di purificazione	45
4.4 Stima del costo specifico di purificazione per il processo ibrido	48
4.4.1 Concentrazione iniziale di acido del 10% in peso	48
4.4.2 Concentrazione iniziale di acido del 5% in peso	49
5. Conclusioni	53
Lista dei simboli	55
Riferimenti bibliografici	58
Appendici	61

1. Introduzione

1.1 Impieghi e mercato dell'acido acetico

L'acido acetico (CH_3COOH) è un importante acido carbossilico coinvolto in diversi processi industriali. Esso viene tradizionalmente utilizzato sotto forma di aceto (con una concentrazione in peso del 4-12%) come conservante alimentare, ma presenta numerosi altri impieghi come solvente o intermedio per la produzione di prodotti commercialmente rilevanti.

Uno step cruciale per commercializzare l'acido acetico è produrlo con una purezza superiore al 99,8% in peso [1]. L'acido acetico che rispetta questi standard di purezza è solitamente chiamato acido acetico glaciale (GAA).

Il principale utilizzo a livello industriale dell'acido acetico glaciale è nella produzione ossidativa del monomero acetato di vinile (VAM). Quest'ultimo è un ingrediente cruciale per la produzione di polimeri, resine e vari intermedi usati per rivestimenti, prodotti tessili, cavi e fibre sintetiche. Tramite la reazione di polimerizzazione del VAM, si ottiene poli-vinilacetato (PVA), che è largamente impiegato nella produzione di vernici e adesivi.

Altri importanti processi di conversione in cui è coinvolto l'acido acetico a livello industriale sono la produzione dell'acetato di cellulosa, la sintesi di esteri e di sali acetati. La reazione di condensazione porta alla produzione di anidride acetica, utilizzata in filtri di sigaretta e plastiche in cellulosa e come acidificante. Questa, inoltre, viene impiegata nella produzione di acetato di cellulosa, principalmente utilizzato per ottenere fibre tessili in acetato. Tramite la reazione di esterificazione si possono ottenere altri importanti prodotti, quali l'acetato di etile, l'acetato di n-butile, l'acetato di isobutile e l'acetato di propile. Questi sono frequentemente utilizzati come solventi in ambito farmaceutico e nella produzione di vernici e rivestimenti. Da reazioni di salificazione dell'acido acetico si possono ottenere l'acetato di calcio e magnesio (CMA) e l'acetato di potassio. Il primo, in forma solida, è utilizzato come antigelo stradale, mentre l'acetato di potassio liquido trova impiego come antigelo per le piste aeroportuali e come fluido di scambio termico, sostituendo parzialmente il glicole di etilene. Entrambi questi ultimi composti possono essere usati come additivi per le unità di combustione del carbone. L'acido acetico, infine, è un potente solvente polare che viene utilizzato per purificare composti organici, in particolare nella produzione del dimetile tereftalato e dell'acido tereftalico (TPA), che a sua volta è la materia prima per la produzione del polietilentereftalato (PET). I principali impieghi e settori d'impiego dell'acido acetico sono schematizzati in Figura 1.1.

La richiesta mondiale di acido acetico è aumentata costantemente negli ultimi anni. Nel 2000, la richiesta sul mercato era di 6 milioni di tonnellate, per poi subire un importante aumento fino a raggiungere 10 milioni di tonnellate nel 2011 e 12 milioni di tonnellate nel 2014 [2]. Nei prossimi 5 anni si prevede un'ulteriore crescita del mercato dell'acido acetico da 18 milioni di tonnellate nel 2023 a 22 milioni di tonnellate nel 2028, con un tasso di crescita del composto (CARG) del 4,65% [3]. La pandemia covid-19 ha influito negativamente sul mercato di tale composto nel 2020, a causa delle numerose restrizioni imposte dai governi. Tuttavia, il mercato ha recuperato notevolmente nel biennio 2021-2022, grazie ad una crescita nei consumi di vari settori industriali, in particolare quelli di vernici e rivestimenti. Inoltre, per le industrie tessili e di confezionamento si riscontra una crescente domanda del monomero acetato di vinile (VAM).

Al contrario, i problemi ambientali che riguardano i processi convenzionali di produzione dell'acido acetico e l'aumento dei prezzi dei derivati fossili come il metanolo ostacolano la crescita del mercato di tale composto.

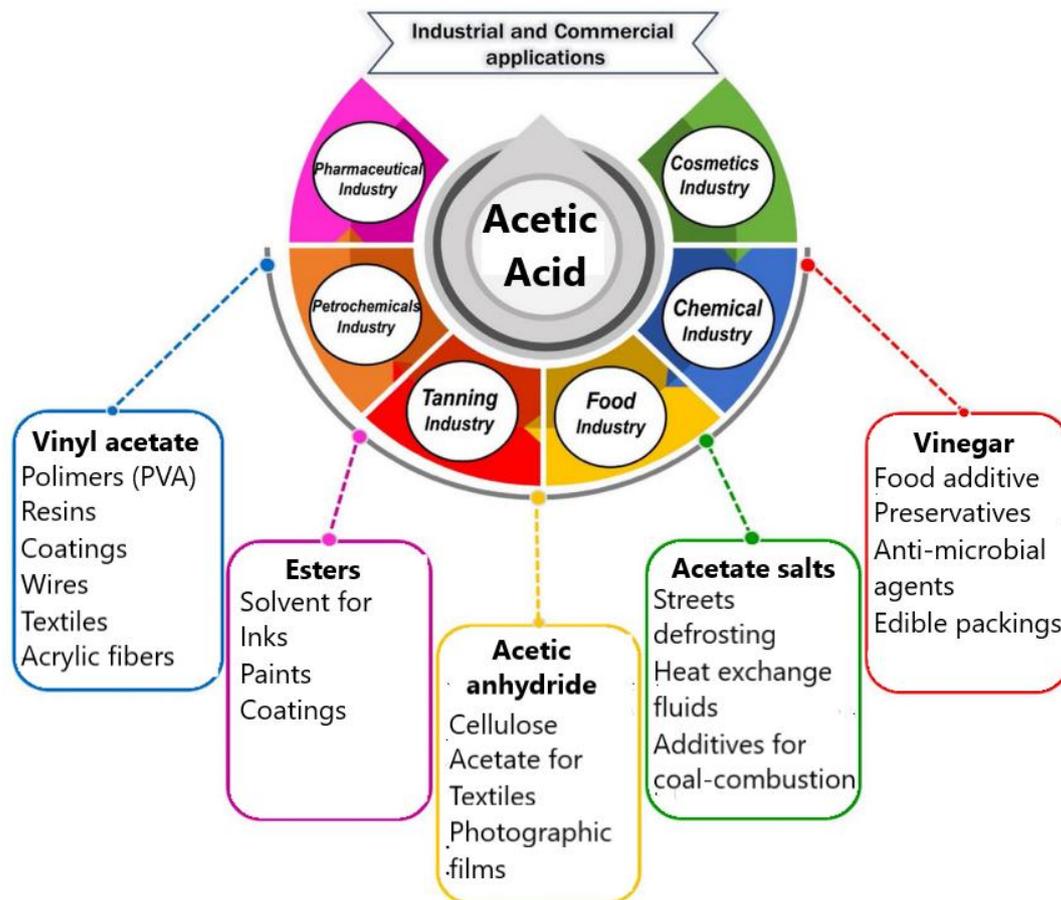


Figura 1.1. Applicazioni industriali dell'acido acetico glaciale.

Per questo motivo, c'è un crescente interesse nei processi di produzione del bio-acido acetico, in particolare per quanto riguarda le strategie di purificazione. Lo sviluppo di tali tecnologie ha un ruolo fondamentale nel mercato futuro dell'acido acetico. I principali consumatori di acido acetico nel mercato mondiale sono le regioni asiatiche-pacifiche. In particolare, il mercato cinese è cresciuto con un tasso del 5,7% nel 2022 [3]. In Europa e nord America il mercato è relativamente maturo; quindi, si riscontra una crescita inferiore rispetto alla media mondiale [2].

1.2 Processi convenzionali di produzione dell'acido acetico

L'acido acetico è convenzionalmente prodotto su larga scala attraverso la sintesi chimica. Il processo più diffuso (che costituisce l'85% della produzione mondiale [4]) è la carbonilazione del metanolo, anche conosciuto come processo Monsanto. Questo prevede la reazione tra metanolo e monossido di carbonio in presenza di catalizzatori al Rodio. Il catalizzatore a base di Rodio è stato successivamente sostituito da un catalizzatore a base di Iridio, in quanto risulta più economico, richiede meno acqua nell'ambiente di reazione e riduce la reazione secondaria di water gas shift, garantendo una conversione di metanolo in acido acetico del 99% [5]. In questo caso si parla di processo Cavita. Gli stabilimenti richiedono solitamente numerose unità reattoristiche e la purificazione è effettuata in vari step, quali evaporazione, distillazione ed essiccazione [6].

Un'altra strada per produrre acido acetico a livello industriale è l'ossidazione dell'etilene o dell'acetaldeide in presenza di catalizzatori metallici come cobalto o cromo. In questo caso avviene una maggior produzione di sottoprodotti rispetto ai processi Cavita e Monsanto [6].

Infine, l'acido acetico può essere prodotto per via chimica attraverso l'ossidazione parziale dell'etano [6].

I processi convenzionali appena descritti presentano numerose limitazioni. Innanzitutto, essi utilizzano come materia prima composti derivanti da fonti fossili. La dipendenza da composti quali metanolo, acetaldeide ed etano di derivazione fossile non è sostenibile, a causa della scarsità di tali risorse, del prezzo in costante aumento e dell'elevato impatto ambientale. Inoltre, si tratta di processi altamente intensivi da un punto di vista energetico, in quanto la reazione prevede alte temperature e pressioni (150-200 °C e 30-50 bar per il processo Cavita) e la purificazione numerose transizioni di fase. I costi capitali delle singole unità sono notevoli, e, inoltre, è richiesta un'ingente quantità di costosi catalizzatori. Si tratta di processi complessi, che richiedono costante manodopera ed elaborati sistemi di sicurezza. Infine, tali impianti prevedono la produzione e il rilascio di sostanze ad elevato impatto ambientale [6]. La carbonilazione del metanolo, in particolare, ha un potenziale di riscaldamento mondiale (dall'inglese global warming potential, GWP) di 1 kg di CO₂ equivalente per kg di acido acetico prodotto e la manifattura di acido acetico ha contribuito a circa 13 milioni di tonnellate di CO₂ equivalente nel 2013 [1].

1.3 Produzione dell'acido acetico tramite processi fermentativi

La produzione biologica dell'acido acetico è nota fin dall'antichità e ampiamente utilizzata nell'industria alimentare per ottenere aceto (concentrazione di acido acetico del 4-12% in peso). Tali processi richiedono come nutrimento per i batteri fonti di carbonio rinnovabili; tradizionalmente si usano alimenti come mele, pere, miele, cocco, canna da zucchero, vino, birra ecc. I microrganismi coinvolti appartengono a due principali specie: *Acetobacter* e *Gluconacetobacter*. Questi sono in grado di compiere l'ossidazione dell'etanolo in presenza di ossigeno atmosferico, ottenendo prima acetaldeide e, successivamente, acido acetico [7].

Il metodo principalmente utilizzato per produrre aceto su scala industriale è la fermentazione ad immersione. In questo modo si ottiene una conversione di alcol in acido acetico del 98% [6,7]. Si tratta di un processo eco-friendly, semplice da un punto di vista impiantistico, che richiede poca manodopera e che non prevede unità ad alta intensità energetica. Tuttavia, è un processo molto lento, che richiede circa una settimana per produrre la concentrazione di acido acetico desiderata. Un altro inconveniente è che per ottenere un prodotto di qualità è necessario l'utilizzo di substrati puri.

Negli ultimi anni si è riscontrato un notevole interesse nelle strategie di bioraffineria, per convertire biomassa in biocarburanti o intermedi chimici. La maggior parte di questi studi si concentra sulla produzione di bioetanolo, ma recentemente stanno emergendo nuovi studi per quanto riguarda la produzione di acidi carbossilici, polimeri, dioli e alcoli a base di zuccheri [8]. L'acido acetico può essere prodotto da numerose specie di batteri, che prendono il nome di acetogeni. Le specie attualmente più studiate sono *Clostridium aceticum*, *Acetobacterium woodii*, *C. thermoaceticum*, *Thermoanaerobacter kivui* and *A. wieringae* [9]. Tra gli acetogeni citati, i più promettenti sono quelli termofili, in quanto presentano un minore rischio di contaminazione, maggiori capacità metaboliche e diffusive, un minor costo di raffreddamento e, in caso di prodotti volatili, un minor costo di recupero [10]. Questi microrganismi sono fortemente anaerobi e possono sostenere un metabolismo sia autotrofo che eterotrofo; quindi, possono crescere in presenza di una grande varietà di substrati organici, come esosi (C6),

pentosi (C5), alcoli (C_n-OH), gruppi metilici (-CH₃) e acido formico (CHOOH), o attraverso il consumo di sostanze inorganiche come monossido di carbonio (CO), biossido di carbonio (CO₂) e idrogeno (H₂) [11]. I batteri da cui si ottiene acido acetico come principale prodotto di fermentazione a partire dalla CO₂ vengono generalmente chiamati acetogeni CO₂-riducenti e seguono il meccanismo metabolico di Wood-Ljungdahl [12]. In particolare, da due moli di CO₂ si ottiene una mole di acetyl-coenzimaA e successivamente l'acido acetico, come mostrato in Figura 1.2. Il vantaggio principale di quest'ultimo approccio è che i microorganismi hanno la potenzialità di ridurre la concentrazione atmosferica di CO₂ [11]. Gli svantaggi consistono, invece, in una bassa resa, dovuta soprattutto alla bassa solubilità di CO₂ e H₂ nel brodo di fermentazione, e nella conseguente difficoltà di purificazione del prodotto di interesse [6]. I passi essenziali per l'implementazione su larga scala di tali processi sono, quindi, lo sviluppo di nuove configurazioni reattoristiche o pool di microrganismi per incrementare la resa di fermentazione, e di nuove tecnologie di purificazione per rendere più economiche e sostenibili le operazioni a valle della fermentazione.

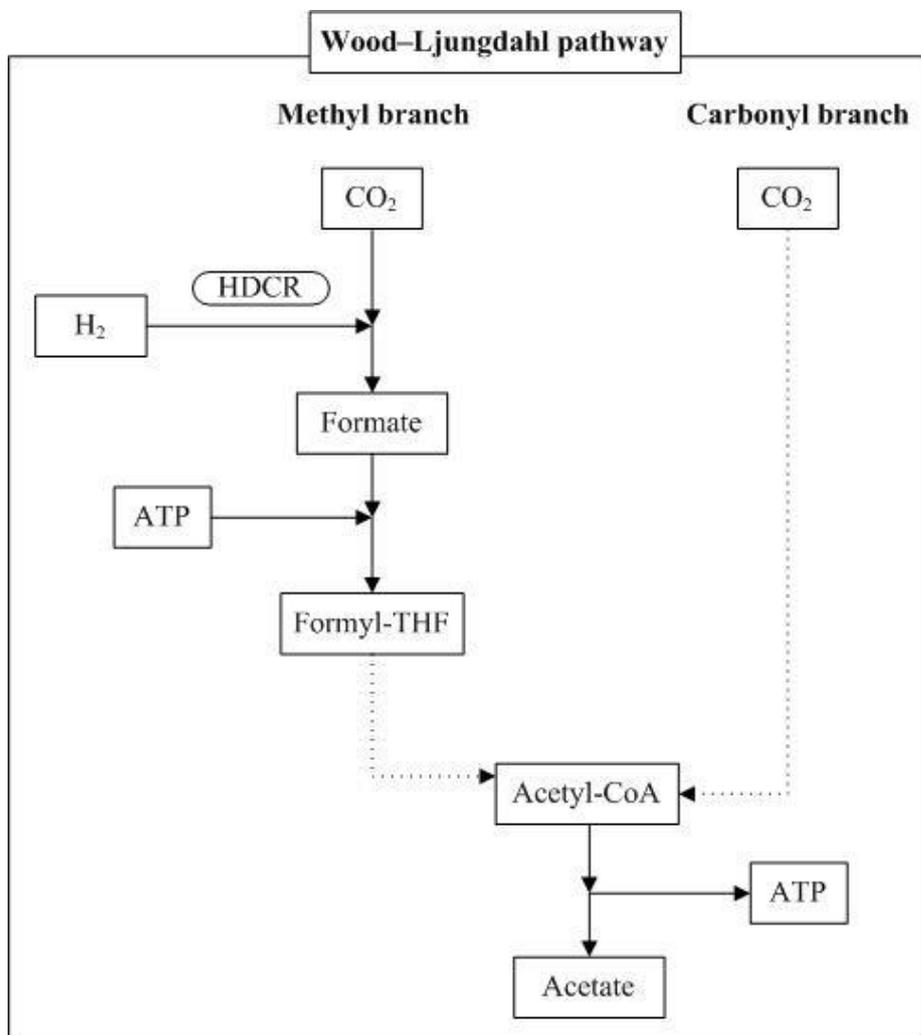


Figura 1.2. Percorso metabolico di Wood-Ljungdahl per la produzione di acido acetico a partire da CO₂. Le linee tratteggiate indicano che alcuni step metabolici sono omessi. (HDCR): Hydrogen-dependent CO₂ reductase enzyme.

1.4 Purificazione del prodotto di fermentazione

La purificazione degli acidi carbossilici volatili (VFA), in particolare dell'acido acetico, a seguito di una reazione di fermentazione è un'operazione molto complessa, in quanto si tratta di sistemi eterogenei ed altamente diluiti. Solitamente, è lo step più impattante dal punto di vista economico ed energetico, in quanto costituisce dal 60% all'80% dei costi di produzione [2,13] e rappresenta la principale limitazione nello sviluppo della produzione biologica di acido acetico.

Tra le varie tecnologie in grado di separare una miscela costituita da acido acetico e acqua vi sono distillazione [14], estrazione liquido-liquido [15], adsorbimento, scambio ionico [16], precipitazione [17] e processi a membrana [18,19]. La Tabella 1.1. mostra i principali vantaggi e svantaggi di ciascuna tecnologia di purificazione.

La distillazione è utilizzata nei processi di produzione di acido acetico convenzionali, ma non è adatta a miscele molto diluite come i brodi di fermentazione, in quanto le volatilità di acqua e acido acetico per concentrazioni di acido molto basse presentano valori simili. Ne consegue che il processo richiederebbe colonne con molti stadi e un elevato rapporto di riflusso, quindi notevoli costi sia capitali che energetici [20]. Una possibile soluzione a queste limitazioni è l'aggiunta di un terzo componente che altera la volatilità relativa dei componenti della miscela, facilitandone la separazione. Un'opzione è la distillazione azeotropica [21], in cui come terzo componente si utilizza un liquido organico immiscibile con l'acqua, che ne diminuisce il punto di ebollizione. L'acido acetico puro è prelevato dal fondo della colonna, mentre l'acqua esce dalla testa formando un azeotropo con il terzo componente. Quest'ultimo dovrà poi essere recuperato per poter essere riutilizzato. Un'altra possibilità è la distillazione estrattiva [22]; in questo caso, il terzo componente ha un punto di ebollizione maggiore rispetto all'acido acetico e all'acqua e non viene vaporizzato all'interno della colonna, ma viene recuperato dal fondo estraendo l'acido acetico, mentre dalla testa viene prelevata l'acqua. Per condurre questa operazione sono richieste, quindi, una colonna per la distillazione estrattiva e una colonna di distillazione ordinaria, che serve a separare il solvente utilizzato e l'acido acetico.

L'estrazione consiste nell'utilizzo di un opportuno solvente liquido per estrarre l'acido acetico dalla miscela costituita da acido acetico e acqua. Anche in questo caso sono necessarie delle operazioni a valle dell'estrazione per recuperare l'acido acetico puro e il solvente; di solito si utilizzano una o più colonne di distillazione, a seconda dell'agente estrattivo coinvolto [15]. Tuttavia, una frazione di acqua sarà comunque estratta dal solvente insieme all'acido acetico e la distillazione non è in grado di rimuoverla dall'acido, quindi si otterrà una purezza di acido minore. Una strategia adottata per purificare l'acido acetico nei processi di conversione per via chimica è quella di integrare l'estrazione liquido-liquido con una distillazione azeotropica [23]; in questo modo, a seguito della colonna di estrazione, l'estratto contenente solvente, acido acetico e una frazione di acqua viene inviato ad una colonna di distillazione azeotropica, in cui il solvente e l'acqua formano un azeotropo e vengono recuperati in testa, mentre l'acido esce dal fondo. Un'ulteriore colonna di distillazione serve a purificare l'acqua e recuperare ulteriormente il solvente.

Tali tecnologie sono state ampiamente studiate ed utilizzate per concentrare l'acido acetico che si ottiene nei processi di produzione chimica convenzionali. Tuttavia, esistono pochi studi sull'impiego di tali tecnologie a valle dei processi di fermentazione e l'unico che coinvolge un'analisi tecno-economica dettagliata è quello di Morales-Vera et al [2]. La differenza sta nella concentrazione di acido che entra nella sezione di purificazione; nel caso dei processi convenzionali si ottiene l'acido con una purezza in peso del 30-40% [20], mentre nel brodo di fermentazione la concentrazione finale dipende da vari fattori, ma solitamente è minore del 10% in peso [16].

Un fattore fondamentale per l'efficacia delle tecnologie appena descritte è la scelta del solvente, che deve presentare sufficienti coefficienti di distribuzione per l'acido acetico altamente idrofilo, un costo contenuto, un basso impatto ambientale e la capacità di essere facilmente separato sia dall'acqua che dall'acido a valle della distillazione o dell'estrazione [22].

Nel caso della distillazione azeotropica è necessario utilizzare un composto con una temperatura di ebollizione inferiore sia rispetto all'acqua che all'acido acetico. Questo deve formare un azeotropo con l'acqua ad una temperatura di ebollizione minore rispetto a quella dell'acqua in forma pura, in modo che tra l'azeotropo e l'acido acetico vi sia un'elevata differenza di volatilità. È anche opportuno che l'agente utilizzato sia immiscibile con l'acqua, in modo da impiegare un decanter e semplificare le operazioni di recupero a valle della distillazione. Un aspetto che ha un grande impatto sui consumi energetici del processo di distillazione azeotropica è l'entalpia di vaporizzazione della miscela azeotropica, che dipende dal contenuto d'acqua nell'azeotropo. Minore è il contenuto d'acqua e minori sono le spese energetiche dell'operazione, in particolare per quanto riguarda il condensatore della colonna di distillazione azeotropica. In letteratura si trovano diversi esempi di agenti organici idonei a svolgere questa operazione, tra cui acetato di vinile (VA), acetato di isobutile (IBA), acetato di metile (MA), acetato di etile (EA) e metil-ter-butyl etere (MTBE) [22].

Tabella 1.1. Metodi di purificazione dell'acido acetico

METODI	VANTAGGI	SVANTAGGI
<i>Distillazione</i>	Facile installazione Elevata purezza del prodotto	Elevata spesa energetica Elevati costi capitali
<i>Estrazione con solvente</i>	Elevato recupero del prodotto Elevata purezza del prodotto	Necessità di rigenerare il solvente
<i>Adsorbimento</i>	Semplicità delle operazioni	Scarsa durata dell'adsorbente Bassa capacità
<i>Scambio ionico</i>	Semplicità delle operazioni	Consumo di una grande quantità di acidi, basi e acqua per rigenerare la resina
<i>Precipitazione</i>	Semplicità delle operazioni	Bassa purezza del prodotto Produzione di scarti solidi inquinanti (es. CaSO ₄)
<i>Elettro-membrane</i>	Elevata purezza del prodotto	Formazione di incrostazioni Elevata spesa energetica
<i>Membrane a pressione</i>	Elevata selettività Semplicità delle operazioni Semplice scale-up	Formazione di incrostazioni

Per quanto riguarda la distillazione estrattiva, invece, è conveniente utilizzare un agente estrattivo con un punto di ebollizione superiore sia all'acido acetico che all'acqua e che non formi azeotropi con essi. Maggiore è il punto di ebollizione del solvente, più semplice sarà recuperarlo a valle della distillazione estrattiva. Esempi classici sono l'adiponitrile, il sulfolano [22], composti chetonici a partire da C₇ ed ammine terziarie [11]. Per l'estrazione liquido-liquido seguita da semplice distillazione, si possono utilizzare sia composti a basso peso molecolare che ad alto peso molecolare. Morales Vera et al [2] mettono a confronto due solventi con proprietà molto diverse: l'acetato di etile e l'alanina dissolta in di-iso-butil cherosene (DIBK). Nel primo caso, a valle dell'estrazione sono necessarie due colonne di distillazione; la prima agisce da colonna di disidratazione per rimuovere le tracce d'acqua nell'estratto, mentre la seconda a seguire serve per purificare l'acido acetico e recuperare il solvente. Nel caso dell'alanina e del DIBK sono, invece, necessarie tre colonne: la prima di disidratazione, la seconda per recuperare l'alanina e la terza per recuperare il DIBK. Questa seconda soluzione risulta conveniente sia da un punto di vista energetico che economico. Nel caso in cui l'estrazione sia seguita dalla distillazione azeotropica, valgono i principi descritti per la scelta del solvente nel processo di distillazione azeotropica, primo tra tutti la capacità di formare azeotropi con l'acqua. Inoltre, l'entalpia di vaporizzazione della miscela azeotropica, che dipende dal contenuto d'acqua nell'azeotropo, incide sulle spese energetiche a valle dell'estrazione. Infine, bisogna tenere in considerazione il coefficiente di distribuzione dell'acido acetico nelle due fasi. Questo è un indice dell'affinità dell'acido acetico con la fase organica rispetto a quella acquosa. Maggiore è il coefficiente di distribuzione, maggiore sarà la quantità di acido acetico che passa dalla fase acquosa alla fase organica in fase di estrazione. Possibili solventi sono l'acetato di vinile, l'acetato di etile e il metil-ter-butyl etere [22].

