

ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE E DEI MATERIALI

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE  
CLASSE LM 71 – SCIENZE E TECNOLOGIE DELLA CHIMICA INDUSTRIALE

**Analisi del ciclo di vita di processi chimici  
industriali: applicazione alla sintesi di acrilonitrile  
mediante reazione di ammonossidazione**

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

PRESENTATA DA  
Esmeralda Neri

RELATORE  
Prof. Fabrizio Passarini

CORRELATORI  
Prof. Fabrizio Cavani  
Dott. Daniele Cespi

SESSIONE III  
ANNO ACCADEMICO 2011-2012

## ABSTRACT

La *green chemistry* può essere definita come “l'utilizzo di una serie di principi che riducono o eliminano l'uso o la formazione di sostanze pericolose nella progettazione, produzione e applicazione di prodotti chimici”. Questo concetto nella società moderna è sempre più importante anche a causa di un progressivo esaurimento delle risorse disponibili e grazie ad una maggiore coscienza circa quali possano essere rischi per la salute dell'uomo e dell'ambiente. In un'ottica di sostenibilità è necessario affrontare ogni problema da un punto di vista ambientale, economico e sociale, tenendo in considerazione tutte le fasi del ciclo di vita di un sistema. È in questo contesto che si inserisce la metodologia LCA (Life Cycle Assessment), come strumento di analisi e di valutazione. Lo scopo del presente lavoro di tesi è l'analisi di processi chimici, ambito ancora poco sviluppato all'interno della LCA. Viene a tal proposito studiato e modellato il ciclo di vita (dall'ottenimento delle materie prime fino alla produzione del prodotto) della reazione di ammonossidazione per la produzione di acrilonitrile, valutando e comparando due alternative di processo: quella tradizionale, che parte da propilene (comunemente denominato processo SOHIO), in confronto a vie sintetiche che partono da propano, ancora poco sviluppate industrialmente. Sono stati pertanto creati sei scenari di riferimento: due da propene (SOHIO FCC, cioè con propene prodotto mediante Fluid Catalytic Cracking, e SOHIO Steam), ed i restanti quattro da propano (ASAHI, MITSUBISHI, BP povero in propano e BP ricco in propano).

Nonostante l'alcano abbia un impatto inferiore rispetto all'olefina, dovuto ai minori stadi in fase di produzione, dal confronto degli scenari emerge che i processi di ammonossidazione di propano hanno un impatto maggiore rispetto a quelli che utilizzano propene. Questo risultato è ascrivibile principalmente ai processi catalitici che utilizzano propano, che differiscono per composizione e prestazioni, rispetto a quelli da propene. Di fatti, essi risultano meno efficienti rispetto a quelli tradizionali per il processo SOHIO, comportando maggiori consumi di reattivi in ingresso al reattore (ammoniaca e propano). Dai risultati emerge che gli scenari da propano presentano maggiori impatti globali di quelli da propene. Analizzando infatti le categorie di impatto considerate, emerge che i processi che utilizzano propano presentano un impatto via via crescente per le categorie *Cambiamento climatico*, *Formazione di materiale* e *Consumo di combustibili fossili*. Per quel che riguarda invece la categoria *Consumo di metalli* un impatto maggiore viene

attribuito ai processi che utilizzano propene, a causa della maggior percentuale di metalli impiegata nel sistema catalitico, rispetto al supporto.

L'analisi di contributo eseguita sul sistema, per valutare quali sono le fasi più impattanti, conferma quanto detto in precedenza. Il maggior contributo per la categoria *Consumo di combustibili fossili* è ascrivibile al processo di produzione del propano, oltre che a quello per la sintesi dell'ammoniaca e del solfato di ammonio (direttamente legato all'ammoniaca non reagita in output). Stessi risultati si hanno per la categoria *Cambiamento climatico*, mentre per la categoria *Formazione di materiale particolato*, gli impatti maggiori sono dati dai processi di produzione del solfato di ammonio, del propano e dell'acido solforico (necessario per la neutralizzazione dell'ammoniaca non reagita). Per la categoria *Consumo di metalli*, il contributo maggiore è dato dalla presenza del catalizzatore.

È stata infine eseguita un'analisi di incertezza tramite il metodo Monte Carlo, con un intervallo di confidenza del 95%, per confermare la robustezza del modello creato, verificando la riproducibilità dei risultati.

*Green chemistry* can be defined as “the use of a set of principles that reduces or eliminates the usage or formation of hazardous substances in the design phase, manufacturing and application of chemical products”. This concept in modern society is increasingly important due to a depletion of available resources, and thanks to an increased awareness about what may be a risk for human health and the environment. Any problem should be studied from environmental, economic and social perspectives, taking into account all the stages of the life cycle of a system. It is in this context that LCA (Life Cycle Assessment) becomes important, as a tool for analysis and evaluation. The goal of this study is the application of the methodology to chemical processes, a rarely investigated topic, at now. For this reason, the life cycle (from the raw materials extraction to the synthesis of the desired product) of the ammoxidation reaction for the production of acrylonitrile is studied and modeled, by evaluating and comparing two alternatives: the traditional one, that starts from propylene (called process SOHIO), and those starting from propane, still undeveloped industrially. Six reference scenarios were created: two from propene (SOHIO FCC, i.e. propene produced by Fluid Catalytic Cracking, and SOHIO Steam), and the remaining four from propane (ASAHI, MITSUBISHI, BP poor in propane and BP rich in propane). Despite the alkane has a lower global impact than the olefin, due to fewer stages in the production, the comparison of these six scenarios shows that ammoxidation processes of propane have a greater impact than those using propene. In fact, they are result in lower processes yields than the SOHIO, causing a larger consumption of reagents in input to the reactor (ammonia and propane). Results indicate that scenarios from propane have more global impact than those starting from propene: in particular, the alternative processes have increasing impacts for *Fossil depletion*, *Climate Change* and *Particulate matter formation* categories. Instead, as for *Metal depletion* category, a greater impact is reached by the processes that use propene, due to the greater percentage of metals used in the catalytic system with respect to the support. Contribution analysis was performed to evaluate which processes have higher impacts. Results obtained confirm that greatest contribution for the *Fossil depletion* is due to the production of reactants (propane and ammonia), and to the purification steps to obtain ammonium sulfate (produced by neutralization of unreacted ammonia). The same results are obtained for the category *Climate Change*, while for the category *Particulate matter formation* major impacts are caused by the processes of production of ammonium sulfate, propane and sulfuric acid (necessary for ammonia abatement). The main contribution *Metal depletion* category is

due to model created for the catalyst. Lastly, an analysis of uncertainty has been performed through the Monte Carlo method, with a confidence interval of 95%, to confirm the robustness of the model created, verifying results reproducibility.

# INDICE

PARTE GENERALE	9
1. SCOPO DELLO STUDIO	10
2. GREEN CHEMISTRY	11
2.1 I Principi della Green chemistry	12
2.1.1 La chimica nell'ambito dell'Industrial Ecology	15
2.1.2 Sostenibilità	17
2.2 Il ciclo di vita	17
3. LA SINTESI DELL'ACRILONITRILE	19
3.1 Produzione ed impiego dell'acrilonitrile	19
3.1.1 Fattori di sicurezza e tossicologia	19
3.1.2 Stoccaggio e trasporto	20
3.1.3 Aspetti economici	20
3.1.4 Usi	21
3.1.5 Produzione	22
3.2 Ammonossidazione di propene -Processo SOHIO	24
3.2.1 Descrizione della reazione di ammonossidazione	28
3.3 Ammonossidazione di propano – Processi alternativi	29
3.4 Aspetti comuni ai processi da propene e da propano	33
3.4.1 Catalizzatori	33
3.4.1.1 I due sistemi catalitici	34
3.4.1.2 Ciclo catalitico da propano	37
3.4.2 Sottoprodotti	38
3.4.3 Scambio termico	38
4. METODOLOGIA LCA	40
4.1 Introduzione alla metodologia LCA	40
4.1.1 Storia LCA	43
4.1.1.1 Storia LCA applicata ai processi chimici	45
4.2 Struttura metodologia LCA	47

4.2.1	Definizione degli obiettivi e del campo di applicazione	48
4.2.1.1	Definizione dei confini del sistema	50
4.2.1.2	Definizione dell'unità funzionale e del flusso di riferimento	51
4.2.1.3	Criteri di allocazione	51
4.2.2	Analisi di inventario	51
4.2.2.1	Requisiti di qualità ed affidabilità dei dati	52
4.2.3	Valutazione degli impatti	53
4.2.3.1	Il metodo ReCiPe 2008	55
4.2.3.2	Il concetto di "Cultural Theory"	62
4.2.4	Interpretazione e miglioramento	63
4.2.4.1	Analisi della qualità dei dati	63
4.2.4.2	Analisi di sensibilità	64
4.2.4.3	Analisi di contributo	65
4.2.4.4	Analisi di incertezza	65
5.	SOFTWARE E DATABASE	65
5.1	Il software SimaPro	65
5.2	Il database Ecoinvent	66
	PARTE SPERIMENTALE	70
6.	ANALISI DEL CICLO DI VITA	71
6.1	Definizione degli obiettivi e degli scopi	71
6.1.1	Definizione degli obiettivi	71
6.1.2	Definizione degli scopi	71
6.2	Definizione dei confini del sistema	72
6.3	Definizione dell'unità funzionale	73
6.3.1	Criteri di allocazione	73
7.	ANALISI DI INVENTARIO, MODELLAZIONE SCENARI	75
7.1	Produzione e sintesi dei reagenti organici	75
7.1.1	Propilene	75
7.1.1.1	Steam cracking	75

7.1.2 Catalytic cracking	76
7.1.3 Modellazione	77
7.1.2 Propano	78
7.2 Reazione di ammonossidazione	79
7.2.1 Ammonossidazione del propene, processo SOHIO	79
7.2.2 Ammonossidazione del propano	80
7.2.3 Aspetti comuni ad ogni scenario	83
7.2.3.1 Catalizzatore	83
7.2.3.1.1 Determinazione del quantitativo di catalizzatore	83
7.2.3.1.2 Modellazione catalizzatore	84
7.2.3.2 Emissioni	85
7.2.3.3 Recuperi	85
7.2.3.3.1 Scambio termico	85
7.2.3.3.2 Sostanze	87
7.2.3.3.3 Energia	89
8. QUALITA' DEI DATI	90
9. VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI	92
9.1 Categorie e metodo di valutazione degli impatti	92
9.2 Valutazione del danno	95
10. INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI	108
10.1 Valutazione del danno	108
10.2 Analisi di incertezza	117
11. CONCLUSIONI	132
12. BIBLIOGRAFIA	135

## PARTE GENERALE

## **1. SCOPO DELLO STUDIO**

La presente tesi tratta l'analisi di processi chimici, ponendo a confronto due diverse vie di sintesi industriale, una consolidata mentre l'altra ancora in fase di sviluppo, al fine di valutare e quantificare le criticità ambientali di entrambe in una prospettiva di ciclo di vita.

In particolare lo studio si concentra sulla reazione di ammonossidazione per la produzione di acrilonitrile, confrontando il processo di sintesi che impiega propilene come materia prima, comunemente denominato in ambito industriale SOHIO (Standard Oil of Ohio) con quello alternativo da propano, quest'ultimo ancora poco sviluppato commercialmente.

A tal fine è stata impiegata la metodologia LCA (Life Cycle Assessment, Analisi del Ciclo di Vita) come approccio scientifico in grado di confrontare i due processi oggetto d'indagine, valutando l'impatto che ognuno di essi presenta in categorie di danno scelte.

Lo strumento utilizzato per la fase di modellazione di ogni singolo scenario e per la quantificazione dei relativi impatti ambientali è stato il software SimaPro 7.3.3, versione PhD, e la banca dati Ecoinvent 2.2.

## 2. GREEN CHEMISTRY

Al giorno d'oggi la continua ricerca di un sempre più alto grado di benessere sociale fa sì che la quantità di sostanze chimiche impiegate e consumate quotidianamente stia aumentando enormemente, in particolare nelle nazioni in via di sviluppo (come Brasile, Cina, India), pertanto si prevede un aumento dello sviluppo di industrie chimiche nel mondo (Clark & Macquarrie 2002).

Il grado di benessere raggiunto durante il ventesimo secolo è stato possibile grazie al continuo investimento in ricerca scientifica e tecnologica, tuttavia troppo spesso sono state trascurate le possibili conseguenze negative (su uomo e natura) associate al modo in cui tale progresso è stato ottenuto. La rivoluzione industriale, come è stata concepita finora, non è sostenibile nel tempo; non è possibile continuare a sfruttare materiali e risorse non rinnovabili nel modo in cui si è sempre fatto, specialmente nei paesi più sviluppati, perché questo porterebbe ad un loro rapido esaurimento (Graedel and Allenby 2010).

L'immagine dell'industria chimica è peggiorata negli ultimi 10 anni. La parola "chimica" non causa la stessa reazione ostile di "prodotti chimici", perché è questo secondo concetto che molte persone associano ai disastri. Riguardo ciò, i termini come "black chemistry" e "red chemistry" (Clark & Macquarrie 2002) sono stati conati per descrivere perplessità e dubbi dell'opinione pubblica nei confronti della produzione chimica. Si parla di black chemistry quando ci si riferisce al rifiuto come inquinante, mentre con il termine red chemistry si fa riferimento all'aspetto tossico della produzione chimica e alle catastrofi che ne sono derivate in passato (come ad esempio quella di Bhopal, 1984).

Per cercare di far fronte ai molti pregiudizi legati al settore della chimica, sono state messe a punto delle linee guida utili al raggiungimento di una produzione su scala industriale più sostenibile. Di seguito si riportano in breve:

1. Progettare molecole che abbiano il minimo impatto sull'ambiente (es: tempi di residenza brevi, biodegradabili);
2. Produrre da risorse rinnovabili;
3. Usare catalizzatori con una lunga vita;
4. Non usare solventi oppure usare solventi riciclabili;
5. In una sintesi, fare il più piccolo numero di stadi possibile.

Lo sviluppo sostenibile è il principio fondamentale, ora accettato da governi ed industrie, per raggiungere la desiderata combinazione di traguardi ambientali, economici e sociali. Di fatti la sfida consiste nello sviluppo di nuovi prodotti, processi e servizi che siano in grado di rispondere ai requisiti di sostenibilità ed al tempo stesso siano in grado di portare benefici economici ai produttori, permettendo all'industria di incontrare i bisogni della società.

Il Programma Ambientale delle Nazioni Unite descrive il concetto di sviluppo sostenibile come segue:

“La continua applicazione di una strategia ambientale integrata preventiva per processi e prodotti utile alla riduzione del rischio per l'uomo e l'ambiente. Nelle fasi produttive, una produzione più pulita consiste nella conservazione di materie prime e la riduzione nella tossicità di emissioni e rifiuti, prima che essi lascino il processo”.

Tra i vari approcci metodologici volti al raggiungimento dello sviluppo sostenibile, in campo chimico vi è quello della *green chemistry*, ambito che comprende l'insieme di sforzi intellettuali e tecnologici volti allo sviluppo di prodotti e processi maggiormente sostenibili da un punto di vista ambientale. Il termine è stato coniato nel 1991 da Paul Anastas e la *US Environmental Protection Agency* (EPA) l'ha definito come segue:

“L'utilizzo di una serie di principi che riducono o eliminano l'uso o la creazione di sostanze pericolose nella progettazione, produzione e applicazione di prodotti chimici”.

In italiano, il termine più adatto per descrivere il concetto di *green chemistry* può essere “Chimica sostenibile” (Campanella 2009), anche se in altri paesi le due diciture vengono utilizzate come sinonimi (EPA 2013): il termine “sostenibile” indica la capacità di mantenersi a lungo, garantendo quindi anche alle generazioni future di poter usufruire di risorse ambientali e produttive.

Una volta definiti gli obiettivi a cui mirare è necessario stilare delle linee guida utili alla loro realizzazione; ecco quindi l'importanza della realizzazione dei “principi della *green chemistry*”.

## **2.1 I Principi della Green chemistry**

Come detto in precedenza il concetto alla base della *green chemistry* è quello di sviluppare processi o di migliorarne alcuni già esistenti al fine di renderli maggiormente sostenibili. Tuttavia, individuare criticità o aspetti che permettano di aumentare la sostenibilità di tali sistemi non è affatto impresa semplice e molto spesso possono nascere delle controversie a riguardo. Pertanto, per offrire una piattaforma condivisa ed

armonizzare il percorso, sono stati individuati i *12 Principi della Green Chemistry*, un set di criteri ampiamente accettato per la rapida valutazione della sostenibilità di un dato percorso chimico o per comparare l'accettabilità ambientale di due processi alternativi (Tang et al. 2008).

Dagli sforzi congiunti di EPA e dell'American Chemical Society, si giunse allo sviluppo di questi 12 principi guida fondamentali, pubblicati per la prima volta nel 1998. Successivamente, nel 2001, Neil Winterton pubblicò altri principi che rappresentano una pratica espansione degli originari, sottolineando la stretta relazione tra il concetto di green chemistry e quello di *green engineering* (ovvero l'impiego di tecnologie che permettano di ridurre l'impatto dell'uomo sull'ambiente, attraverso la conoscenza dei consumi di risorse e la realizzazione di sistemi che migliorino l'efficienza e riducano i rifiuti).

Ecco quindi qui elencati i 12 principi originari, ognuno con le rispettive integrazioni sviluppate successivamente (Conception et al. 2011):

1. È meglio prevenire il rifiuto piuttosto che trattarlo o pulirlo dopo che si è formato:
  - a. Considerare l'effetto dell'intero processo su basi chimiche;
  - b. Riconoscere dove la sicurezza e la minimizzazione del rifiuto sono incompatibili;
  - c. Controllare, riportare e minimizzare i rifiuti emessi;
  - d. Consultare un chimico o un ingegnere di processo;
2. I metodi di sintesi dovrebbero essere progettati per massimizzare l'incorporazione nel prodotto finale di tutti i materiali usati nel processo:
  - a. Identificare e quantificare i sottoprodotti;
  - b. Riportare conversione, selettività e produttività;
  - c. Stabilire i bilanci di massa globali per il processo;
  - d. Quantificare il catalizzatore e il solvente perso in effluenti acquosi;
  - e. Consultare un chimico o un ingegnere di processo;
  - f. Contribuire allo sviluppo ed alla applicazione di misure di sostenibilità;
3. Ove possibile, i metodi di sintesi dovrebbero essere progettati per usare e generare sostanze che abbiano tossicità minima o nulla per l'uomo e l'ambiente:
  - a. Contribuire allo sviluppo e applicazione di misure di sostenibilità;
  - b. Consultare un chimico o un ingegnere di processo;
4. I prodotti chimici dovrebbero essere progettati per preservare l'efficacia nelle funzioni pur riducendo la tossicità:

5. L'utilizzo di sostanze ausiliarie (es: solventi, agenti di separazione) dovrebbe non essere necessaria ove possibile e innocue se utilizzate;
6. La richiesta energetica dovrebbe essere riconosciuta per i suoi impatti ambientali ed economici e dovrebbe essere minimizzata. I metodi di sintesi dovrebbero essere condotti a temperatura ambiente e pressione atmosferica:
  - a. Studiare la termochimica di base;
  - b. Quantificare e minimizzare l'uso di utilities;
  - c. Consultare un chimico o un ingegnere di processo;
7. Le materie prime dovrebbero essere rinnovabili piuttosto che esauribili quando è tecnicamente ed economicamente possibile:
  - a. Contribuire a sviluppare ed applicare misure di sostenibilità;
  - b. Consultare un chimico o un ingegnere di processo;
8. Derivatizzazioni non necessarie (come gruppi bloccanti, protezione/deprotezione, modificazioni temporanee di processi chimici\fisici) dovrebbero essere evitati quando possibile;
9. Reagenti catalitici (più selettivi possibile) sono migliori rispetto a quelli stechiometrici;
10. I prodotti chimici dovrebbero essere progettati così che alla fine della loro funzione non persistano nell'ambiente e si trasformino in prodotti di degradazione innocui;
11. I metodi analitici hanno bisogno di essere ulteriormente sviluppati per permettere il controllo in tempo reale dei processi e il controllo prima della formazione di sostanze pericolose:
  - a. Consultare un chimico o un ingegnere di processo;
12. Le sostanze e la forma delle sostanze usate in processi chimici dovrebbero essere scelti in modo da minimizzare il rischio di incidenti, inclusi rilasci, esplosioni, incendi:
  - a. Studiare la termochimica di base;
  - b. Riconoscere quando sicurezza e minimizzazione dei rifiuti sono incompatibili;
  - c. Consultare un chimico o un ingegnere di processo.

Si nota come i principi non siano espressi in una forma snella e di semplice comunicazione, pertanto è stata proposta anche una formula mnemonica degli stessi:

P – Prevenzione dei rifiuti;

R – materiali Rinnovabili;

O – Omettere stadi di derivatizzazione;

- D – prodotti chimici Degradabili;
- U – Usare metodi sintetici sicuri;
- C – reagenti Catalitici;
- T – Temperatura ambiente e pressione atmosferica;
- I – monitoraggio durante il processo (In-process);
- V – Molto poche sostanze ausiliarie (Very few);
- E – E-factor, massimizzare l'alimentazione nel prodotto;
- L – Bassa tossicità dei prodotti chimici (Low);
- Y – Sì, è sicuro (Yes).

### 2.1.1 La chimica nell'ambito dell'Industrial Ecology

Tenendo in considerazione tutti questi principi, la prevenzione dell'inquinamento deve essere considerata ad ogni stadio del ciclo di vita di un prodotto chimico e oltre agli aspetti ambientali vanno tenuti in considerazione anche quelli economici e sociali.

La forte interconnessione tra industria-ambiente-sostenibilità viene definita *industrial ecology* (IE). Il sistema industriale non viene più concepito in maniera isolata, ma in modo integrato con i sistemi circostanti. È una visione dell'insieme nella quale si cerca di ottimizzare il ciclo totale dei materiali: dalla materia prima al materiale finito, all'utilizzo del prodotto fino allo smaltimento finale, in una prospettiva di ciclo di vita. In un'ottica di *Industrial ecology*, gli obiettivi della green chemistry si dividono in:

- Adottare una prospettiva di ciclo di vita per prodotti e processi;
- Capire che le attività di fornitori e consumatori determinano, in parte, la qualità ecologica del prodotto;
- Per prodotti non dissipativi considerare la riciclabilità;
- Per prodotti dissipativi (es: farmaci) considerare l'impatto ambientale del rilascio del prodotto;
- Massimo ammontare di reagenti convertito in prodotto utile (economia atomica);
- Produzione di rifiuto minimizzato tramite lo studio della reazione;
- Materie prime e prodotti non pericolosi;
- Processi progettati per essere intrinsecamente sicuri;
- Usare risorse rinnovabili;
- Processi progettati per essere energeticamente efficienti;

I principi incoraggiano l'efficienza, promuovendo una scelta ponderata di materiali di partenza e solventi che permettano di minimizzare l'uso di energia, mentre scoraggiano la formazione di sottoprodotti e rifiuti.

L'applicazione dei principi fondamentali della green chemistry al settore dell'industria chimica (la quale sta affrontando una crescente regolamentazione e pressione fiscale riguardo i problemi ambientali) può essere uno strumento utile al raggiungimento di competitività ambientale ed economica. Tuttavia non sempre le aziende sono state in grado di recepire il messaggio di sostenibilità racchiuso all'interno dei 12 principi, ma si sono trovate spesso in contrasto con essi, scartando ipotesi di miglioramenti di processo e tecnologici, le quali avrebbero permesso loro di raggiungere un livello di sostenibilità ambientale maggiore, traducibile in un ritorno economico. Tali obiettivi non possono essere raggiunti se non si è costantemente impegnati nell'innovazione di processo e tecnologica. Inoltre, per garantire un corretto raggiungimento dei traguardi sopra elencati sono richieste figure professionali che abbiano competenze trasversali in discipline accademiche differenti quali la chimica, l'ingegneria, la matematica e le altre scienze ad esse correlate.

Nel settore della chimica esistono i cosiddetti *chimici verdi* (Graedel & Allenby 2010), i quali sostengono il principio dell'economia atomica, con il quale si cerca di ottenere la maggior frazione possibile di reagenti che finisce nei prodotti di reazione.

Per loro natura alcuni tipi di reazioni producono meno rifiuti di altre per la virtù di essere atomicamente efficienti. Tuttavia, vanno presi in considerazione anche altri fattori per determinare la via più efficiente, competitiva ed *eco-friendly* di esse, come:

- costo e disponibilità di materie prime;
- tossicità e pericolosità di materie prime;
- resa;
- facilità di isolamento del prodotto e purificazione;
- domanda energetica;
- attrezzature richieste, costo e disponibilità;
- tempi del processo;
- natura dei materiali di scarto.

### 2.1.2 Sostenibilità

La Green Chemistry deve essere vista come parte integrante di un più ampio contesto di sostenibilità; è uno strumento utile a garantire che i processi e le reazioni chimiche siano più efficienti, più sicure, più pulite e producano meno rifiuti fin dalla progettazione (Conception et al. 2011).

La concezione moderna di sostenibilità è iniziata con il rapporto redatto dalla United Nations World Commission on Environment and Development dal titolo *Our Common Future (Brundtland Report)*, che descrive lo sviluppo sostenibile come “uno sviluppo che incontra i bisogni del presente senza compromettere la capacità delle future generazioni di soddisfare i loro bisogni”.

L'International Institute of Environment and Development definisce lo sviluppo sostenibile (sostenibilità) come “una via di sviluppo che può essere mantenuta in modo indefinito perché è desiderabile dal punto di vista sociale, economicamente attuabile ed ecologicamente sostenibile”.

Sul breve periodo, virtualmente tutto può essere sostenibile. A lungo termine, diversamente, niente può esserlo. Nel mezzo ci sono scelte da fare, prefissandosi precisi obiettivi di sostenibilità da raggiungere e per quale arco di tempo si vuole mantenere la sostenibilità. Ci sono due concezioni di sostenibilità: “debole” e “forte”. La prima è la posizione più ottimistica: si ritiene di fatti che la sostenibilità equivalga ad uno stock di capitale naturale e sintetico non decrescente nel tempo; mentre la sostenibilità “forte” afferma che il capitale naturale fornisca importanti funzioni che quello sintetico non può sostituire.

La sostenibilità può essere quantificata secondo determinati principi:

- stabilire una velocità limite di utilizzo dei componenti ambientali, economici e di capitale;
- assegnare un limite ammissibile tramite un metodo appropriato;
- comparare la situazione corrente con l'assegnazione permessa;
- considerare potenziali azioni correttive.

## **2.2 Il ciclo di vita**

Per ottenere prodotti e processi green e raggiungere i prestabiliti obiettivi di sostenibilità è necessario quindi considerare l'intero ciclo di vita del sistema oggetto di studio; ciò vale anche per le attività ed i processi industriali, in quanto anche essi hanno cicli di vita.

Il ciclo del processo, ad esempio, può comprendere tre fasi:

1. Approvvigionamento di risorse e realizzazione del processo. Comporta gli impatti ambientali risultanti dalle attività necessarie per far avvenire il processo.
2. Operazioni primarie e complementari del processo. Un processo dovrebbe essere progettato per essere ambientalmente sostenibile durante il funzionamento, limitando l'uso di materiali pericolosi ed energia.
3. Rinnovamento dell'impianto, riuso di parti di esso e smaltimento: è la fase di fine vita.

Coloro che possono maggiormente trarre vantaggio da un'analisi del ciclo di vita sono i decisori politici, i ricercatori che studiano le interazioni tra tecnologia e ambiente, i *product* e *process designer*. Quest'ultimo gruppo è interessato a conoscere l'effettiva sostenibilità di una tecnologia per la quale sono responsabili o se un prodotto è più o meno green di un altro.

Tutti questi problemi e la maniera con cui affrontarli vengono considerati mediante lo strumento del Life Cycle Assessment, di cui verranno descritti in seguito, nell'apposita sezione, principi e metodologia.

### 3. LA SINTESI DELL'ACRILONITRILE

#### 3.1 Produzione ed impiego dell'acrilonitrile

L'acrilonitrile, liquido incolore a temperatura ambiente dall'odore pungente, rappresenta un intermedio chiave nell'industria chimica impiegato nella produzione di molti prodotti e appartiene alla classe delle 20 commodities più utilizzate.



Come mostrato dalla formula bruta è una molecola insatura, con un doppio legame carbonio-carbonio coniugato ad un gruppo nitrile ed è polare per la presenza dell'azoto. È miscibile in molti solventi organici come: acetone, benzene, tetracloruro di carbonio, etere di petrolio, toluene, metanolo.

Mostra una spiccata reattività dovuta alla presenza dell'insaturazione e del gruppo nitrile (Brazdil 2012). Per questo motivo può subire facilmente polimerizzazione spontanea esotermica, pertanto deve quindi essere inibito durante lo stoccaggio.

#### 3.1.1 Fattori di sicurezza e tossicologia

Gli effetti dell'esposizione all'acrilonitrile sono stati da sempre di dominio pubblico, ma una più dettagliata comprensione dei suoi effetti tossici vi è stata solo negli ultimi dieci anni.

Viene assorbito rapidamente e si distribuisce ampiamente in tutto il corpo dopo l'esposizione tramite inalazione, contatto con la pelle o ingestione. Tuttavia vi è poca possibilità che si accumuli in qualche organo, in quanto viene espulso principalmente tramite urine. Ha una tossicità piuttosto alta ( $\text{LD}_{50}$  da 25 a 186 mg/kg), irrita gli occhi, la pelle, i tratti respiratori e le mucose; si possono inoltre verificare effetti cronici dopo un'eccessiva e prolungata esposizione (Langvardt 2011). È un sospetto cancerogeno, anche se, dai dati epidemiologici, non c'è una chiara relazione tra l'incidenza di specifici tumori e l'esposizione a tale sostanza.

Può polimerizzare violentemente in assenza di ossigeno se iniziato da calore, luce, pressione, perossidi, acidi o basi forti.

Forma una miscela esplosiva con l'aria e deve essere maneggiato in aree ventilate e tenuto lontano da fonti di calore (Brazdil 2010).

I prodotti della combustione dell'acrilonitrile sono altamente tossici e includono HCN, biossido di azoto e monossido di carbonio. Si degrada lentamente nell'ambiente

acquatico, mentre in atmosfera la degradazione avviene tramite foto ossidazione contribuendo alla formazione dello smog fotochimico (Brazdil 2011).

### 3.1.2 Stoccaggio e trasporto

Essendo un liquido tossico ed infiammabile (i suoi vapori possono rapidamente esplodere in aria in condizioni ambientali) deve essere conservato in contenitori a tenuta ermetica, in un'area fredda e ben ventilata lontano da fonti di calore e da prodotti chimici incompatibili come: bromo, ammoniaca, rame, acidi forti e basi forti (Brazdil 2011). Gli accorgimenti per lo stoccaggio e il trasporto sono inoltre molto importanti in quanto, come è stato detto nel paragrafo precedente, l'acrilonitrile può polimerizzare violentemente in assenza di ossigeno in presenza di particolari condizioni.

### 3.1.3 Aspetti economici

La produzione di acrilonitrile è stata di  $6 \cdot 10^6$  t/a nel 2010, con la maggior percentuale di produzione (circa  $3 \cdot 10^6$  t/a) in Asia (Brazdil 2012). Si prevede inoltre che nel decennio 2008-2018 essa possa arrivare a 6,5 milioni di tonnellate, con un incremento annuo del 3,7% (Garmston 2009) stimolata da una crescita annua della domanda di ACN del 2% (Brazdil 2012), previsioni visibili anche in Tabella 1.

Region	2009 Actual	2010 Actual	2011 Estimate	2015 Forecast	Distribution, %
North America	1.612	1.531	1.531	1.531	22.8
South America	0.088	0.088	0.088	0.088	1.3
Western Europe	0.881	0.840	0.840	0.840	12.5
Eastern Europe	0.262	0.262	0.262	0.262	3.9
Middle East	0.092	0.092	0.092	0.092	1.4
Asia Pacific	2.966	2.974	3.213	3.909	58.1
<b>Total</b>	<b>5.901</b>	<b>5.787</b>	<b>6.026</b>	<b>6.722</b>	<b>100.0</b>

Tabella 1. Distribuzione della produzione di acrilonitrile in milioni di tonnellate (Brazdil 2012)

Nella Tabella 2 vengono riportati i principali produttori di acrilonitrile nel 2010:

Company	Capacity, $10^6$ t/a
INEOS	1.3
Asahi Kasei Chemicals	0.75
Ascend Performance Materials	0.51
PetroChina Jilin Petrochemical Co.	0.45

Tabella 2. Maggiori produttori di acrilonitrile nel 2010 (Brazdil 2012)

Oltre a quelli citati in Tabella 2, altri importanti produttori sono l'olandese DMS e la spagnola Repsol (Brazdil 2010).

La produzione di acrilonitrile negli USA ha progressivamente mirato il mercato estero, principalmente verso la Cina, che è il maggior consumatore mondiale (Langvart 2011). Contemporaneamente la capacità produttiva in Asia è progressivamente cresciuta per soddisfare la richiesta di derivati ad uso domestico. In contrasto, la capacità di produzione negli USA e in Europa è diminuita.

Di seguito, in Figura 1 , viene mostrata la richiesta di resine ABS/SAN nel mondo:

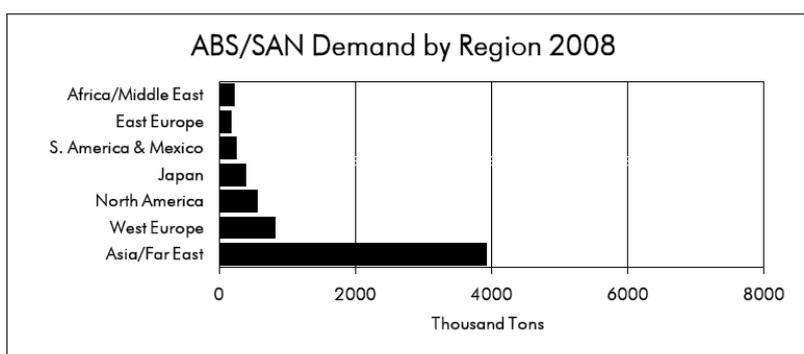


Figura 1. Domanda di resine ABS/SAN nel 2008 (Garmston 2009)

Si prevede che il trend mostrato in figura aumenterà progressivamente nei prossimi anni, in particolare con una richiesta sempre maggiore da parte dell'Asia (Garmston 2009).

### 3.1.4 Usi

L'acrilonitrile viene impiegato maggiormente nella produzione di fibre acriliche, le resine acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), l'adiponitrile, le gomme nitrile, gli elastomeri e le resine stirene-acrilonitrile (SAN).

Globalmente, la produzione di fibre acriliche è diminuita negli ultimi anni (1-2% per anno) spostandosi dagli USA ed Europa all'Asia, in particolare in Cina (Brazdil 2012). La maggior crescita del settore dell'acrilonitrile è infatti nella produzione di polimeri acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) e stirene-acrilonitrile (SAN).

Di seguito verranno descritte più nel dettaglio le diverse applicazioni:

- Fibre acriliche. Dopo il 1960, le fibre acriliche diventano il maggiore sbocco della produzione di acrilonitrile negli Stati Uniti, in Giappone e in estremo Oriente (Brazdil 2010). Esse contengono sempre un co-monomero: quelle che hanno l'85 wt% o più di acrilonitrile vengono chiamate "acriliche", quelle che ne contengono il 35-85 wt% modacriliche. Vengono utilizzate principalmente per la produzione di abbigliamento (tessuti in pile e abbigliamento sportivo) e per l'arredo casa (tappeti e tendaggi).

