

Il recupero dell'acido acetico come opportunità di risparmio

Vinante C., Basso D., Gribaudo E., Pavanetto R.

L'evoluzione dell'Industria verso l'adozione di tecnologie sostenibili comprende sempre di più il tema del recupero di composti di interesse per l'industria chimica. Tra questi spicca per versatilità applicativa l'acido acetico (AA), acido organico fra i più importanti dal punto di vista industriale con una domanda globale prossima alle 18 Mt/anno [1]. La Figura 1 riassume la catena di valore dell'AA, evidenziando le sue maggiori applicazioni.

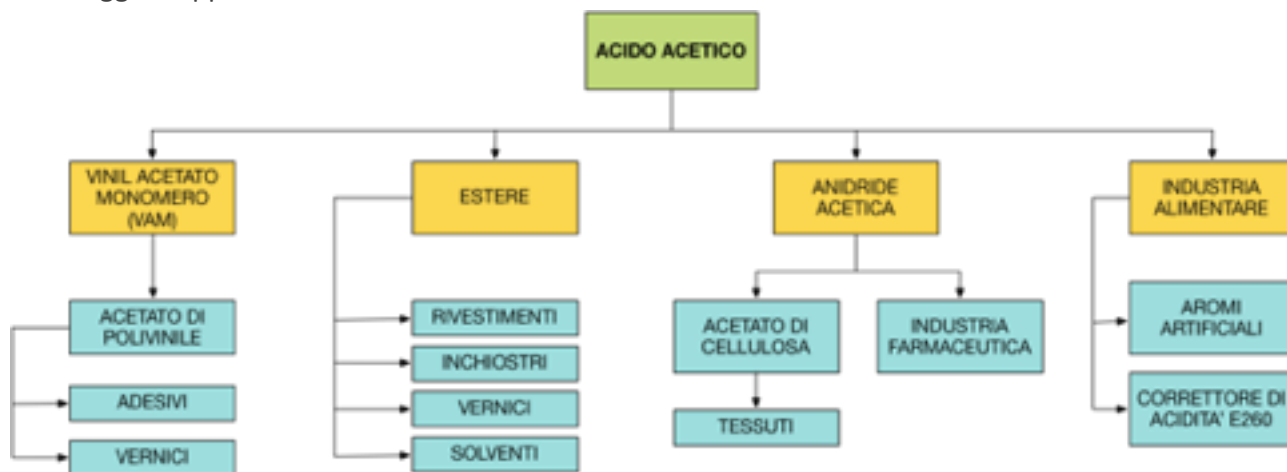


Figura 1 - Maggiori utilizzi dell'acido acetico

Cina e Stati Uniti sono i due maggiori produttori di questa sostanza, con capacità produttive di rispettivamente 54% e 18% della produzione mondiale [2]. Risultano inoltre analoghe le statistiche relative al consumo, con Cina e Stati Uniti abbondantemente al di sopra della metà della domanda totale di AA, mentre lo scenario nazionale è riassunto nella Tabella 1 [3].

Tabella 2 – Panoramica nazionale sull'acido acetico (fonte: ISTAT)

PERIODO	2013	2014	2015	2016	2017
VALORE DI PRODUZIONE NAZIONALE ACIDO ACETICO [k€]	1615	1479	1069	1329	1314
QUANTITÀ VENDUTE [kt]	2582	2426	2538	2928	2831

Considerando una crescita media nella richiesta di AA del 5% [4], l'incremento della competitività in questo settore richiederà l'adozione di soluzioni in grado di garantire minori costi operativi delle attuali pratiche di sintesi chimica quali processo Monsanto, processo Cativa, distillazione azeotropica, ossidazione di aldeidi ed altri [1]. Quest'ultime sono infatti responsabili di una forte componente di costo nel processo produttivo a causa della complessità dell'attrezzatura necessaria per la produzione e dell'elevata domanda energetica ed essa collegata. La sostenibilità di tali soluzioni è inoltre ostacolata dalla particolarità di alcuni processi di produrre scarti (acqua, butano, acetato di isobutile, acido propionico ed altri) che, se non correttamente smaltiti, determinano importanti impatti ambientali [1].