1.5 Obiettivi della tesi

L'obiettivo del presente lavoro è quello di proporre un'analisi tecno-economica approfondita per il processo di disidratazione del bio-acido acetico, prodotto per via fermentativa a partire da CO₂ e H₂. Il sistema preso in esame, costituito da acido acetico e acqua, è altamente diluito. Sebbene i due composti non formino azeotropi, il diagramma di equilibrio liquido-vapore del sistema costituito da acido acetico e acqua presenta un pinch point per basse concentrazioni di acido acetico. Questo aspetto rende l'operazione di disidratazione tramite evaporazione o semplice distillazione non sostenibile da un punto di vista economico. Si è scelto, quindi, di aggiungere un terzo componente alla miscela. L'operazione di disidratazione è stata effettuata impiegando tre differenti strategie: la distillazione azeotropica con acetato di isobutile, la distillazione estrattiva con adiponitrile e un processo di estrazione liquido-liquido utilizzando MTBE. Si intende proporre un opportuno design utilizzando il software di simulazione Aspen Plus e valutare sia le spese operative, che quelle di capitale per ciascuna tecnologia di disidratazione. L'impianto considerato è di taglia media [24] e consente la produzione di 475000 t.y⁻¹ di acido acetico con una purezza superiore al 99,9% in peso. Dopo aver effettuato un confronto tra le strategie proposte per una soluzione contenente il 10% in peso di acido acetico, per il processo più efficiente sarà proposta un'analoga analisi per una frazione in peso di acido acetico del 5%. Per ogni concentrazione sarà valutata la fattibilità economica dell'impianto, effettuando una stima del costo specifico di purificazione. L'obiettivo è valutare l'attuabilità dei processi proposti e determinare a che livello di diluizione del brodo di fermentazione il processo diventa svantaggioso da un punto di vista economico.

2. Metodi

2.1 Simulazione di processo

La simulazione dei processi di separazione è stata effettuata con il software Aspen Plus® V10 (AspenTech, inc.) per risolvere sia i bilanci di materia che i bilanci di calore. I coefficienti di attività sono stati calcolati utilizzando il metodo termodinamico NRTL (dall'inglese *non random two liquids*) integrato con il metodo di Hayden-O'Connell (NRTL-HOC) per calcolare i coefficienti di fugacità in fase vapore e tenere in considerazione la dimerizzazione dell'acido acetico in fase gassosa [14,22]. Tale metodo è fortemente indicato per i sistemi che coinvolgono acidi organici, come riportato da numerose fonti [25,26]. I solventi selezionati per svolgere la distillazione azeotropica, la distillazione estrattiva e l'estrazione liquido-liquido sono rispettivamente l'acetato di isobutile (IBA), l'adiponitrile (ADN) e il metil-ter-butil etere (MTBE). I parametri per i sistemi costituiti da IBA, acqua e acido acetico e da MTBE, acqua e acido acetico sono stati modificati sulla base dell'ottimizzazione effettuata da Chilver et al [22] e sono riportati nella Tabella 2.1. I parametri relativi al sistema acido acetico, acqua e adiponitrile sono invariati rispetto a quelli forniti dal database di Aspen Plus® V10.

Le colonne di distillazione sia azeotropica che estrattiva e quelle utilizzate per recuperare il solvente sono state simulate con il modulo RADFRAC, che risulta idoneo per sistemi che coinvolgono più componenti come la distillazione azeotropica e la distillazione estrattiva. Le colonne sono state successivamente dimensionate utilizzando la funzione *internals* dei blocchi RADFRAC, per valutarne il diametro, l'altezza totale e le perdite di carico. Per la colonna di estrazione è stato utilizzato il modulo EXTR. Per tutte le simulazioni è stato impiegato il metodo di convergenza di Broyden con una tolleranza relativa di 10^{-4} .

Per dimensionare gli scambiatori di calore sono stati inseriti manualmente in Aspen Plus® V10 i fluidi di servizio più adatti ad ogni operazione termica (considerando un ΔT_{\min} di $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) ed è stato utilizzato il software Aspen Energy Analyzer® V10 (AspenTech, inc.). In questo modo, si è calcolata l'area degli scambiatori, inclusi i condensatori e i ribollitori delle colonne di distillazione, e si è valutata la portata di utility necessaria a condurre ogni operazione.

La corrente alimentata alle sezioni di disidratazione simulate in Aspen Plus® V10, per semplicità, è costituita solamente da acido acetico e acqua (10% in peso di acido acetico e 90% in peso di acqua). Sono stati trascurati i componenti solubili in acqua che includono sali e substrati per i microrganismi. La portata da trattare è in tutti e tre i casi di $57684\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Le simulazioni sono state implementate considerando i seguenti target: produzione di acido acetico glaciale con una purezza maggiore del 99,9% in peso con un recupero di acido rispetto alla quantità presente nel brodo di fermentazione maggiore del 99,5%. I parametri considerati per valutare e confrontare i metodi di purificazione proposti sono la purezza dell'acido acetico in uscita, il recupero dell'acido acetico rispetto alla quantità alimentata, il consumo di solvente e i consumi energetici specifici. Tali parametri sono stati valutati come riportato rispettivamente nelle equazioni (2.1) (2.2) (2.3) e (2.4).

$$\text{Purezza (\%)} = \frac{\dot{m}_{\text{AA,prodotto}} (\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})}{\dot{m}_{\text{prodotto}} (\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})} \cdot 100 \quad (2.1)$$

$$\text{Recupero (\%)} = \frac{\dot{m}_{\text{AA,prodotto}} (\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})}{\dot{m}_{\text{AA,alimentazione}} (\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})} \cdot 100 \quad (2.2)$$

$$\text{Consumo di solvente (g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\dot{m}_{\text{make-up}} (\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})}{\dot{m}_{\text{prodotto}} (\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})} \cdot 1000 \quad (2.3)$$

$$\text{Consumo energetico (MJ. kg}^{-1}\text{)} = \frac{\dot{Q}_{\text{totale}} \text{ (MW)}}{\dot{m}_{\text{prodotto}} \text{ (kg.s}^{-1}\text{)}} \quad (2.4)$$

Tabella 2.1. Coefficienti di attività binari NRTL utilizzati su Aspen Plus V10.

<i>Sistema costituito da acido acetico (AA) – acqua (W) – isobutile di acetato (IBA)</i>			
Componente i	AA	AA	W
Componente j	W	IBA	IBA
a _{ij}	0	0	0
a _{ji}	0	0	0
b _{ij}	-211,31	90,268	756,356
b _{ji}	652,995	194,416	389,609
c _{ij}	0,3	0,3	0,2
<i>Sistema costituito da acido acetico (AA) – acqua (W) – metil-ter-butil etere (MTBE)</i>			
Componente i	AA	AA	W
Componente j	W	MTBE	MTBE
a _{ij}	0	0	0
a _{ji}	0	0	0
b _{ij}	-307,16	-47,36	1307,33
b _{ji}	597,97	-113,15	707,56
c _{ij}	0,3	0,3	0,3

2.2 Analisi economica

2.2.1 Valutazione dei costi di capitale

Per effettuare la valutazione dei costi di investimento totali (dall'inglese *total project investments*, TPI) è stato inizialmente valutato il costo di ciascuna unità (in inglese *purchase equipment costs*, PEC) coinvolta nei processi. Tale grandezza è stata valutata eseguendo la mappatura dell'impianto e la stima dei costi con il programma Aspen Process Economic Analyzer (APEA) incluso in Aspen Plus® V10 (AspenTech, inc.), che si basa su numerosi dati raccolti da compagnie EPC (dall'inglese *Engineering, Procurement and Construction*). Per quanto riguarda le colonne di distillazione, le colonne di estrazione, i decanter e gli stripper l'analisi è stata effettuata più nel dettaglio utilizzando il software Aspen ICARUS Process Evaluator™ (AspenTech, inc.), che permette di specificare manualmente le caratteristiche di ciascuna unità. In particolare, è stata considerata la natura corrosiva dell'acido acetico e selezionato il materiale SS316 [CAS: 12597-68-1], come suggerito da Cheung et al [27]. Infine, per quanto riguarda gli scambiatori di calore, inclusi i condensatori delle colonne di distillazione, il costo è stato valutato tramite la correlazione (2.5). A rappresenta l'area degli scambiatori in ft². F_m è un fattore correttivo che considera l'impiego di un materiale

anticorrosivo. I parametri utilizzati si riferiscono ad uno scambiatore *shell and tube* a testa flottante. L'anno di valutazione del prezzo tramite questa relazione è il 2000.

$$PEC_{ST} = \exp \{11,667 - 0,8709[\ln(A)] + 0,09005[\ln(A)]^2\} \cdot F_m \quad (2.5)$$

Per quanto riguarda i ribollitori Kettle, invece, la relazione considerata è la 2.6.

$$PEC_{KR} = \exp \{11,147 - 0,9186[\ln(A)] + 0,09790[\ln(A)]^2\} \cdot F_m \quad (2.6)$$

Il costo degli scambiatori che trattano soluzioni ad elevate concentrazioni di acido acetico è stato corretto moltiplicandolo per un fattore relativo al materiale usato F_m . Per calcolare F_m per uno scambiatore in acciaio inossidabile è stata utilizzata la relazione (2.7).

$$F_m = 2,7 + \left(\frac{A}{100}\right)^{0,07} \quad (2.7)$$

Ciascun valore di PEC è stato valutato nel 2021, scelto come anno di riferimento. Per riportare tutti i valori all'anno di riferimento è stato utilizzato l'indice CEPCI (dall'inglese Chemical Engineering Plant Cost Index) [28], come riportato nell'equazione (2.8). I valori degli indici CEPCI utilizzati sono $CEPCI_{2016}=541,7$; $CEPCI_{2021}=750$; $CEPCI_{2000}=394$ [29]. Il pedice 1 si riferisce all'anno in cui il costo è disponibile, mentre il pedice 2 è riferito all'anno di riferimento.

$$\frac{PEC_1}{PEC_2} = \frac{CEPCI_1}{CEPCI_2} \quad (2.8)$$

A questo punto è stato possibile calcolare i costi di installazione di ciascuna unità (dall'inglese *installed cost of the equipment*, IEC) utilizzando l'equazione (2.9). In questa equazione si utilizza un metodo fattoriale e compare una costante (F_1), che considera la manodopera necessaria per installare l'impianto e i costi dei materiali necessari per eseguire l'installazione. Tale costante è pari a 2,38 [28].

$$IEC = PEC \cdot F_1 \quad (2.9)$$

Sommando i contributi di tutte le unità è stato ottenuto il costo totale delle apparecchiature (dall'inglese *total equipment cost*, TEC). Tale contributo è stato ottenuto in €, applicando un fattore di conversione dollaro euro pari a 0,93. I costi relativi al magazzino e allo sviluppo del sito sono stati calcolati come percentuali del TEC, rispettivamente l'1,5% e il 9%. La somma di questi tre contributi fornisce il costo totale di installazione (dall'inglese *total installed cost*, TIC). Le spese indirette sono state calcolate come percentuale del TIC, in particolare le spese del sito corrispondono al 20%, gli uffici e le tasse di costruzione al 25% e le contingenze progettuali al 3%. A questo punto, sommando i contributi diretti e indiretti è stato valutato l'investimento di capitale totale (dall'inglese *total capital investment*, TCI). Si è ottenuto, infine, l'investimento totale del progetto (dall'inglese *total project investment*, TPI) sommando il TCI e altre spese generiche che includono lo start-up, i permessi, ecc., valutate come il 10% del TIC [28]. Un riepilogo dei contributi considerati è stato inserito nella Tabella 2.2. I costi stimati si riferiscono ad un impianto costruito da zero.

Tabella 2.2. Contributi per calcolare l'investimento totale del progetto.

<i>Tipo di contributo</i>	<i>Stima</i>
Costo totale di installazione delle apparecchiature (TEC)	Somma del IEC di tutte le unità
Spese di magazzino	1,5% TEC

Sviluppo del sito	9% TEC
Costo totale di installazione (TIC)	Somma dei contributi precedenti
Spese del sito	20% TIC
Uffici e tasse di costruzione	25% TIC
Contingenze progettuali	3% TIC
Spese indirette totali	48% TIC
Investimento di capitale totale (TCI)	Somma delle spese indirette e TIC
Altre spese (start-up, permessi ecc.)	10% TIC
Investimento totale del progetto (TPI)	Somma del TCI e delle altre spese

2.2.2 Valutazione dei costi operativi

La valutazione dei costi operativi totali è stata suddivisa in spese di manifattura e spese generali. Le spese di manifattura includono i costi diretti e i costi indiretti [28]. I costi diretti sono tutti quelli direttamente correlati alla purificazione dell'acido acetico e comprendono:

- L'acquisto delle materie prime (in questo caso è stato considerato solo il costo del solvente reintegrato attraverso il make-up);
- La manodopera;
- Le utilities, che includono spese elettriche, riscaldamento e raffreddamento delle correnti di processo;
- La supervisione, ossia i costi amministrativi, degli ingegneri e del personale di supporto;
- La manutenzione e le riparazioni;
- L'attrezzatura di supporto;
- I costi di laboratorio, che includono i test per garantire la qualità del prodotto e la risoluzione di eventuali problemi;
- I costi relativi all'utilizzo di tecnologie brevettate;
- Le resine a scambio ionico e il filtro necessari a rimuovere particelle solide e ioni nella purificazione preliminare del brodo;
- Il trattamento degli effluenti inquinanti, ossia l'acqua che in ogni caso contiene tracce sia del solvente utilizzato, che di acido acetico. La frazione di acqua inviata al trattamento è pari al 2% della portata recuperata tramite le operazioni di purificazione.

Il costo dei solventi considerati è $1666 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$ per l'acetato di isobutile, $1862 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$ per l'adiponitrile e $653 \text{ €}\cdot\text{t}^{-1}$ per l'MTBE nell'anno di riferimento 2021 [30].

Per valutare il numero di operatori richiesti per le operazioni d'impianto è stata utilizzata la relazione (2.10) [28], in cui P è il numero di unità in cui è coinvolto il processamento di particolato solido, che nei processi in questione è uguale a 0; N_{np} è il numero totale di apparecchiature, ossia la somma di compressori, colonne di distillazione, reattori, scambiatori di calore e miscelatori. N_{ol} è il numero di operatori richiesti per turno, e considerando un impianto che lavora $24 \text{ h}\cdot\text{d}^{-1}$, il numero di operatori totali da assumere è il valore di N_{ol} moltiplicato per 4,5.

$$N_{ol} = (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np})^{0,5} \quad (2.10)$$

I consumi elettrici sono stati valutati utilizzando Aspen Process Economic Analyzer (APEA) (AspenTech, inc.), mentre la spesa relativa alle utilities impiegate per riscaldamento e raffreddamento è stata calcolata selezionando le utilities più idonee a svolgere ogni operazione termica (considerando un ΔT_{min} di 10 °C). Le caratteristiche di tali utilities sono riportate in Tabella 2.3. Successivamente, è stata calcolata la portata di ciascun fluido di servizio impiegando il bilancio termico riportato nell'equazione (2.11).

$$\dot{Q}_{exchanger} = \dot{m}_{fluid} \cdot \Delta H_{fluid} \quad (2.11)$$

I costi di manifattura indiretti, invece, non sono direttamente collegati alla purificazione dell'acido acetico e riguardano le spese accessorie di personale e impianto, le spese di magazzino e di confezionamento, le tasse locali e le spese di assicurazione.

Tabella 2.3. Specifiche delle utilities selezionate per l'analisi.

Utility	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	Physical State		ΔH (kJ.kg ⁻¹)
Cooling Water (CW)	28	40	Liquid		50,2
Chilled Water	5	15	Liquid		41,9
Low Pressure Steam (LPS)	159		Sature Steam	Sature Liquid	2085,0
High Pressure Steam (HPS)	252		Sature Steam	Sature Liquid	1704,8

Le spese generali includono le spese amministrative, i costi di distribuzione e vendita del prodotto e le spese di ricerca e sviluppo.

Tutti i contributi menzionati e il modo in cui sono stati stimati sono riportati nella Tabella 2.4. La somma di tali contributi fornisce le spese operative totali.

Tabella 2.4. Contributi per calcolare i costi operativi totali.

<i>Tipo di contributo</i>	<i>Stima</i>
Costi di manifattura diretti	
Materie prime	
Manodopera	
Utilities	
Supervisione	20% delle spese di manodopera
Manutenzione e riparazioni	6% TPI
Attrezzatura di supporto	15% di manutenzione e riparazioni
Spese di laboratorio	15% delle spese di manodopera

Tecnologie brevettate	2% TPI
Costi di manifattura indiretti	
Spese accessorie generali	65% di manodopera e supervisione
Tasse locali e assicurazioni	3,2% TPI
Spese generali	
Spese amministrative	25% delle spese accessorie generali
Distribuzione e vendita	5% TPI
Ricerca e sviluppo	1,5% TPI

2.2.3 Analisi di profittabilità e stima del costo specifico di purificazione

L'analisi di profittabilità e la conseguente stima del costo della purificazione per kg di acido acetico prodotto è stata effettuata considerando le sole spese della sezione di purificazione. Successivamente, si è fornita una stima conservativa delle spese complessive valutando i costi di purificazione pari al 60% dei costi totali.

Per valutare il costo della sezione di purificazione per kg di acido acetico prodotto è stata risolta l'equazione (2.12), in cui il valore attuale netto (NPV, dall'inglese *Net Present Value*) deve essere pari a zero. In sostanza, NPV è uguale a zero quando al termine della vita dell'impianto gli incassi totali eguagliano i costi totali. Il termine TAS (dall'inglese *Total Annual Sales*) rappresenta gli incassi annuali derivanti dalla vendita dell'acido acetico. Tale valore dipende dal prezzo di vendita dell'acido. Ad esso sono sottratte tutte le spese d'impianto che si ripetono per tutta la durata dello stesso, ossia i costi di manifattura totali (TPC, dall'inglese *Total Production Costs*) e le tasse (IT, dall'inglese *Income Taxes*). Il termine al denominatore rappresenta il fattore relativo agli interessi, che varia di anno in anno e dipende dal tasso di sconto (DR, dall'inglese *Discount Rate*). L'indice t è l'anno di funzionamento dell'impianto, da 1 fino a PL (dall'inglese *Plant Life*). A queste spese complessive, è sottratto l'investimento iniziale per erigere l'impianto TPI.

$$NVP = -TPI + \sum_{t=1}^{PL} \frac{TAS-TPC-IT}{(1+DR)^t} \quad (2.12)$$

La durata dell'impianto è di 20 anni. I parametri necessari all'analisi di profittabilità sono quelli suggeriti da Short et al [31], ad eccezione del tasso di imposta (*Income tax rate* in inglese), che in Europa è del 33%, come riportato da Tito et al [32]. Il periodo di start-up è di sei mesi, nel corso dei quali gli incassi sono il 50%, le spese operative variabili il 75% e le spese operative fisse il 100% di quelle considerate per il normale funzionamento dell'impianto. Nei tre anni precedenti all'avviamento dell'impianto, sono stati considerati degli investimenti aggiuntivi pari all'8% del TPI nell'anno -3, 60% del TPI nell'anno -2 e 32% del TPI nell'anno -1. Nell'anno -1 è stato considerato anche il contributo del capitale operativo, pari all'8% del TPI. Per quanto riguarda le spese di ammortamento, queste sono valutate con il metodo del saldo decrescente considerando una percentuale del 200% per un periodo di recupero di 7 anni. Nel corso di tale periodo le spese di ammortamento sono maggiori degli incassi provenienti dalla vendita del prodotto, quindi non è prevista una tassazione. In seguito, le tasse da pagare sono del 33% degli incassi netti meno le spese di ammortamento, considerando il valore medio per un impianto in Europa. Dal momento che non è stato determinato un sito specifico per costruire l'impianto, le tasse locali non sono state considerate. La Tabella 2.5 riassume i dati utilizzati.

Tabella 2.5. Parametri utilizzati per l'analisi di profittabilità e per la stima del costo specifico di purificazione dell'acido acetico.

<i>Parameter</i>	<i>Value</i>
Plant life	20 y
Discount rate	10%
General plant depreciation	200% declining balance
General plant recovery period	7 y
Income tax rate	33%
Financing	100% equity
Construction period	2,5 y
First 6 months' expenditures	8%
Next 12 months' expenditures	60%
Last 12 months' expenditures	32%
Working capital	5% of TPI
Start-up time	0.5 y
Revenues during start-up	50% of normal
Variable cost during start-up	75% of normal
Fixed cost during start-up	100% of normal

3. Descrizione e modellazione della sezione di purificazione

3.1 Purificazione preliminare: filtrazione e scambio ionico

Il primo step necessario per purificare l'acido acetico presente in un brodo di fermentazione è la filtrazione, che serve a rimuovere i componenti solidi, ossia le cellule e altri residui. A questo scopo si è scelto di utilizzare un filtro a flusso tangenziale con membrane in ceramica con dimensione dei pori inferiore a $0,2 \mu\text{m}$ (Karp). Il vantaggio di filtri in ceramica è la forte natura idrofila, che garantisce una ridotta tendenza al fouling irreversibile rispetto altri tipi di membrane. Inoltre, questi sistemi presentano un'elevata resistenza sia a bassi valori di pH, richiesta data la natura acida dell'acido acetico, che ai metodi di lavaggio. Queste caratteristiche garantiscono ai filtri in ceramica una durata superiore a dieci anni. Il filtro dovrà essere sostituito 1 volta nell'arco di vita dell'impianto.

Un altro step essenziale a seguito di un processo di fermentazione per la produzione di acidi carbossilici, in particolare dell'acido acetico, è l'acidificazione del brodo a valori di pH inferiori al pK_a dell'acido di interesse. Questo step ha lo scopo di dissociare i Sali formati in fase di fermentazione, rimuovere gli ioni e liberare l'acido in forma dissociata, che verrà successivamente purificato. Tale operazione è condotta in continuo in resine a scambio cationico e anionico. Per permettere il funzionamento in continuo si considerano due unità di scambio ionico identiche, che si alternano nel processare il brodo di fermentazione e nelle operazioni di lavaggio o stand-by. I cationi da rimuovere sono principalmente Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ e NH_4^+ . Gli anioni SO_4^{2-} , Cl^- , HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- . Si assume che la rimozione di tali ioni sia completa e che la quantità di acido acetico in soluzione acquosa non vari durante il passaggio nelle resine. Il back-washing è effettuato con acqua di processo. Per il lavaggio della resina cationica è utilizzata una soluzione acquosa contenente il 10% in peso di H_2SO_4 . Per il lavaggio della resina anionica si utilizza una soluzione al 50% in peso di NaOH . Infine, avviene il passaggio di aria in entrambe le resine per concludere la rigenerazione. Le resine hanno una durata di 5 anni, quindi in 20 anni di vita dell'impianto, dovranno essere sostituite 3 volte. La soluzione alimentata alla sezione di purificazione si assume costituita esclusivamente da acqua e acido acetico.

3.2 Disidratazione della soluzione acido acetico – acqua

3.2.1 Distillazione azeotropica

La distillazione azeotropica è una tecnica di separazione termica che prevede l'impiego di un terzo componente e può essere applicata per effettuare la disidratazione di una soluzione di acido acetico e acqua. La Figura 3.1. mostra lo schema a blocchi dell'intera operazione quando la tecnica di purificazione selezionata è la distillazione azeotropica. Il feed proviene da un processo di fermentazione (S100); quindi, è stata inizialmente considerata una concentrazione di acido acetico del 10% in peso. Il brodo che lascia la sezione di fermentazione deve essere sottoposto ad una purificazione preliminare, che consiste in una filtrazione per eliminare le cellule impiegate e in uno scambio ionico per rimuovere i cationi presenti (S200). Si assume che in seguito a queste prime operazioni si ottenga una soluzione costituita esclusivamente da acido acetico e acqua. La sezione di purificazione dell'acido acetico è concettualmente suddivisa in due sottosezioni: la prima consiste nella distillazione azeotropica vera e propria (S300), la seconda è un'operazione di recupero e ricircolo del solvente utilizzato, con l'aggiunta di un opportuno make-up, e di purificazione dell'acqua (S400), che costituisce un coprodotto.