- Resine ABS. Vengono prodotte innestando acrilonitrile e stirene in polibutadiene o in un copolimero stirene-butadiene e contengono circa il 25wt% di acrilonitrile. Sono caratterizzate da resistenza chimica, forza meccanica e facilità di lavorazione.
- Gomme nitrile. Inizialmente erano la forza trainante nella produzione di acrilonitrile, sono copolimeri butadiene-acrilonitrile con una % di quest'ultimo compresa tra il 15 e il 45% e trovano applicazione in quei contesti dove è importante la resistenza agli oli e la flessibilità a bassa temperatura. Esse hanno inoltre un'alta resistenza al calore e all'abrasione e buone proprietà meccaniche. Applicazioni tradizionali sono quindi tubi e guarnizioni.
- Resine SAN. Contengono circa il 25-30% di ACN e sono caratterizzate da una grande trasparenza che ne permette l'applicazione nei cruscotti delle auto, come lenti negli strumenti e in articoli casalinghi.
- Adiponitrile. È un intermedio chimico che viene utilizzato per ulteriormente convertirlo in esametilediammina (HMDA), impiegata nella produzione di nylon 6.6.
- Acrilamide. Viene prodotta dall'acrilonitrile tramite un processo catalizzato da rame. Quando polimerizza trova larga applicazione nel trattamento acque reflue, produzione di oli e di carta.
- Fibre di carbonio. Infine una crescente applicazione è nella produzione di fibre di carbonio, prodotte tramite pirolisi di fibre orientate di poliacrilonitrile (PAN), con applicazione nelle industrie per aerei e prodotti aerospaziali.

In futuro l'acrilonitrile potrebbe venire usato per resine nitrile ad alta barriera, schiume poliuretatiche ad alta resilienza e copolimeri aggraffati con amido (Langvart 2011).

### **3.1.5 Produzione**

Nel 1893 il chimico francese Charles Moreau preparò per la prima volta l'acrilonitrile tramite deidratazione di acrilamide o etilene cianidrina con anidride fosforica. Tuttavia non furono scoperte applicazioni tecniche o commerciali fino alla fine della Prima Guerra Mondiale.

Intorno al 1930, l'azienda tedesca I.G. Farbenindustrie introdusse una gomma sintetica, Buna N, basata su un copolimero di butadiene ed acrilonitrile, con alta resistenza agli idrocarburi. Questa gomma sintetica era molto resistente al rigonfiamento se immersa in

benzina, oli ed altri solventi non polari. Circa nello stesso periodo, la ricerca negli Stati Uniti arrivò ad un copolimero simile: la gomma nitrile (Langvart 2011).

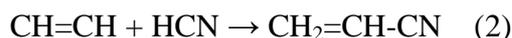
Da allora aumentarono le sue applicazioni in diversi campi: fibre tessili, resine sintetiche, elastomeri ed intermedi della sintesi organica (Chauvel 1989).

Prima del 1960, l'acrilonitrile veniva prodotto commercialmente tramite processi basati su ossido di etilene ed acido cianidrico o acetilene ed acido cianidrico. Di seguito riportiamo un elenco dei processi maggiormente impiegati in passato.

- Fu prodotto per la prima volta su scala industriale in Germania dalla I. G. Farben e negli Stati Uniti dall'American Cyanamid e dalla Union Carbide all'inizio del 1940. Il processo era basato sulla produzione di etilenecianidrina sintetizzata tramite addizione di HCN all'ossido di etilene, condotta in fase liquida (60°C) ed in catalisi basica (diethylamina). In seguito avveniva la deidratazione della cianidrina in fase liquida (200°C), in presenza di un catalizzatore solubile a base di carbonato di magnesio e metalli alcalini tramite passaggio sopra allumina, o in fase vapore tra 250 e 350°C (1):



- Addizione catalitica dell'acido cianidrico all'acetilene (2):



condotta industrialmente in fase liquida, in presenza di un catalizzatore composto da cloruro rameoso e cloruro di ammonio, in una soluzione di acido cloridrico. Veniva impiegato un largo eccesso di acetilene, riciclando quello non reagito. La stessa reazione poteva essere condotta in fase vapore (500-600°C) su carbone di legna impregnato di soda caustica e cianuri. La reazione, pur presentando buone rese, soffriva l'elevato prezzo delle materie prime e della frequente rigenerazione del catalizzatore, oltre alla difficoltà di rimozione di alcune impurità (es: divinilacetilene). Questo processo fu usato da Du Pont, Monsanto ed American Cyanamid fino al 1970 (Brazdil 2012).

- Addizione catalitica dell'HCN all'etilene, via commerciale utilizzata da DuPont e Monsanto.

Inoltre, altre vie di produzione dell'acrilonitrile, le quali però non raggiunsero applicazioni commerciali su larga scala, furono:

- Acetaldeide ed HCN (3):



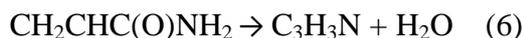
- Deidrogenazione del Propionitrile (4):



- Propilene ed ossido nitrico (5):



- Deidratazione di acrilamide (6):



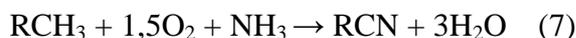
Tutti questi processi utilizzano costosi idrocarburi  $\text{C}_2$  e  $\text{C}_3$  che determinano un costo molto elevato di produzione dell' acrilonitrile.

L'aumento della richiesta di fibre acriliche (grazie allo sviluppo commerciale delle fibre Orlon, costituite da acrilonitrile sciolto in dimetilformammide, utilizzate come filato) prodotte dalla DuPont intorno al 1950, incentivò lo sviluppo di nuove tecnologie per la produzione di ACN, portando alla scoperta da parte della Standard Oil (poi Sohio, quindi BP ed oggi Ineos) e della Distillers, in modo indipendente, del processo di produzione di acrilonitrile mediante *ammonossidazione* di substrati organici.

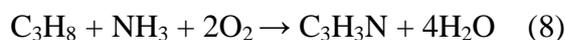
Questo processo, commercializzato per la prima volta nel 1960, risultò molto più efficiente, meno costoso e di minor impatto rispetto ai precedenti, pertanto può essere considerato uno dei primi esempi di chimica sostenibile che portò ad un incremento nella domanda di molti polimeri (Cavani et al. 2008). Di seguito verranno descritte in dettaglio le fasi del processo e la reazione di ammonossidazione.

### 3.2 Ammonossidazione di propene - Processo SOHIO

La reazione di ammonossidazione, a volte chiamata anche *ammonolisi ossidativa* (7), descrive il processo in fase vapore di ossidazione catalitica di idrocarburi (in particolare alcheni, alcani, alchil-aromatici e alchil-piridine) a nitrili organici in presenza di ammoniacca ed ossidi misti metallici usati come catalizzatori (Cavani et al. 2008).



Attualmente circa il 90% dell'ACN sintetizzato su scala industriale viene prodotto mediante la tecnologia Innovence (Ineos), processo comunemente conosciuto in ambito industriale con il nome SOHIO, acronimo di Standard Oil of Ohio (compagnia petrolifera fondata nel 1911, acquistata in seguito dalla BP), la quale impiega propene come substrato di partenza per la reazione di ammonossidazione (8).



Sebbene la produzione di acrilonitrile da propilene ed ammoniaca sia stata brevettata per la prima volta nel 1949, è solo nel 1959, quando la SOHIO sviluppò un catalizzatore in grado di produrre acrilonitrile con alta selettività, che il processo divenne economicamente attuabile, portando alla sostituzione di tutti gli altri. Con il passare del tempo, lo sviluppo di catalizzatori aventi prestazioni sempre più efficienti ne incrementò la produzione.

Di seguito in Figura 2 viene riportato uno schema che mostra in dettaglio le varie fasi del processo SOHIO.

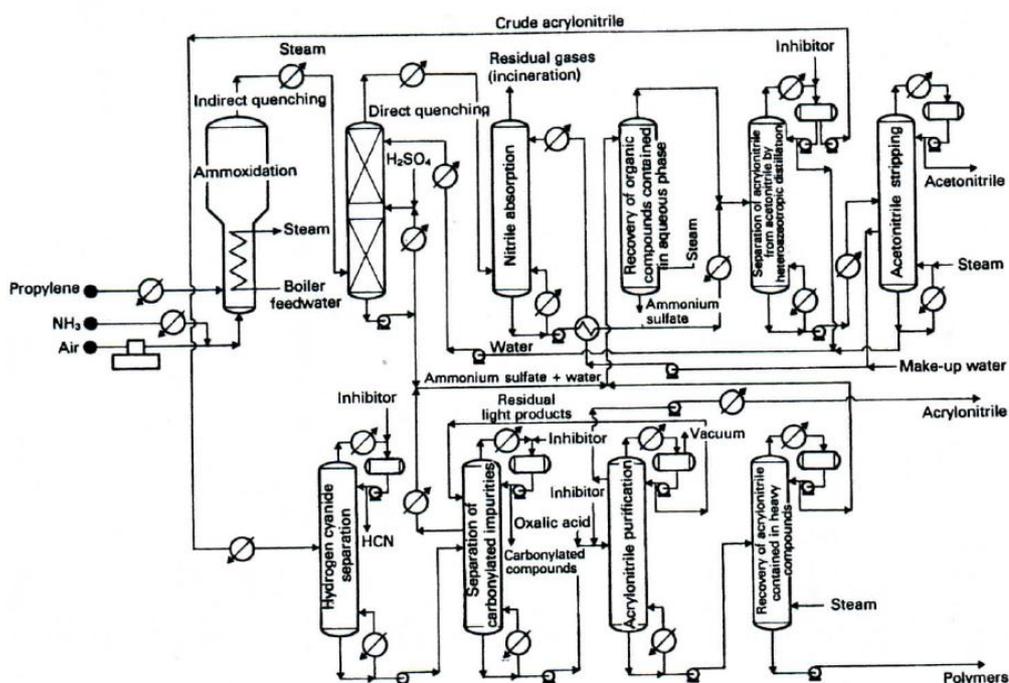


Figura 2. Processo SOHIO (Chauvel & Lefebvre 1989)

Il processo avviene in un reattore a letto fluido, contenente 70-80 tonnellate di catalizzatore in forma sferica (diametro  $<40\mu\text{m}$ , Cavani et al. 2008). Tale configurazione permette di dissipare il calore, sprigionato dalla forte esotermicità della reazione ( $\Delta_r H^0 \approx -515 \text{ kJ/mol}$ ). L'ammonossidazione di propene viene condotta tra i  $420\text{-}450^\circ\text{C}$  e  $P=1\text{atm}$ , condizioni in grado di sfavorire l'insorgenza di reazioni parassite, in quanto la reazione è descritta da una cinetica di primo ordine. Il processo mostra una selettività in acrilonitrile dell'83% ed una conversione di propene del 98%, ne deriva una resa pari all'81%. I reagenti in ingresso al reattore necessitano di un elevato grado di purezza:  $>90\%$  per il propene e  $>99.5\%$  per l'ammoniaca; inoltre vengono alimentati in leggero eccesso rispetto allo stechiometrico. I rapporti molari sono: ammoniaca/propene

compreso tra 1.05 ed 1.2 ed un rapporto  $O_2$ /propene compreso tra 1.9 e 2.1 (Cavani et al. 2008). Il processo è altamente selettivo e non ha bisogno di riciclo per produrre acrilonitrile in alta resa (Ecoinvent 2007).

La miscela di aria compressa ed ammoniacca viene preriscaldata a 150-200°C passando attraverso uno scambiatore di calore. Questa alimentazione attraversa un piatto di distribuzione prima di raggiungere il letto fluido catalitico (altezza del letto catalitico 7-8m). Il propilene, dopo essere stato vaporizzato e preriscaldato a 200°C, viene introdotto separatamente alla miscela precedente. Il sistema di reazione viene raffreddato da una serie di scambiatori di calore, costituiti da tubi ad immersione posizionati nel letto catalitico, in grado di rimuovere il calore in eccesso generato dalla reazione e controllare la temperatura. L'energia scambiata nelle serpentine viene recuperata generalmente producendo vapore ad alta pressione. Un ciclone è installato nella parte superiore del reattore per recuperare le particelle di catalizzatore ed inviarle poi alla sezione di rigenerazione. Uno schema del reattore a letto fluido viene riportato di seguito in Figura 3.

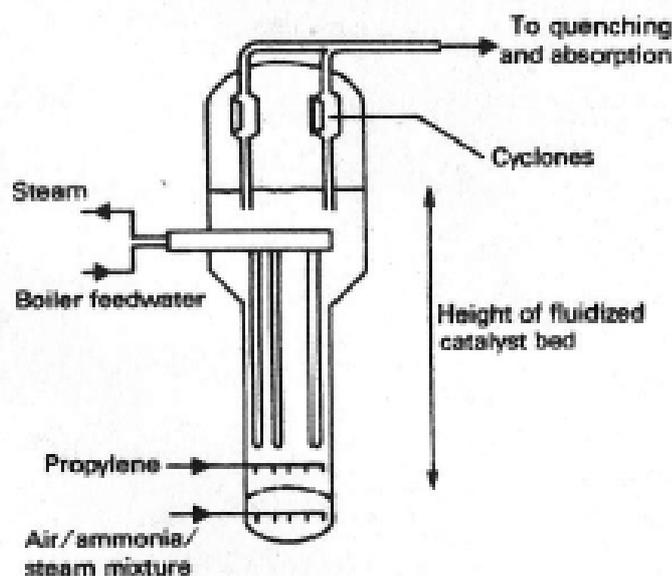


Figura 3. Diagramma schematico del reattore a letto fluido per la produzione di acrilonitrile da propilene (Chauvel & Lefebvre 1989)

Per prevenire reazioni secondarie negli effluenti, il gas che lascia la testa del reattore viene rapidamente raffreddato mandandolo prima ad un *quench boiler*, dove si produce vapore a bassa pressione, ed in seguito ad una torre di raffreddamento. Questa operazione viene fatta nella parte bassa della colonna, nella quale si usa una soluzione di acido solforico per neutralizzare l'ammoniaca non reagita ottenendo un flusso di solfato di ammonio. I gas che derivano dall'assorbimento ( $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  ed idrocarburi) vengono

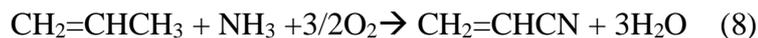
direttamente mandati in aria o fatti prima passare in un inceneritore che brucia gli idrocarburi e il CO.

Dopo un ulteriore raffreddamento tramite scambio di calore, i gas neutralizzati sono inviati ad un assorbitore che opera in presenza di acqua fredda (5°C) per recuperare il massimo di HCN, acetonitrile, acrilonitrile e di altri componenti pesanti. La soluzione acetonitrile/acrilonitrile è una miscela azeotropica, la quale richiede diversi step di purificazione, al termine dei quali si ottengono una fase acquosa ed una fase organica distinte: la prima viene fatta rifluire, mentre l'altra, ricca di acrilonitrile e HCN, viene inviata allo stadio successivo di purificazione. La soluzione acquosa di acetonitrile recuperata in fondo viene ulteriormente concentrata tramite distillazione azeotropica. L'acrilonitrile grezzo viene purificato in serie in due colonne successive, al fine di separare l'HCN e le impurità residue (acetone, acetaldeide, propionaldeide, acroleina). Al termine verrà purificato sotto vuoto, ottenendo un grado di purezza maggiore al 99,4%. Il fondo della colonna passa in un'ulteriore sezione di recupero in grado di rimuovere l'acqua e di creare una miscela di acetonitrile grezzo, che viene poi incenerita o trattata per ottenere il solvente. Le impurità residue verranno gestite mediante smaltimento in discariche (idonee alla classe di rifiuto), trattamento biologico ed incenerimento (Langvart2011).

Alcuni sistemi catalitici, specialmente quelli di prima generazione, privilegiavano l'aggiunta di vapore in ingresso al reattore, per aumentare la selettività e limitare la conversione dell'ammoniaca in azoto. Tuttavia, grazie all'incremento dell'efficacia dei sistemi catalitici attuali, la tendenza è quella di eliminare l'aggiunta di acqua.

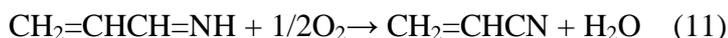
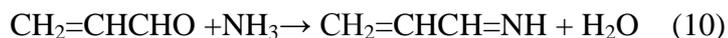
### 3.2.1 Descrizione della reazione di ammonossidazione

La reazione di ammonossidazione (8) che porta alla produzione di acrilonitrile è riportata di seguito:

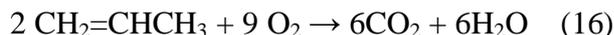
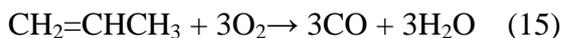


con  $\Delta_r H^0 \approx -515 \text{ kJ/mol}$

Il meccanismo prevede la formazione di acroleina come principale intermedio:



Questa trasformazione è caratterizzata anche dalla degradazione di propilene e dei derivati di ossigeno ed azoto, la quale produce HCN, acetonitrile, azoto, monossido di carbonio e  $\text{CO}_2$ :



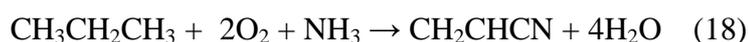
L'esotermicità di queste reazioni porta ad avere un calore di reazione complessivo superiore a quello precedente, compreso cioè tra i 650-670 kJ/mol (Chauvel & Lefebvre 1989).

### 3.3 Ammonossidazione di propano – Processi alternativi

Nel processo attuale di produzione di acrilonitrile da propilene, il costo maggiore è rappresentato dalla materia prima, la quale ha un'incidenza sul totale di circa il 67%. Un valore così elevato ha fatto sì che i produttori si rivolgessero a materie prime più accessibile economicamente, come ad esempio il propano. La grande differenza di prezzo tra i due chemicals (360\$/t nel 2007, Cavani et al. 2008) ha incentivato lo sviluppo, su scala pilota, di processi per la produzione di acrilonitrile partendo da propano. La ricerca ha portato l'Asahi Kasei Chemicals a sviluppare nel 2007 il primo impianto commerciale per la produzione di acrilonitrile partendo da propano, modificandone uno tradizionale preesistente (Cavani et al. 2008).

Tuttavia, è opportuno considerare che la differenza di prezzo tra le due sostanze non è costante nel tempo, ma subisce molte variazioni dovute sia all'ammontare prodotto (la produzione di propene supera quella del propano, poiché esso viene impiegato come building block), sia all'oscillazione del prezzo del petrolio e del gas naturale (poiché l'impiego principe del propano rimane quello di combustibile).

La reazione di ammonossidazione di propano (18) impiegata per l'ottenimento dell'acrilonitrile è comunemente condotta in un range di temperatura compreso tra i 480-520°C.



$\Delta_r H = -812,69 \text{ kJ/mol}$  (calcolato alla temperatura di reazione)

Tuttavia, le condizioni di reazione rivendicate dalle varie compagnie sono piuttosto differenti. I primi brevetti della Standard Oil riportano condizioni ricche in propano (processo denominato BP rich). Nel primo caso la conversione del propano è bassa e quindi sarebbe necessario il riciclo della paraffina non convertita. La Mitsubishi Kasei Corporation fu la prima compagnia a proporre processi in difetto di propano, in grado tuttavia di raggiungere alte conversioni. In brevetti più recenti, anche la BP rivendica le stesse condizioni, ma la bassa attività dei catalizzatori antimoniati rende necessaria una temperatura di circa 50°C maggiore rispetto a quella per il catalizzatore Mitsubishi. In Figura 4 vengono riportate le condizioni di reazione (rapporti molari in input) impiegate dalle varie compagnie.

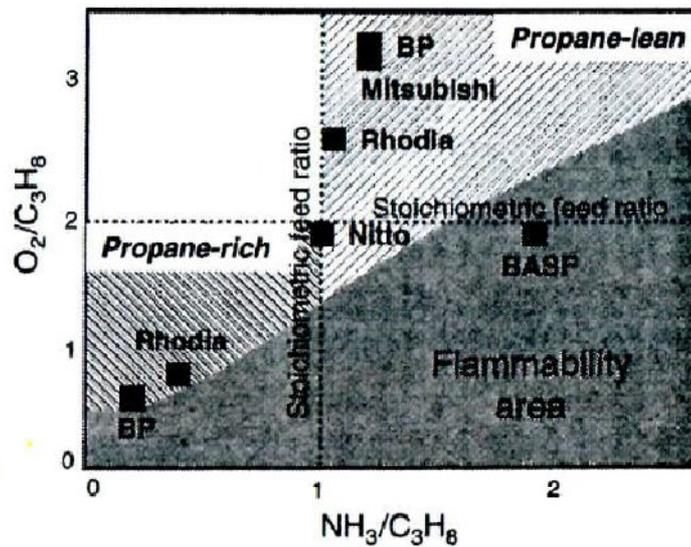


Figura 4. Composizione di alimentazione nell'ammonossidazione del propano (Cavani et al. 2008)

Sono stati proposte diverse configurazioni di processo, tuttavia l'opzione migliore sembra essere il processo senza riciclo di propano, proposto dall'Asahi Kasei Chemicals (Figura 5). Di fatti la struttura del catalizzatore unita alle condizioni di reazione permettono di raggiungere una conversione di propano pari al 90%, con una resa di acrilonitrile del 59%. Il prodotto desiderato viene in seguito separato dagli altri sottoprodotti, mentre la percentuale di non reagito viene inviata direttamente in torcia. L'opzione di riciclo (Figura 3) è da preferirsi principalmente in casi in cui si lavora con alta selettività (>80%) e bassa conversione di propano (30%); tuttavia vi sono casi in cui si adopera il riciclo anche per conversioni alte, così da recuperare in parte del propano da riutilizzare per la reazione.

Nel caso di configurazioni che prevedono riciclo sarà difficile immaginare una conversione di impianti già preesistenti per il propene; tale opzione sarà più facilmente realizzabile per processi senza riciclo. Quest'ultimi di fatti prevedono esclusivamente la sostituzione dei sistemi catalitici e dell'alimentazione senza ulteriori aggiunte di sezioni di recupero.

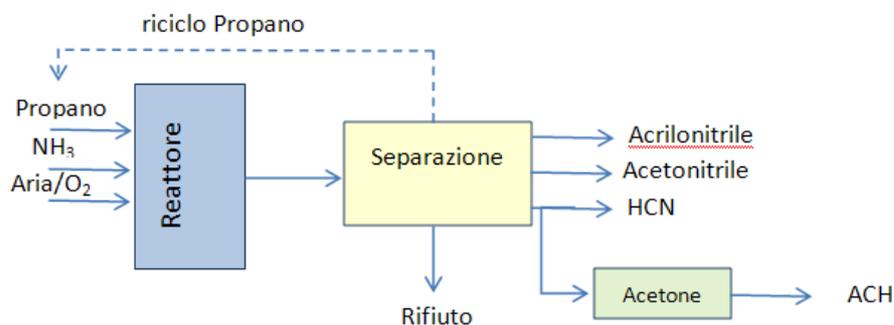


Figura 5. Flowsheet del processo (Asahi) con e senza riciclo di propano (adattata da Brazdil 2006)

Di seguito in Figura 6 è riportato lo schema di produzione dell'ACN da propano.

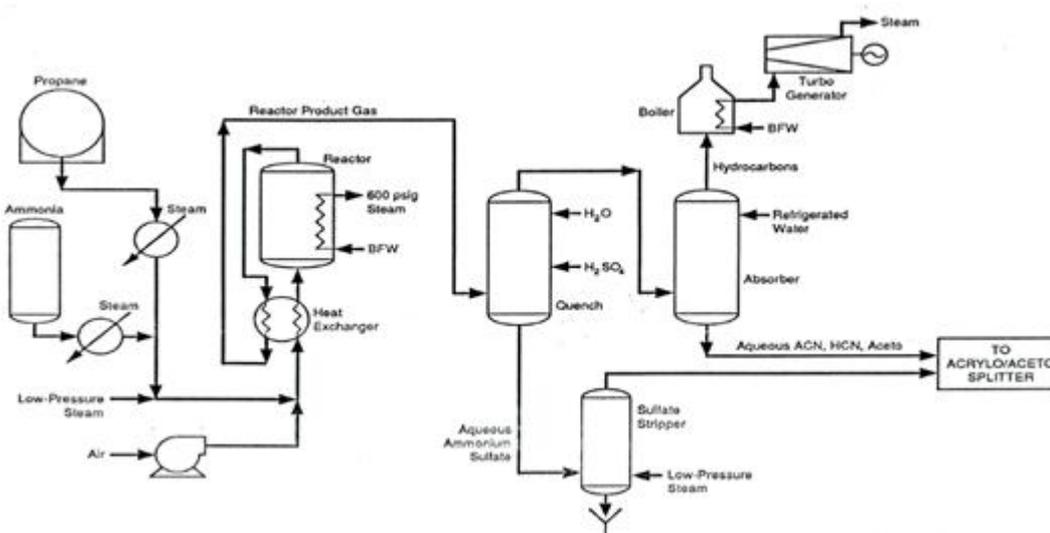


Figura 6. Processo di produzione di ACN da propano (Pavone & Schwaar 1989)

Oltre a quelli già descritti, sono stati ipotizzati processi più complessi, come l'uso di stadi multipli di reazione (Figura 7), operanti cioè in diverse condizioni, che prevedono un aumento graduale della conversione di propano. Il prodotto viene separato dopo ogni stadio ed il propano non reagito viene inviato al reattore successivo con aggiunta di ammoniaca, aria ed ossigeno. Si ottiene una conversione totale del 95% e una resa totale del 63%.

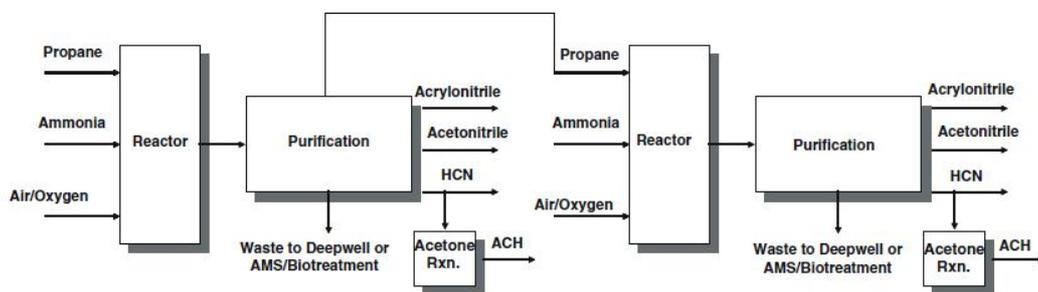


Figura 7. Schema processo multistadio (Brazdil 2006)

Un altro approccio è quello di adattare il processo al fine di ottenere più prodotti, tramite la regolazione del rapporto propano/ammoniaca in alimentazione al reattore (Figura 8). Questa opzione di processo fornisce l'opportunità di ottimizzare l'impianto in base a cambi di alimentazione, prezzo del prodotto e domanda. L'andamento della resa e della selettività dell'opzione multicomponente è riportata in Figura 9.

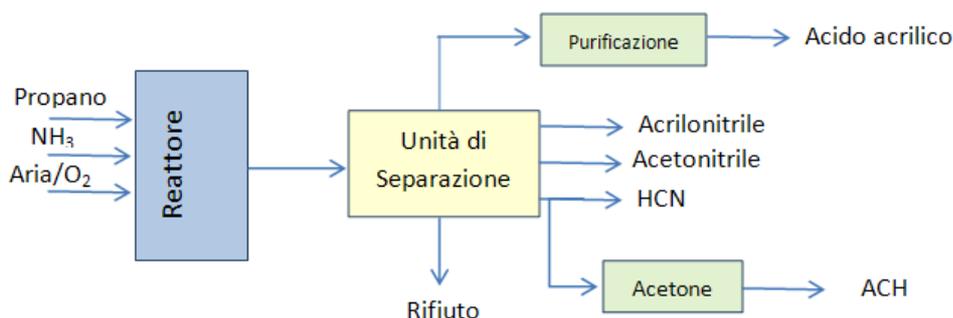


Figura 8. Schema di processo multicomponente (Brazdil 2006)

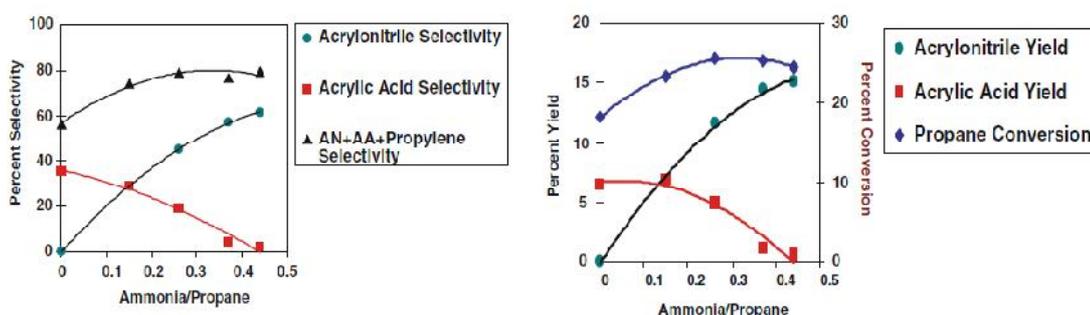


Figura 9. Andamento selettività e resa multicomponente (Brazdil 2006)

Un'ultima via potrebbe essere quella di deidrogenare il propano per produrre propilene ed usare quest'ultimo in un processo convenzionale di ammonossidazione per produrre acrilonitrile, tuttavia questa strada risulta essere poco conveniente (Cavani et al 2008).

### 3.4 Aspetti comuni ai processi da propene e da propano

#### 3.4.1 Catalizzatori

I catalizzatori commerciali maggiormente impiegati nei processi di ammonossidazione sono sistemi multicomponenti, appartenenti principalmente a due classi: quella dei molibdati (Multi Metal Molybdate, MMM) e quella degli antimoniati con struttura di rutilio.

La presenza di sistemi multifunzionali è necessaria a garantire il meccanismo multistadio della reazione di ammonossidazione.

Il miglioramento nella produzione è dovuto soprattutto allo sviluppo di diverse generazioni di catalizzatori sempre più efficienti. I catalizzatori di ossidi misti basati sui multimetalli molibdati (MMM) sono oggi i più comunemente usati (Cavani et al. 2008).

Il meccanismo dell'ammonossidazione dell'alchene è un ciclo catalitico in tre stadi (Figura 10):

1. Estrazione di un H in  $\alpha$  (da parte di  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$ );
2. Chemiadsorbimento e inserzione di N/O (su  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ );
3. Riossidazione del reticolo (sulla coppia redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ).

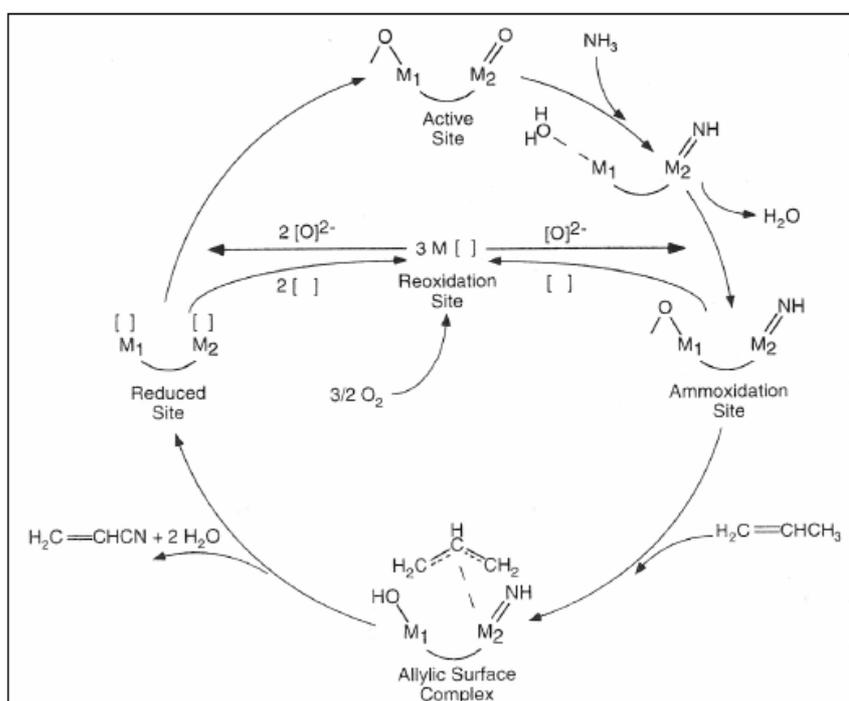


Figura 10. Ciclo catalitico dell'alchene (Castelli et al. 2010)

Il ciclo inizia dal sito attivo composto da due atomi di metalli adiacenti in un sistema solido: la fase M1 legata a ponte all'ossigeno e la fase M2 legata all'ossigeno con un doppio legame. La fase M2 interagisce con l'ammoniaca formando un immino gruppo, dopo l'eliminazione di una molecola di acqua. Il propene si coordina con la fase M2 mentre l'ossigeno nella fase M1 si lega con l'idrogeno allilico ( $\alpha$ -H) per formare un complesso. Si ha poi l'inserzione dell'azoto, seguita da un'ossidazione, dopo la quale l'acrilonitrile lascia il sito catalitico insieme a due molecole di acqua. I siti catalitici ridotti inviano le vacanze ioniche al sito di ri-ossidazione, che è in grado di dissociare la molecola di ossigeno in  $O^{2-}$ , il quale si muove verso il metallo, in cui manca l'ossigeno, eliminando la lacuna.

Questo meccanismo si riesce ad ottenere in un sistema in grado di accogliere differenti cationi metallici in siti catalitici bifunzionali, con ossigeno, vacanze ioniche ed elettroni in grado di muoversi nel reticolo.

Questa multifunzionalità può essere raggiunta in due modi:

- Cooperazione tra le fasi (nel caso dei catalizzatori antimoniati). Due siti catalitici in due fasi diverse stanno molto vicini tra loro: le molecole subiscono la prima reazione, si desorbono e poi subiscono l'altra raggiunto il secondo sito;
- Cooperazione tra gli elementi (nel caso dei catalizzatori molibdati). I siti si trovano sulla stessa fase e quindi le molecole non hanno bisogno di desorbirsi per completare l'ammonossidazione.

#### **3.4.1.1 I due sistemi catalitici**

Come detto in precedenza i sistemi catalitici maggiormente impiegati nei processi di produzione di acrilonitrile appartengono alla famiglia dei molibdati (Mitsubishi Kasei Corporation, Asahi Kasei Chemicals) e degli antimoniati (Standard Oil, BASF, Monsanto).

Molibdati Multi Metallici (MMM). Sono sistemi costituiti da Mo, Bi, Fe, Ni, Co ed additivati con Mg, Cr, Rb, K, Ce, P, B, Cs, Sb e Mn dispersi in silice (50wt%) per applicazioni in letto fluido. Il sito attivo è composto dalla fase M1, ortorombica (Bi) e dalla fase M2, pseudo esagonale (Mo), che formano assieme un ponte con l'ossigeno: la fase M1 legata all'ossigeno da legami singoli sono responsabili dell'estrazione dell'H in  $\alpha$ , mentre quelle M2, che formano con l'ossigeno legami doppi, provocano l'inserzione

dell'azoto (ammoniaca). Nella reazione di ammonossidazione, l'ammoniaca è attivata da uno scambio con gli ioni  $O^{2-}$  per formare  $NH^{2-}$  (19):



Infine, due coppie di elettroni legate ai due atomi di Bi in un ponte Bi-O-Bi (o coppie redox di Fe, Ce e U) sono responsabili della dissociazione dell'ossigeno.

La fase M1 è in grado da sola di trasformare il propene\propano in acrilonitrile, la fase co-catalitica M2 è necessaria per la trasformazione del propene\propano non convertito (o desorbito) in acrilonitrile, migliorando quindi la selettività della reazione. Una buona resa di acrilonitrile si ottiene con un catalizzatore avente la seguente composizione: 60wt% di fase M1 e 40wt% di fase co-catalitica M2 (Pavone & Schwart 1989; Cavani et al. 2008).

Ogni metallo presente nel catalizzatore ha un suo ruolo:

- Il V è necessario ad ottenere la struttura cristallina richiesta ed è responsabile della deidrogenazione dell'alcano (nel caso del propano);
- Il Mo è utile all'ottenimento della struttura cristallina ed aiuta nella coordinazione dell'inserzione dell'azoto;
- Il Te promuove l'estrazione dell'H in  $\alpha$ ;
- Il Nb migliora la selettività in acrilonitrile.

L'Asahi Kasei Chemicals ha poi modificato la composizione del catalizzatore Mitsubishi, introducendo l'Sb invece del Te nella fase M1 rendendolo così più stabile dell'originario.

Questi sistemi multicomponenti danno una performance maggiore rispetto agli antimoniati, nel caso dell'ammonossidazione di propano.

Sono stati sviluppati due principali metodi di preparazione per sintetizzare questi catalizzatori:

- Essiccamento. Una miscela acquosa di precursori di ossidi metallici viene fatta evaporare gradualmente del solvente, questo processo porta alla nucleazione ed accrescimento di precursori degli ossidi metallici, i quali richiedono di un ulteriore trattamento per ottenere i catalizzatori attivi;
- Sintesi idrotermale. È il metodo da preferire in quanto permette la sintesi di un complesso di ossidi di metalli in un'unica fase con varie strutture cristalline e performance.