L'utilizzo di processi di fermentazione per la produzione di AA presentano invece alcuni vantaggi dettati dalla possibilità di utilizzare materiali rinnovabili, nonché dalla forte riduzione di consumo energetico e costo del personale abilitati dalla semplicità del processo stesso. Il vantaggio nell'eliminazione della complessità tipica degli impianti di produzione di AA risiede infatti nel calo della necessità di: materiali speciali per la costruzione di reattori capaci di resistere ad alte temperature e pressioni, catalizzatori costosi e non rinnovabili, attività di post-produzione ad alta domanda energetica (come ad esempio distillazione, assorbimento e riduzione dell'umidità) [1]. I processi biologici, principalmente quelli basati su processi di fermentazione, necessitano tuttavia di tempi di processo più lunghi portando ad una produttività minima. I materiali di partenza devono inoltre presentare ottime caratteristiche per garantire un output con un'adeguata purezza, contribuendo perciò ad un aumento dei costi dovuto all'acquisto di risorse di qualità [1]. La sfida risulta quindi connessa con lo sviluppo di tecnologie capaci di ottimizzare efficienza e costi per la produzione di acido acetico sufficientemente pure da essere utilizzato nell'Industria. L'urgenza di soluzioni alternative alla sintesi dell'AA da fonti non rinnovabili come metanolo e monossido di carbonio è inoltre accelerata dal costante aumento della richiesta di AA in combinazione con l'esaurimento delle riserve di gas naturali e petrolio, specialmente considerando che solo il 10% della produzione mondiale è associata a processi biologici [5]. Una potenziale scenario alternativo prevede il recupero dell'AA dalle acque reflue, per esempio attraverso metodologie come adsorbimento, precipitazione, distillazione, estrazione liquido-liquido e processi a membrana, per valorizzare una risorsa che andrebbe altrimenti dispersa [6]. In particolare, i processi a membrana rappresentano il cuore delle tecnologie green attualmente sviluppate nel mondo della ricerca per abilitare la riduzione dei costi di produzione e l'aumento della qualità dell'AA [1]. Alcuni studi hanno evidenziato la potenzialità di tali tecnologie dove, attraverso l'utilizzo di rifiuti rinnovabili come fonte di carbonio, sono state stimate riduzioni dei costi di produzione fino al 60% [1].

Acetic Acid recovery as an opportunity for cost savings

Vinante C., Basso D., Gribaudo E., Pavanetto R.

The evolution of the industry towards the adoption of sustainable technologies increasingly includes the concept of compounds recovery for the chemical industry. Among these, acetic acid (AA) is one of the most important from an industrial point of view, with an overall demand close to 18 Mt / year [1]. Figure 1 summarizes the AA value chain, highlighting its major applications.