Il solvente selezionato per svolgere la distillazione azeotropica è l'acetato di isobutile, un estere dell'acido acetico avente formula bruta $C_6H_{12}O_2$. Si tratta di un composto organico in grado di abbassare il punto di ebollizione dell'acqua, formando un azeotropo con essa. La minima temperatura di formazione dell'azeotropo tra l'acqua e l'acetato di isobutile è $87,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ e la composizione della miscela azeotropica è $78,3\%$ in peso di IBA e $21,7\%$ in peso di acqua, valori molto simili a quelli sperimentali [22]. Per il design della colonna di distillazione azeotropica

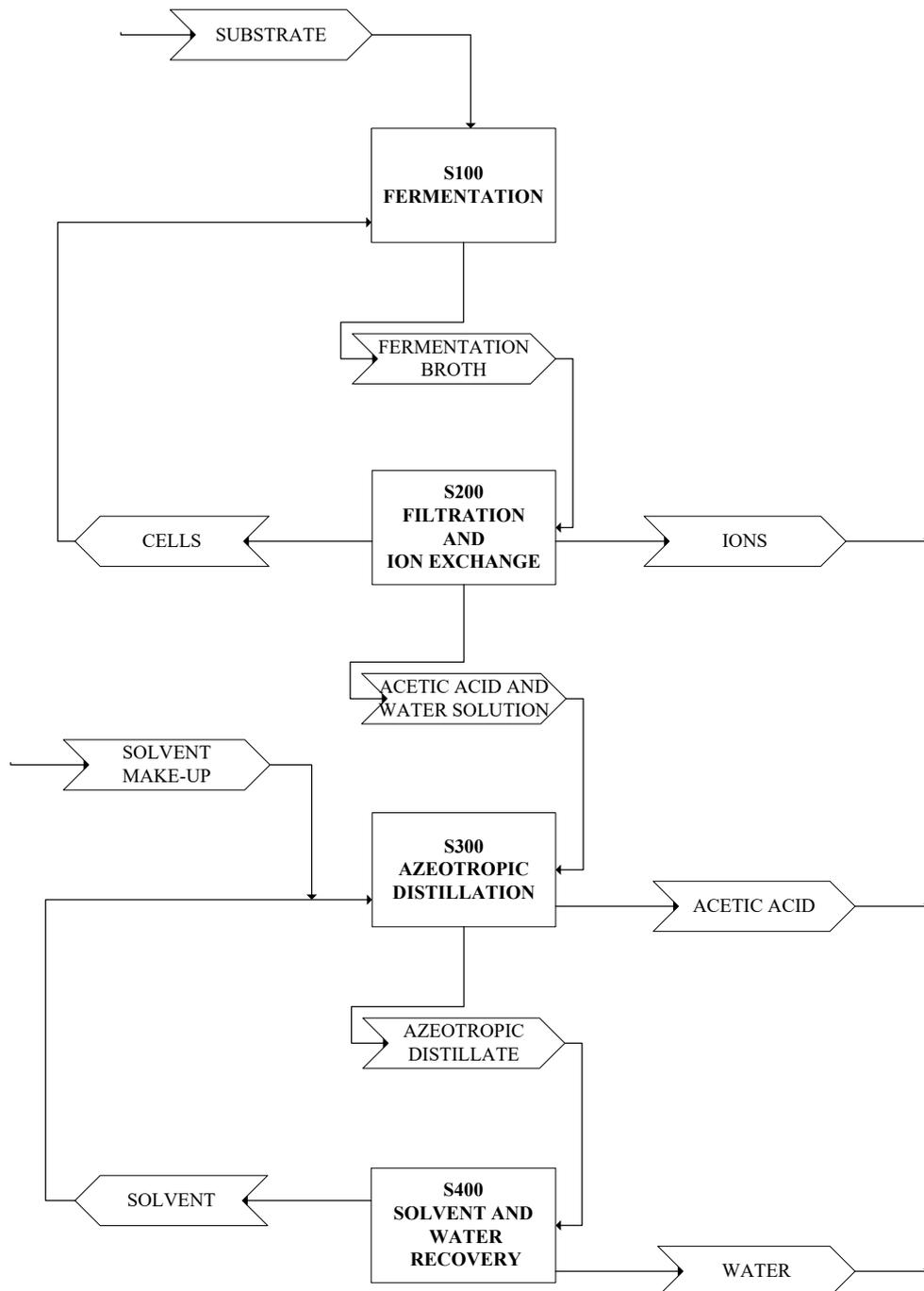


Figura 3.1. Schema a blocchi del processo di produzione fermentativa dell'acido acetico e successiva purificazione tramite distillazione azeotropica.

sono state impostate le seguenti funzioni target: purezza dell'acido acetico in uscita dal fondo della colonna del 99,9% in peso e la frazione di acido acetico nel distillato inferiore al 0,00015% in peso. Il numero di stadi ottimale per compiere questa operazione è risultato essere 39. Per determinare la quantità di IBA necessaria e gli stadi ottimali di alimentazione di IBA e soluzione di acido acetico e acqua, nonché eventuali preriscaldamenti delle correnti alimentate, sono state effettuate delle *sensitivity analysis*, osservando l'effetto sul recupero di acido acetico dal fondo della colonna e sui consumi di condensatore e ribollitore. Da tali analisi si riscontra che all'aumentare della quantità di solvente alimentata alla colonna di distillazione azeotropica, aumenta linearmente il recupero di acido acetico al fondo della colonna. Tuttavia, aumentano anche i consumi al condensatore e al ribollitore in quanto dovranno processare portate maggiori. L'aumento più drastico si rileva in corrispondenza del condensatore. Inoltre, per una portata di solvente superiore a 400000 kg.h⁻¹ la colonna non converge più. A seguito di tali valutazioni, si è scelto di operare con una portata di solvente pari a 200501 kg.h⁻¹. Il solvente in ingresso alla colonna di distillazione azeotropica non è IBA puro, ma contiene tracce di acqua con una concentrazione in peso pari all' 1,7%. Questo è dovuto al fatto che la separazione a valle della distillazione azeotropica non è perfetta. Per quanto riguarda i preriscaldamenti, si nota che preriscaldare il solvente non ha alcun effetto sul funzionamento della colonna, mentre risulta vantaggioso, specialmente sui consumi al ribollitore, preriscaldare il feed. Infatti, si è considerato che la corrente costituita da acido acetico e acqua alimentata alla colonna raggiunga la sezione di purificazione con una temperatura di 66 °C, ossia la temperatura ottimale per i microrganismi in fase di fermentazione. Aumentando tale temperatura fino alla temperatura di saturazione della corrente, ossia 100.3 °C, fa sì che i consumi energetici relativi al riscaldamento raggiungano un minimo. Un aspetto particolarmente importante per il funzionamento della colonna di distillazione azeotropica è che il feed e il solvente siano alimentati su due piatti sufficientemente distanti da permettere la formazione dell'azeotropo tra l'acqua e il solvente. Solitamente, in simili processi di distillazione azeotropica, il solvente è alimentato al piatto 2, in testa alla colonna; per questo motivo, è stato fissato il piatto 2 come piatto di alimentazione del solvente e si è variato il piatto di alimentazione della soluzione di acido acetico e acqua per determinare la condizione ottimale. Anche in questo caso, l'effetto è stato osservato sul recupero di acido acetico, ossia sulla portata di acido acetico glaciale che si ottiene al fondo della colonna. Si è osservato un massimo di acido acetico recuperato quando la soluzione di acido acetico e acqua è alimentata allo stadio 22. Un'ultima ottimizzazione è stata effettuata variando il rapporto di riflusso. Anche in questo caso, si è tenuto conto sia dell'effetto sul recupero di acido acetico, sia dell'effetto sui consumi energetici complessivi della colonna. Si è osservato che il recupero di acido acetico aumenta con andamento logaritmico, mentre i consumi energetici aumentano in modo costante. Come conseguenza, si è scelto come compromesso un rapporto di riflusso pari a 3. Complessivamente, tale design garantisce una portata di acido acetico 5753 kg.h⁻¹.

La distillazione azeotropica risulta essere particolarmente dispendiosa da un punto di vista energetico, in quanto deve essere condensato l'intero flusso di acqua e solvente; inoltre, richiede una colonna con numerosi stadi di equilibrio ed un elevato diametro.

L'azeotropo che esce dalla testa della colonna di distillazione è eterogeneo, nel senso che è costituito da una fase organica e da una fase acquosa; quindi, la separazione può essere effettuata attraverso l'impiego di un decanter. La decantazione è operata ad una temperatura di 40 °C. La fase organica, costituita principalmente dall'acetato di isobutile, viene rimandata alla colonna di distillazione azeotropica, mentre la fase acquosa, che contiene una frazione di solvente, viene inviata ad una colonna di strippaggio. Tale colonna opera in assenza di condensatore e, quindi, in assenza di riflusso. Il numero di stadi di equilibrio necessari per effettuare questa operazione è 10. Dalla testa della colonna di strippaggio si ottiene ancora la

miscela azeotropica costituita da acqua e isobutile di acetato, nelle medesime condizioni di temperatura e concentrazione del distillato della colonna di distillazione azeotropica. Dal fondo, invece, si ottiene acqua con una purezza del 99,92% in peso. La miscela azeotropica in uscita dalla testa della colonna di strippaggio è ricircolata nuovamente al decanter.

Nel corso di tali operazioni, una piccola quantità di solvente esce con le correnti di acido acetico e acqua; le perdite maggiori, pari a $23,3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, si riscontrano nell'acqua che esce dal fondo della colonna di strippaggio. La quantità di IBA nell'acido acetico risulta, invece, trascurabile. Tali perdite di solvente devono essere reimmesse in circolo, e questo viene fatto inserendo un make-up di IBA puro. Le condizioni operative della colonna di distillazione azeotropica e della colonna di strippaggio precedentemente discusse sono sintetizzate in Tabella 3.1.

I PFD della sezione di purificazione dell'acido acetico tramite il processo di distillazione azeotropica e quello della successiva sezione di recupero di solvente e acqua sono presentati rispettivamente in Figura 3.2. e Figura 3.3. La soluzione in ingresso alla sezione di purificazione costituita da acido acetico e acqua (204) proviene dalla colonna a scambio ionico della sezione di purificazione preliminare. Questa, prima di essere immessa in colonna, è preriscaldata nello scambiatore di calore E-301 fino a raggiungere una condizione di saturazione, ossia una temperatura di $100,3 \text{ }^\circ\text{C}$. Il solvente (403), costituito per il 98,3% in peso da acetato di isobutile e per l'1,7% in peso da acqua, proviene dalla sezione di recupero e ricircolo del solvente ed è inserito nella parte alta della colonna ad una temperatura di $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

La colonna C-301 è una colonna di distillazione azeotropica, ossia quella in cui avviene effettivamente la purificazione dell'acido acetico e la formazione dell'azeotropo tra il solvente e l'acqua. Il distillato (310), ha una composizione azeotropica e una temperatura di $87,7 \text{ }^\circ\text{C}$, ossia quella di formazione dell'azeotropo. Esso, dopo essere condensato in E-302 e in parte reflusso in colonna, è inviato alla successiva sezione di recupero di acqua e solvente. Graficamente, per semplicità, è omesso il collettore di condensa. Per condensare il distillato, si utilizza dell'acqua di raffreddamento (311) disponibile alle condizioni iniziali di $28 \text{ }^\circ\text{C}$ e $4,9 \text{ atm}$ e che raggiunge in uscita (312) una temperatura di $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e una pressione di $3,5 \text{ atm}$. Il prodotto di coda (315) è, invece, costituito da acido acetico glaciale ed esce dal fondo della colonna alla temperatura di $124,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Nel ribollitore Kettle E-303, per effettuare la vaporizzazione della miscela, si utilizza del vapore a bassa pressione (317), disponibile ad una temperatura di $159 \text{ }^\circ\text{C}$ ed una pressione di $5,9 \text{ atm}$. Lo scambiatore E-304 ha il compito di riportare l'acido acetico glaciale ad una temperatura di $30 \text{ }^\circ\text{C}$, ossia una temperatura a cui possa essere trasportato e commercializzato. Le pompe P-301 e P-302 sono inserite per contrastare le perdite di carico della colonna, rispettivamente per il feed, che è introdotto allo stadio 22, e per il reflusso.

Il distillato azeotropico è inviato alla sezione di recupero e ricircolo del solvente e, per prima cosa, è unito alla corrente costituita da solvente e acqua in composizione azeotropica proveniente dalla colonna di strippaggio (409) e al make-up costituito da IBA puro (401). Tale corrente, prima di essere inviata al decanter, deve essere raffreddata nello scambiatore E-401 fino a raggiungere la temperatura di decantazione, ossia $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Il decanter D-401 ha il compito di separare le due fasi presenti all'interno della miscela azeotropica, ossia la fase organica (406) e la fase acquosa (407). La fase organica costituita in prevalenza dal solvente, è ricircolata alla colonna di distillazione azeotropica, mentre la fase acquosa, che presenta ancora una frazione di IBA in peso di circa il 24%, è inviata alla colonna di strippaggio C-401, da cui si ottiene acqua pura come prodotto di coda (414) e la miscela azeotropica come distillato, che viene ricircolata come precedentemente discusso.

La colonna di strippaggio opera senza condensatore e, quindi, senza reflusso; di conseguenza, si ottiene un distillato sottoforma di vapore che viene condensato all'interno del condensatore

E-402 prima di essere ricircolato. Anche in questo caso, come fluidi di servizio si utilizzano acqua di raffreddamento (410) e vapore a bassa pressione (416). Infine, l'acqua è raffreddata fino a una temperatura di 66 °C nello scambiatore E-404, in quanto è stato ipotizzato di poterla riutilizzare in fase di fermentazione, dopo essere opportunamente trattata per rimuovere le tracce di acido acetico e IBA.

Tabella 3.1. Condizioni operative della colonna di distillazione azeotropica C-301 e della colonna di strippaggio C-401.

Unità	Colonna di distillazione azeotropica (C-301)	Colonna di strippaggio (C-401)
Numero totale di stadi	39	10
Stadio alimentazione	22	1
Stadio solvente	2	-
Temperatura (°C)	87,7/124,5	90,4/101,9
Pressione (bar)	1,01/1,24	1,01/1,08
Condensatore	Totale	Assente
Ribollitore	Parziale Kettle	Parziale Kettle
Rapporto di riflusso	3	-

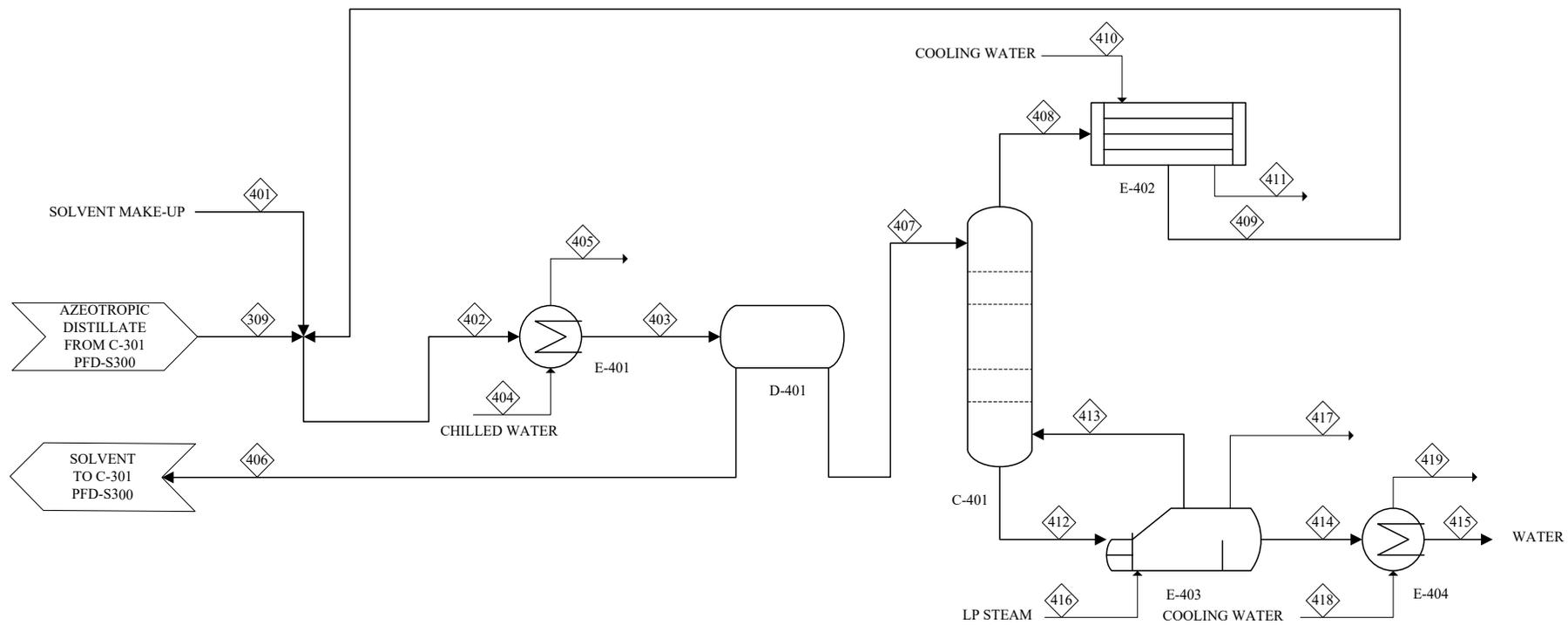


Figura 3.3. Diagramma di flusso della sezione di recupero di solvente e acqua (S400) del processo di distillazione azeotropica.

3.2.2 Distillazione estrattiva

La distillazione estrattiva è una tecnica di separazione termica che prevede l'impiego di un terzo componente organico in grado di estrarre l'acido acetico da una soluzione di acido acetico e acqua. Tale tecnica risulta simile alla distillazione azeotropica, ma in questo caso il prodotto di interesse puro si ottiene a valle di due colonne di distillazione. La **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**4. mostra lo schema a blocchi dell'intera operazione quando la tecnica di purificazione selezionata è la distillazione estrattiva. Il feed è lo stesso considerato per il processo di distillazione azeotropica, e cioè costituito dal 10% in peso di acido acetico e 90% in peso di acqua. Questo raggiunge la sezione di disidratazione dell'acido acetico a valle del processo di fermentazione (S100) e della sezione di purificazione preliminare (S200). L'operazione di purificazione dell'acido acetico avviene in due step: il primo consiste nella distillazione estrattiva vera e propria, in cui avviene il passaggio dell'acido acetico dalla fase acquosa alla fase organica (S300); Il secondo prevede la separazione dell'acido acetico e del solvente (S400). Anche in questo caso si ottengono acqua pura, acido acetico glaciale e il solvente viene recuperato e ricircolato con l'aggiunta di un opportuno make-up.

Il solvente selezionato per il processo di distillazione azeotropica è l'adiponitrile, un nitrile avente formula bruta $C_6H_8N_2$. Si tratta di un composto che presenta un elevato punto di ebollizione (295 °C a pressione atmosferica) e un'elevata affinità con l'acido acetico. Tali caratteristiche gli permettono di estrarre l'acido acetico dalla soluzione costituita da acido acetico e acqua e, in seguito, di essere facilmente separato da esso. La modellazione della colonna di distillazione estrattiva è stata impostata considerando le seguenti funzioni target: purezza dell'acqua in uscita dalla testa della colonna del 99,96% e frazione in peso di acido acetico nel distillato inferiore allo 0,0004% in peso. Per raggiungere tali target, il numero di piatti della colonna è risultato pari a 30. Anche in questo caso sono state effettuate delle *sensitivity analysis* per determinare la portata ottimale di ADN da alimentare, gli stadi di alimentazione di ADN e feed, il rapporto di riflusso ed eventuali preriscaldamenti delle correnti in ingresso. Nell'effettuare tali valutazioni, si è tenuto conto dell'effetto delle variabili citate sul recupero di acqua, sulle perdite di ADN nel distillato e sui consumi al condensatore e al ribollitore. Per quanto riguarda la portata di ADN, si è osservato che aumentando tale valore, aumenta il recupero dell'acqua nel distillato. Vi sono, però, degli effetti negativi, in quanto aumentano sia i consumi energetici, che le perdite di ADN, fino a non garantire la purezza target dell'acqua in uscita. Aumentando il rapporto di riflusso, si è notato che a parità di solvente alimentato, si ottiene un recupero d'acqua maggiore e delle perdite di ADN nel distillato minori. Per questo motivo, si è scelto di far lavorare la colonna con un rapporto di riflusso pari a 3. In queste condizioni, si riesce a recuperare tutta l'acqua alimentata con una portata di solvente pari a 100009 kg.h⁻¹. In questo caso, il solvente alimentato alla colonna di distillazione estrattiva è sostanzialmente puro, in quanto le operazioni di recupero del solvente sono molto più efficienti. Per quanto riguarda il preriscaldamento delle correnti alimentate, si è osservato che non è necessario preriscaldare il solvente, che proviene da una colonna di distillazione, e quindi in condizioni di saturazione ad una temperatura di 295 °C. Al contrario, preriscaldare il feed dalla temperatura di 66 °C alla temperatura di saturazione di 100,3 °C riduce i consumi energetici complessivi della colonna. Un'ulteriore ottimizzazione è stata effettuata variando contemporaneamente il piatto di alimentazione del solvente e il piatto di alimentazione del feed costituito da acido acetico e acqua. In questo tipo di operazioni, è opportuno che il solvente sia alimentato ad uno stadio superiore rispetto al feed in modo che possa avvenire l'estrazione dell'acido acetico. Anche in questo caso, è stato osservato l'effetto sul recupero d'acqua e sulle perdite di ADN. Si è osservato che alimentando il solvente nella parte alta della colonna, le perdite di quest'ultimo nel distillato aumentano notevolmente, compromettendo il corretto funzionamento della colonna. Le condizioni ottimali sono state riscontrate, dunque,

alimentando il solvente allo stadio 10 e il feed allo stadio 17. Il design della colonna di distillazione estrattiva garantisce un recupero di acido acetico in miscela con il solvente di 5753 kg.h^{-1} . La distillazione estrattiva è meno dispendiosa rispetto alla distillazione azeotropica, in quanto la colonna richiede meno stadi di equilibrio e un diametro più piccolo. Inoltre, l'elevato flusso d'acqua alimentato alla sezione di purificazione viene rimosso nel primo step, e ciò alleggerisce le operazioni successive. L'unico inconveniente di tale opzione è che necessita di un agente estrattivo ad elevato peso molecolare e bassa volatilità. Questo fa sì che il ribollitore lavori ad una temperatura notevolmente maggiore rispetto a quella della distillazione azeotropica, impattando sulle spese operative dell'intera sezione.