Questi catalizzatori contengono un eccesso di molibdeno rispetto allo stechiometrico, importante in quanto:

- Fornisce un ponte molecolare tra i molibdeni che co-operano se la corrispondenza cristallina non è perfetta;
- Fornisce una riserva di Mo, il quale si consuma gradualmente a causa del ciclo redox. Di fatti in condizioni riducenti viene perso sotto la forma volatile  $\text{MoO}(\text{OH})_2$ .

In Figura 11 è mostrato il meccanismo di ammonossidazione selettiva con catalizzatori molibdati.

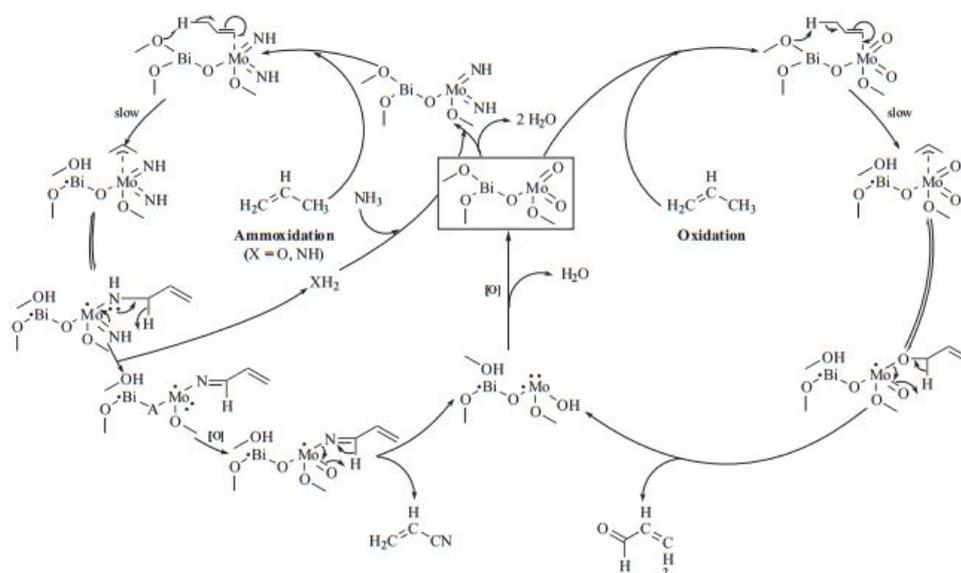


Figura 11. Meccanismo di ammonossidazione selettiva ed ossidazione del propilene con catalizzatori bismuto molibdato (Brazdil 2010)

#### Antimoniati con struttura a rutilio.

Sono sistemi solidi non stechiometrici, composti da  $\text{Sb}^{5+}$  e un metallo nello stato di ossidazione  $3+$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ) o una coppia dello stesso metallo in diversi stati di ossidazione ( $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ), nei quali l'elettroneutralità è mantenuta dalla creazione di vacanze cationiche.

Il sito catalitico è costituito da quattro cationi di metalli antimoniati: due  $\text{Sb}^{5+}$  nel centro legati con due  $\text{Sb}^{3+}$  esterni.  $\text{Sb}^{5+}$  attiva e inserisce l'ammoniaca mentre si coordina con l'olefina, mentre l'ossigeno legato all' $\text{Sb}^{3+}$  è responsabile dell'estrazione dell' $\text{H}$  in  $\alpha$ . Infine l'antimonio, con almeno una delle coppie redox di Fe, Ce, Cr e U ripristinano l'ossigeno mancante. È inoltre necessario un eccesso di Sb rispetto allo stechiometrico per la formazione del rutilio, per poter raggiungere una buona selettività di acrilonitrile e bassa selettività degli ossidi di carbonio.

Hanno un metodo di preparazione piuttosto difficile (vengono solitamente formati con trattamento in aria) che influenza la natura dei catalizzatori preparati. Tra le principali caratteristiche che variano a seconda della preparazione ci sono:

- il rapporto tra  $V^{3+}$  e  $V^{4+}$ , in particolare al variare dell'atmosfera e della temperatura del trattamento termico;
- il numero di vacanze cationiche.

Nel caso dell'ammonossidazione del propano, la Standard Oil (poi BP ed ora Ineos) ha rivendicato questa tipologia di catalizzatori sia per il processo in condizioni povere di propano, con alta conversione della paraffina, che per il processo in condizioni ricche in propano, con bassa conversione.

In Figura 12 è rappresentato il meccanismo di ammonossidazione selettiva con catalizzatori antimoniati.

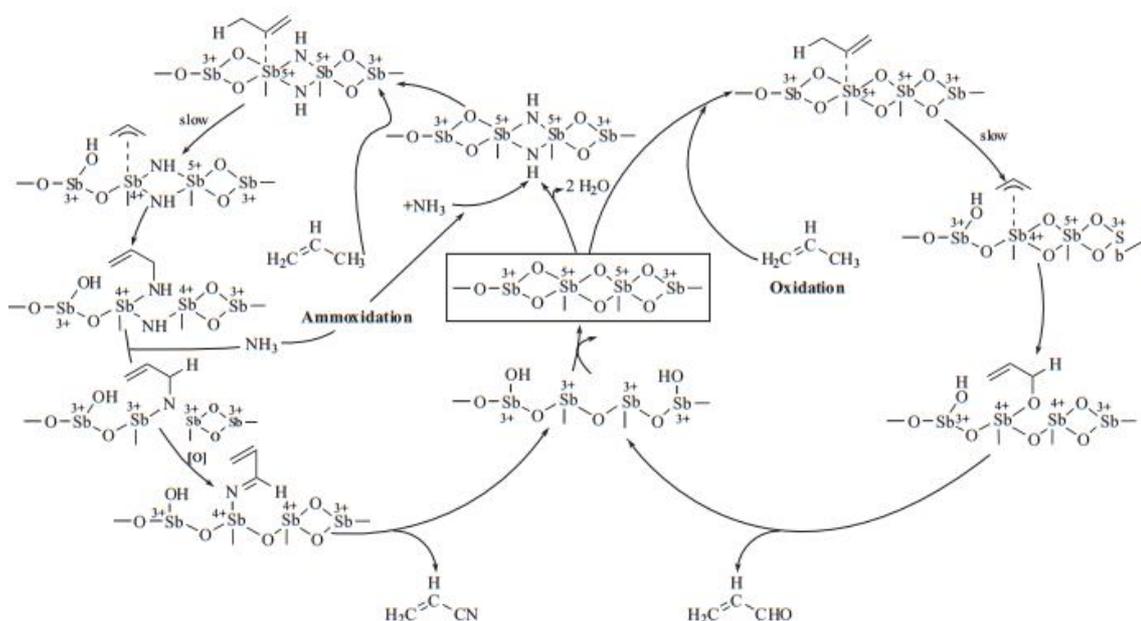


Figura 12. Meccanismo di ammonossidazione selettiva ed ossidazione del propilene con catalizzatori antimoniati (Brazdil 2011)

### 3.4.1.2 Ciclo catalitico da propano

Il punto chiave nell'ammonossidazione del propano è la dissociazione del legame C-H, per formare un complesso attivato soggetto in seguito ad ulteriore estrazione di H e formazione di propene. In seguito il complesso è attivato mediante formazione di carbocationi o carboanioni per mezzo di dissociazioni omolitiche o eterolitiche.

In una configurazione a due stadi, ipoteticamente condotta in due reattori diversi, si ha prima la trasformazione del propano in propene e poi quella di quest'ultimo in acrilonitrile. Si può immaginare che lo stesso meccanismo avvenga in una configurazione

a singolo stadio, nel quale la trasformazione avviene consecutivamente in due siti catalitici senza desorbimento dopo la formazione dell'alchene: un sito in grado di attivare la paraffina e ossideidrogenarla ad olefina e l'altro che ammonossida l'intermedio olefinico assorbito. Questo secondo stadio deve essere molto rapido per limitare il più possibile il desorbimento dell'olefina. Per realizzare un'efficace cooperazione è necessario che i due siti siano molto vicini. Nei catalizzatori a struttura antimoniata tale cooperazione è facilitata dalla dispersione dell'ossido di antimonio (responsabile dell'ammonossidazione allilica) sopra il metallo antimoniato (che favorisce la deidrogenazione ossidativa).

Un'altra possibile via di attivazione del propano è costituita dalla estrazione di un H sul sito di un acido di Lewis e successivo attacco nucleofilo dell'ossigeno. L'intermedio ottenuto subisce un'altra estrazione di H ed ossidazione formando il propionato. Una deidrogenazione ossidativa produce poi acrilato, che è lo stadio successivo nella formazione di acrilonitrile (Castelli et al. 2010).

I catalizzatori attivi nell'ammonossidazione del propilene non lo sono altrettanto per il propano, principalmente a causa della grande forza del legame C-H.

### **3.4.2 Sottoprodotti**

I maggiori sottoprodotti sono l'acido cianidrico (HCN) e l'acetonitrile (AcN). In particolare, nel caso dell'ammonossidazione di propene, per ogni kg di acrilonitrile vengono prodotti rispettivamente 0.1kg di HCN (che può venire impiegato principalmente per produrre metilmetacrilato) e 0.03kg di acetonitrile, il quale ha un impiego come solvente (Pavone & Schwaart 1989, Bradzil 2006, Sutter 2007, Cavani et al. 2009).

L'ammoniaca non reagita viene neutralizzata con acido solforico, ottenendo solfato d'ammonio, il quale viene venduto come fertilizzante, mentre per quanto riguarda gli altri sottoprodotti, come propano e propilene non reagiti, non è vantaggioso predisporre un riciclo, per cui vengono bruciati (Pavone & Schwaart 1989).

### **3.4.3 Scambio termico**

Come detto in precedenza, sia la reazione da propene che quella propano risultano estremamente esotermiche pertanto, onde evitare fenomeni di *runaway*, è necessario mantenere una temperatura costante mediante l'impiego di scambiatori di calore all'interno del reattore. Nelle bobine si introduce acqua di raffreddamento alla

temperatura di 15°C ottenendo in uscita vapore saturo alla pressione di 600psi, circa 41.37bar. Questo vapore viene combinato con quello in uscita dalla testa dell'assorbitore, per produrre vapore saturo a 343°C il quale in parte viene impiegato in impianto per la produzione di utilities (vapore ed energia elettrica), usate nelle fasi di separazione e purificazione, mentre l'energia recuperata e non sfruttata viene rivenduta. In particolare, il sistema di cogenerazione ha una potenza di 25.6MW. Di questi 19.8MW vengono consumati in impianto, i restanti 5.8MW vengono venduti (Pavone & Schwaart 1989).

## 4. METODOLOGIA LCA

### 4.1 Introduzione alla metodologia LCA

Soprattutto negli ultimi decenni, l'uomo, per soddisfare i propri desideri e bisogni, ha creato squilibri all'intero del sistema ambiente, usufruendo in modo eccessivo di risorse naturali e non badando alle conseguenze che ne potevano scaturire.

Solo recentemente l'opinione pubblica si è gradualmente sensibilizzata su tale tematica. Gli sforzi vengono concentrati nella ricerca di soluzioni che permettano di soddisfare i bisogni umani senza nuocere all'ambiente circostante, minimizzando i danni presenti e tentando di non crearne di nuovi (Yeang 2008).

Di conseguenza, in ambito industriale accade sempre più spesso che, prima di effettuare nuovi investimenti, vengano chieste garanzie sul "comportamento" ambientale dei partner interessati (Baldo et al 2008). Inoltre, in un'economia dove il contenimento del costo del lavoro si risolve in un'esternalizzazione della produzione, la richiesta di efficienza ambientale potrebbe rappresentare un possibile rilancio di aziende situate in aree industrializzate dove l'attenzione a questo tema costituisce elemento di distinzione, in grado di incoraggiare e premiare le imprese sulla via dello sviluppo sostenibile.

Tali considerazioni vanno estese a tutti gli ambiti industriali, tra cui quello della chimica. Di fatti, per valutare se un processo nuovo o modificato è effettivamente green, è necessario misurarne il suo impatto durante l'intero ciclo di vita. Troppo spesso vi sono stati esempi in cui cambiamenti di tecnologia o modifiche nella chimica in gioco (condizioni di reazione o reagenti) non hanno mostrato sostanziali miglioramenti delle performance ambientali di processo, portando a delle migliorie solo superficiali ovvero per quel che riguarda un singolo stadio del processo. Tuttavia, espandendo i confini del sistema in esame si scoprirebbe che le criticità non si sono superate, ma sono state semplicemente trasferite da uno stadio all'altro, non risolvendo il problema alla radice.

Ci sono diversi strumenti in grado di valutare l'impatto ambientale associato ad un prodotto, processo o servizio; tra queste la metodologia LCA, acronimo di *Life Cycle Assessment* (in italiano Valutazione del Ciclo di Vita), è in grado di analizzare le implicazioni ambientali di un prodotto lungo tutte le fasi che coinvolgono il suo ciclo di vita, ossia l'estrazione delle materie prime, la lavorazione dei materiali, l'assemblaggio del prodotto, l'uso e il fine vita: *dalla culla alla tomba (from cradle to grave)*.

La metodologia LCA viene quindi impiegata come strumento di analisi per la valutazione dell'eco-efficienza produttiva. La sua utilità è provata, in quanto è accettata dalla

comunità scientifica internazionale come strumento idoneo per l'identificazione delle strategie aziendali volte alla ricerca di efficienza ambientale, in termini di riduzione del consumo di risorse e di energia e nella minimizzazione degli effetti sull'ambiente secondo gli attuali standard mondiali, integrandola a valutazioni tecniche, di mercato ed economiche (Burgess and Brennan 2001).

Grazie all'unione degli sforzi di due importanti enti internazionali, la Society for Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) e l'International Standardization Organization (ISO) si svilupparono le fondamenta della metodologia LCA. Nel 1993 la SETAC cercò di fornire un quadro di riferimento per cercare di standardizzare la metodologia e definì la LCA come segue:

*“La Valutazione del Ciclo di Vita è il processo per identificare i carichi ambientali associati ad un prodotto, processo o attività, identificando e quantificando energia e materiali utilizzati ed emissioni rilasciate all'ambiente, al fine di valutarne l'impatto e di identificare le opportunità di miglioramento. La valutazione comprende l'intero ciclo di vita del prodotto, processo o attività, passando dall'estrazione e trasformazione delle materie prime, fabbricazione del prodotto, trasporto e distribuzione, utilizzo, riuso, stoccaggio, riciclaggio, fino alla dismissione”.* Contemporaneamente anche la ISO perseguiva lo stesso obiettivo, attraverso la stesura di norme di riferimento per queste tipologie di studio, e a sua volta definì la LCA come *“una raccolta e valutazione degli input, output e potenziali impatti ambientali di un prodotto per tutto il suo ciclo di vita”.*

Le norme ISO appena citate appartengono alla serie 14040 (uscite a partire dal 1996):

1. ISO 14040: Principi e struttura;
2. ISO 14041: Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione ed analisi di inventario;
3. ISO 14042: Valutazione dell'impatto del ciclo di vita;
4. ISO 14043: Interpretazione.

Successivamente, la serie ISO 14040 – 14043 è stata aggiornata e sostituita dalle ISO 14040:2006 (Principi e struttura) e ISO 14044:2006 (Requisiti e Linee guida), le quali rappresentano un ulteriore perfezionamento delle prime linee guida proposte dalla SETAC e costituiscono il riferimento riconosciuto a livello internazionale per l'esecuzione di una LCA, predisponendo un unico riferimento normativo adottabile in tutti i paesi del mondo (Baldo et al 2008) in tutti i settori industriali, all'ISO aderiscono gli enti normatori di circa 90 paesi.

Valutare e migliorare l'impatto ambientale di un prodotto durante l'intero ciclo di vita può essere in alcuni casi un'azione molto articolata soprattutto per prodotti o processi complessi, caratterizzati da diversi componenti e materiali come automobili ed elettrodomestici.

Per questo motivo è importante prima di tutto definire la strategia di intervento e gli obiettivi finali che si intendono raggiungere: riduzione del consumo di risorse ambientali, impiego di materiali derivanti da risorse rinnovabili o dal riuso e riciclo di altri prodotti, riduzione della produzione di rifiuti, dei consumi energetici e delle emissioni inquinanti.

Attraverso l'analisi del ciclo di vita è possibile capire dove si concentrano i maggiori impatti ambientali e di conseguenza definire le successive modalità di intervento.

La metodologia LCA può essere impiegata per (ISO 14040):

- identificare le opportunità di miglioramento delle performance ambientali di prodotti, in vari punti del loro ciclo di vita;
- informare i decisori politici, dell'industria ed organizzazioni non governative (per esempio allo scopo di pianificazioni strategiche, definizione delle priorità, progettazione di prodotti e processi);
- selezionare indicatori della performance ambientale, incluse le tecniche di misurazione;
- marketing (per esempio attuazione di un sistema di etichettatura, rivendicazione o dichiarazione ambientale).

Gli obiettivi di una LCA possono quindi essere (Clark & Macquarrie 2002):

- fornire un quadro completo delle interazioni di un'attività con l'ambiente;
- identificare i maggiori impatti ambientali e gli stadi del ciclo di vita o i "punti critici" che contribuiscono a questi impatti;
- comparare gli impatti ambientali di prodotti, processi o attività alternative;
- aiutare a capire l'impatto complessivo e interdipendente delle conseguenze sull'ambiente delle attività umane;
- fornire ai decisori informazioni sugli effetti ambientali di queste attività ed identificare opportunità di miglioramento ambientale.

Utilizzare un approccio di ciclo di vita per stimare gli impatti ambientali fornisce agli utilizzatori i seguenti vantaggi (Conception at al 2011):

- Valutare se effettivamente i processi sono green ;
- Fornire un insieme di sistemi di misura comunemente accettati per misurare impatti specifici;

- Identificare scambi tra impatti e fasi del ciclo di vita e sottolineare i costi e gli impatti nascosti;
- Identificare “hot spot”, le fasi o le aree che contribuiscono di più all’impronta ambientale di un’attività per riconoscere le opportunità per l’ottimizzazione delle risorse;
- Identificare sistematicamente impatti ambientali chiave in ognuna delle fasi del ciclo di vita di un sistema;
- Fornire informazioni ai decisori per pianificazioni strategiche, definizione delle priorità e progettazione o riprogettazione di prodotti o processi;
- Identificare lacune nelle informazioni;
- Fornire dati scientifici che possano essere applicati per riconoscere schemi di marketing.

Questo è il quadro generale nel quale si va ad inserire un’analisi del ciclo di vita, che verrà in seguito descritta nelle sue diverse fasi.

#### **4.1.1 Storia LCA**

Spesso la metodologia di analisi del ciclo di vita viene vista come un approccio recente e del tutto innovativo. In realtà, la Life Cycle Assessment ha le sue origini nei primi anni ’60. Il previsto esaurimento di combustibili fossili causò un uso sempre più razionalizzato dell’energia. Ciò portò molti ricercatori ad occuparsi delle problematiche associate al consumo di risorse. Essi si resero conto che l’unica strada efficace per studiare in maniera completa i sistemi produttivi da un punto di vista ambientale era quella di esaminarne le prestazioni seguendo passo dopo passo il percorso delle materie prime: dall’estrazione fino al loro ritorno alla terra sotto forma di rifiuti, passando attraverso tutti i processi di trasformazione e di trasporto. Il primo esempio di studio, che utilizza l’approccio dell’analisi del ciclo di vita, è stato presentato nel 1968 a Mosca in occasione della settima conferenza mondiale per l’energia. Il lavoro era proprio rivolto all’analisi di un processo produttivo, oltretutto nell’ambito dell’industria chimica (filone che fu per molto tempo abbandonato rivolgendo l’utilizzo della metodologia esclusivamente a prodotti, Smith 1968). Il lavoro fu presentato da Harold Smith (direttore dell’Imperial Chemical Industries Lim., Gran Bretagna) con titolo “The cumulative energy requirements of some final products of the chemical industry”.

La creazione del metodo moderno dell’analisi del ciclo di vita iniziò solo nel 1969 con l’inizio di uno studio interno della Coca-Cola Company, volto alla valutazione di rilasci

ambientali associati a due tipi diversi di contenitori per bevande. Dal 1975 alla fine degli anni '80, l'interesse nell'effettuare questo tipo di valutazioni diminuì in quanto calò l'influenza della crisi petrolifera e del problema ambientale, quest'ultimo focalizzato principalmente sulla gestione di rifiuti pericolosi (Conception et al. 2011).

In seguito, quando il problema rifiuti affiorò globalmente, il ciclo di vita riemerse come strumento per analizzare problemi ambientali, tuttavia la mancanza di un approccio standardizzato e i dubbi sull'effettiva utilità dello strumento fecero nascere l'esigenza di un miglioramento della metodologia. Ciò portò alla standardizzazione della metodologia di analisi del ciclo di vita, guidata dalla Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), che, durante il congresso a Smuggler Notch (Vermont, USA) del 1990, conìò il termine "LCA" per meglio caratterizzare l'obiettivo delle analisi fino a quel momento svolte sotto altri nomi. L'organizzazione originaria di una LCA, secondo lo schema proposto dalla SETAC, comprendeva tre fasi principali da attuare successivamente e ciclicamente.

A metà degli anni 90, in Italia, il concetto di analisi del ciclo di vita era ancora poco diffuso, solo alcune grandi aziende (tra le quali FIAT e Pirelli) incominciarono ad applicare tale metodologia, soprattutto nel settore ricerca e sviluppo ed in esercizi di valutazione del carico energetico ed ambientale dei propri processi in un'ottica dalla culla alla tomba.

Nella seconda metà del ventesimo secolo, il settore industriale diventò consapevole dell'impatto negativo generato dall'attività umana. Ciò determinò lo sviluppo di nuovi comportamenti più consapevoli al fine di prevenire i danni ambientali. Le prime industrie sotto controllo furono quelle dei processi chimici (Jacquemin and Pontalier 2012).

Il diffondersi dell'utilizzo e delle applicazioni della LCA è anche frutto del lavoro del Comitato ISO per la standardizzazione della metodologia.

Cronologicamente lo sviluppo storico della metodologia LCA potrebbe essere il seguente:

- 1970-1990 "il periodo dell'ideazione", in quanto durante questo periodo furono sviluppati diversi approcci, terminologie e risultati a causa della mancanza di comunicazione internazionale circa la metodologia utilizzata;
- 1990-2000 "la decade della standardizzazione", nella quale vengono identificati i difetti della metodologia e sviluppata la struttura teorica tramite la SETAC e la ISO;

- 2000-2010 “la decade dell’elaborazione”, nella quale la LCA è diventato uno strumento generalizzato per la valutazione ambientale.

Come visto in precedenza, agli albori l’applicazione della metodologia fu rivolta principalmente allo studio di prodotti; tuttavia oggi, sta crescendo l’impiego nella valutazione di processi. Di fatti anche un sistema più ampio può essere visto in una prospettiva di ciclo di vita: fase di progettazione (pianificazione e R&D), installazione, utilizzo del processo (per la realizzazione di un prodotto o servizio) e fine vita dello stesso (disassemblaggio del processo e bonifica dei terreni utilizzati). La metodologia LCA applicata ai processi può anche adottare un approccio *cradle-to-gate*, ciò significa che i confini comprendono l’ingresso di materiali ed energia in azienda e terminano con la produzione del bene, non includendo le fasi di uso o il fine vita di quest’ultimo. Come per i prodotti, uno studio LCA di un processo può essere utilizzato in vari contesti: come ad esempio nella ricerca e nello sviluppo delle varie fasi o come guida all’evoluzione del processo stesso (anche per la selezione e comparazione di più opzioni).

Come detto sopra, un’analisi LCA può essere impiegata anche per lo studio di processi anche se, come si potrà vedere qui in seguito, le applicazioni fino a questo momento sono state molte meno di quelle a prodotti.

#### **4.1.1.1 Storia LCA applicata ai processi chimici**

Come già citato in precedenza, uno dei primi studi “simil-LCA” fu proprio un’applicazione legata ai processi: lo studio di Harold Smith presentato a Mosca nel 1968. L’approccio della LCA ai processi venne poi abbandonato, incentrandosi maggiormente allo studio di prodotti per diversi anni. Fino alla fine del ventesimo secolo, l’adozione da parte dell’industria dell’approccio LCA era scarsa, ma la metodologia stava progressivamente ottenendo riconoscimento.

In seguito vengono elencati alcuni tra i pochi lavori svolti fino a questo momento circa la LCA applicata ai processi chimici:

- 1995. Uno dei primi lavori che ha a che fare con la metodologia LCA applicata ai processi è attribuito a Furuholt, che comparò la produzione e l’uso di differenti prodotti petrolchimici. L’originalità di questo studio è che invece di considerare lo stadio di raffineria come una black box, l’autore cerca di quantificare la richiesta energetica e l’emissione di inquinanti relativi a questa unità, usando le linee guida proposte dalla SETAC.

- 1999. Studio di LCA sulla produzione di Dimetilcarbonato (DMC) attraverso due vie di sintesi: 1) tradizionale attraverso l'impiego di fosgene; 2) alternativa, appartenente alla green-chemistry, che impiega CO<sub>2</sub> sequestrata da impianti industriali (tale via non risulta ancora applicata a livello industriale) (Aresta and Galatola 1999). Nel lavoro si elidono processi/sostanze/condizioni di reazioni usate in entrambi i processi, poiché per essi il bilancio risultante dal confronto è neutro.
- 2002. Applicazione della LCA alla produzione dell'anidride maleica (Domenèch et al. 2002). Questo lavoro cerca di valutare l'impatto associato a due differenti metodi di produzione: uno che impiega come materia prima benzene (via più vecchia) e l'altro partendo da butene (via di sintesi considerata appartenente alla "Green Chemistry"). Nello studio, avendo condizioni di reazione identiche, viene tralasciato l'impatto associato ad esse e si ipotizza che ciascun processo produca qualitativamente i prodotti indicati, cioè che vengano rispettati i rapporti stechiometrici, tralasciando reazioni parassite.
- 2009. Vengono presi in considerazione due metodi per la sintesi dall'acido acrilico: uno (impiegato industrialmente) in due stadi partendo da propilene che ha come intermedio l'acroleina, l'altro che sfrutta una riduzione selettiva del propano, ottenendo direttamente il prodotto desiderato, processo non ancora commercializzato industrialmente a causa della mancanza di catalizzatori in grado di aggiungere rese elevate. L'obiettivo dello studio è quindi individuare una resa ottimale di acido acrilico necessaria allo sviluppo futuro di catalizzatori, in modo da rendere ambientalmente vantaggioso il processo che parte da propano (Holman et al. 2009). Il lavoro non include nei confini alcun tipo di catalizzatore, poiché per il processo alternativo non sono stati ancora sviluppati industrialmente e si presume che gli impatti relativi ad esso siano trascurabili.
- 2011. Studio sulla messa a punto di un processo in catalisi omogenea (liquido-liquido) per la sintesi di acido formico (HCOOH<sub>(L)</sub>) partendo da CO<sub>2(G)</sub>, building block molto economico (reazione che non ha ancora trovato applicazioni industriali) (Schaub and Paciello 2011).
- 2011. Applicazione della metodologia LCA ad un metodo alternativo per la dissoluzione della cellulosa, più sostenibile per l'ambiente. Il metodo in questione impiega NMMO/H<sub>2</sub>O come solvente e lo si vuole confrontare con uno alternativo che impiega il Bmim Cl, liquido ionico (Righi et al. 2011). L'aspetto che viene

messo in risalto dallo studio è l'impossibilità di avere tutti i dati di processi chimici già presenti nel database di riferimento (Gabi 4). Nello studio si assume che le infrastrutture per l'intera produzione chimica siano trascurabili, poiché il loro carico ambientale risulta basso o insignificante.

## 4.2 Struttura metodologia LCA

La struttura moderna di una LCA, proposta dalle norme ISO, è un approccio sistematico e graduale, sintetizzabile in quattro fasi concettuali principali (Jacquemin and Pontalier 2012), schematizzate anche in Figura :

- *Definizione dello scopo e del campo di applicazione* (Goal and Scope Definition). È la fase preliminare che consiste nel definire i confini del sistema studiato per garantire che non vengano omesse parti rilevanti ed in cui vengono definiti: le finalità dello studio, l'unità funzionale, le assunzioni ed i limiti;
- *Analisi di inventario* (Life Cycle Inventory Analysis, LCI). Spesso basata su bilanci di massa ed energia, questa fase quantifica gli input (materiali ed energia) e gli output (rifiuti ed emissioni) relativi al sistema lungo tutto il suo ciclo di vita creando un modello. Lo scopo è quello di ricreare un modello che rappresenti il più realisticamente ed oggettivamente possibile il sistema oggetto di indagine in tutti i suoi aspetti: flusso di materiali, energia e rifiuti, fasi di trasporto, trasformazione e smaltimento;
- *Valutazione dell'impatto* (Life Cycle Impact Assessment, LCIA). Questa fase consiste nell'identificare i carichi ambientali di tutti i flussi in ingresso ed uscita, quantificati nell'analisi di inventario, in opportune categorie di impatto ambientale. Si ha il passaggio dal dato oggettivo chimico-fisico, calcolato durante la fase di inventario, ad un impatto, traducibile poi in categorie di danno;
- *Interpretazione e miglioramento* (Life Cycle Interpretation). Questa ultima parte, trasversale rispetto alle altre, permette di tracciare le considerazioni e le conclusioni circa i danni ambientali generati dal sistema, utilizzando i risultati forniti dalla fase di valutazione dell'impatto. Essa ha lo scopo di proporre i cambiamenti necessari a ridurre l'impatto ambientale dei processi considerati.

Ad ogni fase i risultati vengono interpretati, dando così la possibilità di revisionare le caratteristiche ambientali dell'attività in fase di valutazione (Graedel and Allenby 2010).

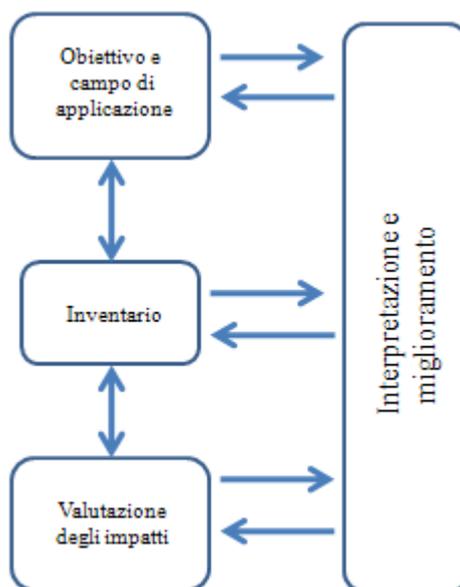


Figura 13. Struttura dell'analisi del ciclo di vita (LCA)

#### 4.2.1 Definizione degli obiettivi e del campo di applicazione

La ISO 14040 introduce così l'argomento: "gli obiettivi e gli scopi dello studio di una LCA devono essere definiti con chiarezza ed essere coerenti con l'applicazione prevista". L'obiettivo di una LCA deve stabilire senza ambiguità quali sia l'oggetto di indagine le motivazioni che inducono a realizzare lo studio e il tipo di pubblico a cui è destinato, cioè a quali persone si intendono comunicare i risultati dello studio (Baldo et al 2008).

Il modello creato è una semplificazione della realtà, pertanto la sfida è quella di sviluppare modelli nei quali le semplificazioni e le distorsioni non influenzino troppo il risultato. Nello scopo e campo di applicazione le scelte più importanti sono quindi (Goedkoop et al. 2008):

- La ragione per cui si esegue la LCA e i quesiti che necessitano di una risposta;
- Una precisa definizione del prodotto, del suo ciclo di vita e della funzione che compie;
- Nel caso in cui si volessero confrontare due prodotti, va definita un'unità funzionale idonea;
- Una descrizione dei confini del sistema;
- Una descrizione del modo in cui trattare i problemi di allocazione;
- I requisiti di qualità dei dati;
- Assunzioni e limitazioni;
- I requisiti che riguardano la procedura LCIA e la successiva interpretazione da usare;

- Il pubblico previsto e il modo in cui i risultati verranno comunicati.

La definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione non deve essere vista come qualcosa di statico; durante la LCA si possono fare aggiustamenti se ci si accorge che la scelta iniziale non è ottimale.

Lo scopo dello studio viene definito in relazione a come dovranno essere usati i risultati, nelle norme ISO ci sono alcuni requisiti particolari per la sua definizione:

- L'applicazione e il pubblico previsto devono essere descritte in modo non ambiguo;
- La ragione per portare avanti lo studio deve essere chiaramente descritta.

Gli scopi potenziali per un inventario del ciclo di vita potrebbero essere:

- Supportare le valutazioni ambientali usate per le comunicazioni ambientali;
- Raccogliere informazioni base di un processo durante le varie fasi di miglioramento nella R&D;
- Stimare i contributi dei rilasci ambientali;
- Identificare lacune nei dati per ridurre l'impronta ambientale della R&D;
- Utilizzare relazioni esterne per supportare la certificazione del prodotto;
- Fornire delle regole a gruppi di scienziati o ingegneri per lo sviluppo di prodotti o processi green.

Il campo di applicazione include i confini del sistema e il grado di dettaglio; esso dipende dall'argomento e dall'uso dello studio. In generale, è possibile ricondurre il campo di applicazione di uno studio LCA alle seguenti finalità:

- Ricerca e sviluppo;
- Green marketing (comunicazione ambientale);
- Supporto nei sistemi di gestione ambientale (per appoggiare azioni di miglioramento);
- Ecodesign (progettazione ecocompatibile).

E dovrà definire:

- se è necessaria una revisione critica;
- la tipologia di revisione critica;
- chi dovrebbe condurre la revisione.

#### 4.2.1.1 Definizione dei confini del sistema

Questa è una fase molto importante in quanto la scelta dei confini può avere enorme influenza sui risultati, significatività, tempi, costi, e tracciabilità dello studio; inoltre essi devono essere coerenti con lo scopo.

Nell'ottica LCA viene definito "sistema" un qualsiasi insieme di dispositivi che realizzano operazioni industriali aventi una determinata funzione. È delimitato da confini fisici rispetto al sistema ambiente e con esso ha rapporti di scambio caratterizzati da input ed output di materia ed energia. Nell'analisi di inventario vengono quantificati tutti i flussi di materia ed energia attraverso questi confini. Benché la filosofia della LCA consista nel tracciare tutti i processi dalle origini e seguirli attraverso il loro completamento, l'analisi diventa troppo complessa se non vengono tracciati i confini (Burgess and Brennan 2001), ma deve essere chiaro che escludendo alcune parti che si trovano fuori dal sistema, i risultati possono essere distorti.

Per prima cosa è necessario definire se si vuole studiare l'intero ciclo di vita del sistema, o solo parte di esso; vanno poi fatte delimitazioni in base alle caratteristiche ambientali, temporali, tecnologiche e di carico ambientale. Ogni decisione di omissione deve essere chiaramente dichiarata e devono essere spiegate le ragioni e le implicazioni che ne conseguono.

Una prima delimitazione dei confini del sistema viene effettuata con criteri sia geografici che tecnologici, comprendendo cioè nell'ambito della ricerca gli ambienti fisici e i processi produttivi che si ritiene di dover considerare per l'analisi.

Anche il periodo di riferimento (*temporal boundaries*) costituisce un vincolo nella scelta dei confini dell'analisi: i dati devono essere raccolti in un periodo di tempo definito.

Inoltre, lo standard ISO 14044 raccomanda di usare uno o più dei seguenti criteri per l'esclusione (cut off) di input ed output:

- Se la massa del flusso in ingresso è più bassa di una certa percentuale;
- Se il valore economico di un flusso in ingresso è più basso di una certa percentuale del valore totale del prodotto del sistema;
- Se il contributo da un flusso in ingresso al carico ambientale è più basso di una certa percentuale. Questa sembrerebbe la scelta più pertinente, il problema è che non si può conoscere il contributo ambientale prima di studiare il sistema.

#### 4.2.1.2 Definizione dell'unità funzionale e del flusso di riferimento

Anch'essa è un'altra operazione preliminare alla fase di inventario. La scelta di tale unità è arbitraria e dipende dall'obiettivo e dal campo di applicazione dello studio.