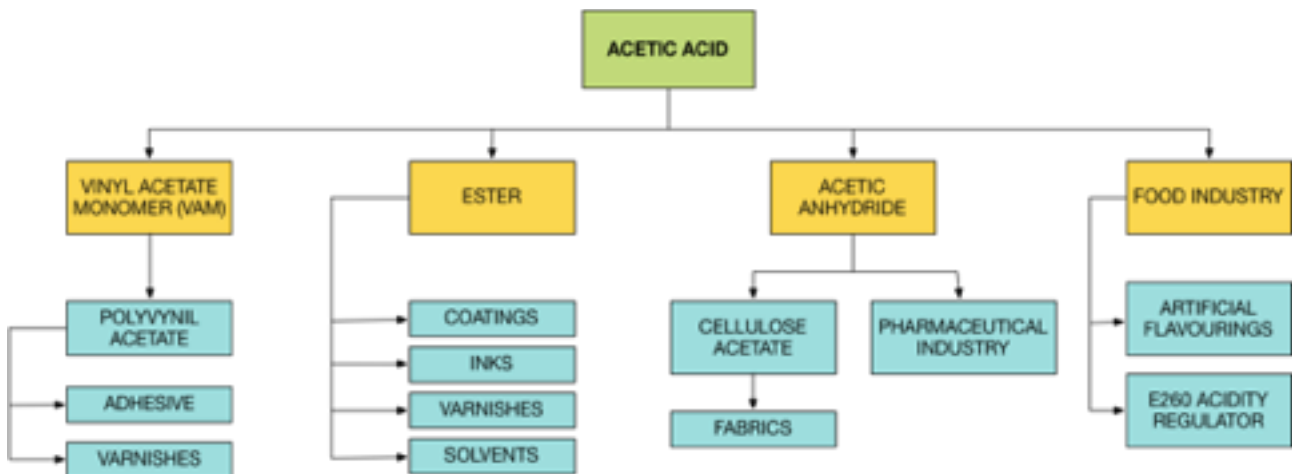


Figure 1 - Main applications for acetic acid

China and the United States are the two largest producers of this substance, with a global production capacity of 54% and 18% respectively [2]. The statistics related to AA consumption are also similar, with China and the United States abundantly above half of the total demand for AA. The national scenario is summarized in Table 1 [3].

Table 3 – National scenario for acetic acid (source: ISTAT)

PERIOD	2013	2014	2015	2016	2017
VALUE OF THE NATIONAL ACETIC ACID PRODUCTION [k€]	1615	1479	1069	1329	1314
SOLD QUANTITIES [kt]	2582	2426	2538	2928	2831

Considering an average growth in the demand for AA of 5% [4], the increase in competitiveness in this sector will require the adoption of solutions capable of achieving lower operating costs with respect to current chemical synthesis practices such as the Monsanto process, the Cativa process, azeotropic distillation, acetaldehyde oxidation and others [1]. The latter are in fact responsible for a strong cost component in the production process due to the complexity of the equipment required for production and the high energy demand. The sustainability of these solutions is also hindered by the peculiarity of some processes to produce waste (water, butane, iso-butyl acetate, propionic acid and others) which, if not correctly disposed, lead to strong environmental impacts [1].

The use of fermentation processes for the production of AA instead have some advantages dictated by the possibility of using renewable materials, as well as by the strong reduction in energy consumption

and personnel costs enabled by the simplicity of the process itself. The advantage in eliminating the typical complexity of AA production plants lies in decreasing the need for: special materials for the construction of reactors capable of withstanding high temperatures and pressures, expensive and non-renewable catalysts, post-production activities with a high energy demand (such as distillation, absorption and reduction in water content) [1]. However, biological processes (mainly those based on fermentation processes) require longer process times and lead to minimal yields of output compounds. The starting materials must also have excellent characteristics to guarantee an output with adequate purity, thus contributing to an increase in costs due to the need of purchasing high quality raw-materials [1]. The challenge is therefore connected with the development of technologies capable of optimizing efficiency and costs for the production of an AA that is sufficiently pure to be used in industry. The urgency of finding alternative solutions to the AA synthesis from non-renewable sources such as methanol and carbon monoxide is also accelerated by the constant increase in the demand for AA in combination with the depletion of natural gas and oil reserves [6], especially considering that only 10% of world AA production is associated with biological processes [5]. A potential alternative scenario involves the recovery of AA from wastewater through methodologies such as adsorption, precipitation, distillation, liquid-liquid extraction and membrane processes, to enhance a resource that would otherwise be dispersed [6]. In particular, membrane processes represent the heart of the green technologies currently developed in the research sector to enable the reduction of production costs with a parallel improvement in AA quality [1]. Some studies have highlighted the potential of these technologies where, through the use of renewable waste as a carbon source, reductions in production costs have been estimated up to 60% [1].

References

1. Parimal Pal & Jayato Nayak (2017) Acetic Acid Production and Purification: Critical Review Towards Process Intensification, *Separation & Purification Reviews*, 46:1, 44-61
2. IHS Markit (2018) Acetic Acid. Chemical Economics Handbook. Available at: <https://ihsmarkit.com/products/acetic-acid-chemical-economics-handbook.html>
3. ISTAT. Produzione industriale in quantità e valore : Altri prodotti chimici di base organici. Available at: <http://dati.istat.it/Index.aspx?QueryId=31687>
4. Shah, K. (2014) Acetic acid: Overview and market outlook. Presented at Indian Petrochem Conference 2014, Mumbai, India.
5. Vidra, A. and Németh, Áron (2018) "Bio-produced Acetic Acid: A Review", *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 62(3), pp. 245-256
6. Patil, Dr.Kiran & Kulkarni, Bhaskar. (2014). Review of Recovery Methods for Acetic Acid from Industrial Waste Streams by Reactive Distillation. *Journal of Water Pollution & Purification Research*. 1. 1-6