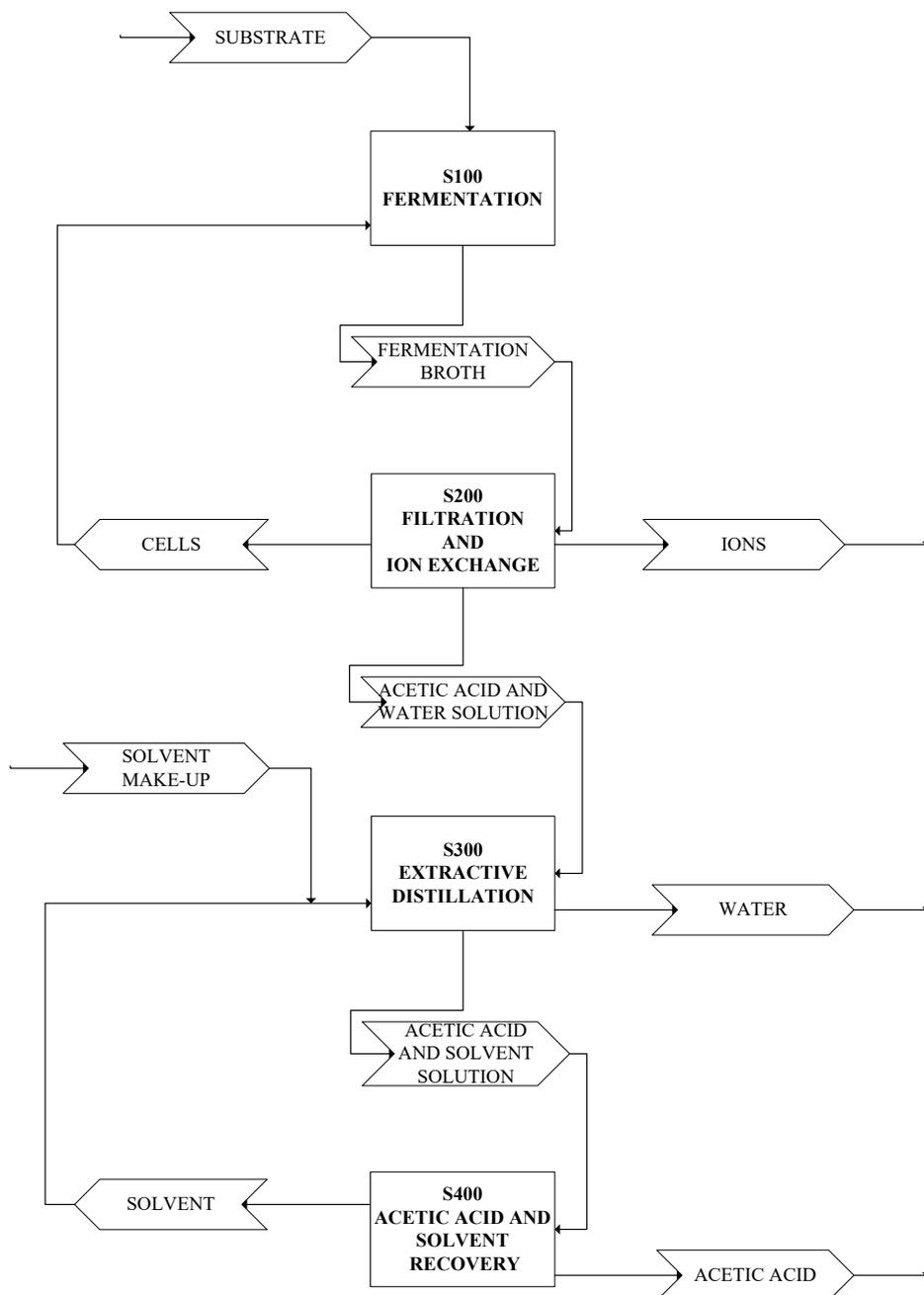


Figura 3.4. Schema a blocchi del processo di produzione fermentativa dell'acido acetico e successiva purificazione tramite distillazione estrattiva.

La miscela uscente dal fondo della colonna di distillazione estrattiva è costituita da acido acetico e adiponitrile. Tali composti presentano una volatilità differente, quindi per la loro separazione può essere impiegata una colonna di distillazione standard. I target in questo caso impongono di ottenere come distillato acido acetico glaciale con una purezza del 99,9% in peso e un recupero rispetto al feed alimentato alla seconda colonna di distillazione del 99,9% in peso. Il numero di stadi di equilibrio necessari ad effettuare tale operazione è 12. L'alimentazione è immessa allo stadio 5 e la colonna lavora con un rapporto di riflusso pari a 1,5. Dal fondo di tale colonna si ottiene il solvente ad elevata purezza, che può essere ricircolato alla colonna di distillazione estrattiva. La portata di acido acetico glaciale che si ottiene al termine di tale processo è di 5753 kg.h⁻¹.

Nel corso di tali operazioni, una piccola frazione di adiponitrile esce con le correnti di acido acetico e acqua. Si tratta di perdite più piccole rispetto al caso della distillazione azeotropica, ma comunque è necessario inserire un make-up di solvente puro. Le perdite maggiori, pari a 4,72 kg.h⁻¹, si riscontrano nel distillato della seconda colonna di distillazione, ossia nella corrente in uscita di acido acetico. La quantità di adiponitrile in acqua risulta invece trascurabile. Le condizioni operative della colonna di distillazione azeotropica e della seconda colonna di distillazione precedentemente discusse sono sintetizzate in Tabella 3.2.

Tabella 3.2. Condizioni operative della colonna di distillazione azeotropica C-301 e della colonna di strippaggio C-401.

Unità	Colonna di distillazione estrattiva (C-301)	Colonna di distillazione (C-401)
Numero totale di stadi	30	12
Stadio alimentazione	17	5
Stadio solvente	10	-
Temperatura (°C)	100,0/236,0	118,0/297,1
Pressione (bar)	1,01/1,20	1,01/1,07
Condensatore	Totale	Totale
Ribollitore	Parziale Kettle	Parziale Kettle
Rapporto di riflusso	3	1,5

I PFD della sezione di disidratazione dell'acido acetico tramite il processo di distillazione estrattiva e quello della successiva sezione di recupero di solvente e purificazione dell'acido sono presentati rispettivamente in Figura 3.5. e Figura 3.6. La soluzione in ingresso alla sezione di purificazione è la stessa considerata in precedenza (204) e proviene dalla colonna di scambio ionico (C-202) della sezione in cui vengono rimosse le cellule e i cationi. Questa è costituita da acido acetico e acqua con una frazione in peso di acido acetico del 10%. Prima essere alimentata alla colonna di distillazione estrattiva C-301, tale soluzione è preriscaldata nello scambiatore di calore E-301, in cui raggiunge condizioni di saturazione, ossia una temperatura di 100,3 °C. Inoltre, la pompa P-301 garantisce che la corrente 306 sia alimentata ad una pressione pari a quella del piatto corrispondente, considerando che la colonna presenta ingenti perdite di carico.

L'agente estrattivo (413) è ricircolato dal fondo della colonna di distillazione in cui avviene la separazione dall'acido acetico estratto. Esso è costituito da adiponitrile con una purezza del 99,99% e presenta tracce trascurabili sia di acqua che di acido. La sua temperatura rimane invariata rispetto alla temperatura di saturazione con cui esce dal ribollitore E-403, ossia 295 °C. Ad esso è aggiunta una piccola quantità di adiponitrile puro (301) per compensare le perdite che si riscontrano nel corso delle operazioni di purificazione. La colonna C-301 è la colonna di distillazione estrattiva in cui avviene il processo di disidratazione dell'acido acetico. Il condensatore E-302 è totale e una parte del condensato passa nella pompa P-302 per compensare le perdite di carico dal condensatore al primo stadio di equilibrio. Graficamente è omesso, per semplicità, il collettore di condensa. In seguito, tale corrente è ricircolata in colonna (309). Il distillato è costituito da acqua con un elevato grado di purezza (311), che anche in questo caso, prima di abbandonare la sezione di purificazione, è raffreddata fino ad una temperatura di 66 °C, ipotizzando che possa essere impiegata nuovamente in fase di fermentazione. Dal fondo, invece, esce una miscela (319) costituita al 95% in peso da adiponitrile e al 5% in peso da acido acetico. Questa, data l'elevata concentrazione di adiponitrile, presenta una temperatura di ebollizione molto alta (236 °C), quindi nel ribollitore E-304 si utilizza come fluido di servizio vapore ad alta pressione (320), disponibile ad una temperatura di 252 °C e una pressione di 49,4 atm.

La miscela 319 è inviata ad una seconda colonna di distillazione (C-401), in cui avviene la separazione termica del solvente e dell'acido. Tale separazione è molto più semplice rispetto a quella della miscela di partenza costituita da acqua e acido acetico, in quanto l'adiponitrile e l'acido presentano volatilità molto diverse. L'alimentazione è immessa nella parte centrale della colonna. Anche in questo caso, la colonna è provvista di un condensatore totale E-401 e il fluido di servizio è acqua di raffreddamento, che entra a 28 °C e 4,9 atm (407) e che raggiunge in uscita (408) una temperatura di 40 °C e una pressione di 3,5 atm. Parte della corrente processata dal condensatore (403) passa nella pompa P-401 per compensare le perdite di carico del condensatore ed è ricircolato in colonna (310). Il distillato è acido acetico glaciale con una purezza del 99,9% in peso (405). Questo è in condizioni di saturazione, ossia ad una temperatura di 118 °C a pressione atmosferica, ed è raffreddato fino a 30 °C nello scambiatore E-402 per poter essere trasportato e commercializzato. Dal fondo della colonna di distillazione si ottiene adiponitrile al 99,99 % in peso (413), che può essere ricircolato alla colonna di distillazione azeotropica C-301. Dato l'elevato peso molecolare di tale composto, la temperatura a cui lavora il ribollitore E-403 è di 297,1 °C. Tra i fluidi di servizio disponibili, non vi è uno in grado di vaporizzare tale corrente, dunque in questo caso è stata dimensionata una fornace a gas naturale e aria. Il calore per il ribollitore è, quindi, fornito dai fumi di combustione (indicati graficamente come fired heat, 414) ad una temperatura di 325 °C.

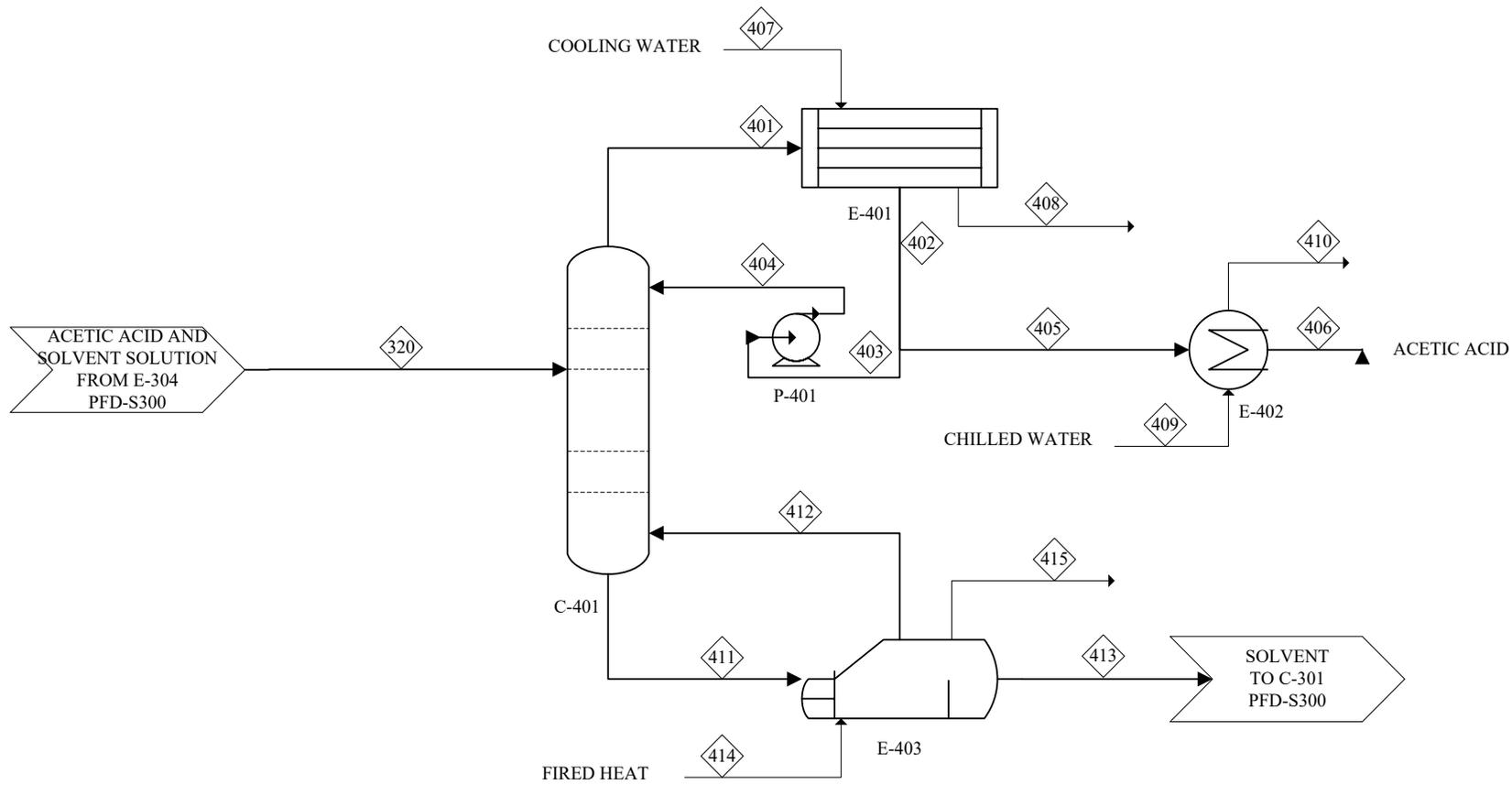


Figura 3.6. Diagramma di flusso della sezione di purificazione dell'acido acetico e recupero del solvente (S400) del processo di distillazione estrattiva.

3.2.3 Processo ibrido

Il processo ibrido è sostanzialmente un processo di estrazione liquido-liquido, a seguito del quale il recupero dei due prodotti ad elevata purezza (acqua e acido acetico) e del solvente da ricircolare è effettuato integrando i processi analizzati in precedenza. L'estratto, costituito principalmente da acido acetico e solvente, è trattato in una colonna di distillazione azeotropica. Dal fondo di quest'ultima si ottiene acido acetico glaciale, mentre in testa si ha la formazione dell'azeotropo eterogeneo tra solvente e acqua. L'azeotropo viene separato attraverso una decantazione, come nel caso della distillazione azeotropica. Il raffinato, invece, è costituito da acqua e da una piccola frazione di solvente. Esso, insieme alla frazione acquosa uscente dal decanter, è inserito in una seconda colonna di distillazione per purificare ulteriormente l'acqua. Lo schema di tale processo è preso da De Dietrich Process System [23].

In Figura 3.7. è presentato il diagramma a blocchi dell'intera operazione quando la purificazione è effettuata tramite un processo ibrido tra l'estrazione con solvente e la distillazione azeotropica. Come nel caso della distillazione estrattiva, tale soluzione richiede due step per ottenere il prodotto di interesse in forma pura. A valle della purificazione si hanno il processo di fermentazione (S100) e la rimozione di cellule e cationi (S200). L'alimentazione della sezione di purificazione è, quindi, la stessa considerata in precedenza, ossia costituita dal 10% in peso di acido acetico e dal 90% in peso di acqua. La purificazione dell'acido acetico a partire da tale miscela prevede, in questo caso, una prima operazione di estrazione liquido-liquido (S300), in cui il solvente è utilizzato per estrarre l'acido. A valle dell'estrazione si ottengono due fasi diverse: una prevalentemente organica, e contenente acido acetico, indicata come estratto; la seconda prevalentemente acquosa. Entrambe le correnti devono essere trattate nella sezione successiva (S400) per recuperare i composti puri. L'acido acetico e l'acqua costituiranno i prodotti dell'operazione, mentre il solvente può essere ricircolato alla colonna di estrazione per essere riutilizzato, con l'aggiunta di un opportuno make-up.

Il solvente impiegato per compiere le operazioni del processo ibrido deve avere sia le caratteristiche del solvente considerato per la distillazione estrattiva, che quelle considerate per la distillazione azeotropica. Nello specifico, si è scelto di utilizzare l'MTBE, un etere avente formula bruta $C_5H_{12}O$. Si tratta di un composto organico che presenta un'elevata affinità con l'acido acetico ed è in grado di formare un azeotropo eterogeneo con l'acqua. Tali caratteristiche gli permettono di estrarre l'acido dalla soluzione acquosa e, successivamente, di prendere parte ad un'operazione di distillazione azeotropica e di essere separato dall'acqua tramite decantazione. Come riportato da Chilev et al, altri composti idonei a svolgere questa operazione sono gli acetati, come l'acetato di isobutile (IBA) utilizzato nel processo di distillazione azeotropica, l'acetato di etile (EA), l'acetato di vinile (VA), l'acetato di isopropile (IPA) e alcuni chetoni come il metilpropilchetone (MPK). L'MTBE è stato scelto in quanto, rispetto agli altri, forma l'azeotropo con l'acqua ad una temperatura minore e con un minor contenuto d'acqua. Questo garantisce che la separazione tra l'azeotropo e l'acido acetico nella colonna di distillazione azeotropica sia più semplice, così come l'operazione di distillazione standard impiegata per purificare l'acqua. L'aspetto più importante è, comunque, la bassa percentuale d'acqua nell'azeotropo, che influenza l'entalpia di vaporizzazione della miscela, riducendo i consumi energetici dell'intero processo [22].

La modellazione della colonna di estrazione è stata impostata considerando come funzione target il totale recupero dell'acido acetico nell'estratto. I parametri più importanti in questo caso sono: il numero totale di stadi di equilibrio, la portata di solvente e la temperatura alla quale avviene l'estrazione, specificata inserendo due scambiatori a valle della colonna. La temperatura ottimale è la temperatura ambiente. In questo caso, non sono state considerate né perdite di carico, né variazioni di temperatura all'interno della colonna. Per raggiungere il target

citato, il numero di stadi di equilibrio della colonna è pari a 8. Il solvente è immesso al fondo, ossia allo stadio 8, mentre la soluzione di acido acetico e acqua è inserita in testa, ossia allo stadio 1. In queste condizioni, il recupero totale dell'acido nell'estratto aumenta all'aumentare della portata in ingresso di MTBE, fino a raggiungere il recupero totale per una portata di $202043 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Il vantaggio di tale tecnica è che l'estratto e il raffinato sono più semplici da

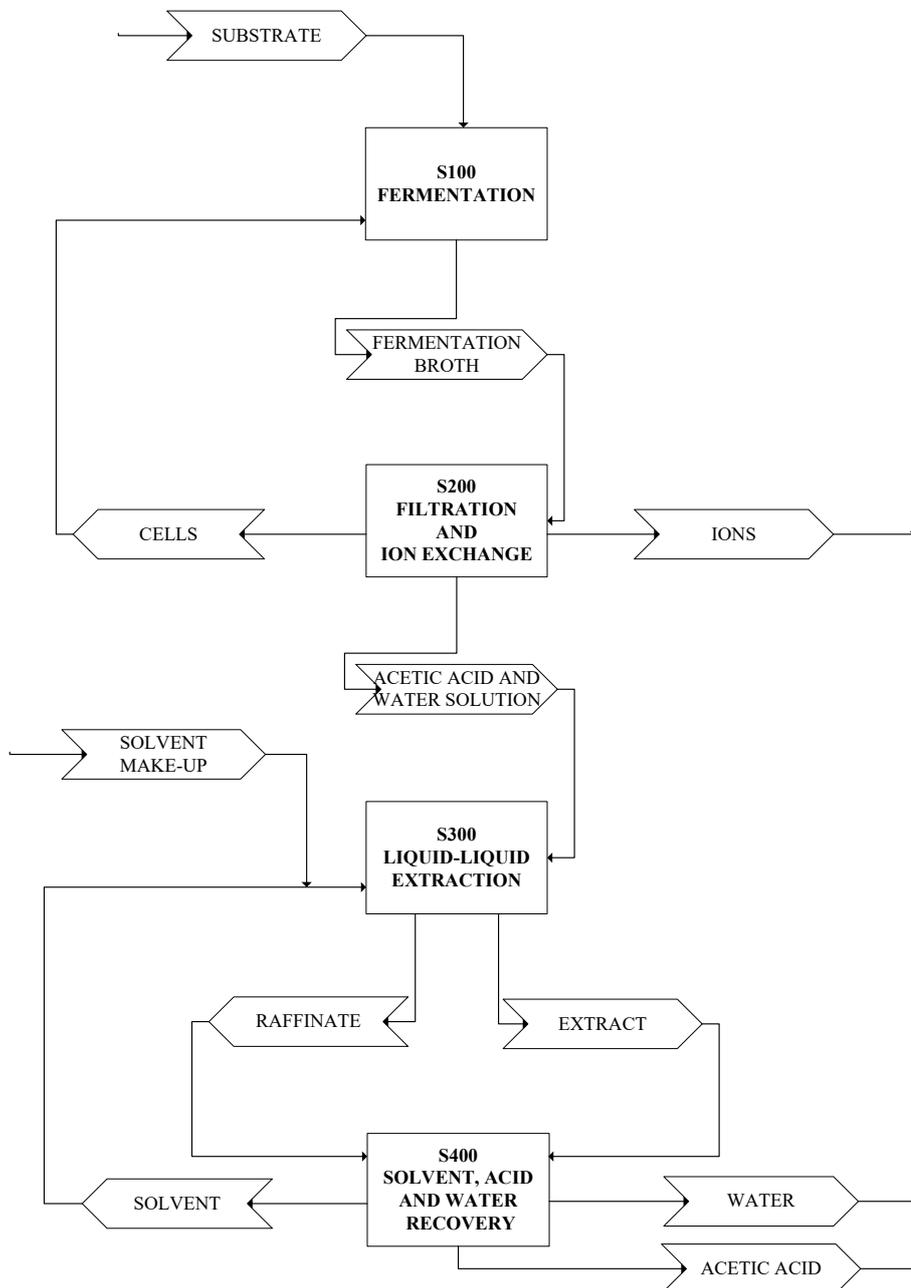


Figura 3.7. Schema a blocchi del processo di produzione fermentativa dell'acido acetico e successiva purificazione tramite processo ibrido.

separare rispetto alla soluzione iniziale di acido acetico e acqua. Quindi, le operazioni termiche che si svolgono dopo l'estrazione sono meno dispendiose rispetto ai casi precedenti.

Il design della colonna di distillazione azeotropica è molto simile a quello già discusso nel capitolo dedicato a tale tecnica. In questo caso, però, si ha l'immissione di un solo feed. Inoltre, l'azeotropo tra acqua e solvente si forma ad una temperatura minore e la concentrazione dell'acqua nell'azeotropo è notevolmente più bassa. L'obiettivo della colonna di distillazione azeotropica è quello di ottenere dal fondo acido acetico glaciale con una purezza del 99,9% in peso. Il numero di stadi di equilibrio ottimali è pari a 20. Il recupero dell'acido è stato ottimizzato variando lo stadio di immissione del feed, il rapporto di riflusso e valutando eventuali preriscaldamenti della corrente in ingresso. Per quanto riguarda i preriscaldamenti, non si è osservato alcun effetto; quindi, il feed è inserito alla temperatura di 20 °C, ossia quella a cui esce dalla colonna di estrazione. Anche nel caso del rapporto di riflusso, non si osservano effetti rilevanti sul recupero dell'acido quando la colonna lavora con un rapporto di riflusso maggiore di 1. Il parametro più incisivo in questo caso risulta essere lo stadio di immissione del feed. La colonna non rispetta le specifiche sia quando il feed è immesso nei primi 4 stadi che quando è immesso in stadi successivi all'8. La condizione migliore si è riscontrata alimentando l'estratto allo stadio 6. In queste condizioni, si riesce a recuperare la quasi totalità dell'acido, ottenendo una portata in uscita di acido acetico glaciale di 5770 kg.h⁻¹.

L'azeotropo che esce dalla testa della colonna di distillazione è costituito da MTBE e acqua e può essere separato nelle due fasi organica e acquosa all'interno di un decanter. Tale operazione viene condotta a 40 °C. Prima di essere inviata alla decantazione, tale corrente è unita al distillato della colonna di distillazione che tratta il raffinato e ad una piccola quantità di make-up, che reintegra le perdite di MTBE. A questo punto, la fase organica è ricircolata alla colonna di estrazione. La fase acquosa, invece, è unita al raffinato e la corrente che ne deriva viene trattata in una seconda colonna di distillazione. Il design di questa colonna prevede di ottenere dal fondo acqua con una purezza del 99,99%, mentre come distillato nuovamente la miscela azeotropica costituita da acqua e MTBE. I parametri considerati sono il numero di stadi di equilibrio, gli stadi di alimentazione del feed, eventuali preriscaldamenti e il rapporto di riflusso. Le condizioni desiderate si ottengono con una colonna di 8 stadi, alimentando il raffinato allo stadio numero 2 e inserendo un rapporto di riflusso pari a 1. Gli andamenti sono molto simili a quelli osservati per la colonna di distillazione azeotropica, ad eccezione dello stadio di immissione, in quanto questa colonna funziona meglio quando il feed è alimentato nella parte alta. In questo caso, risulta necessario anche preriscaldare il feed alla temperatura di 50 °C, in quanto inserirlo alla temperatura di 20 °C altera il funzionamento della colonna.

Le perdite di solvente nel corso di tali operazioni si riscontano sin in corrispondenza della colonna di distillazione azeotropica, che per la seconda colonna di distillazione. In particolare, 1,8 kg.h⁻¹ escono con la corrente di acido acetico glaciale e 1,5 kg.h⁻¹ con la corrente di acqua pura. Complessivamente, quindi, deve essere reimpressa in circolo una quantità di MTBE puro pari a 3,3 kg.h⁻¹. Le condizioni operative determinate per la colonna di estrazione, la colonna di distillazione azeotropica e la colonna di distillazione standard sono riportate in Tabella 3.3.