L'unità funzionale è una misura quantitativa dell'output di prodotti o servizi che il sistema fornisce, è una misura della funzione che il sistema offre. Il suo scopo è fornire un riferimento a cui legare i flussi in entrata e in uscita. Questo riferimento è necessario per confrontare tra di loro i sistemi e rendere paragonabili i risultati ottenuti.

#### 4.2.1.3 Criteri di allocazione

Molti processi solitamente eseguono più di una funzione o producono più di un output, pertanto il carico ambientale che ne deriva potrà essere allocato per le diverse funzioni ed output. L'allocazione può essere definita come l'atto di distribuire proporzionalmente la responsabilità per il consumo di risorse ed energia e per i flussi in uscita dal processo nel ciclo di vita (emissioni e rifiuti, Burgess and Brennan 2001).

Gli standard ISO 14040/14044 raccomandano le seguenti procedure da seguire in questo ordine quando si ha a che fare con problemi di allocazione:

1. Evitare l'allocazione, dividendo il processo in modo che venga descritto come due processi separati con ognuno un unico output; ma spesso ciò non è possibile.
2. Evitare l'allocazione estendendo i confini del sistema e includendo processi che sarebbero necessari per ottenere output simili;
3. Se non è possibile evitare l'allocazione, gli standard ISO suggeriscono di allocare i carichi ambientali sulla base di caratteristiche fisiche, come la massa, il volume o il contenuto energetico degli output. La scelta del parametro più adatto richiede la conoscenza dettagliata del funzionamento del sistema;
4. Se la precedente procedura non è applicabile, ISO indica di usare un'allocazione su basi socio-economiche, come il valore economico.

#### 4.2.2 Analisi di inventario (LCI)

Probabilmente questa rappresenta la fase maggiormente dispendiosa, in termini temporali, dell'intero studio. Di fatti essa consiste nella raccolta dati in input ed output (attraverso bilanci di massa ed energia) dal sistema (considerando i confini di sistema definiti in precedenza).

La fase Life Cycle Inventory (LCI) riguarda l'identificazione delle operazioni unità incluse nel sistema, in quanto esso può essere rappresentato in un modello come una

sequenza di operazioni unitarie che si intrecciano tra di loro e con l'ambiente attraverso input ed output. L'analisi di inventario è quindi il momento più importante di una LCA, nel quale si procede alla costruzione di tale modello, in grado di rappresentare, nella maniera più fedele possibile, tutti gli scambi tra le singole operazioni appartenenti alla catena produttiva.

Non sono compresi, a questo livello di analisi, valutazioni circa il significato dei diversi input ed output, ossia circa gli effetti ambientali che questi possono provocare; l'obiettivo di un inventario è quello di fornire dati oggettivi, che solo in seguito potranno essere elaborati e commentati (Baldo 2008).

In questa fase occorre perciò porsi l'obiettivo di determinare il grado di dettaglio, poiché da questo dipende la precisione a cui può essere spinta l'intera analisi.

I risultati di un inventario del ciclo di vita sono solitamente divisi nelle seguenti categorie di parametri:

1. Materie prime;
2. Energia;
3. Prodotti, co-prodotti e rifiuti;
4. Emissioni in aria, acqua e suolo.

#### 4.2.2.1 Requisiti di qualità ed affidabilità dei dati

La qualità dei dati dovrebbe seguire i seguenti requisiti in quanto i risultati sono buoni solo se lo è l'accuratezza dei dati in ingresso:

- anni dei dati e il tempo minimo nel quale i dati dovrebbero essere raccolti;
- area geografica nella quale i dati dovrebbero essere raccolti;
- tecnologia;
- precisione;
- completezza;
- rappresentatività;
- consistenza;
- riproducibilità;
- fonti;
- incertezza (modelli e assunzioni).

Le caratteristiche spaziali e temporali sono di solito ignorate, essendo la LCA principalmente uno strumento per la conservazione di risorse e la prevenzione dei rifiuti. Tuttavia, l'inclusione di aspetti circa lo spazio e il tempo è possibile, con informazioni

come i livelli di background delle sostanze prese in considerazione (Burgess and Brennan 2001). In ogni caso, il trattamento dei dati mancanti deve essere documentato.

Sebbene tutti gli inventari avranno variabilità, incertezza e divario tra i dati, è importante che tutti questi problemi vengano considerati in relazione all'obiettivo dello studio. Il controllo dei dati tramite diverse fonti è un modo per valutare la qualità di essi. Inoltre, alcune analisi sono basate su informazioni confidenziali non pubblicamente disponibili. La mancanza di dati pubblici è uno dei motivi per cui un'analisi LCA richiede procedure lunghe e costose: lo sviluppo di database e software che utilizzano dati approvati potrebbe aiutare a risolvere questo problema.

È necessario definire i sistemi *foreground* e *background*. Il primo è definito come una serie di processi che forniscono direttamente l'unità funzionale e il secondo è il sistema che fornisce il background del sistema di materiali ed energia. Da questi due sistemi, derivano due diverse categorie di dati:

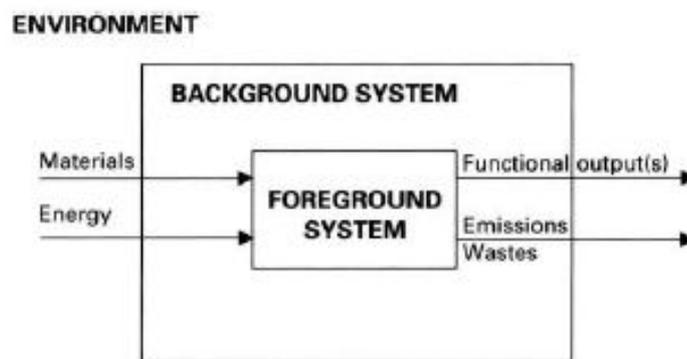


Figura 14. Sistemi background e foreground (Clark & Macquarrie 2002)

1. Dati foreground (o dati primari). Sono i dati specifici che descrivono il sistema necessari per modellarlo;
2. Dati background (o dati secondari). Sono dati generici per materiali, energia, trasporto e gestione dei rifiuti; si possono trovare in database o in letteratura (uno dei maggiori database presenti in SimaPro è Ecoinvent, pubblicato nel 2003).

La distinzione tra questi dati non è netta, ma dipende dall'oggetto di studio dell'LCA.

#### 4.2.3 Valutazione degli impatti (LCIA)

Secondo lo standard ISO 14001, un impatto è una qualsiasi modificazione causata da un dato aspetto ambientale, ossia da qualsiasi elemento che può interagire con l'ambiente.

Un impatto può essere associato a uno o più effetti ambientali.

La valutazione dell'impatto è parte integrante di una LCA: è la fase che ha lo scopo di valutare l'importanza e il significato dei potenziali impatti ambientali, identificati nell'analisi di inventario. Questa valutazione può anche essere basata su obiettivi politici o ecologici da raggiungere.

La mancanza di una metodologia standard di valutazione dell'impatto ambientale comporta un problema, con vari approcci che hanno tutti i loro pregi e difetti. Assegnare il peso relativo ad ogni categoria di impatto è la parte più controversa e soggettiva del ciclo di vita, con la necessità di compromessi tra le differenti problematiche ambientali; non è poi così immediato determinare quale inquinante o processo porta ad un particolare impatto ambientale (Burgess Brennan 2001).

Questa fase ha quindi lo scopo di evidenziare l'entità delle modificazioni ambientali, generate in seguito a rilasci nell'ambiente (emissioni o reflui) e al consumo di risorse, associati a un'attività produttiva. È possibile ottenere il valore numerico di tali impatti dai risultati della fase di analisi di inventario, tuttavia i corrispondenti effetti ambientali potranno solo essere stimati sulla base di ipotesi e convenzioni stabilite.

A questo scopo devono essere individuate le categorie di impatto, gli indicatori ed i modelli di caratterizzazione da considerare nello studio LCA, il tutto consistente con il campo di applicazione dello studio (ISO 14044).

Questa analisi ha però alcune limitazioni:

- L'LCIA si rivolge solo ai problemi ambientali che sono specificati nello scopo e nel campo di applicazione, non è una valutazione completa di tutti i problemi ambientali del sistema sotto studio;
- Non può sempre provare differenze significative tra le categorie di impatto ed i risultati dei relativi indicatori di sistemi alternativi;
- La mancanza delle dimensioni spazio e tempo nei risultati introduce incertezza in quanto essa varia con le caratteristiche di spazio e tempo di ogni categoria di impatto.

Inoltre, la LCA affronta i potenziali impatti ambientali; non prevede sicuri e precisi impatti dovuti a:

- l'incertezza intrinseca nel modellare impatti ambientali;
- il fatto che alcuni possibili impatti ambientali sono chiaramente impatti futuri.

Per valutare i benefici del recupero di materia o di energia è consueto l'utilizzo della metodologia degli *impatti evitati*: dato un sistema che permette un recupero, mediante questo approccio si sottraggono dagli impatti ambientali generati quelli associati alla produzione dei flussi recuperati. Il risultato di questo approccio è la valutazione degli

impatti ambientali di un sistema tenuto conto anche, in termini quantitativi, dei benefici associati agli eventuali recuperi. Dovendo effettuare una sottrazione di impatti si può verificare un risultato negativo. Questo dato deve essere interpretato osservando che in presenza di valore negativo il sistema produce minori impatti rispetto al sistema tradizionale.

#### 4.2.3.1 Il metodo ReCiPe 2008

I metodi di valutazione dell'impatto sono descritti nello standard ISO 14044, nel quale c'è una distinzione tra:

- elementi obbligatori: classificazione e caratterizzazione;
- elementi opzionali: normalizzazione e pesatura.

#### **Classificazione**

È uno step qualitativo che consiste nell'organizzare i dati di inventario. Una volta definite le categorie di impatto, i risultati dell'analisi di inventario devono essere assegnati alle rispettive categorie. È possibile assegnare la stessa emissione o consumo di risorse ed energia contemporaneamente a più categorie, le quali rappresentano rispettivi effetti sull'uomo ed ambiente.

Questo significa distribuire i valori di tutte le emissioni gassose, liquide e solide, provocate direttamente o indirettamente dalle operazioni considerate nelle varie categorie di impatto. Il problema può risultare non di semplice risoluzione in quanto una stessa sostanza costituente un'emissione può contribuire a più fenomeni di impatto. Inoltre, è opportuno ribadire che gli effetti ambientali devono essere considerati solo come potenziali.

Questo procedimento di aggregazione dei risultati dell'inventario in categorie di impatto è solo il primo passo della fase di valutazione e consente di dare giudizi relativi, come può essere quello di determinare quale, fra due o più processi produttivi porti a un minor consumo di risorse e a un minor impatto conseguente ai rilasci nell'ambiente.

A tale scopo viene utilizzata la metodologia *problem oriented*, nella quale i metodi di valutazione degli impatti vengono divisi in:

- *Midpoint oriented*, se i dati vengono convertiti con categorie di impatto intermedio (ad esempio cambiamento climatico o consumo di combustibili fossili)
- *Endpoint oriented*, se i dati vengono convertiti con categorie di impatto finali (danno all'ecosistema, alla salute umana, consumo di risorse)

## **Caratterizzazione**

Stadio nel quale viene quantificato il potenziale contributo di ogni impatto ambientale. Vengono impiegati fattori equivalenti per le diverse categorie di impatto, essi indicano quanto una sostanza contribuisce alla suddetta categoria se comparata ad una sostanza di riferimento. Ciò permette di determinare in modo quantitativo il contributo delle singole emissioni.

## **Normalizzazione**

È una procedura che mostra quanto una categoria di impatto dia un contributo significativo al problema ambientale complessivo. Si ottiene dividendo gli indicatori delle categorie di impatto per un valore di “normalizzazione” che si può scegliere in vari modi; la procedura più comune è individuare gli indicatori delle categorie di impatto per un’area in un anno e poi dividere il risultato per il numero degli abitanti nell’area in questione. Per esempio, nel caso dell’effetto serra, il totale di gas climalteranti emesso annualmente nell’Unione Europea di 27 Paesi è di 49 Gt, ottenuto come CO<sub>2</sub> equivalente (dato relativo al 2008). Considerando i circa 500 milioni di abitanti, si ottiene un fattore di normalizzazione di 9,9 t/persona\*anno (European Environment Agency, 2012). Lo scopo è quindi confrontare i risultati delle categorie di impatto con un valore di riferimento, riducendo così la complessità dell’analisi. Di conseguenza poi:

1. le categorie di impatto che contribuiscono poco comparate con le altre categorie possono non essere considerate, riducendo così il numero di problemi da valutare;
2. i risultati della normalizzazione mostrano l’ordine di importanza dei problemi ambientali generati dal ciclo di vita, comparati con il carico ambientale totale.

## **Pesatura**

Seppur molto usata è lo stadio più difficile e controverso della valutazione dell’impatto del ciclo di vita in quanto dovrebbe essere fissato su basi sociali, politiche o economiche.

Ci sono diverse soluzioni per risolvere questo problema

1. utilizzare un elenco per valutare le categorie di impatto e proporre dei pesi standard;
2. distanza dall’obiettivo. Se è possibile impostare un obiettivo per ogni categoria di impatto e questo obiettivo può essere usato per ricavare un fattore di ponderazione;
3. monetizzazione. Tutti i danni vengono espressi con la stessa unità monetaria.

Per prima cosa, si aggregano i risultati per diversi inquinanti in diverse categorie che possono essere collegate per dar loro maggiore importanza. Poi, si dà ad una categoria di impatto maggior importanza.

Nell'elaborazione di questa tesi, la normalizzazione e la pesatura sono state eseguite tramite il metodo ReCiPe 2008 (v 1.07), un metodo di valutazione degli impatti che fornisce risultati sia a livello midpoint che endpoint per ottenere i quali fa riferimento a questi due principali approcci:

1. Il metodo CML (Centrum Milieukunde Leiden), proposto in *Handbook of LCA* (Guinée et al. 2002) per quel che riguarda l'approccio midpoint;
2. Il metodo Eco-indicator 99 (Goedkoop & Spriensma 1999) per quel che riguarda l'approccio endpoint.

Il metodo ReCiPe 2008 ha quindi i due gruppi di categorie di impatto con i rispettivi fattori di caratterizzazione.

Per quel che riguarda il *midpoint level*, ci sono 18 categorie di impatto descritte qui in seguito in Figura 15.

<b>Impact category</b>	<b>Indicator</b>		<b>unit*</b>
<b>Name</b>	<b>abbr.</b>	<b>name</b>	
climate change	CC	infra-red radiative forcing	$W \times yr / m^2$
ozone depletion	OD	stratospheric ozone concentration	$ppt^\dagger \times yr$
terrestrial acidification	TA	base saturation	$yr \times m^2$
freshwater eutrophication	FE	phosphorus concentration	$yr \times kg / m^3$
marine eutrophication	ME	nitrogen concentration	$yr \times kg / m^3$
human toxicity	HT	hazard-weighted dose	–
photochemical oxidant formation	POF	Photochemical ozone concentration	kg
particulate matter formation	PMF	PM <sub>10</sub> intake	kg
terrestrial ecotoxicity	TET	hazard-weighted concentration	$m^2 \times yr$
freshwater ecotoxicity	FET	hazard-weighted concentration	$m^2 \times yr$
marine ecotoxicity	MET	hazard-weighted concentration	$m^2 \times yr$
ionising radiation	IR	absorbed dose	man $\times$ Sv
agricultural land occupation	ALO	occupation	$m^2 \times yr$
urban land occupation	ULO	occupation	$m^2 \times yr$
natural land transformation	NLT	transformation	$m^2$
water depletion	WD	amount of water	$m^3$
mineral resource depletion	MRD	grade decrease	$kg^{-1}$
fossil resource depletion	FD	lower heating value	MJ

\* The unit of the indicator here is the unit of the physical or chemical phenomenon modelled. In ReCiPe 2008, these results are expressed relative to a reference intervention in a concrete LCA study.

† The unit ppt refers to units of equivalent chlorine.

Figura 15. Panoramica delle categorie midpoint e degli indicatori (Goedkoop et al. 2012)

Mentre per l'*endpoint level*, le più importanti categorie di impatto midpoint sono raggruppate in 3 categorie endpoint:

1. Danno alla salute umana (Human Health, HH)
2. Danno alla diversità dell'ecosistema (Ecosystem Diversity, ED)
3. Danno alla disponibilità di risorse (Resource Availability, RA)

### **Danno alla salute umana (HH)**

La metodologia solitamente valuta il danno alla salute umana usando il concetto di *Disability-Adjusted Life Years*, DALY (Hofstetter 1998). Il DALY per una malattia deriva da statistiche sulla salute umana riguardo gli anni di vita persi e vissuti con disabilità.

Considerando che viene data la stessa importanza per un anno di vita perso a qualsiasi età e che non viene considerata alcuna variazione per le future generazioni, il DALY è la somma degli anni di vita persi (YLL) e degli anni di vita vissuti come disabile (YLD):

$$= \quad + \quad (\text{Eq. 1})$$

Con:

$$= \quad \times \quad (\text{Eq. 2})$$

dove  $w$  è un fattore di severità compreso tra 0 (completamente in salute) e 1 (morte); e  $D$  è la durata della malattia.

Sebbene il DALY sia molto utile per valutare il danno alla salute umana, è un metodo che dipende fortemente da assunzioni soggettive:

- È riferito ad una specifica regione in un certo lasso di tempo, quindi applicando poi una media mondiale nel calcolo dei fattori di caratterizzazione, si assume che questa sia accettabile;
- Come detto anche sopra, non vengono considerate le differenze di età e un variazioni per le future generazioni;
- Si dà un peso soggettivo all'entità delle malattie

### **Danno alla diversità dell'ecosistema (ED)**

Gli ecosistemi sono eterogenei e molto complessi da monitorare; hanno però delle qualità importanti per tutta l'umanità: biodiversità, valori estetici e culturali, funzioni ecologiche e servizi, risorse ed informazioni genetiche.

Un modo per descrivere la qualità dell'ecosistema è in termini di flussi di materia ed energia la seguente: se un flusso è utilizzato per caratterizzare la qualità dell'ecosistema,

quest'ultima ha un'alta qualità se il flusso è in grado di verificarsi senza che l'attività umana lo impedisca.

Nel modello ReCiPe 2008, per dare informazioni sui flussi, ci si concentra sul numero delle specie viventi: si accetta l'assunzione che la diversità delle specie rappresenti la qualità dell'ecosistema.

È necessario scegliere se considerare la completa ed irreversibile estinzione di specie o la reversibile/irreversibile scomparsa di una specie in una regione in un certo periodo di tempo. Siccome si assume che l'estinzione dipenda da più di un fattore, ciò implica che non può essere provocata da un singolo ciclo di vita di un prodotto e quindi si considera solo la seconda ipotesi.

Si considera che la perdita di ogni specie, marina e terrestre, è ugualmente importante e si considera così il numero totale di specie perse: ciò comporta che la variazione dell'indicatore in un'area ricca di specie è più importante rispetto a quella in un'area povera, in quanto lo stesso valore dell'indicatore PDF (Potential Disappear Fraction of species) nell'area più ricca indica la scomparsa di un maggior numero di specie.

Il fattore di caratterizzazione endpoint per il danno all'ecosistema ( $CF_{ED}$ ) si calcola con la somma del PDF moltiplicato per la densità delle specie (SD):

$$= \quad * \quad + \quad * \quad + \quad * \quad (Eq 3)$$

Dove  $terr$  sta per sistemi terrestri;

$fw$  sta per sistemi di acqua dolce;

$mw$  sta per sistemi di acqua marina.

Si deve poi determinare il totale delle specie sulla Terra; anche se quelle effettive sono molte di più, ci si deve attenere alle specie registrate (UNEP) che vanno suddivise in specie sulla terra, in acque dolci e in acque marine:

- Numero totale di specie terrestri: 1'600'000;
- Numero totale di specie di acqua dolce: 100'000;
- Numero totale di specie di acqua marina: 250'000.

Si deve poi stimare l'area terrestre (escludendo aree agricole, deserti e ghiacciai) e il volume delle acque dolci e marine (fino ad una profondità di 200m, dove si considera che ci sia la maggior concentrazione di specie), ottenendo una densità delle specie:

- Densità specie terrestri:  $1,48 \text{ E-}8 \text{ [m}^{-2}\text{]}$ ;
- Densità specie di acqua dolce:  $7,89 \text{ E-}10 \text{ [m}^{-3}\text{]}$ ;

- Densità specie di acqua marina: 3,46 E-12 [m<sup>-3</sup>].

### **Disponibilità di risorse (RA)**

Il rischio che l'umanità esaurisca le risorse per le future generazioni è da molti considerato un grosso problema e in molti casi l'esaurimento di risorse e la richiesta di altre ha un grande impatto sul prezzo di mercato.

Si possono dividere le risorse in tre categorie: biotic, abiotic (flussi, riserve, scorte) e land. La categoria abiotic viene poi considerata secondo diversi approcci:

1. Metodo CML 2000. Aggregazione basata sul deposito (D) e sul consumo (U), anche se la grandezza del deposito rimane piuttosto incerta;
2. Modello Eco-indicator 99. Aggregazione basata su interventi ambientali causati da ipotetici futuri processi, basato sul surplus di energia per future estrazioni di bassa qualità. Di conseguenza in questo modello si devono supporre scenari futuri, il che rende il fattore di caratterizzazione piuttosto incerto;
3. Exergia. Problema: il valore di exergia è una proprietà fisica di una risorsa che riflette gli sforzi di produrre una risorsa indipendentemente dalla sua scarsità.

ReCiPe 2008 non adotta nessuno di questi approcci; esso è basato sulla distribuzione geologica di minerali e risorse fossili e valuta come l'uso di queste risorse può causare cambiamenti nello sforzo di estrarre risorse in futuro, anche se non si valuta l'aumento di richiesta energetica in un futuro lontano. Si fa quindi riferimento ad una funzione che riflette l'aumento del costo di estrazione dovuto all'effetto di un'estrazione continua.

L'aumento marginale del costo (MCI, in \$/kg<sup>2</sup>) è il fattore che rappresenta l'aumento del costo di un prodotto r (\$/kg) dovuto all'estrazione o resa (kg) di risorsa r:

$$= \frac{\Delta}{\Delta} \quad (\text{Eq. 4})$$

L'aumento del costo in \$/kg deve essere moltiplicato per un fattore che esprime l'ammontare consumato. Questo stadio converte l'estrazione di risorse in aumento di costo per la società.

L'obiettivo principale di ReCiPe 2008 è quello di "allineare" i due metodi sopra descritti: quello midpoint-oriented e quello end-point oriented. Prima di tutto i dati ottenuti nell'inventario devono essere attribuiti ad una o più categorie midpoint; poi ogni midpoint viene collegata ad una endpoint, con uno schema di questo tipo:

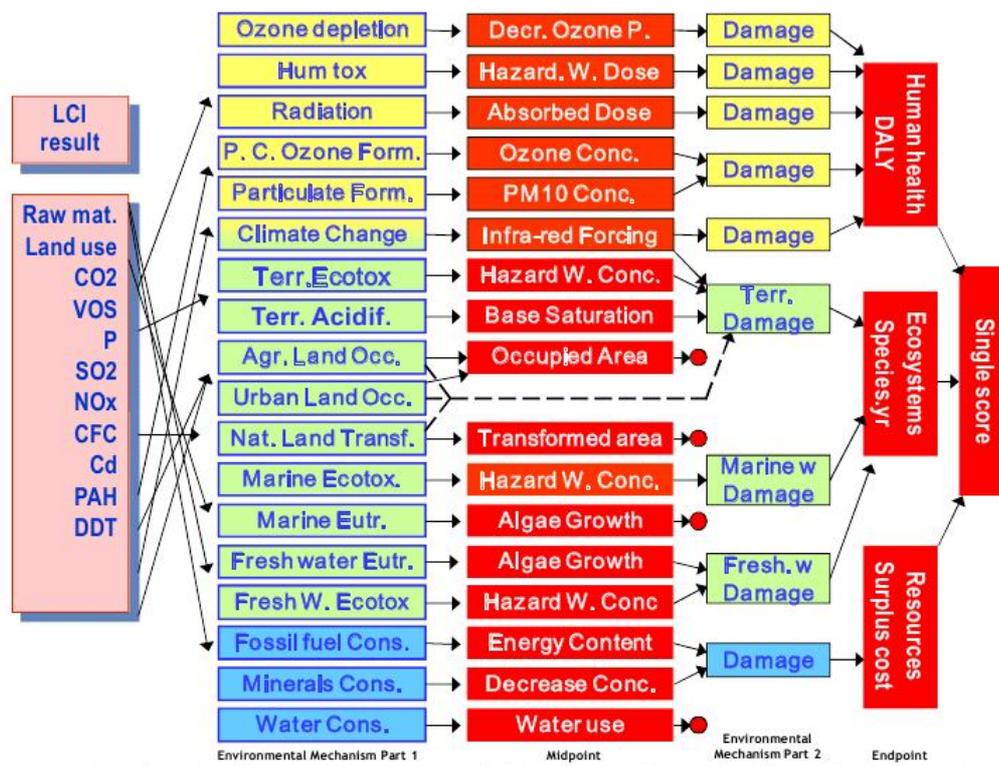


Figura 16. Relazione tra i parametri LCI (sinistra), gli indicatori midpoint (nel mezzo) e gli indicatori endpoint (a destra) (Goedkoop et al. 2012)

In termini di fattori di caratterizzazione per le categorie endpoint, sono necessari due gruppi di fattori di caratterizzazione: uno per convertire i risultati dell'indicatore midpoint in un indicatore endpoint e un altro per convertire l'impatto (emissione, estrazione..) direttamente in un indicatore endpoint:

$$= \quad (\text{Eq. 5})$$

Dove  $Q$  è il fattore di caratterizzazione;

$i$  è il carico ambientale;

$m$  è l'indicatore midpoint;

$e$  è l'indicatore endpoint.

È necessario poi tradurre i fattori di caratterizzazione ottenuti in indicatori di risultato (I).

L'indicatore di risultato per la categoria di impatto midpoint  $m$  risulta pari a:

$$= \quad (\text{Eq. 6})$$

Dove  $m_i$  è la magnitudine del carico ambientale  $i$  (per esempio la massa di  $\text{CO}_2$  rilasciata in aria).

Per quel che riguarda la caratterizzazione a livello endpoint, ci sono due modi per procedere:

1. Si ottiene l'indicatore di livello per la categoria di impatto endpoint  $e$  ( $I_e$ ) direttamente dal valore del carico ambientale senza passare per gli intermedi midpoints:

$$= \quad \text{(Eq. 7)}$$

2. Oppure si passa attraverso gli intermedi midpoints:

$$= \quad \text{(Eq. 8)}$$

#### 4.2.3.2 Il concetto di "Cultural Theory"

Il metodo ReCiPe prende in considerazione il concetto di Cultural Theory, teoria sviluppata da Thompson considerando il comportamento delle persone sulla base del loro attaccamento al gruppo e alle regole dal gruppo imposte. Si riescono così ad individuare 5 gruppi di persone in base alla loro *way of life*, il quale influisce sulle scelte e i valori di ciascun individuo. Scegliendo di fare riferimento ad una di queste categorie si riesce così ad abbassare il grado di soggettività delle fase di valutazione degli impatti, dando così al lavoro un approccio più scientifico. Vengono di seguito elencate le principali categorie in la teoria divide gli individui:

1. Individualist (individualista). È una persona libera da ogni tipo di legame per cui ogni scelta è provvisoria e soggetta a negoziazione;
2. Egalitarian (ugualitario). È una persona molto legata al gruppo ma non alle sue regole; di conseguenza non riconosce nemmeno i ruoli e le relazioni all'interno del gruppo stesso;
3. Hierarchist (gerarchico). È una persona molto legata al gruppo e alle sue regole creando forte stabilità;
4. Fatalist (fatalista). È una persona legata alle regole del gruppo ma che non si sente appartenente al gruppo e agisce di conseguenza da solo;
5. Autonomist (autonomista). È una persona che rifiuta sia l'appartenenza al gruppo che alle sue regole.

In seguito, nella parte sperimentale, verrà descritto il modello scelto per questo studio.

#### 4.2.4 Interpretazione e miglioramento

È la fase nella quale i risultati dell'analisi di inventario e della valutazione degli impatti vengono considerati insieme e di conseguenza questa fase può includere un processo iterativo di rivisitazione e revisione del campo di applicazione dell'LCA e della natura e qualità dei dati raccolti.

Comporta l'esame di come i risultati di una LCA possono essere usati e interpretati in combinazione con altre considerazioni, come il costo, tenendo presente che solo una chiara e completa presentazione dei risultati delle fasi precedenti è in grado di fornire indicazioni utili ad impostare i possibili miglioramenti del sistema in esame. Ogni sistema ha un certo grado di impatto ambientale che deve essere possibilmente ridotto. Lo scopo della fase di interpretazione è di analizzare, in accordo con gli obiettivi ed il campo di applicazione dello studio, i risultati traendo opportune conclusioni tenendo sempre presente le limitazioni che possono derivare dalle assunzioni fatte, come per esempio la scelta di certe categorie di impatto (Burgess and Brennan 2001).

##### 4.2.4.1 **Analisi della qualità dei dati**

Nell'analisi delle incertezze vanno considerate tutte e tre queste "sfere":

1. Tecnosfera. La modellazione del sistema tecnico, come la produzione di processi;
2. Ecosfera. La modellazione dei meccanismi ambientali;
3. Sfera dei valori. Ha a che fare con scelte soggettive. Include la pesatura delle categorie di impatto e il valore gioca un ruolo essenziale nella selezione dell'allocazione.

Tenendo in considerazione queste tre "sfere", questa fase descrive una serie di controlli da fare per vedere se le conclusioni che si vogliono tracciare dello studio sono adeguatamente supportate dai dati e dalle procedure usate (Goedkoop et al. 2008).

Tutti i dati nei modelli di ciclo di vita hanno delle incertezze e se ne possono distinguere tre tipi principali:

1. Incertezza dei dati. In teoria è relativamente semplice da gestire, in quanto l'incertezza può essere espressa come un range o deviazione standard. Metodi statistici, come il metodo Monte Carlo, possono essere utilizzati per gestire questo tipo di incertezze e calcolare l'incertezza dei risultati in una LCA;
2. Incertezza sulla correttezza (rappresentatività) del modello. Le incertezze nella costruzione del modello si riferiscono al fatto che non c'è solo un modo per

ricreare un sistema che riproduca la realtà, il grado di soggettività può influenzare il modello negli aspetti riportati di seguito:

- Rappresentatività. Spesso si devono usare dati sui processi che provengono da fonti diverse. Per esempio si trovano i dati per una certa produzione in Emilia Romagna, ma si vogliono quei dati riferiti alla Lombardia.
- Allocazione, se eseguirla o meno e quali criteri scegliere;
- Eventi futuri. Ad esempio non si può saper ora come verrà organizzato la gestione dei rifiuti tra molto tempo, quando avverrà il fine vita di certi prodotti;
- Scelta dell'unità funzionale. In base alla quale si vanno a comparare i prodotti;

3. Incertezza causata dall'incompletezza del modello. Si riferisce all'inevitabile intervallo tra i dati; tra i vari problemi vi sono:

- 1) Confini del sistema. Non è semplice applicare dei coerenti confini e criteri cut-off;
- 2) Schede dati incomplete e dati non specificati in modo sufficiente;
- 3) Mancata corrispondenza tra l'inventario e la valutazione dell'impatto. Spesso i dati raccolti non hanno fattori di caratterizzazione

Per valutare queste incertezze esistono varie analisi, tra le più utilizzate:

1. Analisi di sensibilità;
2. Analisi di contributo;
3. Analisi di incertezza.

#### **4.2.4.2 Analisi di sensibilità**

In grado di determinare come i cambiamenti dei dati e delle scelte metodologiche influenzino i risultati della fase di inventario (ISO 14044). È necessario effettuare un'analisi di sensibilità durante e alla fine di una LCA per verificare l'influenza delle scelte più importanti. Il principio è semplice: cambiando le assunzioni, si ricalcola la LCA. Con questa analisi si capisce meglio l'importanza delle ipotesi che si fanno: i risultati di una LCA possono essere piuttosto dipendenti da qualcuna di queste assunzioni.

L'obiettivo è valutare l'affidabilità di risultati finali e le conclusioni che ne derivano, determinando come siano influenzati dall'incertezza dei dati, dei metodi di allocazione o dei risultati del calcolo delle categorie di impatto.

#### **4.2.4.3 Analisi di contributo**

È una procedura statistica che identifica i dati che hanno il maggior contributo nel risultato dell'indicatore (ISO 14044). Con questa analisi si determinano infatti quali processi giocano un ruolo importante nei risultati. Si trova spesso che in una LCA che comprende centinaia di processi, più del 90% dei risultati sono determinati da solo una decina di processi. Con questa analisi si può focalizzare l'attenzione su di essi ed analizzare il loro grado di rappresentatività e completezza o se in essi sono state fatte assunzioni importanti.

#### **4.2.4.4 Analisi di incertezza**

Procedura che determina come l'incertezza dei dati e le assunzioni avanzano nei calcoli (ISO 14044). Come metodo di valutazione può essere impiegata l'analisi Monte Carlo, un metodo numerico per elaborare l'incertezza dei dati e stabilire un range di incertezza nel risultato.

Il nome deriva da Monte Carlo, il piccolo stato a sud della Francia che è famoso per le sue sale di gioco d'azzardo. L'analisi Monte Carlo ha un elemento di gioco di azzardo e ciò spiega il suo strano nome.

### **5. SOFTWARE E DATABASE**

#### **5.1 Il software SimaPro**

In questo lavoro di tesi l'analisi del ciclo di vita è stata eseguita mediante l'utilizzo del software SimaPro7.3.3 versione PhD, sviluppato dalla Pré Consultants, in quanto strumento conforme alla normativa ISO e tra i più diffusi per questo tipo di studi.

All'interno del software è possibile trovare una distinzione tra processi e stadi di prodotto:

1. Processi (Process). Sono i vari "pacchetti", muniti di una documentazione dettagliata circa la loro realizzazione (come ad esempio autore, fonte dei dati e caratteristiche tecniche), i quali verranno impiegati nella fase di modellazione per costituire il sistema sotto studio. All'interno di ogni singolo processo sono presenti informazioni di tipo ambientale, sociale ed economico riguardanti i flussi in input ed output, come: utilizzo di materie prime, emissioni, impatti economici e impatti evitati. Ognuno di essi può essere un processo singolo (unit process) o può contenere a sua volta diversi processi (system process) e i vari processi

possono essere messi in relazione tra di loro tramite una visualizzazione ad albero (tree) o a rete (network);

2. Stadi di prodotto (Product stages). Divide il sistema preso in esame nelle varie parti del suo ciclo di vita:
  - 1) produzione, nonché tutti gli stadi di trasporto (di materie prime, di semilavorati o del prodotto finito);
  - 2) Ciclo di vita. Come esplicita la dicitura include tutto il ciclo di vita di un prodotto, dalla culla alla tomba: oltre alle fasi di assemblaggio e fine vita verranno considerati tutti i processi di impiego dello stesso al fine di ottenere la funzione desiderata dal sistema in esame (ad esempio nel caso di una stufa la fase di produzione di calore);
  - 3) Fine vita. Include tutte le fasi che possono intervenire in un fine vita di un prodotto, tra cui: disassemblaggio, trattamento, recupero, riciclo e smaltimento), con i flussi e i carichi ambientali annessi;
  - 4) Disassemblaggio. Ne definisce i flussi e li indirizza ai rispettivi scenari di fine vita;
  - 5) Riuso. Include esclusivamente le fasi di riuso con i carichi ambientali, evitati e non, annessi.

## 5.2 Il database Ecoinvent

È uno dei database presenti in SimaPro ed è quello che verrà utilizzato in questo lavoro di tesi. E' stato pubblicato per la prima volta nel 2003 dallo Swiss Centre for Life Cycle Inventories (creato nel 1997). Esso copre 2500 processi ed è il risultato di un grande sforzo di aggiornamento ed integrazione i molti alti database (tra cui ETH-ESU 96, BUWAL250, ecc.). È proprio grazie alla grande quantità di dati presenti, che questo database viene utilizzato non solo per studi di tipo LCA, ma anche, per esempio, per Integrated Product Policy (IPP) o Design for Environment (DfE).

Ogni processo, presente in database come default, è fornito in due versioni:

1. processo unità, contiene input di emissioni e risorse da solo uno stadio del processo;
2. processo sistema, non ha collegamenti con altri processi ed è quindi una black box, nella quale vengono riportati tutti i flussi (in input ed output) senza riferire a quale processo appartengano .

Per facilitare il lavoro, il database divide i vari processi in categorie (macro-categorie), come: energia, materiali, trasporto, ed ognuna di loro possiede all'interno ulteriori distinzioni (micro-categorie).

La versione di database utilizzata in questo studio è Ecoinvent 2.2 (Rolf and Niels 2007).

#### **4.2.4.2 Analisi di sensibilità**

Con questo tipo di analisi, si è in grado di determinare come i cambiamenti dei dati e delle scelte metodologiche influenzino i risultati della fase di inventario (ISO 14044). È necessario effettuare un'analisi di sensibilità durante e alla fine di una LCA per verificare l'influenza delle scelte più importanti. Il principio è semplice: cambiando le assunzioni, si ricalcola la LCA. Con questa analisi si capisce meglio l'importanza delle ipotesi che si fanno: i risultati di una LCA possono essere piuttosto dipendenti da qualcuna di queste assunzioni.

L'obiettivo è valutare l'affidabilità di risultati finali e le conclusioni che ne derivano, determinando come siano influenzati dall'incertezza dei dati, dei metodi di allocazione o dei risultati del calcolo delle categorie di impatto.

#### **4.2.4.3 Analisi di contributo**

È una procedura statistica che identifica i dati che hanno il maggior contributo nel risultato dell'indicatore (ISO 14044). Con questa analisi si determinano infatti quali processi giocano un ruolo importante nei risultati. Si trova spesso che in una LCA che comprende centinaia di processi, più del 90% dei risultati sono determinati da solo una decina di processi. Con questa analisi si può focalizzare l'attenzione su di essi ed analizzare il loro grado di rappresentatività e completezza o se in essi sono state fatte assunzioni importanti.

#### **4.2.4.4 Analisi di incertezza**

Tale procedura determina come l'incertezza dei dati e le assunzioni avanzano nei calcoli (ISO 14044). Come metodo di valutazione può essere impiegata l'analisi Monte Carlo, un metodo numerico per elaborare l'incertezza dei dati e stabilire un range di incertezza nel risultato.

Il nome deriva dal fatto che gli impatti risultanti vengono ottenuti più volte originando diverse combinazioni casuali dei dati in ingresso, facendoli variare entro l'intervallo di incertezza attribuito.

## 5. SOFTWARE E DATABASE

### 5.1 Il software SimaPro

In questo lavoro di tesi l'analisi del ciclo di vita è stata eseguita mediante l'utilizzo del software SimaPro7.3.3 versione PhD, sviluppato dalla Pré Consultants, in quanto strumento conforme alla normativa ISO e tra i più diffusi per questo tipo di studi.

All'interno del software è possibile trovare una distinzione tra processi e stadi di prodotto:

1. Processi (Process). Sono i vari “pacchetti”, muniti di una documentazione dettagliata circa la loro realizzazione (come ad esempio autore, fonte dei dati e caratteristiche tecniche), i quali verranno impiegati nella fase di modellazione per costituire il sistema sotto studio. All'interno di ogni singolo processo sono presenti informazioni di tipo ambientale, sociale ed economico riguardanti i flussi in input ed output, come: utilizzo di materie prime, emissioni, impatti economici e impatti evitati. Ognuno di essi può essere un processo singolo (unit process) o può contenere a sua volta diversi processi (system process) e i vari processi possono essere messi in relazione tra di loro tramite una visualizzazione ad albero (tree) o a rete (network)
2. Stadi di prodotto (Product stages). Divide il sistema preso in esame nelle varie parti del suo ciclo di vita:
  - 1) produzione, nonché tutti gli stadi di trasporto (di materie prime, di semilavorati o del prodotto finito);
  - 2) Ciclo di vita: oltre alle fasi di assemblaggio e fine vita verranno considerati tutti i processi di impiego dello stesso al fine di ottenere la funzione desiderata dal sistema in esame (ad esempio nel caso di una stufa la fase di produzione di calore);
  - 3) Fine vita. Include tutte le fasi che possono intervenire in un fine vita di un prodotto, tra cui: disassemblaggio, trattamento, recupero, riciclo e smaltimento), con i flussi e i carichi ambientali annessi;
  - 4) Disassemblaggio. Ne definisce i flussi e li indirizza ai rispettivi scenari di fine vita;
  - 5) Riuso. Include esclusivamente le fasi di riuso con i carichi ambientali, evitati e non, annessi.

## 5.2 Il database Ecoinvent

È uno dei database presenti in SimaPro ed è quello che verrà utilizzato in questo lavoro di tesi. È stato pubblicato per la prima volta nel 2003 dallo Swiss Centre for Life Cycle Inventories (creato nel 1997). Esso copre 2500 processi ed è il risultato di un grande sforzo di aggiornamento ed integrazione i molti alti database (tra cui ETH-ESU 96, BUWAL250, ecc.). È proprio grazie alla grande quantità di dati presenti, che questo database viene utilizzato non solo per studi di tipo LCA, ma anche, per esempio, per Integrated Product Policy (IPP) o Design for Environment (DfE).

Ogni processo, presente in database come default, è fornito in due versioni:

- 1) processo unità, contiene input di emissioni e risorse da solo uno stadio del processo;
- 2) processo sistema, non ha collegamenti con altri processi ed è quindi una black box, nella quale vengono riportati tutti i flussi (in input ed output) senza riferire a quale processo appartengano .

Per facilitare il lavoro, il database divide i vari processi in categorie (macro-categorie), come: energia, materiali, trasporto, ed ognuna di loro possiede all'interno ulteriori distinzioni (micro-categorie).

La versione di database utilizzata in questo studio è Ecoinvent 2.2 (Rolf and Niels 2007).

## PARTE SPERIMENTALE

## 6. ANALISI DEL CICLO DI VITA

Come già descritto nella parte generale, l'approccio scientifico impiegato in questo studio è quello della valutazione del ciclo di vita, pertanto la parte sperimentale sarà suddivisa seguendo proposto per la metodologia: definizione degli obiettivi e del campo di applicazione, analisi di inventario, valutazione degli impatti ed interpretazione. Come già detto, lo studio è stato eseguito impiegando il software SimaPro 7.3.3 e il database Ecoinvent 2.2, entrambi descritti nel paragrafo precedente.

### 6.1 DEFINIZIONE DEGLI OBIETTIVI E DEGLI SCOPI.

#### **6.1.1 Definizione degli obiettivi**

L'obiettivo di questo lavoro di Tesi consiste nell'applicazione della metodologia LCA a processi chimici; si tratta di un settore poco studiato mediante l'approccio del ciclo di vita, a causa delle molte difficoltà, sia nella reperibilità di dati attendibili sia nella modellazione di sistemi spesso molto complessi. In particolare, in questo studio, l'obiettivo è quello di confrontare due processi di produzione dell'acrilonitrile al fine di valutare e confrontare i rispettivi impatti ambientali. I due sistemi oggetto di indagine sono rispettivamente il processo usato a livello industriale partendo da propene e quello alternativo (sviluppato quasi solo a livello pilota) che produce acrilonitrile alimentando propano.

I motivi che hanno condotto lo studio verso la reazione di ammonossidazione sono principalmente due: il primo riguarda la grande importanza commerciale dell'acrilonitrile, il quale (come detto in precedenza) rappresenta un monomero estremamente versatile e diffuso. Il secondo motivo, di non minore importanza, riguarda la reazione di ammonossidazione da propano, la quale, oltre a garantire un ampio guadagno in termini economici (benché variabile in base alle quotazioni del petrolio), sembrerebbe avere maggiore sostenibilità ambientale, partendo da materia prima più semplice, non trasformata. Proprio per questo secondo motivo si è voluto verificare l'effettivo impatto del processo nel suo intero ciclo di vita, confrontandolo con quello più largamente diffuso da propene.

#### **6.1.2 Definizione degli scopi**

Vengono di seguito riportati i criteri adottati per l'analisi, in accordo con le norme ISO 14040 e 14044.

## 6.2 DEFINIZIONE DEI CONFINI DEL SISTEMA

Il presente lavoro è un'analisi LCA *from cradle to gate*, dalla culla al cancello, poiché lo studio del sistema si sviluppa dalla fase di estrazione e produzione delle materie prime (propene e propano) fino all'ottenimento del prodotto finito, non prendendo in considerazione le fasi di trasporto ed impiego dello stesso una volta uscito dalla fabbrica di produzione.

Nello studio è compresa infatti l'analisi a monte che coinvolge la produzione del propene (tramite due vie: steam e catalytic cracking) e del propano (tramite reforming della nafta). In questa fase per ogni voce, sia negli input che negli output ai processi, vengono considerati i contributi relativi all'estrazione delle materie prime, al trasporto, alla produzione della materia prima e alla produzione di calore.

Per quel che riguarda la fase a valle dell'intero sistema, cioè il processo di produzione di acrilonitrile vengono inclusi nei confini tutti gli input di materia ed energia, i contributi dovuti all'impianto e al trasporto, inoltre viene considerato nella modellazione anche lo scambio termico del processo, il recupero energetico di propene o propano non reagito, il catalizzatore ed i processi di trattamento dei principali sottoprodotti.

Di seguito, in Figura 17, vengono mostrati schematicamente i confini del sistema considerati.

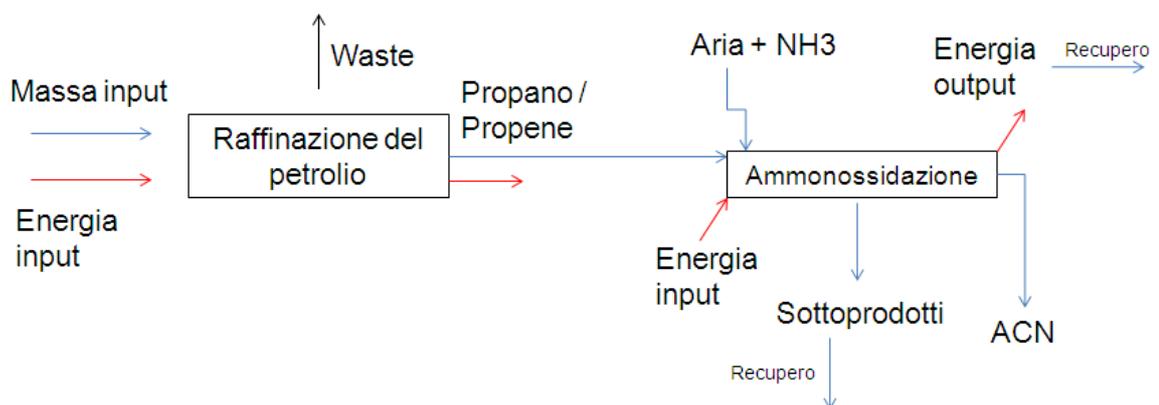


Figura 17. Confini del sistema considerati

Nello studio vengono considerati tutti i legami tra il sistema qui sopra rappresentato e l'ambiente, comprendendo tutti gli input ed output senza porre limiti di carico ambientale.

Non è semplice dare dei confini temporali a questo lavoro. Di fatti, le informazioni utilizzate non derivano direttamente da impianti specifici, poiché ogni azienda custodisce con cura tutti i dati relativi ai propri processi, rendendo molto complicata la loro reperibilità. Pertanto la maggior parte dei dati contenenti le specifiche di ciascun processo sono stati quindi rintracciati nei brevetti pubblicati, dalla fine degli anni '80 ai primi anni 2000, dalle aziende produttrici.

### 6.3 DEFINIZIONE DELL'UNITÀ FUNZIONALE

La scelta dell'unità funzionale, sulla base della quale verranno poi confrontati i processi ed i carichi ambientali, è stata eseguita tenendo in considerazione lo scopo dello studio. Si è deciso pertanto di prendere in considerazione ciò che rappresenta la funzione principale del processo: la produzione di acrilonitrile, scegliendo come unità funzionale **1kg di acrilonitrile** prodotto, sia per i processi che impiegano propene sia per quelli che partono da propano. Questa unità funzionale ha permesso di svincolare lo studio dalla produttività annua di acrilonitrile, garantendo una possibilità di confronto anche con processi ancora in fase di sviluppo.

#### 6.3.1 Criteri di allocazione

I processi di ammonossidazione di propene e propano hanno come principali sottoprodotti l'acetonitrile e l'acido cianidrico.

Pertanto, al fine di indagare gli impatti ambientali relativi alla sola produzione del prodotto desiderato, è stato necessario effettuare un'allocazione sulla base dei rapporti in massa tra l'acrilonitrile e i maggiori sottoprodotti. Sono stati calcolati nuovi fattori allocazione per ogni scenario considerato, sia da propene che da propano, sulla base di specifiche di processo quali: resa, conversione e selettività.

In base a queste informazioni, per ogni scenario è stata considerata la massa totale in uscita, data dalla somma di quella di acrilonitrile, acetonitrile ed acido cianidrico, calcolando il contributo di 1kg di acrilonitrile rispetto alla massa totale: il valore che si ottiene rappresenta il fattore di allocazione per il nostro processo (Tabella 3). Dato che i vari processi da propene e propano hanno selettività diverse, per ogni processo è stato necessario calcolare il rispettivo fattore di allocazione.

Coproducts	kg/ton ACN	<b>Fattore di allocazione</b>
ACN	1	0,88
AcN	0,03	0,03
HCN	0,1	0,09

Tabella 3. Esempio di calcolo del fattore di allocazione, riferito al processo di ammonossidazione del propilene (Cavani et al. 2008).

Gli scenari oggetto d'indagine sono stati creati usando come base il processo Sohio, che parte da propene, preesistente nel database di riferimento (Ecoinvent 2.2, Boustead 2005). Per questo motivo i nuovi fattori di allocazione sono stati utili a modificare i valori di quei processi per i quali non è stato possibile trovare ulteriori informazioni se non quelle già presenti in database, come: sostanze emesse in aria ed acqua, trasporti, informazioni relative all'infrastruttura dell'impianto chimico, produzione di energia, calore e acqua utilizzati impianto.

## 7. ANALISI DI INVENTARIO, MODELLAZIONE SCENARI

### 7.1 PRODUZIONE E SINTESI DEI REAGENTI ORGANICI

La prima fase è stata quella di analizzare e modellare lo stadio a monte dell'intero processo di produzione di acrilonitrile, ovvero l'estrazione e sintesi delle materie prime di partenza: propene e propano.

Il petrolio, una volta estratto, deve essere necessariamente purificato, per garantirne l'impiego; una rappresentazione schematica delle operazioni che avvengono in impianto è riportato in Figura 18.

#### 7.1.1 PROPYLENE

Il propilene viene principalmente prodotto tramite due vie: steam cracking e fluid-catalytic cracking (FCC). Di seguito verranno brevemente presentati i due processi.

##### **7.1.1.1 Steam cracking**

Lo steam cracking è comunemente riconosciuto come il processo che consuma più energia dell'industria chimica, usando circa l'8% dell'energia primaria del settore, se si esclude il contenuto energetico dei prodotti finali. Le materie prime (nafta, idrocarburi saturi come etano e propano, gasolio leggero e pesante) vengono convertite in olefine leggere (etilene e propilene), le quali vengono principalmente impiegate nella produzione di plastiche, fibre e prodotti chimici (Ren et al. 2004). In particolare, in USA la principale materia prima è l'etano; in Europa e Giappone la nafta (Jacob et al. 2001).

Una miscela di idrocarburi e vapore viene fatta passare attraverso dei tubi posizionati dentro ad una fornace riscaldata dalla combustione di gas naturale, GPL o olio combustibile. La fornace consiste in una zona di convezione, nella quale l'alimentazione di idrocarburi e vapore viene pre-areata, ed una di radiazione nella quale avviene la reazione. Gli idrocarburi subiscono pirolisi e vengono raffreddati rapidamente per prevenire ulteriori reazioni.

La distribuzione dei prodotti nel cracking partendo da etano è unicamente determinata dai parametri di processo, quali: temperatura, pressione e rapporto vapore-etano, anche perché il processo avviene attraverso reazioni radicali liberi che non hanno controllo della distribuzione dei prodotti. Per la nafta non esiste una distribuzione generale dei prodotti, poiché la sua composizione varia con la provenienza.

Produce principalmente etene e i coprodotti sono: propene, butadiene e benzina di pirolisi (pygas), con benzene come maggiore costituente.

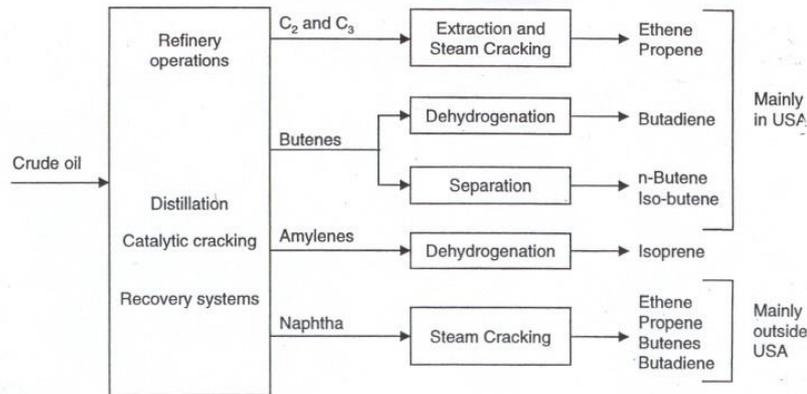


Figura 18. Schema generale di un impianto di purificazione di petrolio e produzione di building block (Moulijn et al. 2004)

### 7.1.2 Catalytic cracking

Il cracking catalitico è stato la prima applicazione su larga scala dei letti fluidi: da qui il nome fluid catalytic cracking (FCC).

È una reazione a catena nella quale i carbocationi sono gli intermedi chiave. Il catalizzatore funge da iniziatore, promuovendo la rottura dei legami C-C (Jacob et al. 2001) alla quale segue una complessa rete di reazioni, sia intra che inter-molecolari.

Questo meccanismo spiega perché il cracking catalitico è preferito al termico: in quest'ultimo la rottura dei legami è random, mentre nel catalitico è più ordinata e selettiva.

I tipi di catalizzatori utilizzati sono cambiati negli anni:

- $\text{AlCl}_3$ , che produce però problemi di corrosione e grandi flussi di rifiuto;
- Catalizzatori eterogenei;
- Silico-allumina amorfa, dotata di maggiore stabilità termica e al logoramento, alta attività ed ottimale struttura dei pori; è un ossido misto che può essere prodotto per impregnazione di silice porosa con una soluzione di  $\text{Al}^{3+}$ .
- Zeoliti, più attive e più stabili (meno formazione di coke, più alta stabilità termica); la velocità di alimentazione può essere minore a parità di resa del prodotto.

Il catalizzatore viene continuamente ricircolato tra i due letti fluidi ed agisce come veicolo per il trasporto di calore: infatti, il catalytic cracking ha una temperatura di reazione più bassa rispetto allo steam.

### 7.1.3 Modellazione

In prima analisi è stato necessario trovare un processo che rappresentasse la fase di produzione di propilene via steam cracking. Facendo una ricerca nel database Ecoinvent, presente nel software SimaPro, la scelta più indicata è stata: *Propylene, at plant/RER U* (dove la sigla *RER* sta ad indicare che i dati provengono da una media europea e la lettera *U* è la sigla che indica che si tratta di un'unità di processo), il quale si trova sotto le voci chemicals/organics. Questo processo fa riferimento alla produzione di 1kg di propene prodotto via steam cracking della nafta (Boustead 2005).

Prendendo come riferimento il processo appena citato, si è poi proceduto con la modellazione del catalytic cracking, sempre per la produzione di propene.

Dai documenti redatti dalla PlasticsEurope (Boustead 2005) riguardanti la produzione di propilene via steam cracking, sono stati confrontati i valori riportati nelle colonne II (*Energy content of delivered fuel*) e IV (*Feedstock energy*) della Tabella 4 osservando un rapporto circa 20\80 fuel/feedstock: in questo modo è stata estrapolata la percentuale di combustibile fossile usata come materia prima e quella impiegata come combustibile (rispettivamente 80% e 20% appunto).

Fuel type	Fuel prod'n & delivery energy (MJ)	Energy content of delivered fuel (MJ)	Energy use in transport (MJ)	Feedstock energy (MJ)	Total energy (MJ)
Electricity	2.58	0.70	0.44	-	3.72
Oil fuels	0.18	9.62	0.09	32.05	41.95
Other fuels	0.23	4.06	0.01	17.42	21.72
Totals	2.99	14.38	0.54	49.47	67.38

Tabella 4. Richiesta energetica per la produzione di 1kg di propilene (Boustead 2005)

Questa informazione è stata utile per la modellazione dello scenario di cracking catalitico. Come detto nel paragrafo precedente, in questo caso la temperatura del processo sarà più bassa (circa 400-500°C contro gli 800°C dello steam), si usa pertanto una proporzione 90/10: feedstock/fuel (rispetto alla precedente 80/20), in quanto è necessario meno combustibile fossile per raggiungere tale temperatura.

Al fine di mantenere tale proporzione sono stati dimezzati i valori riportati in colonna II, considerando cioè che solo il 50% dei flussi di combustibili fossili venga impiegato per la produzione di energia termica.

Sulla base di queste considerazioni sono stati in seguito modificati tutti gli input e gli output del processo base per la produzione di propilene, per poter creare la modellazione del catalytic cracking.

In sintesi, i valori da default sono stati considerati come riportato di seguito:

- Il 90% per *Fuel production & delivery energy* ed *Energy use in transport*;
- Il 100% per *Feedstock energy*;
- Il 50% (essendo la metà del 20% e quindi 10% nelle proporzioni) per *Energy content of delivered fuel*.

Nella modellazione del processo si è quindi deciso di mantenere gli input e gli output divisi in estrazione ed erogazione, fuel come energia, fuel come materia prima e trasporto.

Si è poi aggiunto il catalizzatore. Quello più impiegato per il processo di FCC (Fluid Catalytic Cracking) è la zeolite di tipo ZSM-5, una zeolite allumino silicata (sintetizzata la prima volta dalla Mobil, Jacob et al. 2001). Tuttavia nel database Ecoinvent si ha a disposizione esclusivamente il processo di sintesi della Zeolite A, la quale, secondo quanto riportato nel manuale di descrizione, può essere impiegata sia come agente pulente che come catalizzatore. Per questo motivo, in aggiunta alla difficoltà nel reperimento di dati utili alla modellazione di un nuovo scenario in grado di simulare la produzione della ZSM-5, si è scelto, in prima approssimazione, di impiegare il processo già esistente per la Zeolite A per descrivere il catalizzatore di cracking. Tuttavia, vista la somiglianza sia per struttura e la composizione chimico-fisica, sia per quanto riguarda le vie di sintesi dei due sistemi, si ritiene che tale assunzione non incida notevolmente sulla rappresentatività dei risultati dell'analisi.

È stato stimato un quantitativo medio di catalizzatore pari a 0,97kg per tonnellata di reagente in ingresso (gas naturale, petrolio e carbone, Rayeev 2003).

### 7.1.2 PROPANO

Il propano, essendo una sostanza più leggera della precedente, si ottiene comunemente per distillazione frazionata di petrolio e gas naturale (Figura 19).

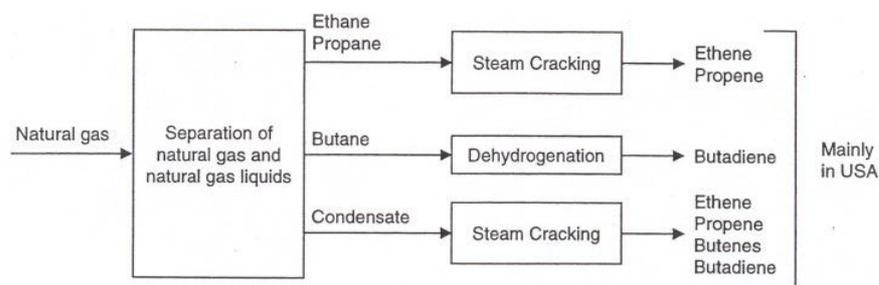


Figura 19. Schema produzione building block da gas naturale (Moulijn et al. 2004)

Per simulare la fase di produzione di propano è stato scelto nel database Ecoinvent il processo *Propane at refinery/RER U*, presente nella categoria *fuels*. Esso fa riferimento alla produzione di 1kg di propano da distillazione di petrolio.

## 7.2 REAZIONE DI AMMONOSSIDAZIONE

Una volta terminata la modellazione dei processi relativi alla produzione delle materie prime, si è proceduto con la modellazione dei processi utili alla fase di sintesi dell'acrilonitrile.

Per una più chiara comprensione del percorso logico compiuto, di seguito saranno descritti e discussi separatamente gli aspetti che distinguono la produzione partendo da propene con quella da propano; mentre verranno presentati in un unico paragrafo gli aspetti e le problematiche comuni ad entrambi gli scenari.

### 7.2.1 AMMONOSSIDAZIONE DEL PROPENE, PROCESSO SOHIO

In Figura 20 viene mostrato schematicamente il processo logico seguito per analizzare il sistema.

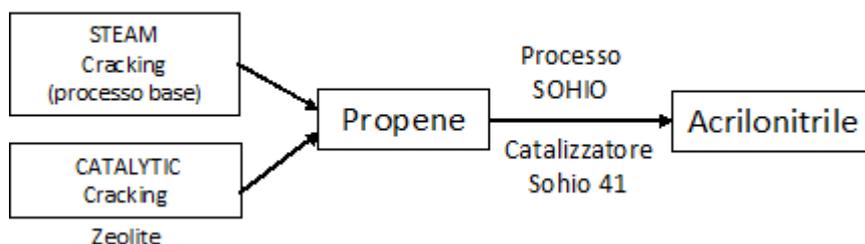


Figura 20. Schema processo di ammonossidazione del propene per produrre acrilonitrile

Come base per la costruzione dello scenario è stato impiegato il processo di produzione di acrilonitrile presente da default nel database Ecoinvent: *Acrylonitrile from Sohio process, at plant/RER U*, che si trova sotto le categorie *Chemicals, Organic*. Input ed output sono stati modificati sulla base dei bilanci in massa (specifiche di processo) ed in

base al fattore di allocazione calcolato come già descritto nell'apposita sezione (paragrafo 6.3.1). Partendo dal processo appena citato come riferimento, sono stati modellati due nuovi processi: uno contenente propene prodotto tramite steam cracking (denominato SOHIO Steam) e l'altro nel quale il propene viene prodotto tramite fluid catalytic cracking (SOHIO FCC).

Come già ampiamente descritto nel paragrafo 3.2, la reazione di ammonossidazione (8) avviene in un reattore a letto fluido. I parametri considerati in fase di modellazione sono i seguenti:

- $T = 435^{\circ}\text{C}$  (temperatura media)
- $P = 1 \text{ atm}$  (Pavone &Schwaar 1989, Langvart 2011, Cavani et al. 2009, Bradzil 2006, Sutter 2007);
- 1g di catalizzatore/ kg di acrilonitrile; il modo in cui è stato calcolato il quantitativo di catalizzatore e come è stato considerato nel processo verrà descritto successivamente nella sezione dedicata agli aspetti comuni a tutti i processi;
- Rapporto molare ammoniaca/propene di 1.125 e rapporto  $\text{O}_2$ /propene pari a 2 (Cavani et al. 2009; Castelli et al. 2010);
- Conversione di propene 98wt%, selettività in acrilonitrile 83%, resa di acrilonitrile 81% .

## 7.2.2 AMMONOSSIDAZIONE DEL PROPANO

La Figura 21 schematizza il ragionamento seguito per analizzare il sistema.

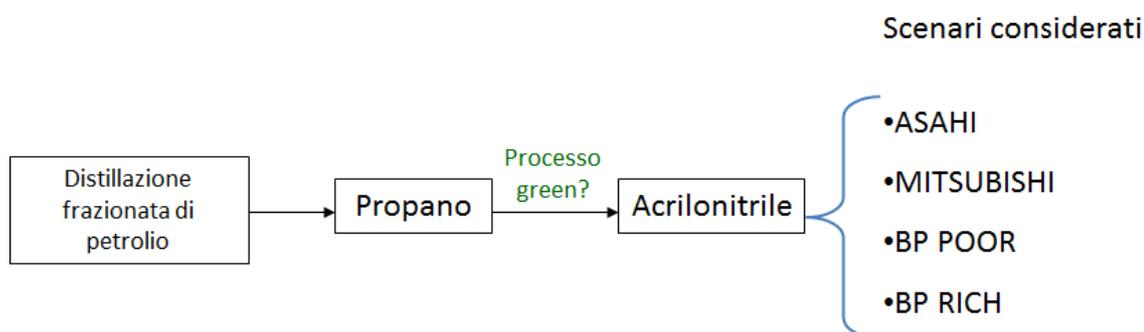


Figura 21.Schema processo di ammonossidazione del propano

Come detto precedentemente nella parte generale, la via di sintesi partendo da propano è ancora poco sviluppata industrialmente, pertanto lo scenario risultante è stato modellato impiegando come base il processo adoperato anche in precedenza per

l'ammonossidazione di propene (*Acrylonitrile from Sohio process, at plant/RER U*), modificandolo sulla base delle specifiche di processo dei casi considerati.

Una tale assunzione è stata possibile poiché le fasi operative del processo classico (reattoristica e separazioni) sono grossomodo le stesse di quelle che si devono seguire partendo da propano.

Come già visto nel paragrafo 3.3, vi possono essere possibili conformazioni:

1. Con ricircolo;
2. Senza ricircolo;
3. Multistadio;
4. Multicomponente.

Nella modellazione si è scelto di impiegare il sistema senza riciclo in quanto, come già detto, non risulta conveniente da un punto di vista economico avere un riciclo di propano ed ammoniaca non reagiti.

Infine, vengono mantenute le stesse condizioni di reazione della reazione da propene: uguale temperatura (435°C) e pressione (1atm, Pavone & Schwaar 1989, Langvart 2011, Cavani et al. 2009, Bradzil 2006, Sutter 2007), inoltre è stato assunto che il quantitativo di catalizzatore impiegato rimanga invariato (1g/kg di prodotto).

Per la modellazione dello scenario sono stati presi in considerazione quattro processi aventi differenti sistemi catalitici. Di seguito vengono riportati gli scenari di ammonossidazione da propano, ciascuno denominato in base al nome della casa produttrice detentrica del brevetto:

- ASAHI. Processo con catalizzatore molibdato US 6,143,916 (Hinago & Komada 2000);
- MITSUBISHI. Processo con catalizzatore molibdato EU Patent 0 529 853 (Ushikubo et al. 1992);
- BP povero in propano. Processo con catalizzatore antimoniato US 4,788,317 (Guttmann et al. 1988);
- BP ricco in propano. Processo con catalizzatore antimoniato US 5,094,989 (Lynch et al. 1992).

Ogni scenario è stato modellato impiegando le condizioni di reazione e le composizioni dei catalizzatori riportate in ogni brevetto. Nello specifico, in Tabella 5, vengono riassunte le caratteristiche proprie dei processi presi in considerazione.

<b>Specifiche processo</b>	<b>ASAHI US PAT 6,143,916</b>	<b>MITSUBISHI EU PAT 529,853</b>	<b>BP povero in propano US PAT 4,788,317</b>	<b>BP ricco in propano US PAT 5,094,989</b>
Alimentazione C3\NH <sub>3</sub> \O <sub>2</sub> \inerte\H <sub>2</sub> O	1.0\1.2\3.0\14.8\-	1\1.5\15\-\-	1\2\1.5\5.7\3	5\1\2.8\-\1
Catalizzatore	Mo <sub>1,0</sub> V <sub>0,33</sub> Nb <sub>0,11</sub> Te <sub>0,22</sub> O <sub>n</sub>	M1:Mo <sub>7,8</sub> V <sub>1,2</sub> Nb Te <sub>0,94</sub> O <sub>28,9</sub> M2:Mo <sub>4,67</sub> V <sub>1,33</sub> Te <sub>1,8</sub> O <sub>19,82</sub>	V Sb <sub>5</sub> W <sub>0,5</sub> Te <sub>0,5</sub> Sn <sub>0,5</sub> O <sub>x</sub>	V Sb <sub>1,4</sub> Sn <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,2</sub> O <sub>x</sub>
Selettività ACN (%)	65.6	65.5	56.7	61.9
Resa ACN (%)	59.0	59.6	39.0	9.0
Conversione propano (%)	90.0	91.0	68.8	14.5

Tabella 5. Specifiche di processo per gli scenari considerati

### 7.2.3 ASPETTI COMUNI AD OGNI SCENARIO

Di seguito verranno esposte le assunzioni e le procedure eseguite per la modellazione degli aspetti comuni a tutti gli scenari proposti nello studio.

#### 7.2.3.1 CATALIZZATORE

Nella modellazione dei processi relativi all'impiego di catalizzatore è opportuno fare alcune considerazioni preliminari.

A causa della segretezza di dati aziendali, non è stato possibile rintracciare dati primari riguardanti alcuni aspetti comuni a molti sistemi catalitici, come:

- Il quantitativo e la composizione del catalizzatore utilizzato;
- Il metodo di produzione e le fasi di recupero dello stesso.

Le uniche informazioni a riguardo vengono riportate all'interno dei molti brevetti o provengono da informazioni dirette e stime di esperti del settore.

Tutto ciò determina di conseguenza l'adozione di alcune assunzioni, che permettono di semplificare il sistema e renderlo modellabile. Nel nostro caso, nei modelli creati non sono stati previsti recuperi di catalizzatore, a causa della mancanza di informazioni a riguardo. Tuttavia, si ipotizza che tale assunzione possa influenzare in maniera trascurabile i risultati dello studio, poiché gli impatti derivanti dalla fase di recupero e rigenerazione risultano irrilevanti rispetto al complessivo.

##### **7.2.3.1.1 Determinazione del quantitativo di catalizzatore.**

La stima del quantitativo di catalizzatore da impiegare nel modello è avvenuta attraverso informazioni dirette fornite da un esperto del settore, nello specifico:

- Carico iniziale di catalizzatore pari a 140 tonnellate;
- Produttività pari a 150000 tonnellate\anno di acrilonitrile;
- Makeup pari a 0,7 kg<sub>catalizzatore</sub>\t<sub>acrilonitrile</sub> (dato confermato anche da European Commission 2003).

Moltiplicando la produttività per il makeup si ottiene il valore di makeup annuale: pari in questo caso a 105tonnellate<sub>catalizzatore</sub>.

In questo modo, conoscendo il carico iniziale di catalizzatore, il makeup annuale e la produttività è possibile ricavare i kg<sub>catalizzatore</sub>\tonnellate<sub>acrilonitrile</sub> necessari nella modellazione dei processi. Considerando l'ammortamento del carico iniziale, al passare degli anni si ottengono valori leggermente diversi; in via precauzionale si è quindi scelto di utilizzare un valore medio di questo dato, pari a 1kg<sub>catalizzatore</sub>\tonnellata<sub>acrilonitrile</sub>.

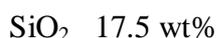
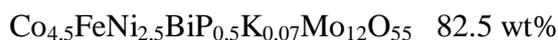
### 7.2.3.1.2 Modellazione catalizzatore

La maggior parte degli studi pubblicati riguardanti l'applicazione della metodologia LCA a processi chimici, trascurano la modellazione dei processi che si riferiscono ai catalizzatori.

Il motivo di tale semplificazione è dovuto probabilmente alla difficoltà nel reperimento di informazioni riguardanti le vie di sintesi e di sviluppo di nuovi sistemi catalitici, in quanto quest'ultimi fanno parte del know-how riservato aziendale.

Tuttavia si pensa che il consumo di risorse per la produzione di un sistema catalitico possa incidere sugli impatti globali del sistema, pertanto è stato ritenuto opportuno introdurre nel modello l'estrazione di materie prime per la sua fabbricazione. Ulteriori informazioni in merito alle operazioni di assemblaggio e sintesi non sono disponibili; ciò nonostante riteniamo che queste possano essere in prima approssimazione trascurate, poiché non particolarmente influenti ai fini dell'analisi.

Come esempio, di seguito, viene preso in considerazione il catalizzatore utilizzato per lo scenario di ammonossidazione del propene: catalizzatore 41, sviluppato dalla Sohio. L'azienda brevettò per prima nel 1972 un sistema catalitico composto da bismuto fosfomolibdato, in sostituzione del già esistente catalizzatore 21, basato su ossidi di antimonio ed uranio (1967). La composizione del catalizzatore 41 è riportata di seguito.