I PFD della sezione di purificazione dell'acido acetico tramite estrazione liquido-liquido e quello della successiva sezione di recupero di acqua, acido acetico e solvente sono presentati rispettivamente in Figura 3.8. e Figura 3.. La colonna di estrazione C-301 è alimentata in testa da una corrente costituita da acido acetico e acqua (301) e al fondo da una corrente costituita al 99% da MTBE e 1% d'acqua (304). Tali correnti, provenienti rispettivamente dalla sezione di purificazione preliminare e dalla sezione successiva in cui si recupera e ricircola il solvente, vengono raffreddate fino alla temperatura di estrazione prima di essere inserite in colonna. Lo scambiatore E-301 porta la corrente 204 da una temperatura di 66 °C ad una temperatura di 20 °C. E-302 raffredda il solvente (423) dalla temperatura di decantazione di 40 °C alla temperatura di estrazione di 20 °C. Entrambi gli scambiatori utilizzano come fluido di servizio acqua refrigerata (*chilled water*) che entra ad una temperatura di 5 °C e una pressione di 0,01

atm (302, 305) ed esce ad una temperatura di 15 °C e una pressione di 0,02 atm (303,306). L'estrazione avviene a temperatura e pressione costante. Dalla parte superiore della colonna esce l'estratto (307) costituito principalmente da MTBE e da quasi la totalità dell'acido acetico alimentato. Questo contiene ancora una piccola frazione d'acqua. Dal fondo, invece, si preleva il raffinato (308), che contiene gran parte dell'acqua alimentata e una piccola frazione di MTBE.

La colonna C-401 è una colonna di distillazione azeotropica, ossia quella in cui avviene effettivamente la purificazione dell'acido acetico. Questo, con una purezza del 99,97% in peso, è prelevato dal fondo ad una temperatura di 124,2 °C (411). Il ribollitore Kettle E-402 vaporizza la corrente utilizzando del vapore a bassa pressione. Successivamente, l'acido acetico glaciale è raffreddato nello scambiatore E-403 fino alla temperatura di 30 °C perché possa essere trasportato e commercializzato (412). Il distillato (406) è costituito da MTBE e acqua alla concentrazione e alla temperatura a cui si forma l'azeotropo (51,6 °C). Il condensatore E-402 ha la funzione di sottrarre calore alla miscela, condensandola. Il fluido di servizio è acqua di raffreddamento (407). Una parte del condensato (404) viene reinserita in colonna per promuovere l'operazione separazione termica. Graficamente, per semplicità, è omesso il collettore di condensa. La frazione restante (406) è unita al flusso uscente dalla testa della colonna C-402 (433) e al make-up di MTBE puro (417). L'insieme di queste tre correnti (418) raggiunge il decanter D-401. Le pompe P-401 e P-402 sono inserite per contrastare le perdite di carico della colonna rispetto alla pressione atmosferica del condensatore, rispettivamente

Tabella 3.3. Condizioni operative della colonna di estrazione C-301, della colonna di distillazione azeotropica C-401 e della colonna di distillazione C-402.

Unità	Colonna di estrazione (C-301)	Colonna di distillazione azeotropica (C-401)	Colonna di distillazione (C-402)
Numero totale di stadi	8	30	8
Stadio alimentazione	1	6	4
Stadio solvente	8	-	-
Temperatura (°C)	20	51,6/124,2	51,9/101,2
Pressione (bar)	1,01	1,01/1,22	1,01/1,06
Condensatore	-	Totale	Totale
Ribollitore	-	Parziale Kettle	Parziale Kettle
Rapporto di riflusso	-	1	1

per il feed in ingresso e per il riflusso. Prima di essere alimentata al decanter, la corrente 418 è portata alla temperatura di decantazione dallo scambiatore di calore E-404. Il decanter lavora a 40 °C e la sua funzione è quella di separare per differenza di densità le due fasi presenti, quella acquosa (422) e quella organica (423). La fase organica, costituita prevalentemente da solvente (99% in peso) e in piccola parte di acqua (1% in peso), torna alla colonna di estrazione C-301. La fase acquosa, invece, è unita al raffinato (309). L'insieme di queste due correnti (424) viene prima preriscaldato nello scambiatore E-405 fino alla temperatura di 50 °C. Successivamente,

è inserita la pompa P-403 per portare la corrente 428 alla pressione dello stadio a cui è inserita, considerando le perdite di carico della colonna. Tale corrente è costituita dal 98% in peso di acqua e dal 2% in peso di MTBE. All'interno della colonna C-402 avviene un'ulteriore purificazione dell'acqua, che è prelevata dal fondo (438) con una purezza del 99,99% in peso. Lo scambiatore E-408 raffredda l'acqua fino a 66 °C, ipotizzando che questa possa essere reimpiegata in fase di fermentazione (439). Dalla testa, invece, esce una miscela di MTBE e acqua (433), che viene rimandata alla decantazione. Anche in questo caso, la colonna lavora con un condensatore totale (E-406) e un ribollitore Kettle (E-407) e i fluidi di servizio sono ancora acqua di raffreddamento e vapore a bassa pressione. Una parte del condensato è ricircolata in colonna ed è inserita la pompa P-404 per portare il riflusso ad una pressione che compensi le perdite di carico rispetto al condensatore.

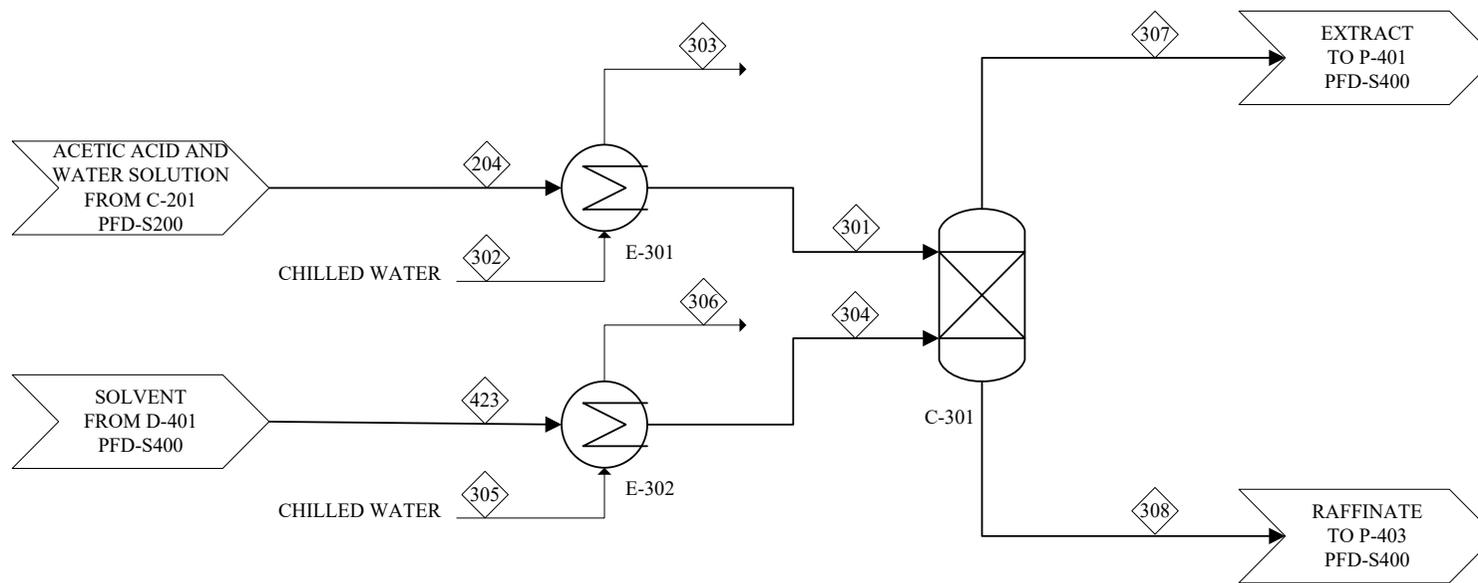


Figura 3.8. PFD della sezione di estrazione liquido-liquido (S300) del processo ibrido.

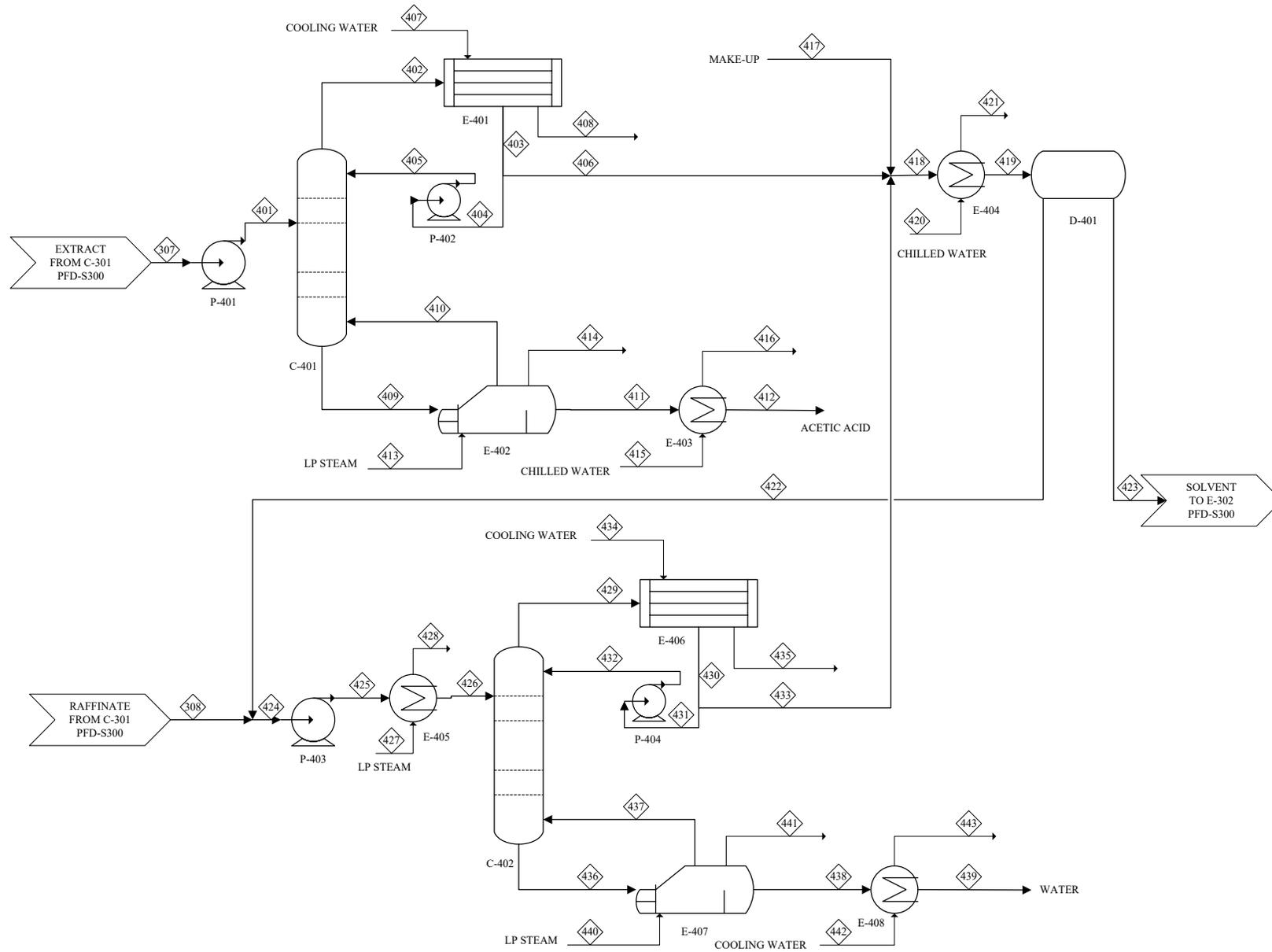


Figura 3.9. PFD della sezione di recupero di acido acetico, acqua e solvente (S400) del processo ibrido.

4. Risultati e discussione

4.1 Risultati delle simulazioni su Aspen

I risultati delle simulazioni su Aspen forniscono informazioni utili per confrontare i tre processi di purificazione selezionati. Innanzitutto, tutti e tre i processi garantiscono il raggiungimento degli obiettivi preposti, ossia purificare l'acido acetico da un sistema altamente diluito (10% in peso di acido acetico e 90% in peso d'acqua) fino ad una purezza di acido del 99,9% in peso con un recupero di acido rispetto al feed in ingresso superiore al 99,5% in peso. L'elevata efficienza di separazione della soluzione in ingresso si riscontra anche nell'elevata purezza dell'acqua ottenuta come coprodotto delle operazioni. Infatti, in tutti i casi si recupera acqua con una purezza in peso maggiore del 99,9% in quantità molto simili a quelle alimentate, quindi con un recupero quasi totale (99,99% in peso).

Il confronto tra i differenti metodi di purificazione dell'acido acetico presi in considerazione si basa su alcuni aspetti fondamentali:

- La qualità e quantità del prodotto ottenuto, considerando la purezza finale, la portata finale e le eventuali tracce di acqua e solvente;
- La qualità e quantità dell'acqua ottenuta, sempre in termini di purezza finale, portata finale ed eventuali tracce di acido acetico e solvente;
- L'impatto energetico, ossia l'energia necessaria al riscaldamento e al raffreddamento delle correnti, e il contributo dell'elettricità;
- La quantità di solvente persa nel corso delle operazioni, che deve essere reintegrata attraverso il make-up;
- Il numero di stadi e il diametro ottenuti per le colonne di distillazione coinvolte.

Gli aspetti più importanti sono la purezza e la portata di acido acetico in uscita, il consumo specifico di solvente e il consumo energetico specifico, ottenuti, come già descritto nel capitolo dedicato ai metodi, con le equazioni (2.1), (2.2), (2.3) e (2.4).

Il software di simulazione Aspen Plus[®] V10 (AspenTech, inc.) è stato utilizzato innanzitutto per risolvere i bilanci di materia e di calore dei processi analizzati. I risultati riguardanti temperatura, pressione, stato fisico, entalpia massica, densità massica, flusso entalpico e portate in massa delle correnti (escludendo le utilities) per i processi di distillazione azeotropica, distillazione estrattiva e processo ibrido alimentato con il 10% e il 5% in peso di acido sono riportati rispettivamente nelle tabelle della sezione Appendici S.1, S.2, S.3 ed S.4.

Utilizzando la tecnica della distillazione azeotropica sono stati ottenuti 5753 kg.h⁻¹ di acido acetico con una purezza del 99,91% in peso, un consumo di solvente per kg di acido acetico glaciale prodotto di 4,1 g.kg⁻¹ e un consumo energetico specifico di 280,49 MJ per kg di acido acetico prodotto. La distillazione azeotropica risulta essere particolarmente dispendiosa da un punto di vista energetico, in particolare il condensatore e il ribollitore della colonna di distillazione azeotropica contribuiscono a circa il 94% dell'energia totale necessaria al processo. I contributi sono egualmente distribuiti tra riscaldamento e raffreddamento, mentre il contributo dell'energia elettrica risulta trascurabile. Il motivo principale dell'elevato impatto energetico del processo di distillazione azeotropica è la necessità di condensare l'intero flusso di acqua e solvente. Infatti, si ottiene una portata di 255951 kg.h⁻¹ di distillato in concentrazioni azeotropiche da processare al condensatore. Questa è costituita da un'importante quantità d'acqua (21,7% in peso), dunque l'entalpia di vaporizzazione della corrente è molto elevata. Inoltre, la temperatura dell'azeotropo è di 87,7 °C e, nonostante sia una temperatura

sufficientemente distante dalla temperatura di ebollizione dell'acido acetico (118 °C a pressione atmosferica, 124,5 °C considerando le perdite di carico), per ottenere la purezza desiderata nella quantità desiderata è necessario operare con un elevato rapporto di riflusso (R=3). La temperatura di formazione dell'azeotropo influisce negativamente anche sulle operazioni di recupero di solvente e acqua. Infatti, seppure la decantazione sia praticamente ininfluenza da un punto di vista energetico e molto semplice da un punto di vista impiantistico, nella successiva operazione di distillazione la differenza di temperatura tra l'azeotropo e l'acqua è minima (circa 9,6 °C a pressione atmosferica, 11,5 °C considerando le perdite di carico). Tutti gli aspetti discussi influiscono negativamente sull'impatto energetico di tale processo, che tra i tre analizzati, risulta essere il più dispendioso. Inoltre, per svolgere questa operazione è necessaria una colonna molto alta, costituita da 39 stadi di equilibrio, con un'altezza complessiva di circa 23 m e un diametro di circa 13 m. I risultati riguardanti il dimensionamento della colonna di distillazione e di quella di stripping del processo di distillazione azeotropica sono riportati in Tabella 4.1. Un'altra considerazione riguarda la quantità di solvente persa durante le operazioni che è necessario reintegrare attraverso il make-up. Anche per questo aspetto, nel processo di distillazione azeotropica si riscontra la situazione peggiore, in quanto le perdite complessive di solvente sono di 23,33 kg.h⁻¹, riscontrate prevalentemente nella corrente d'acqua. La motivazione è la stessa già discussa, ossia la poca differenza di temperatura tra il fondo e la testa della colonna di stripping, che diminuisce l'efficienza di tale separazione. Altri aspetti rilevanti sono il numero totale di unità richieste dal processo, che è pari a 13 e la qualità dell'acqua, ottenuta con una portata di 51954 kg.h⁻¹ ed una purezza del 99,92% in peso.

Tabella 4.1. Risultati del dimensionamento della colonna di distillazione azeotropica C-301 e della colonna di stripping C-401 per il processo di distillazione azeotropica.

<i>Dimensionamento delle colonne di distillazione</i>	
Colonna C-301	
Tipo di interni	Piatti forati
Numero di piatti	37
Numero di stadi	39
Altezza totale (m)	22,56
Diametro (m)	13,23
Perdite di carico totali (bar)	0,22
Colonna C-401	
Tipo di interni	Piatti forati
Numero di piatti	9
Numero di stadi	10
Altezza totale (m)	5,49
Diametro (m)	2,25
Perdite di carico totali (bar)	0,07

La distillazione estrattiva permette di ottenere $5753 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ di acido acetico glaciale con una purezza del 99,90% in peso, un consumo specifico di adiponitrile di 0,8 g per kg di acido prodotto e un consumo energetico specifico di 167,09 MJ per kg di acido prodotto. Ne risulta che rispetto al processo di distillazione azeotropica, si ha una riduzione del consumo specifico di solvente dell'80% e una riduzione del consumo energetico specifico del 40%, a parità di portata e purezza del prodotto ottenuto. La principale motivazione di tale riduzione è che, dato che l'adiponitrile ha un'elevata temperatura di ebollizione, la differenza di temperatura tra fondo e testa delle colonne coinvolte è molto più spiccata. Infatti, il distillato ha una temperatura di $100 \text{ }^\circ\text{C}$, mentre la miscela di solvente e acido acetico ha una temperatura di $228 \text{ }^\circ\text{C}$ ($236 \text{ }^\circ\text{C}$ considerando le perdite di carico). Questo fa sì che sia possibile lavorare con un minore rapporto di riflusso ($R=1,5$) e complessivamente una colonna di dimensioni minori. Il fatto che tale tecnica necessiti di un agente estrattivo ad elevato peso molecolare e bassa volatilità fa sì che i ribollitori lavorino ad una temperatura notevolmente maggiore rispetto a quelli della distillazione azeotropica, impattando sulle spese operative dell'intera sezione. Questo aspetto verrà discusso nella sezione successiva. Per quanto riguarda la colonna di distillazione estrattiva, si è ottenuto un numero di stadi pari a 30, con un'altezza complessiva di circa 17 m e un diametro di circa 11 m. I risultati relativi al dimensionamento della colonna di distillazione estrattiva e della successiva colonna di distillazione sono riportati in Tabella 4.2.

Tabella 4.2. Risultati del dimensionamento della colonna di distillazione estrattiva C-301 e della colonna di distillazione C-401 per il processo di distillazione estrattiva.

<i>Dimensionamento delle colonne di distillazione</i>	
Colonna C-301	
Tipo di interni	Piatti forati
Numero di piatti	28
Numero di stadi	30
Altezza totale (m)	17,07
Diametro (m)	10,50
Perdite di carico totali (bar)	0,19
Colonna C-401	
Tipo di interni	Piatti forati
Numero di piatti	10
Numero di stadi	12
Altezza totale (m)	6,10
Diametro (m)	2,33
Perdite di carico totali (bar)	0,06

La purificazione dell'acido acetico tramite distillazione estrattiva risulta comunque molto dispendiosa da un punto di vista energetico. La maggior parte dell'energia è richiesta dalle operazioni termiche di condensazione ed ebollizione necessarie alla colonna di distillazione estrattiva. Queste contribuiscono al 96% dell'energia totale del processo. I contributi sono

egualmente distribuiti tra riscaldamento e raffreddamento delle correnti, mentre l'elettricità richiesta è di tre ordini di grandezza inferiore. Un altro vantaggio del processo di distillazione estrattiva rispetto al caso precedente, è che l'elevato flusso d'acqua alimentato alla sezione di purificazione viene rimosso nel primo step, e ciò alleggerisce le operazioni successive. Per quanto riguarda le perdite di solvente, il fatto che esista una notevole differenza di temperatura tra l'adiponitrile e gli altri componenti fa sì che siano molto più contenute rispetto al caso precedente. Infatti, la portata di ADN che esce con l'acido acetico e con l'acqua risulta pari a $4,72 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. La quasi totalità di esso finisce nell'acido acetico, mentre la quantità che esce con l'acqua risulta trascurabile. Altri aspetti rilevanti sono il numero di unità richieste dal processo, che in questo caso è pari a 12, e la qualità dell'acqua, che viene prelevata con una portata di $51935 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, ma una purezza del 99,96% in peso.

Il processo ibrido permette di ottenere $5770 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ di acido acetico con una purezza del 99,97% in peso, un consumo di solvente per kg di acido acetico prodotto di $0,6 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e un consumo energetico specifico di $61,29 \text{ MJ}$ per kg di acido acetico prodotto. Il processo ibrido risulta essere il processo di purificazione dell'acido acetico più efficiente tra quelli analizzati, in quanto si ottiene un prodotto di qualità maggiore, con il minor consumo specifico sia di solvente, che di energia. La colonna di estrazione non prevede scambi termici e, per questo motivo, risulta molto conveniente da un punto di vista del consumo energetico. Tuttavia, questa da sola non permette di purificare l'acido acetico, ed è perciò necessario effettuare ulteriori step. Per separare i componenti dell'estratto, si è deciso di operare con una colonna di distillazione azeotropica e successiva decantazione. Per il raffinato, invece, è stata utilizzata una colonna di distillazione standard. La distillazione azeotropica risulta essere l'unità più impattante energeticamente. In particolare, il condensatore ed il ribollitore della colonna di distillazione azeotropica contribuiscono a circa l'85% dei consumi energetici totali. I contributi sono egualmente distribuiti tra riscaldamento e raffreddamento, mentre l'energia elettrica risulta trascurabile. Il motivo principale dell'elevato impatto della colonna di distillazione azeotropica è che tratta una portata notevolmente superiore rispetto alla seconda colonna di distillazione. Questo è dovuto all'elevato flusso di solvente da immettere in circolo (pari a $202043 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$) per recuperare tutto l'acido acetico alimentato. Ne deriva che la portata dell'estratto è molto superiore rispetto a quella del raffinato. La colonna di distillazione azeotropica che lavora con l'MTBE risulta comunque molto più efficiente rispetto alla colonna di distillazione azeotropica che utilizza IBA. Questo dipende dal fatto che la temperatura dell'azeotropo che formano acqua e MTBE è di $51,6 \text{ }^\circ\text{C}$, molto inferiore rispetto a quella dell'azeotropo costituito da IBA e acqua ($87,7 \text{ }^\circ\text{C}$). Inoltre, la concentrazione azeotropica dell'acqua con l'MTBE è inferiore al 4 % in peso, contro il 21,7 % in peso del caso precedente. Questo diminuisce notevolmente l'entalpia di vaporizzazione della miscela azeotropica da condensare, riducendo l'energia richiesta al condensatore. Inoltre, la notevole differenza tra la temperatura dell'azeotropo e la temperatura di ebollizione dell'acido acetico fa sì che la separazione sia molto più efficiente. Per questo motivo è possibile lavorare con un rapporto di riflusso minore (pari a 1) e, in generale, con una colonna più piccola. Nello specifico, per questa operazione si ottiene un numero di stadi pari a 20, un'altezza complessiva della colonna pari a circa 17 m e un diametro di circa 7 m. La temperatura di formazione dell'azeotropo influisce positivamente anche sulle operazioni di decantazione e distillazione del raffinato. Infatti, la decantazione è una tecnica molto semplice da un punto di vista impiantistico e ininfluenza da un punto di vista energetico. Portare l'azeotropo alla temperatura di decantazione di $40 \text{ }^\circ\text{C}$ costituisce una spesa energetica minima. Inoltre, nell'operazione di distillazione del raffinato nella colonna C-402 vi è una notevole differenza di temperatura tra testa e fondo della colonna. Questo permette di operare con un rapporto di riflusso pari a 1 e una colonna di dimensioni contenute. I risultati relativi al dimensionamento delle colonne di distillazione coinvolte nel processo ibrido sono riportate in Tabella 4.3. Un altro aspetto rilevante riguarda le perdite di solvente che devono essere

reintegrate attraverso il make-up. In questo caso, data la natura dell'agente estrattivo selezionato e l'elevata efficienza di separazione dell'intero processo, si riscontra la situazione migliore. Infatti, le perdite complessive di solvente risultano pari a $3,29 \text{ kg.h}^{-1}$, di cui circa $1,8 \text{ kg.h}^{-1}$ escono con la corrente di acido acetico dal fondo della colonna di distillazione azeotropica, mentre i restanti 1.5 kg.h^{-1} finiscono nell'acqua in uscita dalla seconda colonna di distillazione. Il motivo per cui le perdite di MTBE sono così contenute è la notevole differenza di temperatura tra esso e gli altri componenti che partecipano al processo. Un altro aspetto rilevante è il numero totale di unità, che in questo caso è pari a 18. Questo rende il processo ibrido più complesso da un punto di vista impiantistico rispetto alle soluzioni analizzate precedentemente. Infine, si tratta del processo con cui si ottiene acqua con la maggiore purezza, ossia del 99,99% in peso. Tuttavia, la portata di acqua in uscita è leggermente minore, cioè pari 51917 kg.h^{-1} . Complessivamente il recupero dell'acqua rispetto alla quantità alimentata al processo è uguale ai casi precedenti, ossia del 99,99% in peso. Il riepilogo dei risultati delle simulazioni su Aspen per i processi al 10% in peso di acido discusso in questo capitolo è riportato in Tabella 4.4.