Nella fase di modellazione è stato considerando 1g di catalizzatore (quantitativo stimato come descritto nel paragrafo precedente) costituito dal 17.5 wt% di silice e 82.5 wt% dal sistema catalitico.

Dal peso molecolare di ogni singolo elemento è stato possibile stimare la massa molecolare totale del sistema, necessaria alla determinazione delle % di ogni singolo elemento. Ad esempio nel caso del potassio possiamo scrivere (Eq. 9).

$$= \frac{\cdot 0.07}{\text{MM}_{\text{cat}}} \quad (\text{Eq. 9})$$

dove  $\text{MM}_k$  rappresenta la massa molecolare del potassio, il valore numerico indica il pedice dell'elemento e  $\text{MM}_{\text{cat}}$  la massa molecolare del catalizzatore.

Dal valore ottenuto per ogni elemento, sono stati calcolati i grammi di ciascuno di essi moltiplicando ogni percentuale per la massa di catalizzatore (0,825g).

### 7.2.3.2 EMISSIONI

Sono stati considerati gli inquinanti in aria ed acqua già presenti nel database di riferimento:

- Emissioni in aria: CO<sub>2</sub>, ammoniaca e propene o propano (quest'ultimo per gli scenari alternativi al Sohio);
- Emissioni in acqua: BOD<sub>5</sub> (Biological Oxygen Demand), COD (Chemical Oxygen Demand), DOC (Dissolved Organic Carbon) e TOC (Total Organic Carbon).

I valori presenti nel processo SOHIO base sono stati poi modificati sulla base dei bilanci di massa e dei fattori di allocazione specifici per ogni processo.

### 7.2.3.3 RECUPERI

Per rispondere ai requisiti di rappresentatività del modello, sono stati inclusi nei confini di sistema i recuperi energetici e di materia che avvengono in impianto. Ciascuno scenario include tali recuperi sotto forma di impatto evitato: attraverso i bilanci in massa ed energia sono stati stimati i flussi recuperati rispetto all'unità funzionale di riferimento (1kg di acrilonitrile). I valori risultanti costituiscono impatti evitati (stimati con un segno negativo nella scala degli impatti complessivi), poiché grazie a tali recuperi si evitano ulteriori produzioni e consumi di energia e sostanze.

#### **7.2.3.3.1 Scambio termico**

Nella Figura 22 è riportata una rappresentazione schematica dei flussi energetici che avvengono nello scambiatore di calore all'interno del letto fluido.

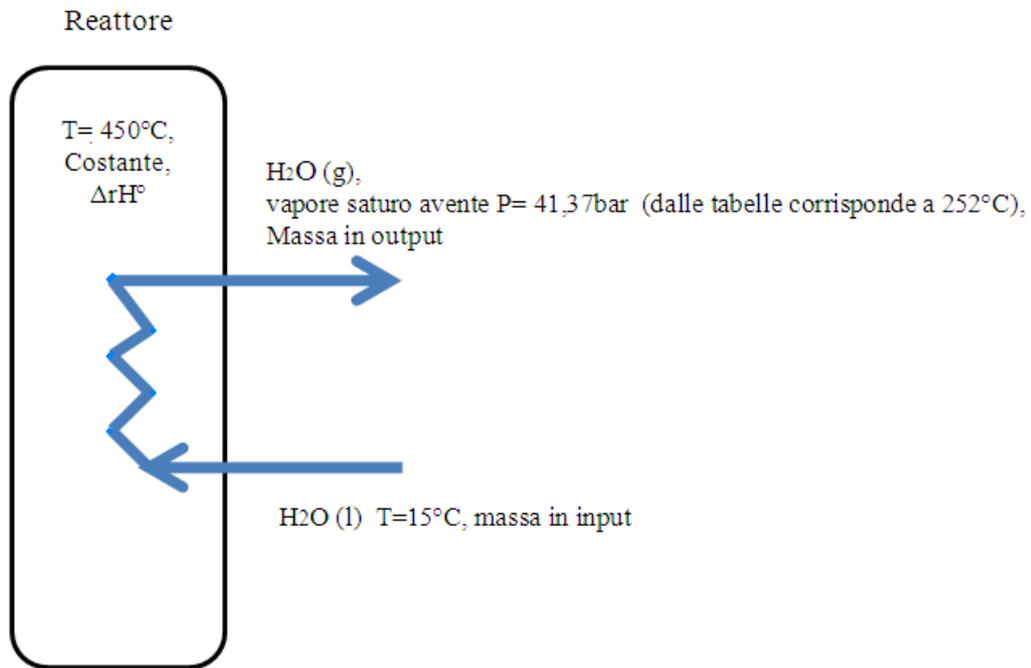


Figura 22. Schema scambio termico (Cavani et al. 2008)

Sono stati considerati i seguenti dati di impianto:

- Acqua in input a 15°C. La massa di acqua in input per il bilancio di massa è analoga a quella di vapore in uscita;
- Vapore in output. Si forma vapore saturo a 40.83 atm, circa 41.37 bar (Pavone & Schwaar 1989): si ottiene quindi una temperatura di 252°C (tramite le tabelle in Zemansky et al. 1979).

Inoltre è noto il  $\Delta_r H$  e la temperatura di reazione, che deve essere costante per evitare problemi di runaway.

Per determinare il calore scambiato ( $Q_s$ ) è stato eseguito il seguente bilancio entalpico:

$$\sum \dot{m}_i \cdot (h_i(T_i) - h_i(T_r)) - \sum \dot{m}_j \cdot (h_j(T_j) - h_j(T_r)) + \dot{Q}_R = 0 \quad (\text{Eq. 10})$$

Dove:

$$- \sum \dot{m}_i \cdot (h_i(T_i) - h_i(T_r)) = \sum \dot{m}_j \cdot (h_j(T_j) - h_j(T_r)) \quad (\text{Eq. 11});$$

$$- \sum \dot{m}_i \cdot (h_i(T_i) - h_i(T_r)) = \sum \dot{m}_j \cdot (h_j(T_j) - h_j(T_r)) \quad (\text{Eq. 12});$$

$$- Q_R, \text{ il calore di reazione, è pari a } = \Delta_r H \cdot \dot{m}_R \quad (\text{Eq. 13});$$

$$- = [ (T_r - 15) + ] \quad (\text{Eq. 14});$$

Con:

$$- \dot{m}_i, \dot{m}_j, \text{ moli in input ed output del componente i-esimo};$$

$$- C_{p,i}, \text{ capacità termica del componente i-esimo in input (a 25°C)};$$

- $C_p$ , capacità termica del componente i-esimo in output (a 450°C);
- $n_{C3}$  è la portata oraria di propene o propano in ingresso
- $X_{C3}$  è la conversione di propene o propano
- $Q_w$  è la portata di acqua di raffreddamento .

Sono inoltre noti:

- $T_{eb} = 252 \text{ °C}$ ;
- $\rho = 1 \text{ g/cm}^3 = 1000 \text{ kg/m}^3$ ;
- $c_p = 4.186 \text{ kJ/(kg K)} \rightarrow 1.00 \text{ kcal/(kg K)}$ ;
- $\lambda_{252^\circ\text{C}} = 1704.3 \text{ kJ/kg} \rightarrow 407.3 \text{ kcal/kg}$  .

Noto questo bilancio, per ogni scenario è stata prima di tutto calcolata la portata di acqua necessaria al raffreddamento ( $Q_w$ ) e di conseguenza il calore scambiato in serpentina ( $Q_s$ ).

Una volta determinato il calore scambiato sono state studiate le maggiori tipologie di recupero energetico che avvengono in impianto, concludendo che si applicano principalmente recuperi termici e di conseguenza anche elettrici.

Nel modello creato per ogni scenario si è così deciso di considerare che solo la metà del calore scambiato in serpentina venga effettivamente recuperato: tale assunzione è giustificata dal fatto che durante il trasporto del fluido termovettore si verificano perdite di calore; pertanto è stato assunto che il 50% del calore scambiato venga dissipato, mentre il restante 50% viene recuperato ed inserito nel modello come impatto evitato. Come detto in precedenza, si ipotizza che i recuperi energetici in impianto avvengano sotto forma di energia termica ed elettrica; pertanto la percentuale di calore recuperata è stata a sua volta divisa in 50/50 tra calore (inserito nella modellazione come *Heat, unspecific, in chemical plant/RER U*) ed energia elettrica. Quest'ultima è stata stimata considerando un'efficienza di trasformazione energetica pari al 31% (Domènech et al. 2002) ed inserendo nella modellazione il processo *Electricity, production mix US/US U*.

#### 7.2.3.3.2 Sostanze

Come descritto nel paragrafo 3.4.2, si assume che solo parte dell'ammoniaca non reagita (il 20% del totale) venga abbattuta, in azoto molecolare ed acqua tramite combustione catalitica. La percentuale maggiore (80%) sarà invece neutralizzata con acido solforico, producendo solfato di ammonio, il quale verrà in seguito venduto come fertilizzante:



Circa il 90% della produzione di solfato di ammonio avviene infatti tramite tre vie (EPA 1995):

1. come sottoprodotto della produzione di caprolattame;
2. tramite sintesi, facendo reagire ammoniaca anidra con acido solforico;
3. come sottoprodotto della cokeria, facendo reagire l'ammoniaca recuperata con l'acido solforico.

La produzione di quest'ultimo deve essere quindi considerata come un impatto evitato, in quanto in questo modo si evita di produrne altro per impieghi agricoli. Tuttavia gli impatti ambientali associati sia alla costruzione di strutture ed apparecchiature necessarie agli stadi di produzione (quali essiccamento e cristallizzazione) sia quelli diretti derivanti dai consumi energetici non possono essere trascurati.

Pertanto si è deciso di valutare come poter inserire nel modello tali considerazioni. Per ogni processo creato (sia da propene che da propano), sono stati considerati due possibili scenari per la valutazione del recupero del Solfato di Ammonio:

- CASO 1. È stato inserito come impatto il processo di produzione del solfato di ammonio (*Ammonium sulphate, as N, at regional storehouse/RER U*), comprensivo di tutti i flussi di sostanze ed energia in ingresso ed uscita dal sistema, e come impatto evitato quello relativo alle fasi di produzione di un generico fertilizzante azotato (*Nitrogen fertilizer, production mix, at plant/US*) attribuendo ad entrambi lo stesso quantitativo in massa;
- CASO 2. In questo secondo modello si è inserito l'impatto ambientale derivante dal processo di produzione del solfato di ammonio (*Ammonium sulphate, as N, at regional storehouse/RER U*) ed è stata poi eseguita un'allocazione sulla base della massa e del costo del sale. In pratica questo secondo caso non tiene in considerazione solamente il quantitativo di solfato di ammonio prodotto (in diversi casi maggiore rispetto al kg di acrilonitrile) ma anche il rispettivo valore economico, in modo da poter dare il giusto peso al valore di questo impatto evitato. Il prezzo del solfato di ammonio (circa 150 €/t) è infatti di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quello dell'acrilonitrile (circa 1800 €/t). Rapportando il prezzo dell'acrilonitrile con quello del solfato di ammonio si ottiene un fattore pari circa a 12, utilizzato per calcolare i kg di solfato di ammonio rispetto al suo effettivo valore economico. Successivamente, dal rapporto tra l'unità funzionale (1kg di acrilonitrile) e la somma dei kg di solfato e

la massa di acrilonitrile prodotta (1kg), è stato estrapolato un nuovo fattore di allocazione al quale riferire l'intero scenario.

Il confronto dei due casi proposti mostra risultati analoghi, tuttavia si è scelto di applicare al modello il CASO 1 per due motivi principali:

1. in questo modo si evita di effettuare un'ulteriore allocazione, oltretutto basata su criteri economici e non di massa. È bene ricordare che, qualora possibile, la metodologia sconsiglia l'impiego di criteri di allocazioni (paragrafo 4.2.1.3);
2. il primo caso risulta lo scenario più prudente, in quanto tiene in considerazione sia i consumi delle fasi di produzione del sale, come impatto negativo, sia gli impatti evitati derivanti dalla produzione di un fertilizzante azotato.

#### **7.2.3.3.3 Energia**

Come sappiamo i valori di conversione per ogni processo determinano la percentuale di reagenti, propene e propano, coinvolta nella reazione; la porzione non implicata nella produzione di acrilonitrile va a costituire la frazione di non reagito.

Come detto in precedenza, assumiamo che l'impianto non preveda riciccoli di reagenti; si ipotizza pertanto che il propene (e propano) non reagito venga recuperato in torcia, producendo energia termica ed elettrica utilizzate in impianto. Tale aspetto è stato tradotto nel modello come un impatto evitato, derivante dalla mancata estrazione e combustione di ulteriori m<sup>3</sup> di gas naturale necessari a sviluppare lo stesso quantitativo di energia prodotto in torcia. Il processo impiegato per descrivere tale impatto evitato è *Natural gas, at production onshore/RU U*.

## QUALITÀ DEI DATI

Per poter dare maggiore attendibilità allo studio fatto, è stata eseguita un'analisi della qualità dei dati basandosi sulla matrice dei valori (*pedigree matrix*) elaborata da Weidema (Weidema & Wesnæs 1996). In questa matrice vengono considerati diversi aspetti che caratterizzano un dato, quali: il metodo di acquisizione, l'indipendenza delle fonti dei dati, la rappresentatività, la correlazione temporale, geografica e tecnologia. Per ognuno di questi punti la matrice obbliga a porsi delle domande su quali siano le caratteristiche dei dati impiegati e, di conseguenza, a fornire loro il corrispondente punteggio da 1 (la qualità migliore) a 5 (la peggiore).

	<i>Punteggio Indicatore</i>				
	1	2	3	4	5
<i>Metodo di acquisizione</i>	Dati misurati	Dati calcolati da misurazioni	Dati calcolati con approssimazioni	Dati stimati da esperti del settore	Dati approssimati non qualificati
<i>Indipendenza delle fonti dei dati</i>	Dati certi, fonti pubbliche e/o indipendenti	Dati acquisiti direttamente in impianto	Fonti indipendenti, ma basate su dati dell'impianto non verificati	Dati di impianti simili non verificati	Dati dell'impianto non verificati
<i>Rappresentatività</i>	Dati rappresentativi da un numero adeguato di campioni, ottenuti in un lungo periodo	Dati rappresentativi da un numero minore di campioni, ottenuti in un lungo periodo	Dati rappresentativi da un numero adeguato di campioni, ottenuti in un breve periodo	Dati da un numero adeguato di campioni, ottenuti in un breve periodo	Rappresentatività sconosciuta o incompleta di dati ottenuti in un breve periodo
<i>Correlazione Temporale</i>	Meno di 3 anni	Meno di 5 anni	Meno di 10 anni	Meno di 20 anni	Più di 20 anni, o di età sconosciuta
<i>Correlazione Geografica</i>	Dati provenienti dall'area di studio	Media di dati da aree diverse, compresa l'area di studio	Dati da aree con produzioni simili a quella di interesse (esclusa)	Dati da aree con produzioni approssimabili a quella di interesse	Dati da aree sconosciute o con produzioni diverse da quella di studio
<i>Correlazione Tecnologica</i>	Dati da impianti, processi e materiali sotto studio	Dati da processi e materiali in esame, ma da impianti simili	Dati da processi e materiali in esame, ma da impianti diversi	Dati da processi e/o materiali simili, ma da uguale tecnologia	Dati da processi e/o materiali simili, ma da tecnologia diversa

Tabella 6. Quality pedigree matrix (Weidema & Wesnæs 1996)

In seguito, in Tabella 7, sono mostrati gli indicatori di punteggio dei dati per gli scenari presi in considerazione. I vari processi riportati in ciascun modello sono stati raggruppati in cinque macro-categorie, che ne rappresentano gli aspetti principali: emissioni in aria/acqua, input di materie prime, recuperi energetici, catalizzatore e recuperi di materia.

Tabella 7. Indicatori di punteggio di qualità dei dati per ciascun scenario

<b>Scenario SOHIO FCC</b>	Metodo di acquisizione	Indipendenza delle fonti dei dati	Rappresentatività	Correlazione temporale	Correlazione geografica	Correlazione tecnologica
Emissioni aria/acqua	3	1	5	1	1	1
Input di materie prime	3	1	5	1	1	1
recuperi energetici	3	1	5	1	1	1
Catalizzatore	2	3	5	5	1	1
Recuperi di materia	3	3	2	1	3	3
<b>Scenario SOHIO Steam</b>	Metodo di acquisizione	Indipendenza delle fonti dei dati	Rappresentatività	Correlazione temporale	Correlazione geografica	Correlazione tecnologica
Emissioni aria/acqua	3	1	5	1	1	1
Input di materie prime	2	1	5	1	1	1
Recuperi energetici	3	1	5	1	1	1
Catalizzatore	2	3	5	5	1	1
Recuperi di materia	3	3	2	1	3	3
<b>Scenario ASAHI</b>	Metodo di acquisizione	Indipendenza delle fonti dei dati	Rappresentatività	Correlazione temporale	Correlazione geografica	Correlazione tecnologica
Emissioni aria/acqua	2	1	5	4	1	2
Input di materie prime	2	1	5	4	1	2
Recuperi energetici	3	1	5	4	1	2
Catalizzatore	2	3	5	4	1	2
Recuperi di materia	3	3	2	1	3	3

## 9. VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI

Come già detto nella parte generale relativa alla descrizione della metodologia, in questa fase vengono elaborati i dati raccolti durante l'analisi di inventario, ottenendo informazioni in merito ai carichi ambientali causati dai flussi in ingresso ed uscita dal sistema divisi nelle categorie di impatto intermedie (*midpoint*) e finali (*endpoint*).

Ciascun confronto verrà presentato mediante l'impiego di istogrammi e tabelle ad essi riferite.

### 9.1 Categorie e metodo di valutazione degli impatti

Come descritto precedentemente nel paragrafo 4.2.3.1, è stato impiegato come metodo di indagine il *ReCiPe 2008*, versione 1.07 aggiornata all'anno 2012, in grado di analizzare i carichi ambientali ascrivibili ad ogni scenario e di classificarli in opportune categorie di danno. In particolare, sono state prese in considerazione solo cinque delle 18 categorie di impatto intermedie, in quanto ritenute le più significative per le finalità dello studio. Di seguito saranno presentate in dettaglio, sottolineando fattori di caratterizzazione ed aspetti che incidono nella quantificazione degli impatti.

- *Cambiamento climatico*. Questa categoria è suddivisa in due sottocategorie che rappresentano il danno provocato all'ecosistema (*Climate change Ecosystems*) e quello alla salute umana (*Climate change Human Health*). Il metodo *ReCiPe 2008* valuta l'effetto dovuto all'emissione di un certo quantitativo di CO<sub>2</sub> o di altri gas serra (espressi come quantitativo di CO<sub>2</sub> equivalente), calcolato sulla base del *Global Warming Potentials*, GWP. Il GWP viene impiegato come fattore di caratterizzazione, utile ad esprimere il contributo dato da ogni sostanza all'effetto serra, rapportandolo a quello della CO<sub>2</sub> (preso per riferimento pari ad 1). Per la categoria *Climate change Ecosystems* il danno viene espresso in termini di numero di specie scomparse per anno per indicare un danno alla biodiversità dell'ecosistema; mentre per il *Climate change Human Health* si utilizzano come indicatore il fattore DALY's (*Disability-Adjusted Life Years*) che come descritto in precedenza rappresenta la somma degli anni di vita persi (a causa di una malattia) e quelli vissuti in condizioni di disabilità.
- *Formazione di materiale particolato (Particulate matter formation)*. Il particolato si distingue in base alle fonti in naturale ed antropico. In questo caso studio, essendo prodotto a causa di un processo industriale, si tratta di materiale particolato di origine antropica, causato dai processi di combustione che

avvengono all'interno del sistema considerato. Un'ulteriore distinzione si può fare, sulla base delle sue dimensioni, in particolato grossolano e particolato fine. Alla prima categoria appartiene il PM<sub>10</sub>, il quale rappresenta il particolato con dimensioni uguale o inferiori ai 10µm. Esso rappresenta un complesso insieme di sostanze organiche ed inorganiche che causano problemi di salute in quanto raggiungono le parti alte del sistema respiratorio ed i polmoni. La seconda categoria è rappresentata maggiormente dal particolato fine, PM<sub>2.5</sub>, che comprende il particolato di dimensioni uguali o inferiori ai 2.5µm, molto più dannoso per la salute umana in quanto è in grado di penetrare profondamente nei polmoni. Quest'ultima categoria include a sua volta sottoinsiemi, con dimensioni inferiori, ad esempio il PM<sub>1</sub>. Il fattore di caratterizzazione impiegato per conteggiare gli impatti ascrivibili a questa categoria sono i kg di PM<sub>10</sub> equivalenti, emessi in una determinata area in un anno.

- *Consumo di metalli (Metal depletion)*. Il metodo di analisi Recipe impiega come banca dati di riferimento la *US Geological Survey*, la quale contiene i dati storici di oltre 300 miniere su 50 depositi, impiegati per valutare il grado di esaurimento di una risorsa. Il danno per questa categoria viene definito come l'aumento del prezzo della risorsa a seguito di un'estrazione. Tale valore viene calcolato moltiplicando l'aumento del prezzo di una risorsa (metalli e minerali in genere) per l'ammontare di risorsa estratta in un certo periodo. Il fattore di caratterizzazione utilizzato è il Mineral Depletion Potential (MDP), espresso come kg di Fe equivalente
- *Consumo di combustibili fossili (Fossil depletion)*. La categoria fa riferimento al consumo di risorse contenenti idrocarburi: sostanze volatili (ad esempio metano), al petrolio liquido e materiali non volatili come il carbone. Ovviamente, come per la categoria precedente, l'incremento nella domanda provoca un aumento del costo della risorsa, traducibile in una diminuzione delle riserve della stessa. Il fattore di caratterizzazione utilizzato per questa categoria è il Fossil Depletion Potential (FDP), espresso sotto forma di kg di petrolio equivalente per kg (o m<sup>3</sup>) di sostanza consumata.

Come già ampiamente descritto nel paragrafo 4.2.3.2, per garantire maggiore oggettività a studi che applicano la metodologia LCA, nel calcolo degli *endpoint* si impiega il concetto della *Cultural Theory*, proposta da Thompson. Nello studio si è scelto di impiegare come teoria culturale quella *Hierarchist* (H), ovvero gerarchica, in quanto essa

rappresenta una visione intermedia tra quella più estrema rappresentata dalla individualista o *Individualist* (persona libera da ogni tipo di legame, la cui valutazione si basa quindi su un lasso di tempo breve dando di conseguenza giudizi ottimistici), e quella ugualitaria o *Egalitarian* (E), più precauzionale basata su un lasso di tempo maggiore rispetto al *Hierarchist*.

## 9.2 Valutazione del danno

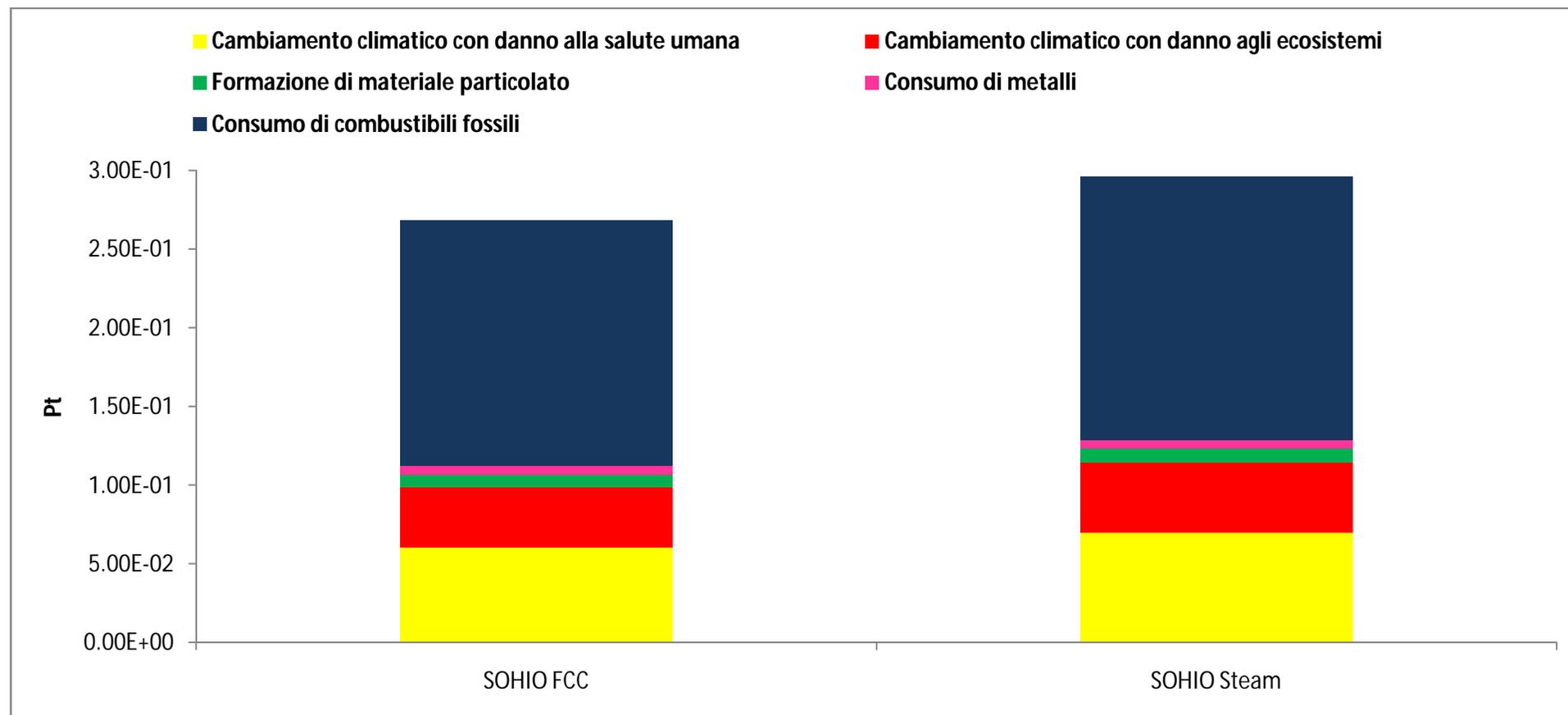


Figura 23. Punteggio singolo: impatto degli scenari SOHIO FCC e SOHIO Steam per le categorie di impatto midpoint

<b>Categoria d'impatto</b>	<b>Unità</b>	<b>SOHIO FCC</b>	<b>SOHIO Steam</b>
<b>Cambiamento climatico con danno alla salute umana</b>	Pt	6.05E-02	7.00E-02
<b>Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi</b>	Pt	3.82E-02	4.42E-02
<b>Formazione di materiale particolato</b>	Pt	8.09E-03	8.68E-03
<b>Consumo di metalli</b>	Pt	5.80E-03	5.78E-03
<b>Consumo di combustibili fossili</b>	Pt	1.56E-01	1.68E-01

Tabella 8. Punteggio singolo: impatto degli scenari SOHIO FCC e SOHIO Steam per le categorie di impatto midpoint

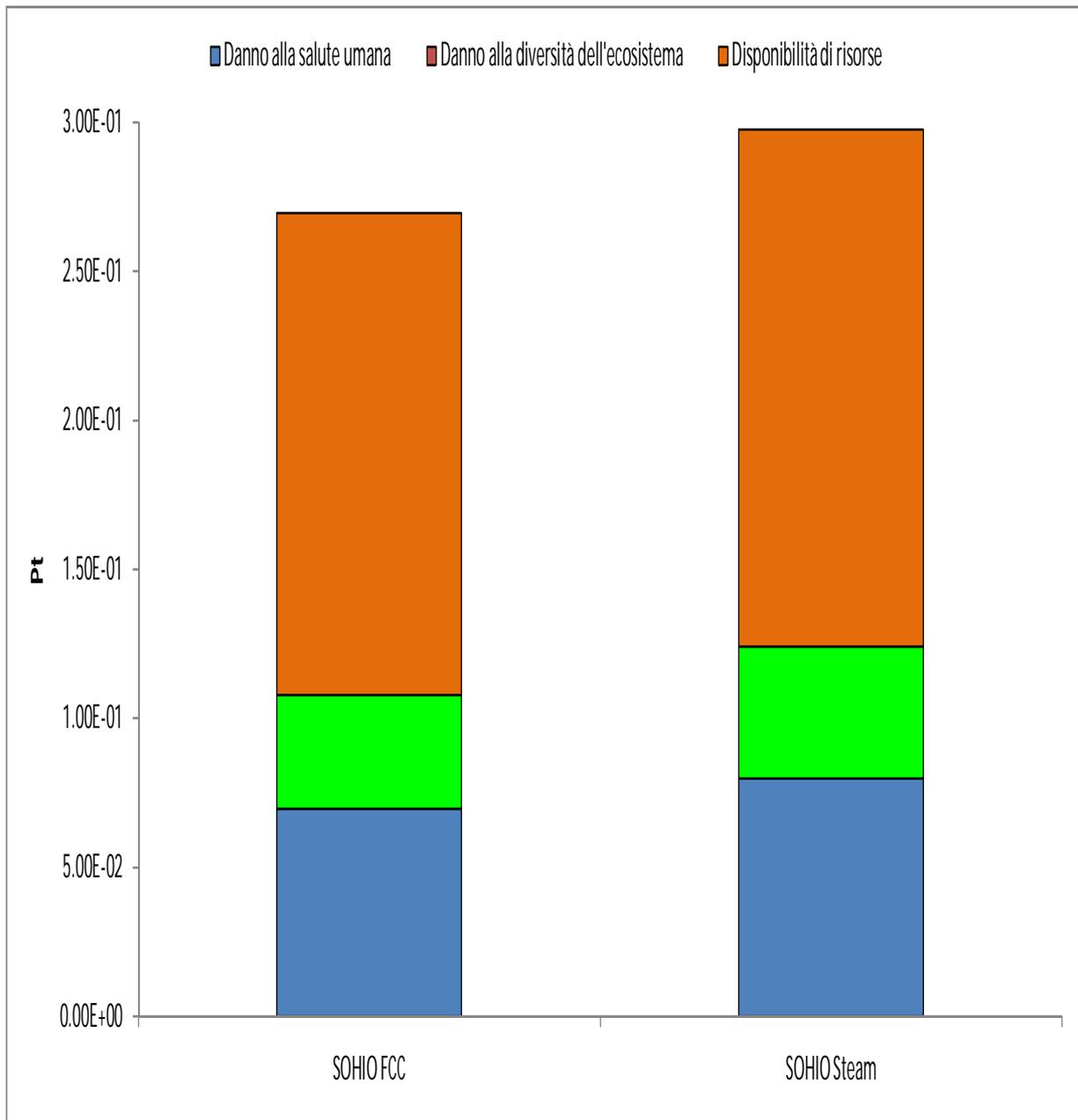


Figura 24. Punteggio singolo: impatto degli scenari SOHIO FCC e SOHIO Steam per le categorie di impatto endpoint

<b>Categoria di danno</b>	<b>Unità</b>	<b>SOHIO FCC</b>	<b>SOHIO Steam</b>
<b>Disponibilità di risorse</b>	Pt	6.97E-02	7.98E-02
<b>Danno alla diversità dell'ecosistema</b>	Pt	3.83E-02	4.43E-02
<b>Danno alla salute umana</b>	Pt	1.62E-01	1.73E-01

Tabella 9. Punteggio singolo: impatto degli scenari SOHIO FCC e SOHIO Steam per le categorie di danno endpoint

Categoria di impatto	Unità	SOHIO FCC	SOHIO Steam	ASAHI	MITSUBISHI	BP povero in propano	BP ricco in propano
Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi	species·yr	1.73E-08	2.00E-08	2.09E-08	2.33E-08	3.80E-08	4.35E-08
Cambiamento climatico con danno alla salute umana	DALY	3.05E-06	3.54E-06	3.69E-06	4.12E-06	6.72E-06	7.67E-06
Formazione di materiale particolato	DALY	4.08E-07	4.38E-07	6.92E-07	7.63E-07	1.33E-06	2.75E-06
Consumo di combustibili fossili	\$	2.40E-01	2.58E-01	3.15E-01	3.37E-01	4.98E-01	5.11E-01
Consumo di metalli	\$	8.93E-03	8.89E-03	4.99E-03	5.37E-03	3.74E-03	4.78E-03

Tabella 10. Caratterizzazione: impatto di ciascun scenario per le categorie di impatto midpoint considerate.