Tabella 4.3. Risultati del dimensionamento della colonna di distillazione azeotropica C-401 e della colonna di distillazione C-402 per il processo ibrido.

<i>Dimensionamento delle colonne di distillazione</i>	
Colonna C-401	
Tipo di interni	Piatti forati
Numero di piatti	28
Numero di stadi	30
Altezza totale (m)	17,07
Diametro (m)	7,06
Perdite di carico totali (bar)	0,21
Colonna C-402	
Tipo di interni	Piatti forati
Numero di piatti	6
Numero di stadi	8
Altezza totale (m)	3,66
Diametro (m)	1,17
Perdite di carico totali (bar)	0,05

Per quest'ultimo processo, selezionato come il più efficiente tra i tre proposti, l'analisi è stata ripetuta per una frazione in peso di acido acetico alimentata alla sezione di purificazione del 5%. La portata alimentata alla sezione di purificazione è la stessa considerata in precedenza, pari a 57684 kg.h^{-1} di soluzione costituita da acido acetico e acqua. Data la minore quantità in ingresso di acido acetico, del 5% in peso anziché del 10% in peso, mantenendo gli stessi standard di purezza e recupero considerati in precedenza, si ottiene una portata in uscita di acido pari a 2885 kg.h^{-1} . Per la simulazione su Aspen è stata impiegata la stessa procedura descritta per i casi precedenti. In particolare, è stata adeguata la quantità di solvente in circolo, e di

conseguenza, il numero di stadi della colonna di estrazione. Nello specifico, si lavora con 141437 kg.h⁻¹ di solvente e la colonna di estrazione presenta 10 stadi di equilibrio. L'acido acetico esce con una purezza in peso del 99,96% e viene recuperato rispetto al feed iniziale al 99,99% in peso. Il consumo specifico di solvente è di 1,1 g.kg⁻¹ ed il consumo energetico specifico dell'operazione risulta pari a 88,63 MJ.kg_{AA}⁻¹.

Tabella 4.4. Risultati delle simulazioni su Aspen per i processi di distillazione azeotropica, distillazione estrattiva e processo ibrido.

<i>Metodo di purificazione</i>	<i>Distillazione azeotropica</i>	<i>Distillazione estrattiva</i>	<i>Processo ibrido</i>
Solvente selezionato	IBA	ADN	MTBE
Numero totale di unità	13	12	18
Purezza dell'acido acetico (% in peso)	99,91%	99,90%	99,97%
Portata finale di acido acetico (kg.h ⁻¹)	5753	5753	5770
Recupero di acido acetico (% in peso)	99,65%	99,64%	99,97%
Purezza dell'acqua (% in peso)	99,92%	99,96%	99,99%
Portata finale di acqua (kg.h ⁻¹)	51954	51935	51917
Recupero dell'acqua (% in peso)	99,99%	99,99%	99,99%
Make-up di solvente (kg.h ⁻¹)	23,33	4,72	3,29
Consumo di solvente (g.kg _{AA} ⁻¹)	4,06	0,77	0,57
Riscaldamento totale (MW)	224,60	134,70	48,79
Raffreddamento totale (MW)	-223,25	-132,21	-49,24
Elettricità (kW)	388,58	132,98	203,57
Consumo energetico totale (MJ.kg _{AA} ⁻¹)	280,49	167,09	61,29

4.2 CAPEX dei tre processi di purificazione

Le differenze rilevate nei risultati delle simulazioni su Aspen si rispecchiano sui CAPEX. Il procedimento con il quale sono stati determinati i costi di capitale aggiuntivi per determinare l'investimento totale del progetto (TPI) a partire dal costo di acquisto delle singole apparecchiature (PEC) è descritto nel Capitolo 2 riguardante i metodi. Il processo di distillazione azeotropica presenta il costo di installazione delle apparecchiature (TEC) più alto, pari a 21,9 M€, di cui circa l'89,7% riguarda i costi della colonna di distillazione azeotropica, comprensivi di condensatore e ribollitore. Si tratta di una tecnica molto onerosa dal punto di vista dei costi di capitale in quanto per raggiungere gli standard di purezza risulta necessaria una colonna di 39 stadi e con un rapporto di riflusso pari a 3. Inoltre, è richiesta un'elevata superficie di scambio sia per il condensatore che per il ribollitore. Il costo di investimento totale del progetto è pari a circa 38,3 M€. La distillazione estrattiva risulta più economica rispetto alla distillazione azeotropica, con una riduzione dei costi di capitale di circa il 18%, ma anche in questo caso si tratta di una tecnica molto onerosa. Il costo di installazione delle apparecchiature (TEC) è pari a circa 18 M€. Il 90,1% riguarda la colonna di distillazione estrattiva, compresa di condensatore e ribollitore. In questo caso, più che nel precedente, incidono i costi del condensatore e ribollitore della prima colonna, che presentano un'area di scambio molto elevata. L'investimento totale di progetto risulta pari a 31,5 M€. Il processo più economico dal punto di vista dei CAPEX risulta essere quello di estrazione con solvente. In questo caso, il costo di installazione delle apparecchiature (TEC) è pari a 10,9 M€ e l'investimento totale del progetto è di 18,9 M€. La distillazione azeotropica è l'operazione più impattante, costituendo circa il 79,3% dei costi totali di installazione. La riduzione dei costi di capitale rispetto alla distillazione estrattiva è del 40% e rispetto alla distillazione azeotropica di circa il 50%. Per questo processo, selezionato come il più efficiente tra i tre proposti, l'analisi è stata ripetuta per una frazione in peso di acido acetico alimentata alla sezione di purificazione del 5%. Il costo totale di installazione delle apparecchiature è risultato pari a 9,0 M€, mentre l'investimento totale di progetto è di circa 15,7 M€. La riduzione dei costi di capitale totali per il processo che tratta una soluzione di acido e acqua al 5% in peso di acido è dovuta al fatto che la quantità di solvente in circolo è minore. Di conseguenza, tutte le unità, ad eccezione di quelle relative al processamento dell'acqua, presentano dimensioni minori e costi minori. Tuttavia, le spese di capitale specifiche per il processo al 10% in peso sono di circa 399 €·t⁻¹_{AA}, mentre per il processo al 5% in peso sono di 660 €·t⁻¹_{AA}. I risultati ottenuti sono sintetizzati in Tabella 4.5.

Tabella 4.5. Costi aggiuntivi per determinare l'investimento totale di progetto (TPI).

<i>Metodo di purificazione</i>	<i>Distillazione Azeotropica</i>	<i>Distillazione Estrattiva</i>	<i>Estrazione con Solvente</i>	
	(€)	(€)	(€)	(€)
Frazione di acido acetico in ingresso	10% wt	10% wt	10% wt	5% wt
Costo totale delle apparecchiature (TEC)	21.920.000	18.010.000	10.870.000	9.000.000
Spese di magazzino	330.000	270.000	160.000	130.000
Sviluppo del sito	1.970.000	1.620.000	980.000	810.000
Costo totale di installazione (TIC)	24.230.000	19.900.000	12.010.000	9.940.000
Spese del sito	4.850.000	3.980.000	2.400.000	1.990.000
Uffici e tasse di costruzione	6.060.000	4.980.000	3.000.000	2.490.000

Contingenze progettuali	730.000	600.000	360.000	300.000
Spese indirette totali	11.640.000	9.560.000	5.760.000	4.780.000
Investimento di capitale totale (TCI)	35.850.000	29.460.000	17.780.000	14.720.000
Altre spese (start-up, permessi ecc.)	2.420.000	1.990.000	1.200.000	990.000
Investimento totale del progetto (TPI)	38.280.000	31.450.000	18.980.000	15.710.000

I risultati ottenuti per il processo di estrazione con solvente con MTBE per una sezione di purificazione alimentata con una soluzione contenente il 5% in peso di acido acetico sono stati confrontati con i risultati ottenuti da Morales-Vera et al [2]. Nello studio di Morales-Vera et al la disidratazione dell'acido acetico è effettuata attraverso due differenti processi di estrazione con solvente, che utilizzano rispettivamente l'acetato di etile e l'alanina dissolta in di-iso-butil cherosene (DIBK). Nel primo caso, a valle dell'estrazione sono necessarie due colonne di distillazione; la prima agisce da colonna di disidratazione per rimuovere le tracce d'acqua nell'estratto, mentre la seconda a seguire serve per purificare l'acido acetico e recuperare il solvente. Nel caso dell'alanina e del DIBK sono, invece, necessarie tre colonne: la prima di disidratazione, la seconda per recuperare l'alanina e la terza per recuperare il DIBK. In entrambi i processi è prevista una sezione di trattamento dell'acqua di scarto. Dato che nel presente studio, l'acqua è ottenuta con un elevato grado di purezza, può essere direttamente reimpiegata in fase di fermentazione senza essere sottoposta ad ulteriori trattamenti. Per ricircolare l'acqua è necessario effettuare uno spurgo e un make-up. Lo spurgo risulta pari al 2% dell'acqua totale. Di conseguenza, nel confronto con i risultati dei costi di capitale sono stati considerati sia il costo della sezione di purificazione sia quello della sezione di trattamento delle acque. Tali risultati sono stati scalati per una produzione di $2885 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ di acido acetico utilizzando la *six-tenths power rule* e sono stati riportati nell'anno di riferimento 2021 attraverso l'indice CEPCI. I risultati sono poi stati riportati in € moltiplicandoli per un fattore di conversione dollaro euro di 0,93. Per il processo di estrazione con acetato di etile il costo di investimento totale di progetto (TPI) della sezione di purificazione risulta pari a 20,2 M€, mentre per il processo di estrazione con alamina e DIBK è di 20,5 M€. Il processo di estrazione con solvente preso in esame in questo studio risulta più economico da un punto di vista dei costi di capitale rispetto a quelli analizzati da Morales-Vera et al rispettivamente del 22% e del 23%. Questo è dovuto principalmente alla natura dei solventi selezionati. Infatti, l'acetato di etile ha una temperatura di ebollizione maggiore rispetto all'MTBE e il contenuto d'acqua nell'azeotropo è circa il doppio. Nello studio di Morales-Vera et al non si arriva a formare l'azeotropo; dunque, sia il contenuto d'acqua che la temperatura del distillato della colonna di disidratazione risultano maggiori. Questo incide, per via della maggiore entalpia di vaporizzazione, sui consumi energetici del processo, che risultano circa il doppio di quelli che si ottengono utilizzando MTBE. Di conseguenza, sono necessari scambiatori di maggiori dimensioni, specialmente al condensatore e al ribollitore della colonna di disidratazione. Questo comporta che i costi di capitale sono maggiori, nonostante il processo richieda una colonna in meno. Nel caso dell'estrazione con alamina e DIBK, invece, i consumi energetici sono leggermente inferiori a quelli del processo con MTBE, ma le temperature coinvolte sono maggiori. Inoltre, il processo con alamina e DIBK richiede due colonne di distillazione per recuperare il solvente presente nell'estratto insieme all'acido acetico. Questo comporta dei costi di capitale superiori a quelli del processo con acetato di etile. Inoltre, nel processo di estrazione con MTBE preso in esame in questo studio, la decantazione e la colonna di distillazione con cui si purifica l'acqua e si recupera quasi completamente il solvente sostituiscono la sezione di trattamento dell'acqua. Quest'ultima, nello studio di Morales-Vera et al, incide sui costi di capitale in quanto si ottiene

un'elevata portata d'acqua da trattare, con maggiori quantità sia di solvente che di acido acetico, e quindi, una sezione di trattamento più complessa.

4.3 OPEX dei tre processi di purificazione

Nella valutazione delle spese di manifattura sono stati considerati i costi unitari riportati nella Tabella 4.6. Questi si riferiscono al costo del solvente utilizzato in ogni operazione, alle utilities, all'elettricità e al trattamento dell'acqua. Infatti, seppure quest'ultima presenta un'elevata purezza, contiene tracce sia di solvente che di acido acetico da rimuovere. Nell'analisi si è considerato che la soluzione alimentata alla sezione di purificazione fosse costituita solo da acido acetico e acqua. In realtà, nel brodo di fermentazione sono presenti tracce di componenti solubili in acqua non eliminati nella sezione di purificazione preliminare, che si assume non interferiscano con le operazioni e vadano a finire nell'acqua in uscita dall'impianto. Per questi motivi, una parte pari al 2% di tale corrente deve essere spurgata ed inviata ad una sezione di trattamento delle acque reflue. Il resto dell'acqua può essere ricircolato e riutilizzato in fase di fermentazione. La manodopera necessaria alle operazioni di disidratazione dell'acido acetico è stata valutata come descritto nel Capitolo 2. Si è ottenuto un numero di lavoratori pari a 14 sia per il processo di distillazione azeotropica, che per il processo di distillazione estrattiva. Nel caso del processo ibrido di estrazione con solvente e successivo recupero con due step di distillazione, il numero di operatori è risultato pari a 15. Per ciascun lavoratore sono stati considerati un numero di ore di lavoro all'anno pari a 2000 e uno stipendio medio di 29 €·h⁻¹ [33].

Tabella 4.6. Costi unitari di solventi, utilities, elettricità e trattamento dell'acqua utilizzati per valutare i costi di manifattura dell'acido acetico per i processi in esame.

	<i>Unit Costs</i>	
Cooling Water (CW)	(€.m ³)	0,021
Chilled Water	(€.m ³)	0,372
Low Pressure Steam (LPS)	(€.t ⁻¹)	5,125
High Pressure Steam (HPS)	(€.t ⁻¹)	13,50
Electricity	(€.kWh ⁻¹)	0,072
Iso-butyl acetate (IBA)	(€.kg ⁻¹)	1,666
Adiponitrile (ADN)	(€.kg ⁻¹)	1,862
Metyl-ter-butyl-etero (MTBE)	(€.kg ⁻¹)	0,653
Wastewater Treatment	(€.m ³)	3,150
Natural Gas	(€.Nm ³)	0,315

Gli altri costi operativi, ossia quelli relativi a supervisione, manutenzione e riparazioni, attrezzatura di supporto, laboratorio e tecnologie brevettate sono stati valutati come descritto in Tabella 2.4. Tutti i contributi sono stati valutati come costo annuale in €.y⁻¹ e come costo specifico in €.kg⁻¹_{AA}, ossia per kg di acido acetico ottenuto, considerando che l'impianto sia

attivo 8250 h.y⁻¹. I risultati relativi ai contributi annuali e specifici considerati per il calcolo dei costi operativi dei tre processi al 10% sono sintetizzati nella Tabella 4.7.

Tabella 4.7. Tabella riassuntiva dei contributi annuali e specifici per il calcolo dei costi operativi per i processi di distillazione azeotropica, distillazione estrattiva ed estrazione liquido-liquido.

	Azeotropic Distillation		Extractive Distillation		Solvent Extraction	
Acetic Acid Feed Mass Fraction	10% wt		10% wt		10% wt	
Unit	(€.y ⁻¹)	(€.kg _{AA} ⁻¹)	(€.y ⁻¹)	(€.kg _{AA} ⁻¹)	(€.y ⁻¹)	(€.kg _{AA} ⁻¹)
DIRECT EXPENSES						
Solvent Make-up	320000	0,007	70000	0,001	20000	0,000
Operating labor	810000	0,017	810000	0,017	870000	0,018
Supervisory and clerical labor	160000	0,003	160000	0,003	170000	0,004
Utilities	21760000	0,458	32800000	0,691	6220000	0,131
Cooling Water (CW)	2670000	0,056	1680000	0,035	530000	0,011
Chilled Water	2460000	0,052	80000	0,002	1870000	0,039
Low Pressure Steam (LPS)	16400000	0,346	190000	0,004	3690000	0,078
High Pressure Steam (HPS)	-	-	29710000	0,626	-	-
Electricity	240000	0,005	80000	0,002	120000	0,003
Natural Gas	-	-	1070000	0,023	-	-
Filter and resin	130000	0,003	130000	0,003	130000	0,003
Waste Water treatment	30000	0,001	30000	0,001	30000	0,001
Maintenance and repairs	2300000	0,048	1890000	0,040	1140000	0,024
Operating supplies	350000	0,007	280000	0,006	170000	0,004
Laboratory charges	120000	0,003	120000	0,003	130000	0,003
Patents and royalties	1090000	0,023	1450000	0,031	410000	0,009
Direct overhead	440000	0,009	440000	0,009	470000	0,010
TOTAL DIRECT EXPENSES	27510000	0,580	38180000	0,804	9760000	0,205
INDIRECT EXPENSES						
Indirect overhead (payroll and plant), packaging, storage	2130000	0,045	1860000	0,039	1420000	0,030
Local taxes and insurance	1220000	0,026	1010000	0,021	610000	0,013
TOTAL INDIRECT EXPENSES	3350000	0,071	2870000	0,060	2030000	0,043
Total manufacturing expense	30860000	0,650	41050000	0,865	11790000	0,248
GENERAL EXPENSES						
Administrative costs	640000	0,014	580000	0,012	470000	0,010

Distribution and selling	4010000	0,084	5330000	0,112	1500000	0,032
Research and development	1820000	0,038	2420000	0,051	680000	0,014
TOTAL GENERAL EXPENSES	6470000	0,136	8330000	0,175	2650000	0,056
TOTAL EXPENSES	37330000	0,787	49380000	1,040	14440000	0,303

Il processo più dispendioso in termini di costi operativi è quello di distillazione estrattiva, che richiede $1040 \text{ €} \cdot \text{t}_{\text{AA}}^{-1}$. Questo è dovuto alle elevate temperature coinvolte, dovute all'agente estrattivo selezionato. L'utility da impiegare per il ribollitore della colonna estrattiva è vapore ad alta pressione (HPS) invece che il vapore a bassa pressione (LPS) utilizzato negli altri processi. Inoltre, al ribollitore della colonna di strippaggio è necessario dimensionare una fornace, e quindi bruciare gas naturale. Il processo di distillazione azeotropica richiede $787 \text{ €} \cdot \text{t}_{\text{AA}}^{-1}$ di spese operative totali, il 24% in meno rispetto al processo di distillazione estrattiva. Infine, il processo di estrazione con solvente risulta il più vantaggioso, con un totale dei costi operativi di $303 \text{ €} \cdot \text{t}_{\text{AA}}^{-1}$. La riduzione risulta del 61% rispetto alla distillazione azeotropica e del 71% rispetto alla distillazione estrattiva. In generale, le utilities costituiscono il principale contributo per i processi in esame.

La Tabella 4.8. riporta i risultati ottenuti per il processo di estrazione alimentando acido acetico al 5% in peso. La riduzione dei costi annuali rispetto al processo di estrazione con solvente al 10% in peso è dovuta principalmente alla minore quantità di solvente in circolo, che riduce i consumi energetici specifici del processo. Tuttavia, il fatto che la quantità di acqua in circolo sia maggiore, fa sì che la riduzione sia molto limitata. Di conseguenza, le spese operative totali per il processo che tratta una soluzione al 5% in peso di acido acetico sono del 20% inferiori rispetto a quelle del processo che tratta una soluzione al 10% in peso di acido acetico. Tuttavia, la portata finale di acido acetico è la metà. Per questo motivo si ottengono delle spese operative totali per tonnellata di acido acetico prodotto pari a $492 \text{ €} \cdot \text{t}_{\text{AA}}^{-1}$.

Tabella 4.8. Tabella riassuntiva dei contributi annuali e specifici per il calcolo dei costi operativi per il processo di estrazione con solvente con feed alimentato al 10% in peso e al 5% in peso.

OPEX CALCULATION SUMMARY TABLE		
Solvent Extraction		
Acetic Acid Feed Fraction	5% wt	
Unit	($\text{€} \cdot \text{y}^{-1}$)	($\text{€} \cdot \text{kg}_{\text{AA}}^{-1}$)
DIRECT EXPENSES		
Solvent Make-up	20000	0,001
Operating labor	830000	0,035
Supervisory and clerical labor	170000	0,007
Utilities	4610000	0,194
Cooling Water (CW)	370000	0,016
Chilled Water	1540000	0,065
Low Pressure Steam (LPS)	2580000	0,108
High Pressure Steam (HPS)	-	-
Electricity	120000	0,005
Natural Gas	-	-

Filter and resin	130000	0,006
Waste Water treatment	30000	0,001
Maintenance and repairs	940000	0,040
Operating supplies	140000	0,006
Laboratory charges	120000	0,005
Patents and royalties	330000	0,014
Direct overhead	450000	0,019
TOTAL DIRECT EXPENSES	7770000	0,326
INDIRECT EXPENSES		
Indirect overhead (payroll and plant), packaging, storage	1260000	0,053
Local taxes and insurance	500000	0,021
TOTAL INDIRECT EXPENSES	1760000	0,074
Total manufacturing expense	9530000	0,400
GENERAL EXPENSES		
Administrative costs	430000	0,018
Distribution and selling	1210000	0,051
Research and development	550000	0,023
TOTAL GENERAL EXPENSES	2180000	0,092
TOTAL EXPENSES	11710000	0,492

4.4 Stima del costo specifico di purificazione per il processo ibrido

4.4.1 Concentrazione iniziale di acido del 10% in peso

Per la stima del costo specifico di purificazione dell'acido acetico sono state considerate le spese presentate nei capitoli precedenti. In particolare, i costi di capitale fissi, i costi operativi variabili e i costi operativi fissi. I costi di capitale fissi corrispondono al valore dell'investimento totale di progetto (TPI). Questo contributo rappresenta il costo totale di realizzazione dell'impianto ed è interamente speso nei 2,5 anni di costruzione dello stesso, prima quindi che sia possibile guadagnare dalla vendita dell'acido acetico. Deve essere, quindi, immediatamente disponibile. L'8% è investito nei primi 6 mesi di realizzazione, il 60% l'anno successivo e 32% l'ultimo anno di costruzione. A questi contributi è sommato il 5% del TPI che rappresenta il working capital e deve essere interamente recuperato al termine dei 20 anni di vita dell'impianto. I costi operativi variabili includono tutti i costi operativi che dipendono direttamente dalla quantità di acido acetico prodotta, tra cui le utilities, le materie prime, la quantità di solvente e il trattamento delle acque reflue. Questi, a differenza dei precedenti, sono contributi annuali; quindi, devono essere pagati per ogni anno di vita dell'impianto. Durante il periodo di start-up pari a sei mesi, il loro costo è del 75% rispetto al normale. I costi operativi fissi sono i costi operativi che non dipendono direttamente dalla produzione di acido acetico e che, qualora la produzione dovesse diminuire, non varierebbero. Anche in questo caso si tratta di contributi da pagare annualmente, per ognuno dei 20 anni di vita dell'impianto. I costi operativi fissi includono la manodopera, la supervisione, le spese accessorie di personale e

impianto, le spese di magazzino e di confezionamento, le tasse locali e le spese di assicurazione, la manutenzione, l'amministrazione, le spese di ricerca e sviluppo e di distribuzione e vendita. Tali contributi sono pagati interamente anche durante il periodo di start-up. Per il processo di estrazione con solvente alimentato con una soluzione al 10% in peso di acido l'investimento totale del progetto (TPI) è pari a 19,0 M€, i costi operativi fissi annuali (FOC) sono pari a 9,3 M€.y⁻¹ e i costi operativi variabili annuali (VOC) a 6,4 M€.y⁻¹. A queste spese sono aggiunte le spese di ammortamento, gli interessi e le tasse. Applicando la procedura iterativa che porta ad un NVP pari a zero, si ottiene un costo del venduto annuale di acido acetico, che rappresenta l'incasso annuale del processo, pari a 17,8 M€.y⁻¹. Durante lo start-up dell'impianto si assume che il guadagno derivante dalla vendita dell'acido corrisponda al 50% del normale. Il costo minimo di vendita dell'acido acetico relativo alla sola sezione di purificazione per il processo ibrido alimentato con acido al 10% in peso risulta pari a 375 €.t⁻¹. Considerando che il prezzo medio di mercato dell'acido acetico sia compreso tra i 500 e i 900 €.t⁻¹ [30], assumendo un prezzo medio di 700 €.t⁻¹, si può stimare che il prezzo della sezione a monte della purificazione, perché il processo sia vantaggioso da un punto di vista economico, non deve superare i 325 €.t⁻¹. Il worksheet dell'analisi di profittabilità per il processo di estrazione al 10% è riportato nella sezione Appendici in Tabella S.5. Dall'analisi di profittabilità del processo selezionato sono stati valutati alcuni parametri significativi. Il margine sui contributi variabili è la somma degli incassi meno il totale dei costi operativi variabili. Il profitto lordo consiste nella somma degli incassi meno i costi operativi totali, inclusi quelli fissi. Il profitto netto è calcolato come il profitto lordo, ma considerando anche la tassazione. Il ritorno sull'investimento iniziale (ROI) è un parametro che fornisce un'indicazione della economicità del processo ed è valutato come il rapporto tra il profitto lordo e l'investimento totale del progetto, incluso il capitale operativo. Tale valore è fornito come percentuale. Lo stesso significato ha il ritorno sull'investimento iniziale after-tax (ROI-after-tax), ma in questo caso viene calcolato come il rapporto tra il profitto netto e l'investimento totale di progetto. Infine, sono riportati i valori netti attuali (NPV) sia delle tasse che degli incassi dalla vendita dell'acido acetico. Tali valori rappresentano le previsioni della somma di tali valori nei 20 anni di vita degli impianti, considerando i tassi di interesse. I risultati ottenuti sono riassunti nella Tabella 4.9.