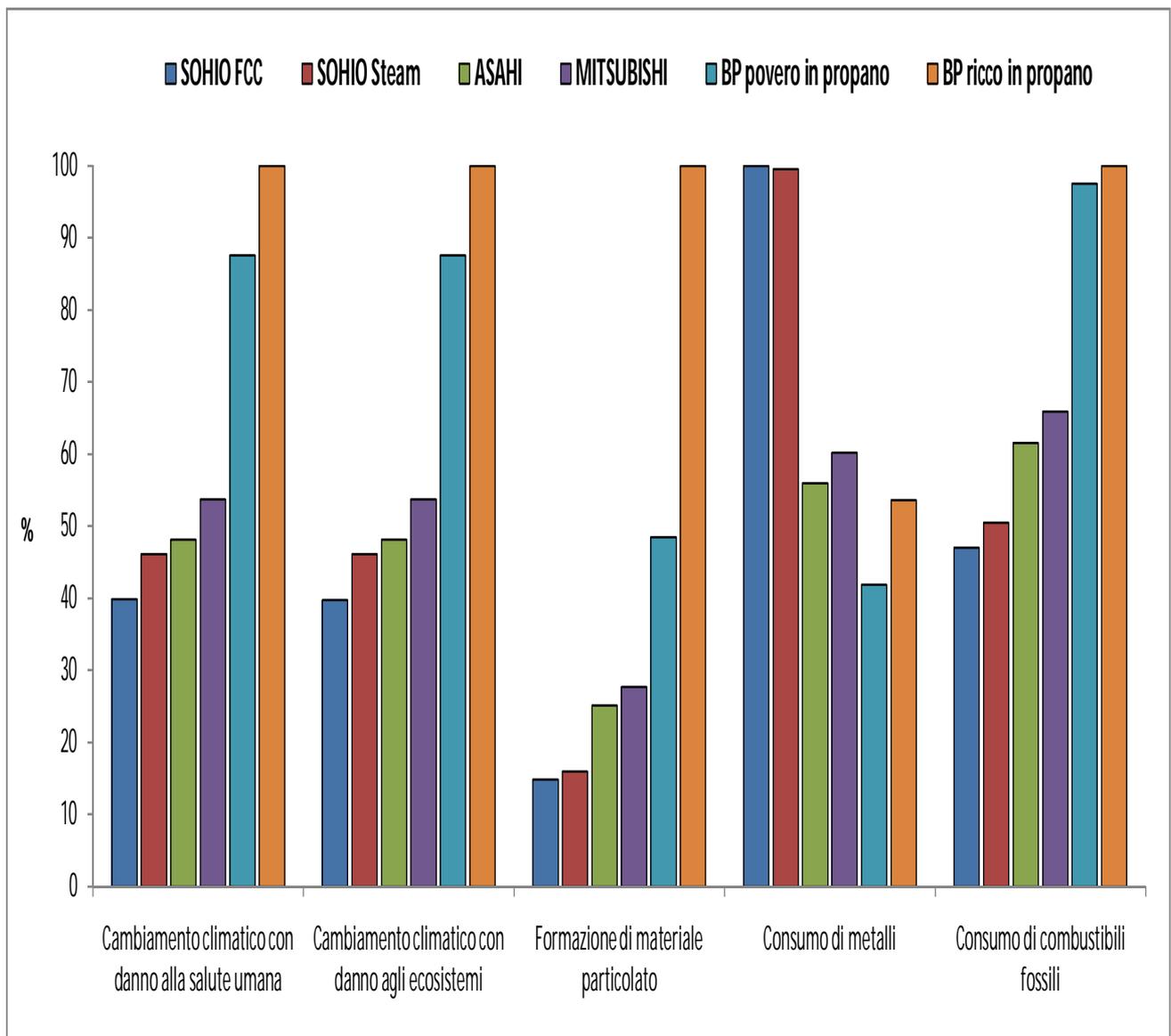
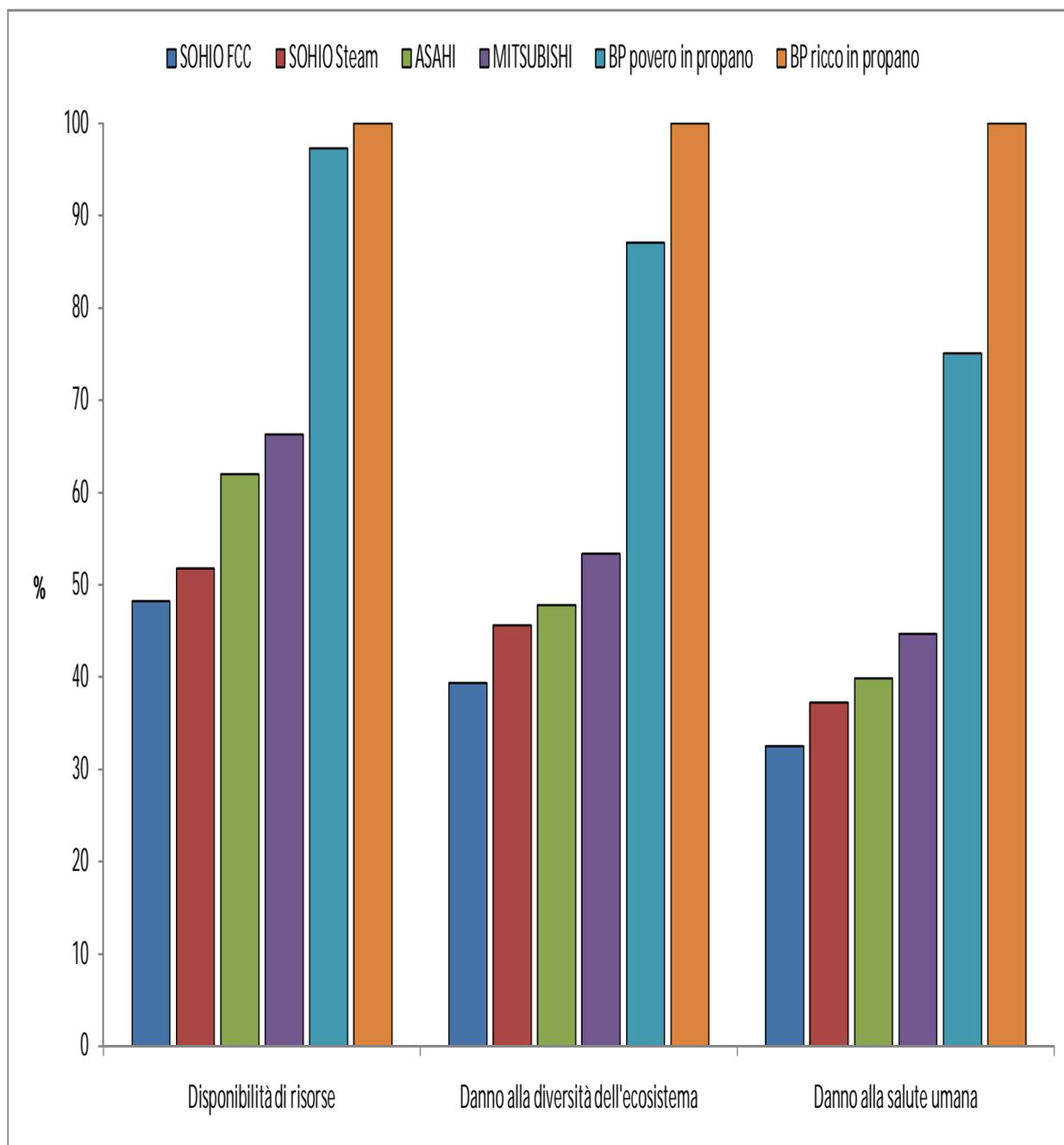


Figura 25. Pesatura %: impatto di tutti gli scenari per le categorie di impatto midpoint

<b>Categoria d'impatto</b>	<b>Unità</b>	<b>SOHIO FCC</b>	<b>SOHIO Steam</b>	<b>ASAHI</b>	<b>MITSUBISHI</b>	<b>BP povero in propano</b>	<b>BP ricco in propano</b>
<b>Cambiamento climatico con danno alla salute umana</b>	%	39.8	46.1	48.1	53.7	87.6	100.0
<b>Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi</b>	%	39.8	46.1	48.1	53.7	87.6	100.0
<b>Formazione di materiale particolato</b>	%	14.8	15.9	25.2	27.7	48.4	100.0
<b>Consumo di metalli</b>	%	100.0	99.6	55.9	60.2	41.9	53.6
<b>Consumo di combustibili fossili</b>	%	47.0	50.5	61.6	65.9	97.5	100.0

**Tabella 11. Pesatura %: impatto di ciascun scenario per le categorie di impatto midpoint considerate**



**Figura 26. Pesatura %: impatto di ciascun scenario per le categorie di impatto endpoint**

<b>Categoria di danno</b>	<b>Unità</b>	<b>SOHIO FCC</b>	<b>SOHIO Steam</b>	<b>ASAHI</b>	<b>MITSUBISHI</b>	<b>BP povero in propano</b>	<b>BP ricco in propano</b>
<b>Disponibilità di risorse</b>	%	47.6	51.1	62.0	66.0	97.3	100.0
<b>Danno alla diversità dell'ecosistema</b>	%	39.4	45.6	47.8	53.4	87.0	100.0
<b>Danno alla salute umana</b>	%	32.5	37.3	39.8	44.7	75.1	100.0

**Tabella 12. Pesatura %: impatto di tutti gli scenari per le categorie di impatto endpoint**

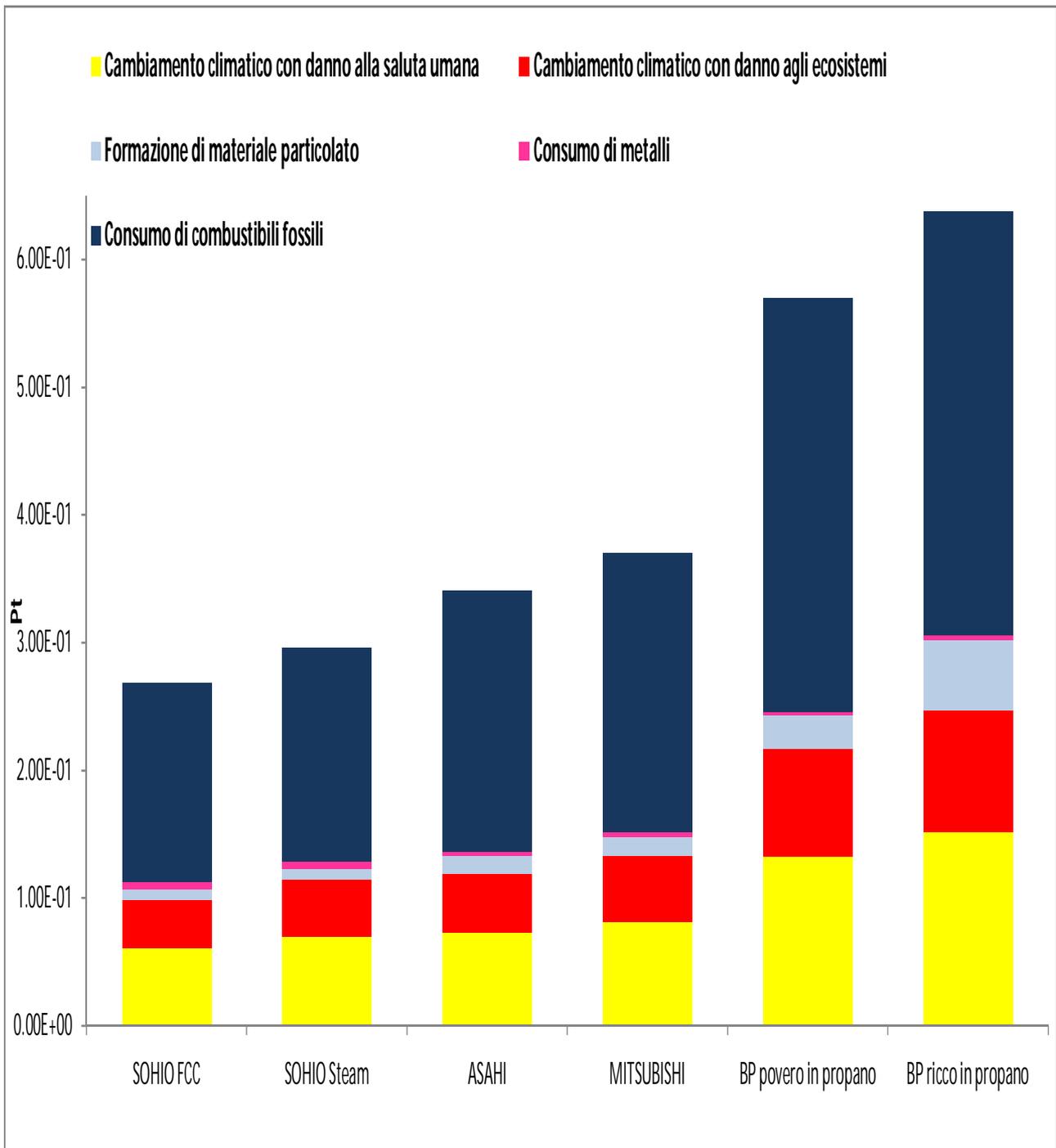


Figura 27. Punteggio singolo: impatto di tutti gli scenari per le categorie di impatto midpoint

Categoria d'impatto	Unità	SOHIO FCC	SOHIO Steam	ASAHI	MITSUBISHI	BP povero in propano	BP ricco in propano
Cambiamento climatico con danno alla salute umana	Pt	6.05E-02	7.00E-02	7.31E-02	8.15E-02	1.33E-01	1.52E-01
Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi	Pt	3.82E-02	4.42E-02	4.62E-02	5.15E-02	8.40E-02	9.60E-02
Formazione di materiale particolato	Pt	8.09E-03	8.68E-03	1.37E-02	1.51E-02	2.64E-02	5.45E-02
Consumo di metalli	Pt	5.80E-03	5.78E-03	3.24E-03	3.49E-03	2.43E-03	3.11E-03
Consumo di combustibili fossili	Pt	1.56E-01	1.68E-01	2.04E-01	2.19E-01	3.24E-01	3.32E-01

Tabella 13. Punteggio singolo: impatto di ciascun scenario per le categorie di impatto midpoint

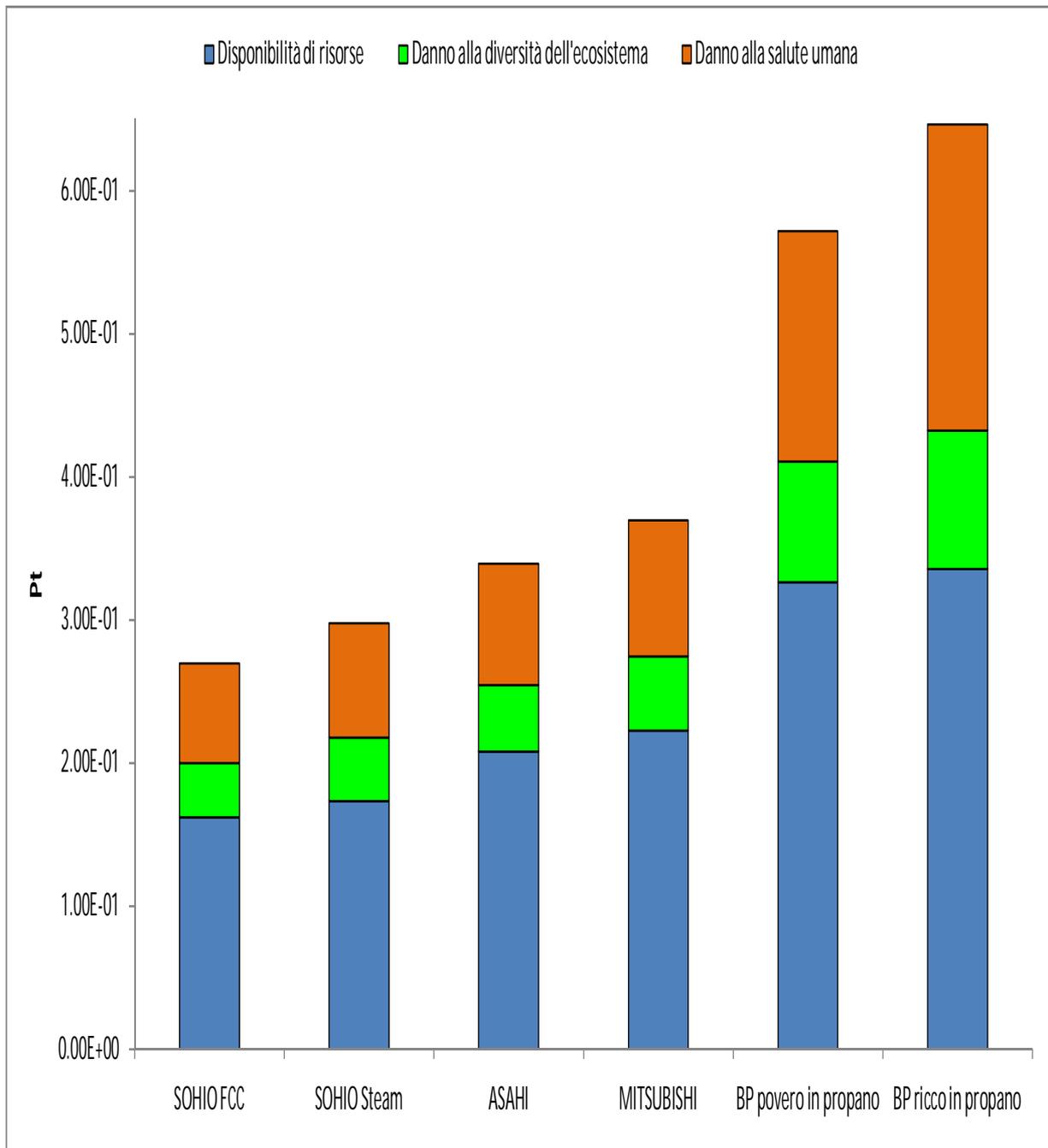


Figura 28. Punteggio singolo: impatto di tutti gli scenari per le categorie di impatto endpoint

<b>Categoria di danno</b>	<b>Unità</b>	<b>SOHIO FCC</b>	<b>SOHIO Steam</b>	<b>ASAHI</b>	<b>MITSUBISHI</b>	<b>BP povero in propano</b>	<b>BP ricco in propano</b>
<b>Disponibilità di risorse</b>	Pt	1.62E-01	1.73E-01	2.08E-01	2.22E-01	3.26E-01	3.35E-01
<b>Danno alla diversità dell'ecosistema</b>	Pt	3.83E-02	4.43E-02	4.65E-02	5.18E-02	8.46E-02	9.71E-02
<b>Danno alla salute umana</b>	Pt	6.97E-02	7.98E-02	8.53E-02	9.56E-02	1.61E-01	2.14E-01

**Tabella 14. Punteggio singolo: impatto di ciascun scenario per le categorie di danno endpoint**

## 10. INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI

In questa sezione verrà fornita, in maniera dettagliata, un'ampia descrizione dei risultati (grafici e tabelle) riportati nella sezione di valutazione degli impatti.

### 10.1 Valutazione del danno

Come già descritto nell'analisi di inventario, oltre ai processi di ammonossidazione è stata studiata anche la fase a monte di produzione di propilene attraverso *steam* e *fluid catalytic cracking*. Pertanto, nella fase di valutazione degli impatti sono stati messi a confronto i due processi di ammonossidazione partendo da propene:

- il processo che utilizza l'olefina ottenuta via steam cracking (scenario chiamato SOHIO Steam);
- ed il processo che impiega propilene prodotto mediante fluid catalytic cracking (SOHIO FCC).

Il confronto è stato eseguito in termini di punteggio singolo. Per ciascuno scenario sono stati riportati gli impatti in termini di punteggio (*Pt*) per ogni categoria di danno, ognuna delle quali è stata sommata al fine di ottenere barre di istogramma che, se affiancate, mostrano quale scenario presenta maggiore impatto.

Solitamente la tipologia di grafico a punteggio singolo è poco impiegata, tuttavia si è scelto di inserire ugualmente tale visualizzazione in quanto fornisce una rapida visione circa le differenze di impatti tra due o più sistemi.

Il confronto è stato eseguito in termini di categorie di impatto intermedie (Figura 23) e finali (Figura 24).

I confronti riportati in Figura 23 e Figura 24 mostrano come lo scenario SOHIO Steam abbia un impatto globale rispetto a quello del SOHIO FCC maggiore del 10% circa. Tale andamento è in linea con le aspettative, in quanto la maggior temperatura di reazione necessaria per il processo di steam cracking comporta un alto dispendio di risorse energetiche, che si traduce in impatti più elevati nelle categorie di consumo di combustibili fossili, cambiamento climatico e formazione di materiale particolato. Il più alto dispendio di risorse energetiche per lo scenario che produce propilene via steam cracking è tradotto nel modello con un rapporto combustibile/alimentazione superiore rispetto a quello usato per il fluid catalytic cracking (20/80 contro il 10/90, paragrafo 7.1.3).

L'unico risultato in controtendenza si ha per la categoria di consumo di metalli, la quale mostra un impatto leggermente maggiore per lo scenario da cracking catalitico (SOHIO FCC). Anche tale risultato è abbastanza prevedibile, in quanto l'impiego di un

catalizzatore zeolitico, nonostante il quantitativo sia basso, contribuisce ad innalzare la massa di metalli impiegati per la sintesi dello stesso.

Dopo aver esaminato la fase a monte, si è passati alla valutazione dei carichi ambientali associati ai diversi processi di ammonossidazione studiati, prendendo in considerazione sia quelli che partono da propene (SOHIO FCC e SOHIO Steam) che i restanti da propano (ASAHI, MITSUBISHI, BP povero in propano e BP ricco in propano).

Come si può notare dalla Tabella 10, nella quale vengono riportati i risultati dell'analisi di caratterizzazione, muovendosi dai processi che impiegano propilene a quelli che partono da propano si ha un progressivo aumento degli impatti per tutte le categorie di midpoint considerate, ad eccezione del consumo di metalli. Tale andamento è maggiormente riscontrabile dai grafici ad istogramma, i quali riportano i risultati della pesatura percentuale, sia midpoint (Figura 25) che endpoint (Figura 26). Gli istogrammi sono stati calcolati assegnando allo scenario con il più alto impatto per la categoria il valore del 100%, tutti gli altri sono stati normalizzati sulla base di esso.

Questo risultato potrebbe apparire inizialmente sorprendente, in quanto processi che impiegano propano come materia prima dovrebbero mostrare impatti inferiori, dovuti al minor carico ambientale della fase produttiva dell'alcano rispetto l'olefina. In effetti, da un'analisi di screening condotta tramite il software SimaPro sui due processi che simulano la fase di produzione delle due sostanze organiche, *Propane at refinery/RER U* e *Propylene, at plant/RER U*, il processo produttivo del propano presenta un impatto globale inferiore rispetto a quello del propene, di circa il 30%.

Tuttavia, come mostrato dai grafici, questo andamento non si mantiene nei processi di ammonossidazione. Partendo dal presupposto che le condizioni di reazione e l'impiantistica rimanga invariata per tutti i processi, la motivazione di tale differenza va ricercata nelle rese di reazione e nei rapporti molari in ingresso al reattore.

Le moli in input di propano (e propene) risultano influenzate dalle rese di acrilonitrile, le quali sono a loro volta legate ai diversi sistemi catalitici impiegati. Come si osserva dalla Tabella 5 le rese di acrilonitrile dei processi partendo da propano risultano inferiori rispetto a quelle da propene. Di fatti, per entrambi i processi da propene (SOHIO FCC e SOHIO Steam), condotti con l'impiego del catalizzatore Sohio 41, si ottiene una resa pari all'81% con selettività in acrilonitrile dell'83%. Diversamente, i processi che impiegano propano come reagente, hanno rese e selettività diverse al variare del sistema catalitico utilizzato. Per gli scenari con catalizzatori molibdati, ASAHI e MITSUBISHI, si hanno rispettivamente rese del 59.0% e 59.6%, con una selettività in acrilonitrile compresa tra il

65.6% ed il 65.5%. Per gli scenari che impiegano catalizzatori antimoniati, BP povero e ricco in propano, si ottengono valori molto più bassi di rese, pari rispettivamente al 39.0% e al 9.0% (corrispondenti a valori di selettività in acrilonitrile comprese tra il 56.7% ed il 61.9%) risultando pertanto processi molto meno efficienti e di maggiore impatto. I bassi valori di rese percentuali comportano, oltre a maggiori impatti ambientali, produzione ridotte di acrilonitrile, che si traducono inevitabilmente nell'impossibilità economica del processo. Di fatti, tali risultati hanno disincentivato la BP nel perseverare su catalizzatori antimoniati.

Inoltre, è opportuno osservare anche i rapporti molari di alimentazione al reattore, che influenzano inevitabilmente il quantitativo di ammoniaca in ingresso. Nel caso dei processi che partono da propene si ha un rapporto ammoniaca/propene di 1.125 (paragrafo 7.2.1), mentre, come riportato in Tabella 5, i processi alternativi da propano presentano maggiori quantitativi in ingresso dei due reagenti. Di seguito vengono riportati i rapporti molari propano/ammoniaca per ciascuno scenario:

- ASAHI: 1.0/1.2;
- MITSUBISHI: 1/1.5;
- BP povero in propano: 1/2;
- BP ricco in propano: 5/1.

Parlando in termini di kg di reagenti (ammoniaca, propano e propene) introdotti nei rispettivi processi (ottenuti tramite i bilanci di massa per ogni processo), si hanno in ingresso per la produzione di 1kg di acrilonitrile:

- Per SOHIO FCC e SOHIO Steam: 0.86 kg di propene e 0.39 kg di ammoniaca;
- Per ASAHI: 1.41 kg di propano e 0.65 kg di ammoniaca;
- Per MITSUBISHI: 1.36 kg di propano e 0.81 kg di ammoniaca;
- Per BP povero in propano: 2.13 kg di propano e 1.64 kg di ammoniaca;
- Per BP ricco in propano: 9.26 kg di propano e 0.71 kg di ammoniaca.

Pertanto, i diversi valori di rese e rapporti molari di alimentazione provocano un progressivo aumento degli input di processo, il quale annulla ed inverte il divario iniziale, in termini di impatto, tra i due chemicals.

Ciò può essere osservato nelle Figure 27 e 28 che mostrano i risultati in termini di punteggio singolo, sia per le categorie di impatto midpoint che per le endpoint. L'impatto totale (dato dalla somma delle singole categoria midpoint, espresse come punteggio) aumenta gradualmente muovendosi dagli scenari da propene (SOHIO FCC e SOHIO

Steam) verso quelli che impiegano propano (nell'ordine, ASAHI, MITSUBISHI, BP povero in propano e BP ricco in propano).

Analizzando più nel dettaglio i risultati emersi dalla caratterizzazione, dalla pesatura percentuale e dal punteggio singolo si scopre che le categorie di midpoint interessate al trend crescente degli impatti risultano essere: la di formazione di materiale particolato, il cambiamento climatico (con danno all'ecosistema ed alla salute umana) ed il consumo di combustibili fossili. In particolare le ultime due categorie risultano strettamente legate l'una all'altra. Di fatti il maggior consumo di combustibili fossili, dovuto al crescente aumento di sostanza organica (passando da propene a propano) ed all'ingente consumo energetico per i processi produttivi, implica l'emissione di maggiori quantità di anidride carbonica ed altri gas serra, che influiscono sul cambiamento climatico.

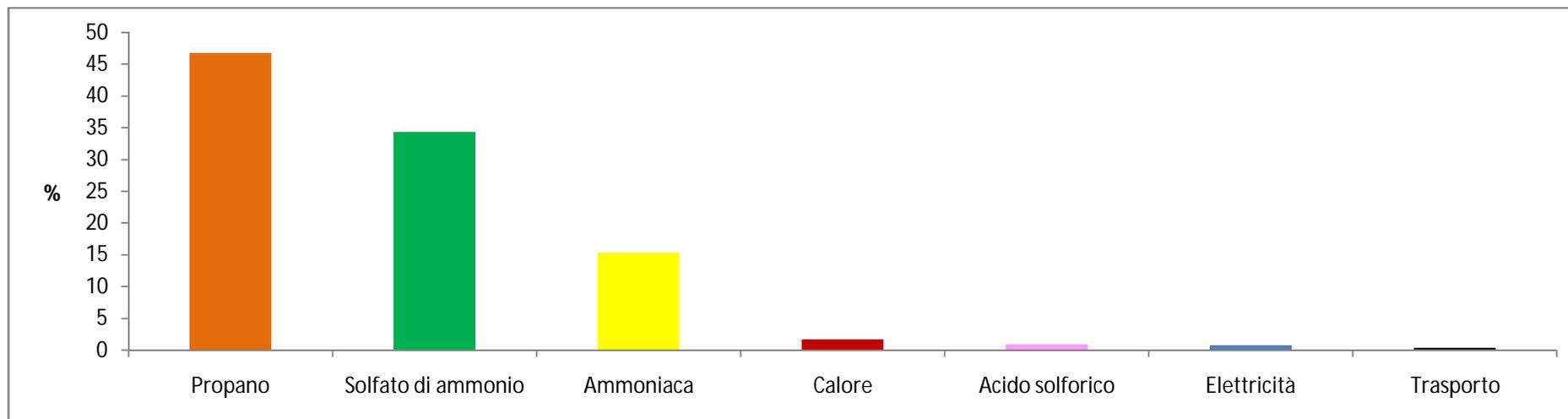
Una conferma della relazione che lega le due categorie emerge dall'analisi di contributo, la quale permette di individuare i processi che incidono maggiormente nelle singole categorie di impatto.

A tale scopo, viene preso come esempio il processo ASAHI, in quanto è l'unico, di quelli che partono da propano, sviluppato anche a livello industriale.

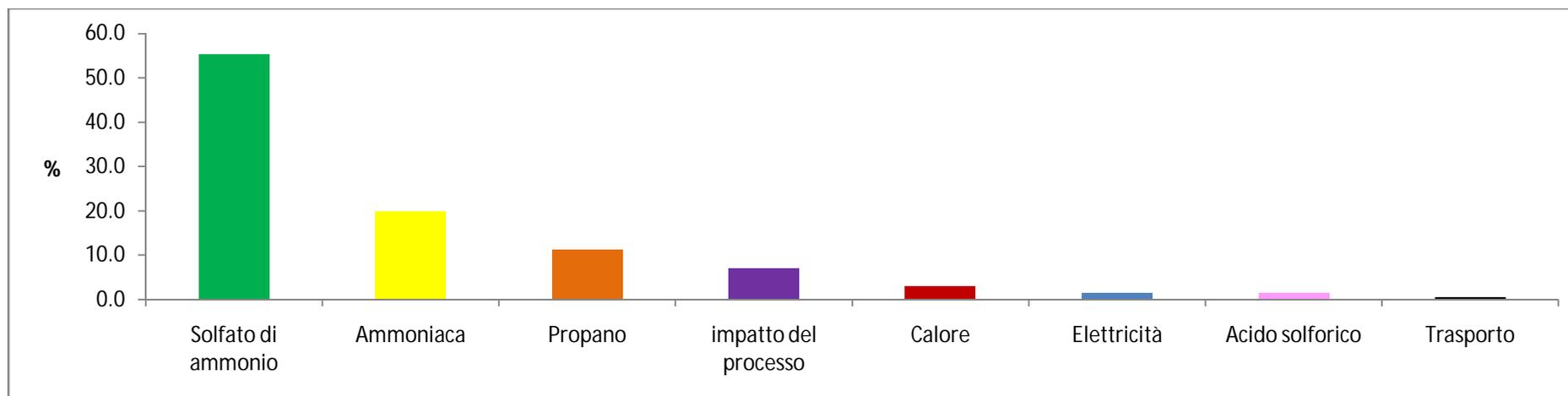
La Figura 29, relativa al consumo di combustibili fossili, mostra come i maggiori contributi per la categoria siano ascrivibili principalmente al processo di produzione dei due reattivi propano (47.6%) ed ammoniaca (15.4%). Tuttavia un contributo considerevole lo ha il processo produttivo del solfato di ammonio, derivante dalla neutralizzazione dell'ammoniaca non reagita. Quest'ultimo presenta impatti significativi dovuti all'impiego di combustibili per fini energetici. Di fatti la produzione del sale prevede diversi stadi di purificazione (come ad esempio cristallizzazione ed essiccamento) i quali richiedono un ingente dispendio energetico. L'elevato consumo di combustibili fossili per la produzione energetica provoca inevitabilmente l'emissione di gas serra, i quali contribuiscono direttamente al cambiamento climatico (Figura 30). Il processo produttivo del sale d'ammonio rappresenta lo scenario con la più alta percentuale di contributo per il cambiamento climatico (55.3%), seguito dai processi produttivi dei due reagenti, per le motivazioni sopra citate (assieme raggiungono una percentuale pari al 31.2%).

Inoltre, nella Figura 30 si nota anche la voce *impatto del processo*, la quale si riferisce agli impatti diretti legati al processo di produzione di acrilonitrile (in questo caso l'ASAH): emissione di sostanze in aria ed acqua come rifiuto. Inoltre vengono riportati sia gli impatti relativi al consumo di utilities in impianto, necessarie al raggiungimento

delle condizioni di temperatura e pressione di esercizio (espressi sotto forma di consumi di calore ed elettricità), sia gli impatti relativi alle fasi di trasporto all'interno dell'impianto (conteggiando la massa movimentata per la distanza percorsa).



**Figura 29. Contributo nel processo ASAHI per la categoria consumo di combustibili fossili**



**Figura 30. Contributo nel processo ASAHI per la categoria cambiamento climatico**

Tuttavia, è bene sottolineare che i risultati presentati finora per ciascuno scenario, riportati in forma di caratterizzazione, pesatura, punteggio singolo e contributo, sono la risultante della somma degli impatti effettivi ascrivibili ad ogni processo con gli impatti evitati derivanti dal recupero energetico (scambio termico) e di materia (solfato di ammonio e metano).

Come accennato in precedenza, si nota un andamento crescente dei carichi ambientali anche per la categoria di formazione di materiale particolato. Differentemente dalle altre sopra descritte, le quali hanno informazioni in merito ad impatti di livello globale, essa rappresenta danni maggiormente circoscritti alla zona in cui viene emesso il materiale particellare. Nonostante ciò, si è scelto ugualmente di mantenerla nella trattazione, per poter avere informazioni generali in merito alle zone limitrofe agli impianti produttivi. Come ben risaputo, la formazione di materiale particolato è principalmente ascrivibile ai processi di combustione (produzione di energia): minore è l'efficienza, maggiore è il quantitativo di particolato prodotto. Pertanto, come prevedibile, i processi che risultano avere un maggior contributo alla formazione di particolato risultano gli stessi che necessitano di un grande apporto energetico. L'analisi di contributo, eseguita come per le altre sullo scenario ASAHI, mostra un impatto non trascurabile relativo alla produzione di solfato di ammonio, legato all'ingente ammontare di ammoniaca non reagita (specialmente per i processi da propano), di acido solforico, di propano ed ammoniaca. Infatti, come si può notare dai grafici relativi alla pesatura percentuale, i due scenari BP presentano impatti maggiori proprio a causa dell'elevato quantitativo di reagenti introdotti nel sistema.

Inoltre, è estremamente importante comprendere quali sostanze contribuiscono maggiormente alla formazione di materiale particolato, poiché a seconda della tipologia (dimensioni e composizione) si hanno impatti differenti. Come si può notare dalla Figura 31, il contributo maggiore è dato dal particolato primario, che ha un'incidenza del 50.2%, corrispondente alla frazione particellare emessa direttamente in atmosfera. L'impatto è ascrivibile in parte al particolato grossolano, con dimensioni comprese tra 2.5 $\mu$ m e 10 $\mu$ m (9.6%), mentre il contributo maggiore è legato al materiale particolato con diametro inferiore ai 2.5 $\mu$ m (40.6%). Quest'ultimo risulta essere estremamente pericoloso per la salute umana, poiché in grado di penetrare maggiormente in profondità nell'apparato respiratorio, causando gravi danni ai soggetti esposti.

L'altro contributo macroscopico alla categoria in questione deriva dalla frazione di particolato secondario (49.8%), ovvero quello prodotto dai processi di conversione

chimico-fisica dei gas precursori, in presenza di vapore acqueo e radiazioni solari. In questo caso il contributo maggiore è ascrivibile all'emissione di ossidi di azoto, che tuttavia avranno un'incidenza sulla salute umana inferiore ai precedenti.

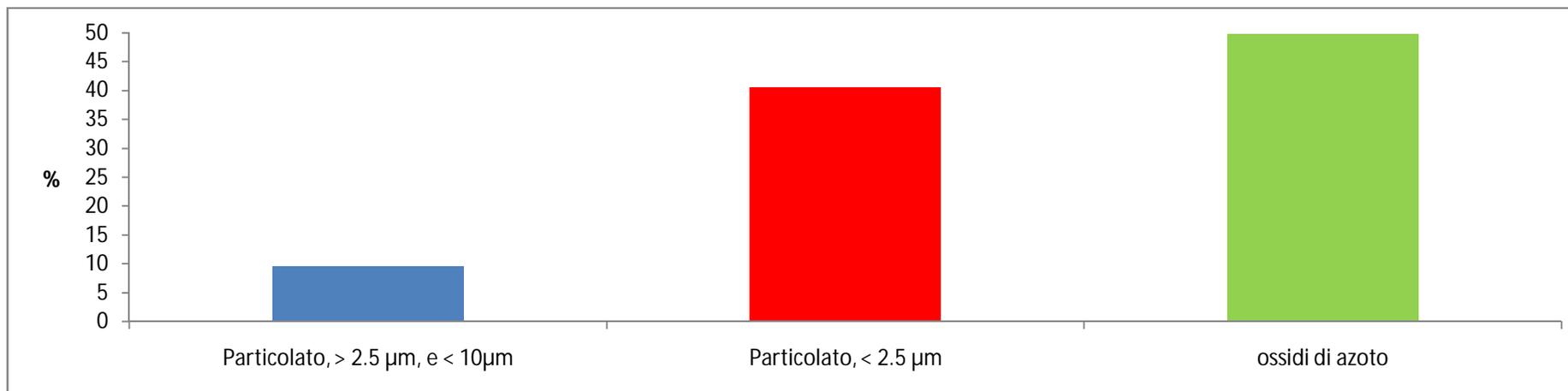
Infine, come descritto precedentemente, i risultati riportati in termini di caratterizzazione e pesatura mostrano un andamento degli impatti differente rispetto alle altre categorie per il danno associato al consumo di metalli. Questa controtendenza va ricercata principalmente nel processo di modellazione dei vari sistemi catalitici, che pur comprendendo solo la fase di estrazione di materie prime (escludendo le fasi di assemblaggio e produzione perché trascurabili) presenta il contributo maggiore per la categoria in questione (Figura 32, contributo per lo scenario ASAHI).

Il confronto tra i processi da propene mostra un impatto leggermente maggiore per lo scenario SOHIO FCC. Ciò è ascrivibile alla presenza del catalizzatore zeolitico impiegato nel cracking catalitico per la produzione del propilene, pur avendo un impatto trascurabile rispetto ad altre categorie, nel calcolo del punteggio singolo.