4.4.2 Concentrazione iniziale di acido del 5% in peso

La stessa analisi è stata effettuata per una frazione in peso di acido acetico in ingresso alla sezione di purificazione del 5%. In questo caso, l'investimento totale di progetto (TPI) è pari a 15,7 M€, i costi operativi fissi annuali (FOC) sono pari a 6,9 M€ e i costi operativi variabili annuali (VOC) a 4,8 M€. A queste spese sono aggiunti i costi di ammortamento, gli interessi e le tasse. Il costo del venduto annuale che si ottiene per raggiungere la condizione di NPV uguale a zero al termine dei 20 anni di vita dell'impianto è pari a circa 14,5 M€. Da questo valore si ottiene un costo minimo specifico della sezione di purificazione dell'acido acetico pari a 610 €.t⁻¹. Considerando che il prezzo medio di mercato dell'acido acetico sia compreso tra i 500 e i 900 €.t⁻¹ [30], assumendo un prezzo medio di 700 €.t⁻¹, si può stimare che il prezzo della sezione a monte della purificazione, perché il processo sia vantaggioso da un punto di vista economico, non deve superare i 90 €.t⁻¹.

Il worksheet dell'analisi di profittabilità per il processo di estrazione al 5% è riportato nella sezione Appendici in Tabella S.6. Il riassunto dei risultati ottenuti, considerando i parametri economici significativi discussi in precedenza, è riportato nella Tabella 4.10.

Tabella 4.9. Tabella riepilogativa dell'analisi economica del processo di estrazione con solvente a partire da una frazione in peso di acido acetico del 10%.

Bio Acetic Acid Purification Process Engineering Analysis			
All Values in 2021			
	Minimum Acetic acid Selling Price per kg		0,375 €
	Annual Operating Cost per kg		0,303 €
	Acetic Acid Production (kg.y ⁻¹)		47602500
	Equity Percent of Total Investment		100%
	Variable Contribution Margin		11.436.755 €
	Gross Profit		3.385.836 €
	Net profit		2.872.641 €
	Return On Investment		17%
	Return On Investment (After-Tax)		14%
	NPV of Income Tax		4.252.489 €
	NPV of Acetic acid Income		147.767.776 €
Capital Costs		Operating Costs (€.kg⁻¹_{AA})	
C-301	390.000 €	Solvent	0,000
C-401	8.700.000 €	Utilities	0,131
C-402	380.000 €	Other variable costs	0,003
Heat Exchangers	760.000 €	Fixed Costs	0,169
Pre-Purification	340.000 €	Capital Depreciation	0,021
D-401	300.000 €	Average Income Tax	0,011
Total Bare Module Cost	10.870.000 €	Operating Costs (€.y⁻¹)	
		Solvent	20.000 €
Added Costs	9.060.000 €	Utilities	6.220.000 €
(% of TPI)	45%	Other variable costs	160.000 €
		Fixed Costs	8.050.000 €
Total Project Investment	19.930.000 €	Capital Depreciation	1.000.000 €
		Average Income Tax	580.000 €

Tabella 4.10. Tabella riepilogativa dell'analisi economica del processo di estrazione con solvente a partire da una frazione in peso di acido acetico del 5%.

Bio Acetic Acid Purification Process Engineering Analysis			
All Values in 2021			
Minimum Acetic acid Selling Price per kg			0,610 €
Annual Operating Cost per kg			0,492 €
Acetic Acid Production (kg.y ⁻¹)			23801250
Equity Percent of Total Investment			100%
Variable Contribution Margin			9.721.416 €
Gross Profit			2.802.382 €
Net profit			2.377.627 €
Return On Investment			17%
Return On Investment (After-Tax)			14%
NPV of Income Tax			3.519.643 €
NPV of Acetic acid Income			120.261.266 €
Capital Costs		Operating Costs (€.kg⁻¹_{AA})	
C-301	370.000 €	Solvent	0,001
C-401	7.090.000 €	Utilities	0,194
C-402	340.000 €	Other variable costs	0,007
Heat Exchangers	740.000 €	Fixed Costs	0,291
Pre-Purification	340.000 €	Capital Depreciation	0,035
D-401	120.000 €	Average Income Tax	0,018
Total Bare Module Cost	9.000.000 €	Operating Costs (€.y⁻¹)	
		Solvent	20.000 €
Added Costs	7.500.000 €	Utilities	4.610.000 €
(% of TPI)	45%	Other variable costs	160.000 €
		Fixed Costs	6.920.000 €
Total Project Investment	16.500.000 €	Capital Depreciation	830.000 €
		Average Income Tax	480.000 €

5. Conclusioni

In questo studio sono stati confrontati tre processi di disidratazione dell'acido acetico: la distillazione azeotropica, la distillazione estrattiva e l'estrazione con solvente. In tutti e tre i casi è stato possibile evitare il punto di tangenza presente nel diagramma di equilibrio liquido-vapore del sistema binario costituito da acido acetico e acqua per basse frazioni in peso di acido acetico. Il confronto tra i tre processi è stato effettuato per una frazione in peso di acido nella corrente alimentata del 10%, con lo scopo di ottenere 47500 t.y^{-1} di acido acetico glaciale con una purezza superiore al 99,9% in peso. Il processo di estrazione con solvente con MTBE è risultato il più efficiente sia in termini di purezza e recupero del prodotto desiderato, sia in termini di consumi energetici complessivi. Dal punto di vista del consumo di solvente, è paragonabile al processo di distillazione estrattiva con ADN, mentre nel caso della distillazione azeotropica con IBA le perdite sono cospicue. Tuttavia, l'estrazione è il processo più complesso tra i tre analizzati, richiedendo 18 unità complessive, tra cui tre colonne e un decanter. I risultati mostrano che il processo di distillazione azeotropica è il processo meno vantaggioso.

Le analisi dei costi operativi e dei costi di capitale rispecchiano quanto emerso dalle simulazioni. In particolare, il processo di distillazione estrattiva è il processo più incisivo da un punto di vista dei costi operativi, in quanto le temperature coinvolte sono notevolmente superiori a quelle delle altre soluzioni. Questo è dovuto alla natura del solvente richiesto, che presenta una temperatura di ebollizione superiore a quella dell'acido acetico. In tutti e tre i casi il maggior contributo nel calcolo dei costi operativi è quello delle utilities, in particolare del vapore e dell'acqua di raffreddamento necessari a ribollire e condensare i componenti delle colonne di distillazione. Da un punto di vista dei costi di capitale, le tecniche di distillazione azeotropica e distillazione estrattiva risultano molto impattanti. Questo avviene in quanto sono necessari cambiamenti di fase di condensazione ed ebollizione per gli interi flussi di acido acetico, solvente e acqua alimentati al processo. Ne deriva che le colonne di distillazione azeotropica e distillazione estrattiva, con i relativi condensatori e ribollitori, risultano molto ingombranti e molto costose. Nel caso dell'estrazione con solvente, invece, dalla prima operazione di estrazione si ottengono delle portate di estratto e raffinato minori e più facilmente separabili. Da questo consegue che la colonna di distillazione azeotropica, che costituisce l'unità più impattante del processo di estrazione, sia più economica delle colonne di distillazione azeotropica e di distillazione estrattiva degli altri processi. Ne consegue che, nonostante il processo ibrido richieda più unità, complessivamente comporta dei costi di capitale minori.

Il processo di disidratazione dell'acido acetico tramite estrazione con solvente è stato indagato anche per una alimentazione contenente il 5% in peso di acido acetico. La portata alimentata al processo è la stessa considerata in precedenza; quindi, si è ottenuta una produttività dimezzata di 23750 t.y^{-1} di acido acetico glaciale. I costi di capitale di tale operazione sono stati confrontati con i processi di disidratazione presi in esame da Morales Vera et al. Si è rilevato che la scelta dell' MTBE come agente estrattivo e la soluzione di ridurre le perdite di solvente e ottenere acqua con un elevato grado di purezza, comporta una riduzione dei costi di capitale della sezione di purificazione di circa il 20%.

Il costo specifico della sezione di purificazione dell'acido acetico fornisce un'indicazione sull'economicità dell'operazione complessiva all'aumentare del grado di diluizione della soluzione in ingresso. Per l'estrazione alimentata con una soluzione contenente il 10% in peso

di acido acetico, si ottiene un costo specifico per la sezione di purificazione di 375 €·t⁻¹. Tale valore corrisponde al 53% del prezzo di vendita medio dell'acido acetico glaciale sul mercato, pari a 700 €·t⁻¹. Ne deriva che, perché il processo sia fattibile da un punto di vista economico, la sezione di produzione fermentativa di 475900 t·y⁻¹ di brodo contenente acido acetico al 10% in peso può costare al massimo 325 €·t⁻¹. Aumentando la diluizione dell'acido acetico alimentato alla sezione di disidratazione, aumenta il costo specifico dell'operazione. Per una alimentazione costituita dal 5% in peso di acido acetico, si è ottenuto un costo specifico relativo alla sola sezione di purificazione di 610 €·t⁻¹. Il costo della sezione a monte di produzione fermentativa di 475900 t·y⁻¹ di brodo contenente acido acetico al 5% in peso non deve superare i 90 €·t⁻¹. In questo caso la sezione di purificazione costituirebbe l'87% dei costi di produzione totali. Si può concludere che, perché il processo sia fattibile da un punto di vista economico, deve essere alimentato alla sezione di purificazione considerata in questo studio un brodo con una frazione in peso di acido acetico almeno del 5%.

Le sfide significative per la disidratazione di soluzioni di acido acetico e acqua molto diluite consistono nell'ottimizzazione dei costi e nella sperimentazione di tecniche alternative, o nel caso dell'estrazione con solvente, di agenti estrattivi alternativi, che possano garantire le specifiche di purezza richieste dal mercato riducendo ulteriormente i costi e l'impatto ambientale complessivi. L'applicazione di una tecnica di estrazione con solvente nel contesto di una produzione fermentativa dell'acido acetico richiede ulteriori step, tra cui la modellazione delle sezioni a monte di fermentazione tramite batteri acetogeni e trattamento delle materie prime, la valutazione dell'impatto dei componenti presenti nel brodo di fermentazione sul processo di purificazione e lo sviluppo di un concetto di bioraffineria integrato, in cui la produzione delle utilities e il trattamento dell'acqua siano effettuate in situ. Da questo studio emerge, in particolare, che perché tale tecnica sia applicabile è necessario che dalla fermentazione si ottenga un brodo contenente almeno il 5% in peso di acido acetico. Al momento in letteratura non esistono studi tecno-economici sulla produzione di acido acetico tramite batteri acetogeni termofili a partire da CO₂ e H₂. A livello sperimentale, tale operazione è in fase di sviluppo, ma presenta numerose sfide, soprattutto inerenti alla bassa resa di acido acetico, che comporta una frazione in peso di acido nel brodo in uscita dal fermentatore inferiore al 5%. Di conseguenza, ulteriori sfide per l'applicazione del processo complessivo riguardano contemporaneamente lo sviluppo di nuove configurazioni reattoristiche o pool di microrganismi per incrementare la resa di fermentazione e di nuove tecnologie di purificazione per rendere più economiche e sostenibili le operazioni di disidratazione.

Lista dei simboli

Acronimi e abbreviazioni

ADN	Adiponitrile
APEA	Aspen process economic analyzer
C	Colonna
CAPEX	Costi di capitale
CARG	Tasso annuale di crescita del composto
CAS	Numero identificativo univoco delle sostanze chimiche
CMA	Acetato di calcio e magnesio
CW	Acqua di raffreddamento
D	Decanter
DIBK	Di-iso-butil cherosene
E	Scambiatore di calore
EA	Acetato di etile
EPC	Engineering, procurement and construction
FOC	Costi operativi fissi annuali
GAA	Acido acetico glaciale
GWP	Potenziale di riscaldamento mondiale (Global Warming Potential)
HPS	Vapore ad alta pressione
IBA	Acetato di isobutile
IPA	Acetato di isopropile
LPS	Vapore a bassa pressione
MA	Acetato di metile
MPK	Metilpropilchetone
MTBE	Metil-ter-butyl etere
NRTL	Metodo termodinamico non random two liquids
NRTL-HOC	Metodo termodinamico non random two liquids e Hayden-O'Connell
OPEX	Costi operativi
P	Pompa

PVA	Poli-vinilacetato
PET	Polietilentereftalato
TEC	Costo di installazione di tutte le unità
TCI	Investimento di capitale totale
TIC	Costo totale di installazione
TPA	Acido tereftalico
S	Sezione
SS316	Sigla dell'acciaio inossidabile 316
VA	Acetato di vinile
VAM	Monomero acetato di vinile
VOC	Costi operativi variabili annuali
VFA	Acidi carbossilici volatili

Parametri

ΔH	Differenza di entalpia massica dei fluidi di servizio
ΔT_{\min}	Differenza minima di temperatura
A	Area di scambio totale degli scambiatori di calore, ft ²
a	Primo coefficiente di attività binario del modello NRTL
b	Secondo coefficiente di attività del modello NRTL, °K
c	Terzo coefficiente di attività binario del modello NRTL
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
DR	Discount Rate, €
F ₁	Costante per calcolare i costi di installazione delle apparecchiature
F _m	Fattore correttivo per gli scambiatori relativo al materiale SS316
IEC	Costo d'installazione di un'unità impiantistica generica, €
IT	Tasse annuali in ingresso (Income Taxes), €
\dot{m}	Portata massica, kg.h ⁻¹
NPV	Valore attuale netto (Net Present Value), €
N _{np}	Numero totale di apparecchiature
N _{ol}	Numero di operatori richiesti per turno

P	Numero di unità in cui è coinvolto il particolato solido
PEC	Costo d'acquisto di un'unità impiantistica generica, \$
PL	Tempo di vita dell'impianto (Plant Life), anni
\dot{Q}	Potenza termica, MW
R	Rapporto di riflusso
t	Anno di funzionamento dell'impianto
T	Temperatura, °C
TAS	Incasso totale annuale (Total Annual Sales), €
TPC	Costi totali di manifattura annuali (Total Production Costs), €
TPI	Investimento totale di progetto (Total Project Investment), €
<i>Pedici</i>	
1	Anno di riferimento
2	Anno di base
i,j	Componenti binari del sistema ternario
ST	Scambiatori Shells and tube a testa flottante
KR	Ribollitori Kettle

Riferimenti bibliografici

- [1] E. Budsberg, R. Morales-Vera, J.T. Crawford, R. Bura, R. Gustafson, Production routes to bio-acetic acid: life cycle assessment, *Biotechnol Biofuels*. 13 (2020). <https://doi.org/10.1186/s13068-020-01784-y>.
- [2] R. Morales-Vera, J. Crawford, C. Dou, R. Bura, R. Gustafson, Techno-economic analysis of producing glacial acetic acid from poplar biomass via bioconversion, *Molecules*. 25 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25184328>.
- [3] ACETIC ACID MARKET SIZE & SHARE ANALYSIS - GROWTH TRENDS & FORECASTS (2023 - 2028), (n.d.). Acetic Acid Market - Size, Trends & Growth (mordorintelligence.com) (accessed October 5, 2023).
- [4] P. Kalck, C. Le Berre, P. Serp, Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid, *Coord Chem Rev*. 402 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213078>.
- [5] G.J. Sunley, D.J. Watson, High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium The Cativa TM process for the manufacture of acetic acid, 2000.
- [6] P. Pal, J. Nayak, Acetic Acid Production and Purification: Critical Review Towards Process Intensification, *Separation and Purification Reviews*. 46 (2017) 44–61. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1185017>.
- [7] G. Deshmukh, H. Manyar, Production pathways of acetic acid and versatile applications in food industry Production pathways of acetic acid and it's versatile applications in the food industry, 2020.
- [8] J. Louw, E.S. Dogbe, B. Yang, J.F. Görgens, Prioritisation of biomass-derived products for biorefineries based on economic feasibility: A review on the comparability of techno-economic assessment results, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 188 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113840>.
- [9] G. Merli, A. Becci, A. Amato, F. Beolchini, Acetic acid bioproduction: The technological innovation change, *Science of the Total Environment*. 798 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149292>.
- [10] F.P. Rosenbaum, V. Müller, Moorella thermoacetica: A promising cytochrome- and quinone-containing acetogenic bacterium as platform for a CO₂-based bioeconomy, *Green Carbon*. 1 (2023) 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.greenca.2023.06.002>.
- [11] A. Vidra, Á. Németh, Bio-produced acetic acid: A review, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 62 (2018) 245–256. <https://doi.org/10.3311/PPch.11004>.
- [12] J. Annie Modestra, R. Katakajwala, S. Venkata Mohan, CO₂ fermentation to short chain fatty acids using selectively enriched chemolithoautotrophic acetogenic bacteria, *Chemical Engineering Journal*. 394 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124759>.
- [13] H. Wu, L. Valentino, S. Riggio, M. Holtzapple, M. Urgun-Demirtas, Performance characterization of nanofiltration, reverse osmosis, and ion exchange technologies for acetic acid separation, *Sep Purif Technol*. 265 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118108>.
- [14] K.-L. Li, I.-L. Chien, C. Cheng-Liang, Design and Optimization of Acetic Acid Dehydration Processes, 2014. https://doi.org/10.0/Linux-x86_64.

- [15] L. Petrescu, C.M. Cormos, Classical and Process Intensification Methods for Acetic Acid Concentration: Technical and Environmental Assessment, *Energies* (Basel). 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/en15218119>.
- [16] D.L. Uribe Santos, J.A. Delgado Dobladez, V.I. Águeda Maté, S. Álvarez Torrellas, M. Larriba Martínez, Recovery and purification of acetic acid from aqueous mixtures by simulated moving bed adsorption with methanol and water as desorbents, *Sep Purif Technol.* 237 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116368>.
- [17] C.S. López-Garzón, A.J.J. Straathof, Recovery of carboxylic acids produced by fermentation, *Biotechnol Adv.* 32 (2014) 873–904. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.04.002>.
- [18] S. Aghapour Aktij, A. Zirehpour, A. Mollahosseini, M.J. Taherzadeh, A. Tiraferri, A. Rahimpour, Feasibility of membrane processes for the recovery and purification of bio-based volatile fatty acids: A comprehensive review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 81 (2020) 24–40. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.09.009>.
- [19] H. Wu, L. Valentino, S. Riggio, M. Holtzapple, M. Urgun-Demirtas, Performance characterization of nanofiltration, reverse osmosis, and ion exchange technologies for acetic acid separation, *Sep Purif Technol.* 265 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118108>.
- [20] W. Raza, J. Wang, J. Yang, T. Tsuru, Progress in pervaporation membranes for dehydration of acetic acid, *Sep Purif Technol.* 262 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118338>.
- [21] I.L. Chien, K.L. Zeng, H.Y. Chao, J.H. Liu, Design and control of acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation, *Chem Eng Sci.* 59 (2004) 4547–4567. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.06.041>.
- [22] C. Chilev, F. Lamari, M. Dicko, E. Simeonov, University of Chemical Technology and Metallurgy, JCTM, 2015. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03369925>.
- [23] De Dietrich Process System, RECOVERY OF ACETIC ACID FROM AQUEOUS WASTE STREAMS, De Dietrich Process System. (n.d.). <https://www.dedietrich.com/en/solutions-and-products/extraction/liquid/liquid-extraction/recovery-acetic-acid-aqueous-waste#> (accessed October 30, 2023).
- [24] A.C. Dimian, A.A. Kiss, Enhancing the Separation Efficiency in Acetic Acid Manufacturing by Methanol Carbonylation, *Chem Eng Technol.* 44 (2021) 1792–1802. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100230>.
- [25] P. Kalaichelvi, M. Perumalsamy, A. Arunagiri, K. Sofiya, SYNERGISTIC EXTRACTION OF ACETIC ACID FROM ITS AQUEOUS SOLUTION, 2007.
- [26] E.M. Karp, R.M. Cywar, L.P. Manker, P.O. Saboe, C.T. Nimlos, D. Salvachúa, X. Wang, B.A. Black, M.L. Reed, W.E. Michener, N.A. Rorrer, G.T. Beckham, Post-Fermentation Recovery of Biobased Carboxylic Acids, *ACS Sustain Chem Eng.* 6 (2018) 15273–15283. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03703>.
- [27] H. Cheung, R.S. Tanke, G.P. Torrence, Acetic Acid, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2011. https://doi.org/10.1002/14356007.a01_045.pub2.
- [28] Turton R, Bailie RC, Whiting WB, Shaeiwitz JA., *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes* 3rd edition, (2013).
- [29] Charles Maxwell, Cost Indices, Toweringskills. (2023). <https://toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/> (accessed October 30, 2023).

- [30] Chemanalyst, Price Trend and Forecast, (n.d). <https://www.chemanalyst.com/Pricing/Pricingoverview> (accessed October 5, 2023).
- [31] W. Short, D.J. Packey, T. Holt, A Manual for the Economic Evaluation of Energy Efficiency and Renewable Energy Technologies, 1995.
- [32] E. Tito, G. Zoppi, G. Pipitone, E. Miliotti, A. Di Fraia, A.M. Rizzo, R. Pirone, D. Chiaramonti, S. Bensaid, Conceptual design and techno-economic assessment of coupled hydrothermal liquefaction and aqueous phase reforming of lignocellulosic residues, *J Environ Chem Eng.* 11 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109076>.
- [33] Eurostat, Wages and labour costs, (2023). https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/lc_lci_lev/default/table?lang=en (accessed November 7, 2023).

Appendici

Tabella S.1. Stream table del processo di distillazione azeotropica.

Component	Units	204	302	309	314	315	401	402	403	406
FROM		C-201	E-301	C-301	C-301	E-304	-	MIX	E-401	D-401
TO		E-301	C-301	MIX	E-304	-	MIX	E-401	D-401	C-301
Temperature	°C	66,00	100,30	87,72	117,89	30,00	25,00	87,70	40,00	40,00
Pressure	bar	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00
Mass Vapor Fraction		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Mass Liquid Fraction		1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
Mass Solid Fraction		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Mass Enthalpy	kJ.kg ⁻¹	-1,49E+04	-1,48E+04	-6,87E+03	-7,84E+03	-8,04E+03	-4,61E+03	-6,90E+03	-7,01E+03	-4,78E+03
Mass Density	kg.cum ⁻¹	9,47E+02	9,07E+02	8,41E+02	9,35E+02	1,07E+03	8,69E+02	8,41E+02	9,00E+02	8,61E+02
Enthalpy Flow	MJ.hr ⁻¹	-8,61E+05	-8,52E+05	-1,76E+06	-4,51E+04	-4,63E+04	-1,08E+02	-1,93E+06	-1,97E+06	-9,74E+05
Mass Flows	kg.hr ⁻¹	5,77E+04	5,77E+04	2,56E+05	5,75E+03	5,75E+03	2,33E+01	2,80E+05	2,80E+05	2,04E+05
ACETIC ACID	kg.hr ⁻¹	5,77E+03	5,77E+03	3,94E+01	5,75E+03	5,75E+03	0,00E+00	3,98E+01	3,98E+01	1,87E+01
IBA	kg.hr ⁻¹	0,00E+00	0,00E+00	2,01E+05	1,21E-25	1,21E-25	2,33E+01	2,19E+05	2,19E+05	2,00E+05
WATER	kg.hr ⁻¹	5,19E+04	5,19E+04	5,54E+04	5,10E+00	5,10E+00	0,00E+00	6,12E+04	6,12E+04	3,50E+03

Component	Units	407	408	409	414	415
FROM		D-401	C-401	E-402	C-401	E-404
TO		C-401	E-402	MIX	E-404	-
Temperature	°C	40,00	90,48	87,66	100,01	66,00
Pressure	bar	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00
Mass Vapor Fraction		0,00E+00	1,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Mass Liquid Fraction		1,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
Mass Solid Fraction		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Mass Enthalpy	kJ.kg ⁻¹	-1,31E+04	-6,36E+03	-7,13E+03	-1,55E+04	-1,57E+04
Mass Density	kg.m ⁻³	9,49E+02	1,72E+00	8,43E+02	9,16E+02	9,53E+02
Enthalpy Flow	MJ.hr ⁻¹	-9,97E+05	-1,55E+05	-1,74E+05	-8,07E+05	-8,15E+05
Mass Flows	kg.hr ⁻¹	7,63E+04	2,44E+04	2,44E+04	5,20E+04	5,20E+04
ACETIC ACID	kg.hr ⁻¹	2,11E+01	9,61E-01	9,61E-01	2,02E+01	2,02E+01
IBA	kg.hr ⁻¹	1,86E+04	1,85E+04	1,85E+04	2,33E+01	2,33E+01
WATER	kg.hr ⁻¹	5,77E+04	5,84E+03	5,84E+03	5,19E+04	5,19E+04

Tabella S.2. Stream table del processo di distillazione estrattiva.

Component	Units	204	301	302	305	312	313	320	405
FROM		C-201	-	MIX	E-301	C-301	E-303	C-301	C-401
TO		E-301	MIX	C-301	C-301	E-303	-	C-401	E-402
Temperature	°C	66,00	25,00	295,10	100,30	100,03	66,00	228,02	117,99
Pressure	bar	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00	1,01E+00
Mass Vapor Fraction		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Mass Liquid Fraction		1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
Mass Solid Fraction		0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Mass Enthalpy	kJ.kg ⁻¹	-1,49E+04	7,35E+02	1,31E+03	-1,48E+04	-1,56E+04	-1,57E+04	6,85E+02	-7,85E+03
Mass Density	kg.cum ⁻¹	9,47E+02	9,62E+02	7,16E+02	9,08E+02	9,18E+02	9,53E+02	7,70E+02	9,45E+02
Enthalpy Flow	MJ.hr ⁻¹	-8,61E+05	3,24E+00	1,31E+05	-8,52E+05	-8,08E+05	-8,15E+05	7,24E+04	-4,51E+04
Mass Flows	kg.hr ⁻¹	5,77E+04	4,41E+00	1,00E+05	5,77E+04	5,19E+04	5,19E+04	1,06E+05	5,75E+03
ADN	kg.hr ⁻¹	5,77E+03	4,41E+00	1,00E+05	5,77E+03	4,43E-13	4,43E-13	1,00E+05	4,41E+00
ACETIC ACID	kg.hr ⁻¹	0,00E+00	0,00E+00	5,75E+00	0,00E+00	2,10E+01	2,10E+01	5,75E+03	5,75E+03
WATER	kg.hr ⁻¹	5,19E+04	0,00E+00	4,95E+00	5,19E+04	5,19E+04	5,19E+04	6,30E+00	1,35E+00

Component	Units	406	413
FROM		E-402	C-401
TO		-	C-301
Temperature	°C	30,00	294,60
Pressure	bar	1,01E+00	1,01E+00
Mass Vapor Fraction		0,00E+00	0,00E+00
Mass Liquid Fraction		1,00E+00	1,00E+00
Mass Solid Fraction		0,00E+00	0,00E+00
Mass Enthalpy	kJ.kg ⁻¹	-8,03E+03	1,31E+03
Mass Density	kg.m ⁻³	1,07E+03	7,16E+02
Enthalpy Flow	MJ.hr ⁻¹	-4,62E+04	1,31E+05
Mass Flows	kg.hr ⁻¹	5,75E+03	1,00E+05
ADN	kg.hr ⁻¹	4,41E+00	1,00E+05
ACETIC ACID	kg.hr ⁻¹	5,75E+03	5,75E+00
WATER	kg.hr ⁻¹	1,35E+00	4,95E+00

Tabella S.3. Stream table del processo ibrido con il 10% di acido acetico in ingresso.

Component	Units	204	301	304	307	308	406	411	412	417
FROM		C-201	E-301	E-302	C-301	C-301	C-401	C-401	E-403	-
TO		E-301	C-301	C-301	C-401	MIX2	MIX1	E-403	-	MIX1
Temperature	°C	66,00	20,00	20,00	20,09	20,13	51,63	118,00	30,00	25,00
Pressure	bar	1,01E+00	1,01E+00							
Mass Vapor Fraction		0,00E+00	0,00E+00							
Mass Liquid Fraction		1,00E+00	1,00E+00							
Mass Solid Fraction		0,00E+00	0,00E+00							
Mass Enthalpy	kJ.kg ⁻¹	-1,49E+04	-1,51E+04	-3,69E+03	-3,86E+03	-1,56E+04	-3,67E+03	-7,84E+03	-8,03E+03	-3,55E+03
Mass Density	kg.m ⁻³	9,47E+02	9,94E+02	7,47E+02	7,58E+02	9,94E+02	7,14E+02	9,36E+02	1,07E+03	7,36E+02
Enthalpy Flow	MJ.hr ⁻¹	-8,61E+05	-8,71E+05	-7,45E+05	-8,03E+05	-8,14E+05	-7,42E+05	-4,52E+04	-4,64E+04	-1,17E+01
Mass Flows	kg.hr ⁻¹	5,77E+04	5,77E+04	2,02E+05	2,08E+05	5,20E+04	2,02E+05	5,77E+03	5,77E+03	3,28E+00
ACETIC ACID	kg.hr ⁻¹	5,77E+03	5,77E+03	1,81E-05	5,77E+03	1,68E-01	1,82E-05	5,77E+03	5,77E+03	0,00E+00
MTBE	kg.hr ⁻¹	0,00E+00	0,00E+00	2,00E+05	1,99E+05	1,00E+03	1,99E+05	1,80E+00	1,80E+00	3,28E+00
WATER	kg.hr ⁻¹	5,19E+04	5,19E+04	2,07E+03	2,97E+03	5,10E+04	2,97E+03	1,12E-07	1,12E-07	0,00E+00

Component	Units	418	419	422	423	424	426	433	438	439
FROM		MIX1	E-404	D-401	D-401	MIX2	E-405	C-402	C-402	E-408
TO		E-404	D-401	MIX2	E-302	E-405	C-402	MIX1	E-408	-
Temperature	°C	51,62	40,00	40,00	40,00	20,50	55,00	50,99	99,98	66,00
Pressure	bar	1,01E+00	1,06E+00	1,06E+00						
Mass Vapor Fraction		0,00E+00								
Mass Liquid Fraction		1,00E+00								
Mass Solid Fraction		0,00E+00								
Mass Enthalpy	kJ.kg ⁻¹	-3,67E+03	-3,70E+03	-1,55E+04	-3,64E+03	-1,56E+04	-1,55E+04	-4,06E+03	-1,56E+04	-1,57E+04
Mass Density	kg.m ⁻³	7,08E+02	7,27E+02	9,73E+02	7,25E+02	9,94E+02	9,59E+02	7,29E+02	9,17E+02	9,53E+02
Enthalpy Flow	MJ.hr ⁻¹	-7,46E+05	-7,51E+05	-1,52E+04	-7,36E+05	-8,29E+05	-8,22E+05	-4,36E+03	-8,07E+05	-8,15E+05
Mass Flows	kg.hr ⁻¹	2,03E+05	2,03E+05	9,82E+02	2,02E+05	5,30E+04	5,30E+04	1,07E+03	5,19E+04	5,19E+04
ACETIC ACID	kg.hr ⁻¹	1,82E-05	1,82E-05	1,03E-07	1,81E-05	1,68E-01	1,68E-01	4,73E-09	1,68E-01	1,68E-01
MTBE	kg.hr ⁻¹	2,00E+05	2,00E+05	2,60E+01	2,00E+05	1,03E+03	1,03E+03	1,02E+03	1,49E+00	1,49E+00
WATER	kg.hr ⁻¹	3,02E+03	3,02E+03	9,56E+02	2,07E+03	5,20E+04	5,20E+04	4,98E+01	5,19E+04	5,19E+04

Tabella S.4. Stream table del processo ibrido con il 5% di acido acetico in ingresso.

Component	Units	204	301	304	307	308	406	411	412	417
FROM		C-201	E-301	E-302	C-301	C-301	C-401	C-401	E-403	-
TO		E-301	C-301	C-301	C-401	MIX2	MIX1	E-403	-	MIX1
Temperature	°C	66,00	20,00	20,00	19,82	20,13	51,81	118,00	30,00	25,00
Pressure	bar	1,01E+00								
Mass Vapor Fraction		0,00E+00								
Mass Liquid Fraction		1,00E+00								
Mass Solid Fraction		0,00E+00								
Mass Enthalpy	kJ.kg ⁻¹	-1,53E+04	-1,55E+04	-3,69E+03	-3,81E+03	-1,56E+04	-3,63E+03	-7,85E+03	-8,03E+03	-3,55E+03
Mass Density	kg.m ⁻³	9,50E+02	9,96E+02	7,47E+02	7,55E+02	9,94E+02	7,13E+02	9,45E+02	1,07E+03	7,36E+02
Enthalpy Flow	MJ.hr ⁻¹	-8,83E+05	-8,94E+05	-5,22E+05	-5,47E+05	-8,69E+05	-5,13E+05	-2,26E+04	-2,32E+04	-1,16E+01
Mass Flows	kg.hr ⁻¹	5,77E+04	5,77E+04	141437	1,41E+05	5,55E+04	1,41E+05	2,89E+03	2,89E+03	3,28E+00
ACETIC ACID	kg.hr ⁻¹	2,88E+03	2,88E+03	9,10E-06	9,10E-06	3,77E-01	9,12E-06	2,88E+03	2,88E+03	0,00E+00
MTBE	kg.hr ⁻¹	0,00E+00	0,00E+00	1,40E+05	1,40E+05	1,07E+03	1,39E+05	1,19E+00	1,19E+00	3,28E+00
WATER	kg.hr ⁻¹	5,48E+04	5,48E+04	1,45E+03	1,45E+03	5,44E+04	1,80E+03	1,45E-08	1,45E-08	0,00E+00

Component	Units	418	419	422	423	424	426	433	438	439
FROM		MIX1	E-404	D-401	D-401	MIX2	E-405	C-402	C-402	E-408
TO		E-404	D-401	MIX2	E-302	E-405	C-402	MIX1	E-408	-
Temperature	°C	51,79	40,00	40,00	40,00	20,28	55,00	50,99	99,96	66,00
Pressure	bar	1,01E+00								
Mass Vapor Fraction		0,00E+00								
Mass Liquid Fraction		1,00E+00								
Mass Solid Fraction		0,00E+00								
Mass Enthalpy	kJ.kg ⁻¹	-3,65E+03	-3,68E+03	-1,55E+04	-3,64E+03	-1,56E+04	-1,55E+04	-4,06E+03	-1,56E+04	-1,57E+04
Mass Density	kg.m ⁻³	7,01E+02	7,26E+02	9,73E+02	7,25E+02	9,94E+02	9,59E+02	7,29E+02	9,18E+02	9,53E+02
Enthalpy Flow	MJ.hr ⁻¹	-5,18E+05	-5,22E+05	-6,49E+03	-5,15E+05	-8,75E+05	-8,67E+05	-4,58E+03	-8,53E+05	-8,60E+05
Mass Flows	kg.hr ⁻¹	1,42E+05	1,42E+05	4,19E+02	1,41E+05	5,59E+04	5,59E+04	1,13E+03	5,48E+04	5,48E+04
ACETIC ACID	kg.hr ⁻¹	9,13E-06	9,13E-06	3,15E-08	9,10E-06	3,77E-01	3,77E-01	1,02E-08	3,77E-01	3,77E-01
MTBE	kg.hr ⁻¹	1,40E+05	1,40E+05	1,11E+01	1,40E+05	1,08E+03	1,08E+03	1,08E+03	2,09E+00	2,09E+00
WATER	kg.hr ⁻¹	1,86E+03	1,86E+03	4,08E+02	1,45E+03	5,49E+04	5,49E+04	5,24E+01	5,48E+04	5,48E+04

Tabella S.5. Worksheet dell'analisi di profittabilità per il processo di estrazione con solvente con frazione in peso di acido alimentato del 10% per 20 anni di vita dell'impianto.

Year	-2	-1	0	1	2	3	4	5
Fixed Capital Investment	1.518.518 €	11.388.888 €	6.074.073 €					
Working Capital			949.074 €					
Total Annual Sales				13.374.601 €	17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €
Annual Manufacturing Cost								
Raw Materials				15.519 €	17.736 €	17.736 €	17.736 €	17.736 €
Utilities				5.441.021 €	6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €
Other Variable Costs				142.305 €	162.635 €	162.635 €	162.635 €	162.635 €
Fixed Operating Costs				8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €
Total Product Cost				13.647.129 €	14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €
Annual Depreciation								
DDB				5.423.280 €	3.873.771 €	2.766.980 €	1.976.414 €	1.411.724 €
SL				2.711.640 €	2.259.700 €	1.936.886 €	1.729.362 €	1.647.012 €
Remaining Value				13.558.200 €	9.684.428 €	6.917.449 €	4.941.035 €	3.529.311 €
Actual				5.423.280 €	3.873.771 €	2.766.980 €	1.976.414 €	1.647.012 €
Net Revenue				-5.695.809 €	-487.935 €	618.857 €	1.409.422 €	1.738.825 €
Losses Forward					-5.695.809 €	-6.183.743 €	-5.564.887 €	-4.155.464 €
Taxable Income				-5.695.809 €	-6.183.743 €	-5.564.887 €	-4.155.464 €	-2.416.639 €
Income Tax				0 €	0 €	0 €	0 €	0 €
Annual Cash Income				-272.529 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €
Present value interest factor	1,21	1,1	1	0,91	0,83	0,75	0,68	0,62
Annual Present Value				-247.753 €	2.798.212 €	2.543.829 €	2.312.572 €	2.102.338 €
Total Annual Present Value	21.247.258 €							
Total Capital Investment + Interest	1.837.407 €	12.527.776 €	7.023.147 €					
Net Present Worth	1,17 €							
NPV of Income Tax				0 €	0 €	0 €	0 €	0 €
NPV of Acetic Acid Income				12.158.728 €	14.737.852 €	13.398.047 €	12.180.043 €	11.072.766 €
Sum of NPV of Income Tax	4.252.489 €							
Sum of NPV of Acetic Acid Income	147.767.776 €							

Year		6	7	8	9	10	11	12
Fixed Capital Investment								
Working Capital								
Total Annual Sales		17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €
Annual Manufacturing Cost								
Raw Materials		17.736 €	17.736 €	17.736 €	17.736 €	17.736 €	17.736 €	17.736 €
Utilities		6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €
Other Variable Costs		162.635 €	162.635 €	162.635 €	162.635 €	162.635 €	162.635 €	162.635 €
Fixed Operating Costs		8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €
Total Product Cost		14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €
Annual Depreciation								
DDB		1.008.374 €	720.267 €					
SL		1.647.012 €	1.647.012 €					
Remaining Value		2.520.936 €	1.800.669 €					
Actual		1.647.012 €	1.647.012 €					
Net Revenue		1.738.825 €	1.738.825 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €
Losses Forward		-2.416.639 €	-677.815 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €
Taxable Income		-677.815 €	1.061.010 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €
Income Tax		0 €	350.133 €	1.117.326 €	1.117.326 €	1.117.326 €	1.117.326 €	1.117.326 €
Annual Cash Income		3.385.836 €	3.035.703 €	2.268.510 €	2.268.510 €	2.268.510 €	2.268.510 €	2.268.510 €
Present value interest factor		0,56	0,51	0,47	0,42	0,39	0,35	0,32
Annual Present Value		1.911.216 €	1.557.796 €	1.058.277 €	962.070 €	874.609 €	795.099 €	722.817 €
Total Annual Present Value								
Total Capital Investment + Interest								
Net Present Worth								
NPV of Income Tax		0 €	179.674 €	521.241 €	473.855 €	430.778 €	391.616 €	356.014 €
NPV of Acetic Acid Income		10.066.151 €	9.151.046 €	8.319.133 €	7.562.848 €	6.875.317 €	6.250.288 €	5.682.080 €

Year	13	14	15	16	17	18	19	20
Fixed Capital Investment								
Working Capital								- 949.074 €
Total Annual Sales	17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €	17.832.801 €
Annual Manufacturing Cost								
Raw Materials	17.736 €	17.736 €	17.736 €	17.736 €	17.736 €	17.736 €	17.736 €	17.736 €
Utilities	6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €	6.218.310 €
Other Variable Costs	162.635 €	162.635 €	162.635 €	162.635 €	162.635 €	162.635 €	162.635 €	162.635 €
Fixed Operating Costs	8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €	8.048.284 €
Total Product Cost	14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €	14.446.964 €
Annual Depreciation								
DDB								
SL								
Remaining Value								
Actual								
Net Revenue	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €
Losses Forward	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €
Taxable Income	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €	3.385.836 €
Income Tax	1.117.326 €	1.117.326 €	1.117.326 €	1.117.326 €	1.117.326 €	1.117.326 €	1.117.326 €	1.117.326 €
Annual Cash Income	2.268.510 €	2.268.510 €	2.268.510 €	2.268.510 €	2.268.510 €	2.268.510 €	2.268.510 €	2.268.510 €
Present value interest factor	0,29	0,26	0,24	0,22	0,20	0,18	0,16	0,15
Annual Present Value	657.107 €	597.370 €	543.063 €	493.694 €	448.813 €	408.012 €	370.920 €	337.200 €
Total Annual Present Value								
Total Capital Investment + Interest								-141.074 €
Net Present Worth								
NPV of Income Tax	323.650 €	294.227 €	267.479 €	243.163 €	221.057 €	200.961 €	182.692 €	166.083 €
NPV of Acetic Acid Income	5.165.527 €	4.695.934 €	4.269.031 €	3.880.937 €	3.528.125 €	3.207.386 €	2.915.805 €	2.650.732 €

Tabella S.6. Worksheet dell'analisi di profittabilità per il processo di estrazione con solvente con frazione in peso di acido alimentato del 5% per 20 anni di vita dell'impianto.

Year	-2	-1	0	1	2	3	4	5
Fixed Capital Investment	1.256.765 €	9.425.738 €	5.027.060 €					
Working Capital			785.478 €					
Total Annual Sales				10.884.960 €	14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €
Annual Manufacturing Cost								
Raw Materials				15.444 €	17.651 €	17.651 €	17.651 €	17.651 €
Utilities				4.034.589 €	4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €
Other Variable Costs				143.696 €	164.224 €	164.224 €	164.224 €	164.224 €
Fixed Operating Costs				6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €
Total Product Cost				11.111.795 €	11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €
Annual Depreciation								
DDB				4.488.447 €	3.206.033 €	2.290.024 €	1.635.731 €	1.168.379 €
SL				2.244.223 €	1.870.186 €	1.603.017 €	1.431.265 €	1.363.109 €
Remaining Value				11.221.116 €	8.015.083 €	5.725.059 €	4.089.328 €	2.920.949 €
Actual				4.488.447 €	3.206.033 €	2.290.024 €	1.635.731 €	1.363.109 €
Net Revenue				-4.715.281 €	-403.652 €	512.358 €	1.166.650 €	1.439.272 €
Losses Forward					-4.715.281 €	-5.118.932 €	-4.606.574 €	-3.439.924 €
Taxable Income				-4.715.281 €	-5.118.932 €	-4.606.574 €	-3.439.924 €	-2.000.652 €
Income Tax				0 €	0 €	0 €	0 €	0 €
Annual Cash Income				-226.834 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €
Present value interest factor	1,21	1,1	1	0,91	0,83	0,75	0,68	0,62
Annual Present Value				-206.213 €	2.316.018 €	2.105.471 €	1.914.064 €	1.740.059 €
Total Annual Present Value	17.584.779 €							
Total Capital Investment + Interest	1.520.686 €	10.368.312 €	5.812.538 €					
Net Present Worth	0 €							
NPV of Income Tax				0 €	0 €	0 €	0 €	0 €
NPV of Acetic Acid Income				9.895.419 €	11.994.447 €	10.904.042 €	9.912.766 €	9.011.605 €
Sum of NPV of Income Tax	3.519.643 €							
Sum of NPV of Acetic Acid Income	120.261.266 €							

Year		6	7	8	9	10	11	12
Fixed Capital Investment								
Working Capital								
Total Annual Sales		14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €
Annual Manufacturing Cost								
Raw Materials		17.651 €	17.651 €	17.651 €	17.651 €	17.651 €	17.651 €	17.651 €
Utilities		4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €
Other Variable Costs		164.224 €	164.224 €	164.224 €	164.224 €	164.224 €	164.224 €	164.224 €
Fixed Operating Costs		6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €
Total Product Cost		11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €
Annual Depreciation								
DDB		834.557 €	596.112 €					
SL		1.363.109 €	1.363.109 €					
Remaining Value		2.086.392 €	1.490.280 €					
Actual		1.363.109 €	1.363.109 €					
Net Revenue		1.439.272 €	1.439.272 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €
Losses Forward		-2.000.652 €	-561.379 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €
Taxable Income		-561.379 €	877.893 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €
Income Tax		0 €	289.705 €	924.786 €	924.786 €	924.786 €	924.786 €	924.786 €
Annual Cash Income		2.802.382 €	2.512.677 €	1.877.596 €	1.877.596 €	1.877.596 €	1.877.596 €	1.877.596 €
Present value interest factor		0,56	0,51	0,47	0,42	0,39	0,35	0,32
Annual Present Value		1.581.871 €	1.289.401 €	875.912 €	796.284 €	723.894 €	658.086 €	598.260 €
Total Annual Present Value								
Total Capital Investment + Interest								
Net Present Worth								
NPV of Income Tax		0 €	148.664 €	431.419 €	392.200 €	356.545 €	324.132 €	294.665 €
NPV of Acetic Acid Income		8.192.368 €	7.447.608 €	6.770.552 €	6.155.048 €	5.595.498 €	5.086.816 €	4.624.378 €

Year	13	14	15	16	17	18	19	20
Fixed Capital Investment								
Working Capital								- 785.478 €
Total Annual Sales	14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €	14.513.281 €
Annual Manufacturing Cost								
Raw Materials	17.651 €	17.651 €	17.651 €	17.651 €	17.651 €	17.651 €	17.651 €	17.651 €
Utilities	4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €	4.610.959 €
Other Variable Costs	164.224 €	164.224 €	164.224 €	164.224 €	164.224 €	164.224 €	164.224 €	164.224 €
Fixed Operating Costs	6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €	6.918.065 €
Total Product Cost	11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €	11.710.899 €
Annual Depreciation								
DDB								
SL								
Remaining Value								
Actual								
Net Revenue	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €
Losses Forward	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €	0 €
Taxable Income	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €	2.802.382 €
Income Tax	924.786 €	924.786 €	924.786 €	924.786 €	924.786 €	924.786 €	924.786 €	924.786 €
Annual Cash Income	1.877.596 €	1.877.596 €	1.877.596 €	1.877.596 €	1.877.596 €	1.877.596 €	1.877.596 €	1.877.596 €
Present value interest factor	0,29	0,26	0,24	0,22	0,20	0,18	0,16	0,15
Annual Present Value	543.873 €	494.430 €	449.481 €	408.620 €	371.472 €	337.702 €	307.002 €	279.093 €
Total Annual Present Value								
Total Capital Investment + Interest								-116.756 €
Net Present Worth								
NPV of Income Tax	267.878 €	243.525 €	221.386 €	201.260 €	182.964 €	166.331 €	151.210 €	137.464 €
NPV of Acetic Acid Income	4.203.980 €	3.821.800 €	3.474.364 €	3.158.513 €	2.871.375 €	2.610.341 €	2.373.037 €	2.157.307 €