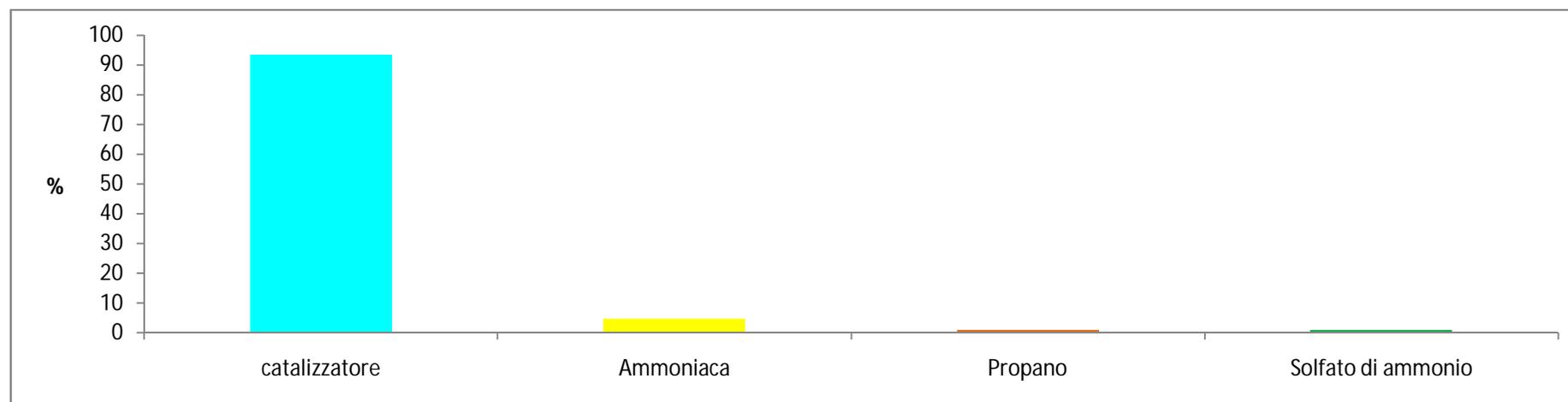
Inoltre, l'elevata differenza di impatti tra i processi che impiegano propene come materia prima rispetto a quelli che partono da propano, mostrata nella pesatura (Figura 25) è dovuta principalmente alle composizioni percentuali differenti dei vari catalizzatori, specialmente per quanto riguarda il rapporto supporto in silice/sistema catalitico. Di fatti, negli scenari di ammonossidazione da propene si ha una percentuale di sistema catalitico pari all'82.5 wt% dell'intero catalizzatore (ed il restante 17.5 wt% costituito dal supporto), contro il 50% dei processi che partono da propano. Questa differenza comporta inevitabilmente un maggior consumo di metalli. Tali composizioni rispecchiano quelle riportate nei brevetti ed inoltre vengono in parte confermate da studi di letteratura (Cavani et al. 2008), pertanto sono da ritenersi attendibili.

I due sistemi catalitici molibdati, impiegati negli scenari ASAHI e MITSUBISHI, risultano influenzare la categoria di consumo di metalli in maniera differente. In particolare lo scenario MITSUBISHI mostra impatti maggiori rispetto l'ASAHI.

Di fatti, il modello del catalizzatore per il MITSUBISHI è stato creato utilizzando una composizione più dettagliata del sistema, distinguendo le composizioni percentuali delle due fasi costituenti il sistema catalitico in questione (M1 ed M2). Mentre, per il sistema catalitico dell'ASAHI è stata impiegata la formula bruta riportata nel brevetto, a causa dell'assenza di ulteriori informazioni più dettagliate. Tuttavia tale diversità nei modelli è stata sufficiente a verificare come variano gli impatti degli scenari modificando la composizione del catalizzatore.



**Figura 31. Contributo nel processo ASahi per la categoria formazione di materiale particolato**



**Figura 32. Contributo nel processo ASahi per la categoria consumo di metalli**

## 10.2 Analisi di incertezza

Come descritto in precedenza nella parte generale, per avvalorare i risultati ottenuti nella fase di valutazione degli impatti è stato necessario eseguire un'analisi di incertezza mediante l'impiego del metodo statistico Monte Carlo. Tale metodologia si basa sull'applicazione di un algoritmo in grado di produrre una serie di numeri per i quali si assume una distribuzione di probabilità Lognormale, quella più impiegata negli studi di valutazione del ciclo di vita (Goedkoop et al. 2008), con intervallo di confidenza del 95%. Il metodo prevede una simulazione ripetuta iterativamente (nel nostro caso sono state eseguite 1000 iterazioni), durante la quale verranno fatti variare i parametri di ciascun processo (ovvero i dati presenti nell'analisi di inventario) all'interno di un intervallo di valori prestabilito (la loro incertezza). L'incertezza si ottiene come una stima della variabilità dei dati, considerando cioè tutte le caratteristiche che possono influire sulla variabilità: metodi di acquisizione dei dati, l'indipendenza delle fonti, la rappresentatività del dato, le correlazioni temporali, geografiche e tecnologiche.

È bene precisare che il metodo di analisi Monte Carlo può essere impiegato per confrontare tra di loro due scenari alla volta, valutando per quali categorie di danno e con quale frequenza l'uno è superiore all'altro. Per le finalità dello studio la metodologia è stata applicata ai soli scenari sviluppati anche a livello industriale: SOHIO FCC, SOHIO Steam ed ASAHI.

I valori di incertezza di ciascun processo, presente in ogni scenario, sono stati calcolati raggruppando i processi in macro-categorie che li rappresentano:

- Input di materie prime;
- Emissioni in aria e in acqua;
- Recupero di energia e calore;
- Recupero di materia;
- Catalizzatore.

I risultati di questa analisi vengono mostrati sotto forma di barre di istogramma, le quali visualizzano il numero di volte che lo scenario A ha un impatto maggiore dello scenario B (o viceversa) per ciascuna delle categorie di impatto considerate.

Il primo confronto, riportato in Figura 33, mostra l'analisi Monte Carlo applicata ai due processi di ammonossidazione di propene. Si è deciso di effettuare questa valutazione poiché come mostrato dal punteggio singolo, riportato in Figura 23, i processi SOHIO FCC e SOHIO Steam differiscono globalmente del 10%, scostamento causato dalle

differenti temperature di processo. L'analisi Monte Carlo conferma tale differenza: il processo SOHIO Steam risulta avere un maggior impatto globale rispetto allo scenario SOHIO FCC nel 65% delle iterazioni (Figura 34).

Come mostra la tabella di confronto caratterizzazione vs analisi di incertezza per i due scenari da propene (Tabella 17), il Monte Carlo conferma tutti i risultati ottenuti precedentemente in caratterizzazione, ad esclusione della categoria *Consumo di metalli*. Di fatti, in questo caso si ottiene un impatto leggermente maggiore per lo scenario di steam cracking, con una frequenza del 51%: ciò è dovuto alla piccola discrepanza tra i due processi che si aveva già dalla pesatura percentuale (Figura 25). I risultati ottenuti mediante il Monte Carlo sono da intendersi come un pareggio, poiché la lieve differenza tra i due non è sufficiente a determinare che uno si imponga sull'altro in modo assoluto.

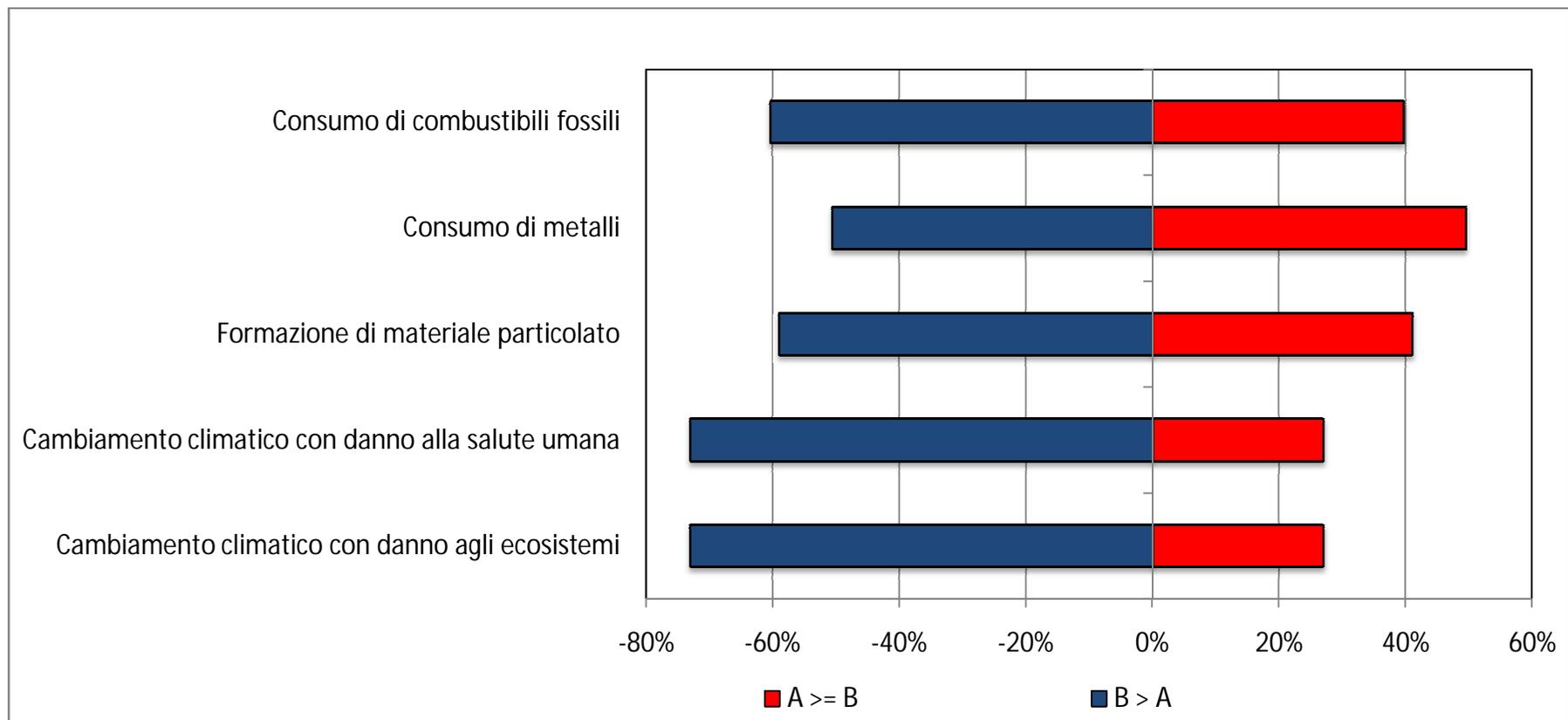
Gli altri due confronti, riportati in Figura 35 e 37, paragonano gli impatti dello scenario di ammonossidazione di propano ASAHI rispettivamente con gli scenari da propene SOHIO FCC e SOHIO Steam. Si è scelto di utilizzare questi due ulteriori confronti in quanto, come si evince dal punteggio singolo (Figura 27), lo scenario ASAHI è quello che si avvicina maggiormente in termini di impatto globale ai due scenari da propene. Tutti gli altri processi mostrano invece differenze di impatto totale più marcate: rispetto al SOHIO Steam si ha il 19.9% per il MITSTUBISHI, il 48.3% per il BP povero in propano e il 54.3% per il BP ricco in propano.

Come mostrato in Figura 36 lo scenario ASAHI mostra impatti globali maggiori al SOHIO FCC con una frequenza pari al 61.1%. Analizzando in dettaglio le categorie considerate, si osserva che nel caso delle due categorie di cambiamento climatico ed in quello relativo alla formazione di particolato la differenza tra i due scenari non è netta. Ciò è anche dovuto all'ampio margine di incertezza di alcuni dati utilizzati, causata dalla difficoltà nel reperimento di informazioni. Di fatti il processo che parte da propano mostra impatti superiori nel 54.2% dei casi per le categorie di cambiamento climatico e nel 56.2% per la categoria formazione di materiale particolato, confermando tuttavia le conclusioni emerse precedentemente in Figura 25. Risultati più netti si hanno invece per le categorie *Consumo di combustibili fossili*, per la quale l'ASAHI ha un impatto maggiore per il 64.2% delle volte, e per il *Consumo di metalli*, scenario SOHIO FCC ha un impatto maggiore per l'83.9% delle volte. Anche in questo caso troviamo conferma degli andamenti di Figura 25.

Si può quindi affermare, nonostante alcune frequenze non molto alte, che l'analisi Monte Carlo conferma i risultati ottenuti con la caratterizzazione.

Considerazioni analoghe valgono per il confronto tra i processi ASAHI e SOHIO Steam, dal quale si evince come lo scenario ASAHI abbia impatti globali superiore all'altro scenario con una frequenza del 57.4% (Figura 38). Tale percentuale risulta inferiore rispetto al confronto precedente. Questo risultato era prevedibile vista la minore differenza riscontrata anche dal punteggio singolo riportato in Figura 27, pari a circa il 12%.

Si vanno di seguito ad analizzare più nel dettaglio le categorie considerate. Per quel che riguarda le categorie di *Cambiamento climatico*, la Tabella 11, relativa alla pesatura %, mostra un'esigua differenza, di circa il 2%, tra SOHIO Steam (46.1%) ed ASAHI (48.1%). Pertanto, l'analisi Monte Carlo non mostra una netta distinzione, si ottiene infatti un pareggio tra i due scenari. Come nel confronto precedente, anche per la categoria *Formazione di materiale particolato* non si nota una netta differenza, ottenendo un impatto maggiore per il 57.4% delle volte per il processo ASAHI. Risultati più netti si ottengono invece per le categorie *Consumo di combustibili fossili*, per la quale si ha un impatto maggiore per il processo ASAHI, con frequenza del 62.9%, e *Consumo di metalli*, per la quale si ha un impatto maggiore per il processo SOHIO Steam (82.2% delle volte), confermando anche in questo caso i risultati della caratterizzazione.



**Figura 33. Analisi Monte Carlo: SOHIO FCC (A) vs SOHIO Steam (B), Caratterizzazione**

Categoria d'impatto	A >= B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2.5%	97.5%	Err. std. di media
Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi	26.9%	-2.68E-09	-2.70E-09	4.36E-09	-163%	-1.14E-08	6.10E-09	-5.14E-02
Cambiamento climatico con danno alla salute umana	26.9%	-4.73E-07	-4.77E-07	7.69E-07	-163%	-2.01E-06	1.08E-06	-5.14E-02
Consumo di combustibili fossili	49.6%	-1.70E-02	-1.81E-02	6.51E-02	-384%	-1.45E-01	1.13E-01	-1.21E-01
Consumo di metalli	49.4%	4.81E-05	-6.80E-05	5.73E-03	1.19E+02	-1.12E-02	1.18E-02	3.77E+00
Formazione di materiale particolato	41.0%	-2.90E-08	-3.04E-08	1.25E-07	-432%	-2.68E-07	2.31E-07	-1.37E-01

Tabella 15. Risultati dell'Analisi Monte Carlo FCC (A) vs Steam (B), Caratterizzazione

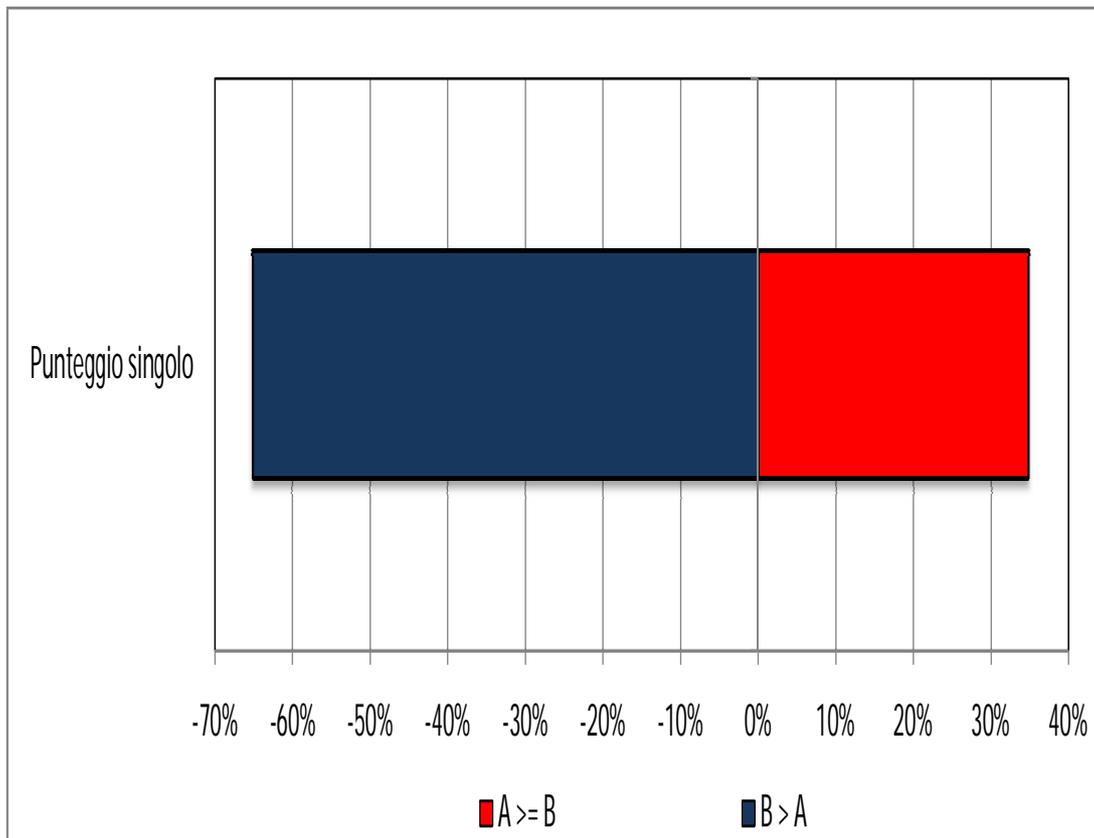


Figura 34. Analisi Monte Carlo: SOHIO FCC (A) vs SOHIO Steam (B), Punteggio singolo

Categoria di danno	A >= B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2,50%	97,50%	Err. std. di media
Punteggio singolo	35%	-2,68E-02	-2,51E-02	6,58E-02	-245%	-1,67E-01	1,01E-01	-7,75E-02

Tabella 16. Risultati dell'Analisi Monte Carlo FCC vs Steam, Punteggio singolo

Analisi di Caratterizzazione			Analisi Monte Carlo	
SOHIO FCC	SOHIO Steam	categorie di Impatto	SOHIO FCC	SOHIO Steam
	0	Cambiamento climatico con danno alla salute umana		0
	0	Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi		0
	0	Formazione di materiale particolato		0
0		Consumo di metalli		0
	0	Consumo di combustibili fossili		0

Tabella 17. Confronto analisi di caratterizzazione vs analisi Monte Carlo per SOHIO FCC vs SOHIO Steam

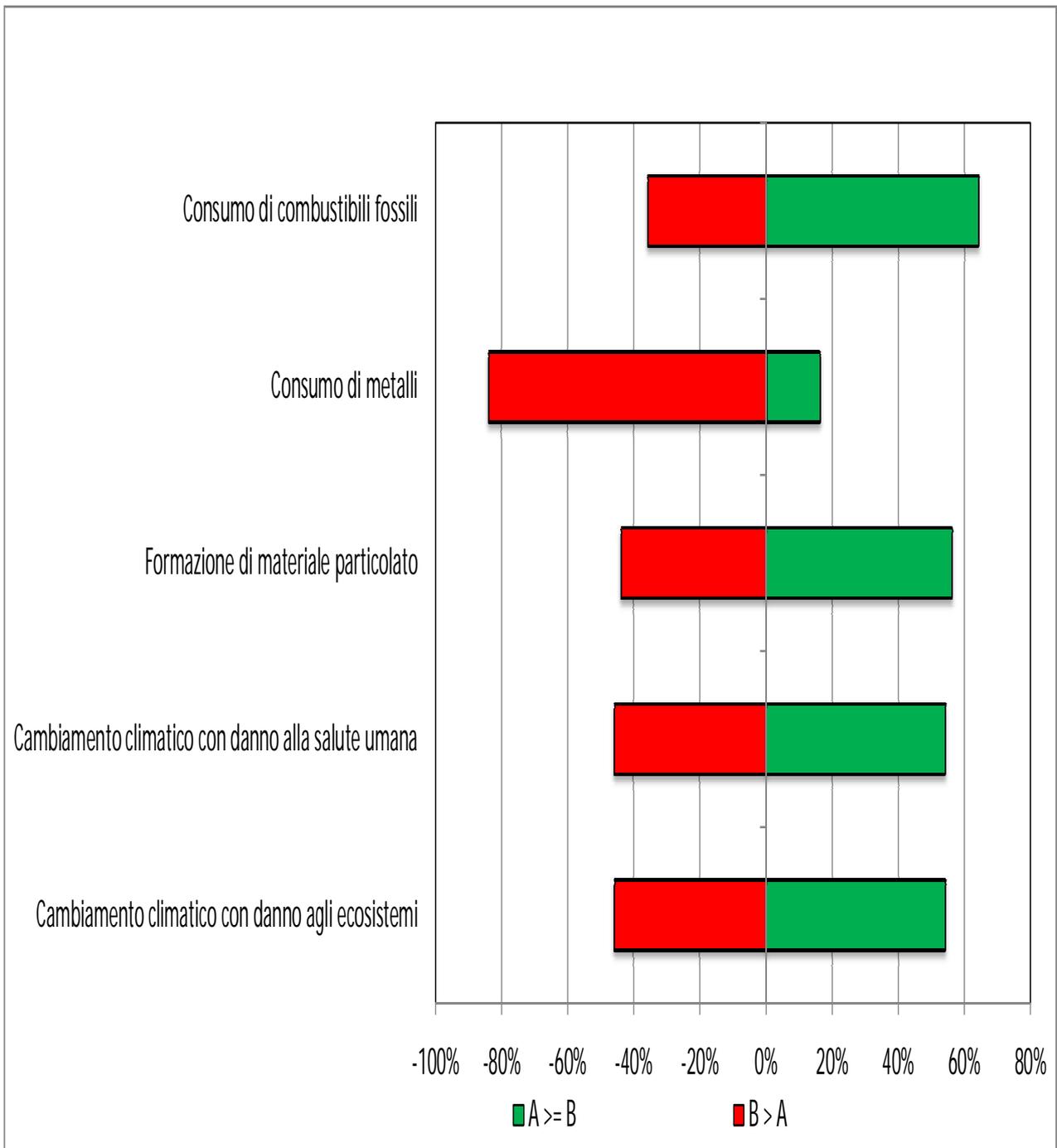


Figura 35. Analisi Monte Carlo: ASAHI (A) vs SOHIO FCC (B), Caratterizzazione

Categoria d'impatto	A >= B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2.5%	97.5%	Err. std. di media
Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi	54.2%	2.84E-09	1.61E-09	1.34E-08	473%	-1.98E-08	3.44E-08	1.49E-01
Cambiamento climatico con danno alla salute umana	54.2%	4.99E-07	2.83E-07	2.37E-06	475%	-3.51E-06	6.06E-06	1.50E-01
Consumo di combustibili fossili	64.2%	6.48E-02	5.26E-02	1.50E-01	231%	-1.95E-01	3.86E-01	7.31E-02
Consumo di metalli	16.1%	-3.98E-03	-3.29E-03	4.59E-03	-116%	-1.49E-02	3.40E-03	-3.65E-02
Formazione di materiale particolato	56.2%	2.58E-07	9.64E-08	9.66E-07	374%	-1.12E-06	2.53E-06	1.18E-01

Tabella 18. Risultati dell'Analisi Monte Carlo ASAHI (A) vs FCC (B), Caratterizzazione

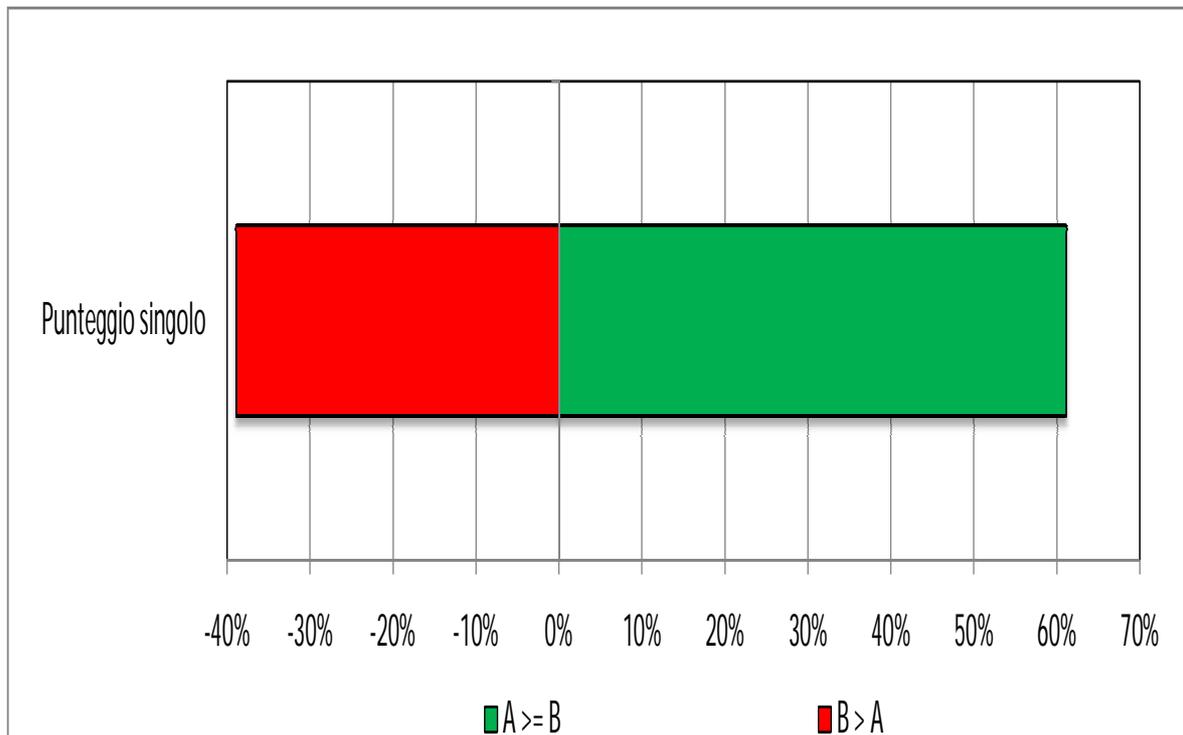


Figura 36. Analisi Monte Carlo: ASAHI (A) vs SOHIO FCC (B), Caratterizzazione

Categoria di danno	A >= B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2,50%	97,50%	Err. std. di media
Punteggio singolo	61%	5,82E-02	5,08E-02	1,77E-01	305%	-2,52E-01	4,40E-01	9,64E-02

Tabella 19. Risultati dell'Analisi Monte Carlo ASAHI vs FCC, Punteggio singolo

Analisi di Caratterizzazione			Analisi Monte Carlo	
ASAHI	SOHIO FCC	categorie di Impatto	ASAHI	SOHIO FCC
0		Cambiamento climatico con danno alla salute umana	0	
0		Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi	0	
0		Formazione di materiale particolato	0	
	0	Consumo di metalli		0
0		Consumo di combustibili fossili	0	

Tabella 20. Confronto analisi di caratterizzazione vs analisi Monte Carlo per ASAHI vs SOHIO FCC

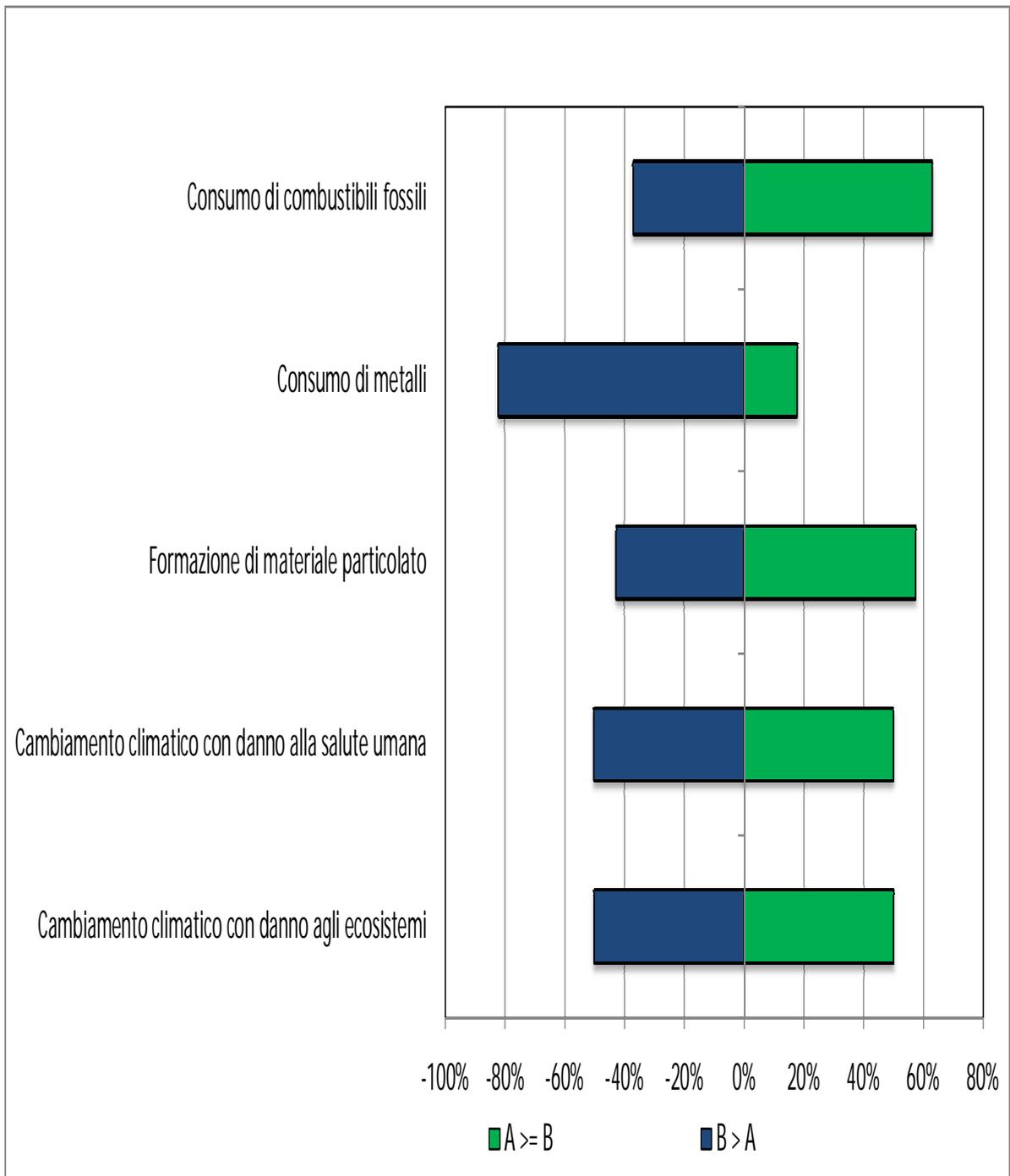


Figura 37. Analisi Monte Carlo: ASAHI (A) vs SOHIO Steam (B), Caratterizzazione

Categoria d'impatto	A >= B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2,50%	97,50%	Err. std. di media
Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi	49.9%	1.42E-09	-4.17E-11	1.33E-08	938%	-2.15E-08	3.14E-08	2.97E-01
Cambiamento climatico con danno alla salute umana	49.8%	2.48E-07	-9.95E-09	2.35E-06	947%	-3.81E-06	5.55E-06	2.99E-01
Consumo di combustibili fossili	62.9%	6.01E-02	4.67E-02	1.46E-01	243%	-1.87E-01	3.88E-01	7.68E-02
Consumo di metalli	17.8%	-3.95E-03	-3.11E-03	4.68E-03	-118%	-1.53E-02	2.86E-03	-3.74E-02
Formazione di materiale particolato	57.4%	2.76E-07	1.18E-07	1.02E-06	368%	-1.03E-06	2.42E-06	1.16E-01

Tabella 21. Risultati dell'Analisi Monte Carlo ASAHI (A) vs Steam (B), Caratterizzazione

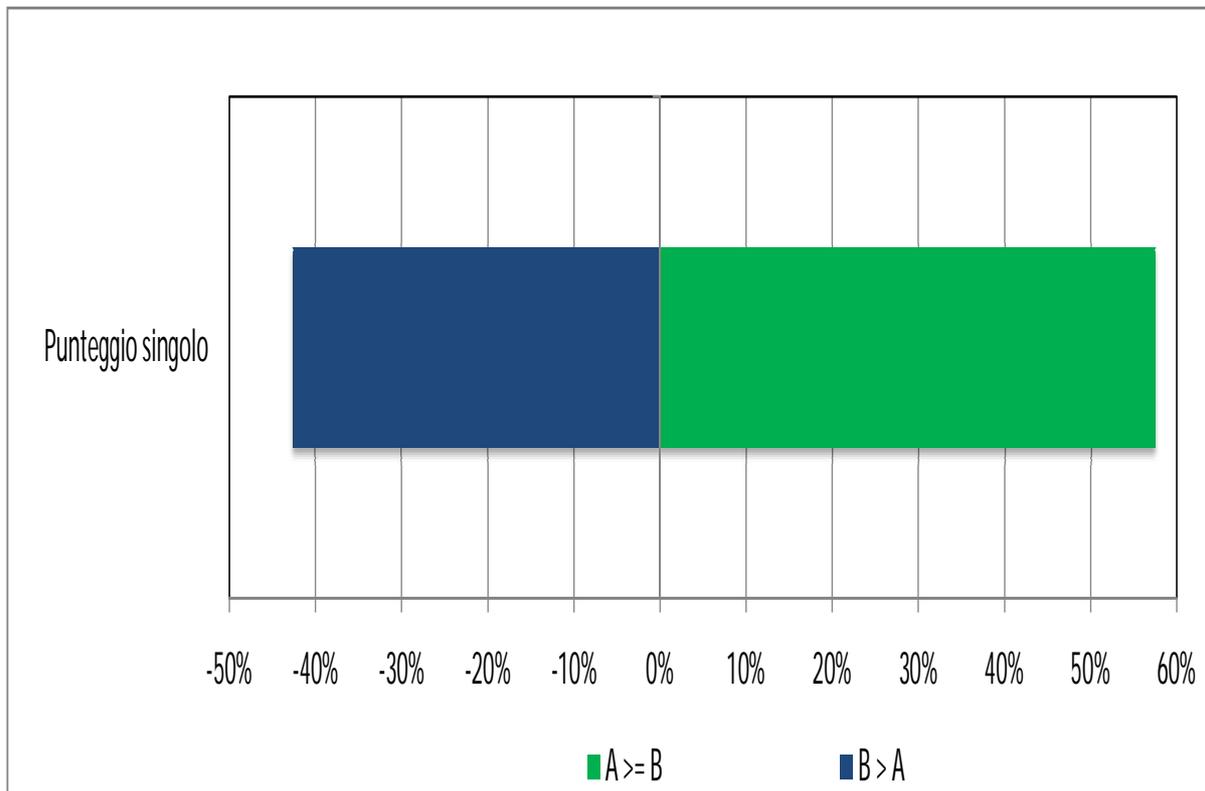


Figura 38. Analisi Monte Carlo: ASAHI (A) vs SOHIO Steam (B), Punteggio singolo

Categoria di danno	A >= B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2,50%	97,50%	Err. std. di media
Punteggio singolo	57%	4,76E-02	3,18E-02	1,75E-01	367%	-2,59E-01	4,25E-01	1,16E-01

Tabella 22. Risultati dell'Analisi Monte Carlo ASAHI vs Steam, Punteggio singolo

Analisi di Caratterizzazione			Analisi Monte Carlo	
ASAHI	SOHIO Steam	categorie di Impatto	ASAHI	SOHIO Steam
0		Cambiamento climatico con danno alla salute umana		0
0		Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi		0
0		Formazione di materiale particolato	0	
	0	Consumo di metalli		0
0		Consumo di combustibili fossili	0	

Tabella 23. Confronto analisi di caratterizzazione vs analisi Monte Carlo per ASAHI vs SOHIO

## 11. CONCLUSIONI

Lo scopo del presente lavoro di tesi è stato quello di applicare la metodologia di analisi LCA al settore chimico industriale. In particolare è stata analizzata, in un'ottica di ciclo di vita, la reazione di ammonossidazione per la produzione di acrilonitrile, confrontando due possibili vie: il processo tradizionale che impiega propene come materia prima (denominato processo SOHIO) ed il processo alternativo ed innovativo, che utilizza propano in alimentazione. Quest'ultimo non è ancora sviluppato a livello industriale, ad eccezione dell'impianto messo a punto dalla multinazionale giapponese Asahi Kasei. La spinta verso la ricerca di un processo alternativo è stata guidata principalmente da un fattore economico riscontrabile nel minor costo della materia prima (anche se in funzione del costo del petrolio la differenza è soggetta ad ampie oscillazioni). Si tratta però di determinare se al guadagno economico si coniuga anche un guadagno ambientale. Di fatti, il passaggio dal più tradizionale propene al propano comporta una riduzione degli stadi produttivi, bypassando la fase di cracking termico. Nell'analisi qui presentata, si conferma il minor impatto associato alla produzione del propano rispetto al propene, con una differenza prossima al 30%. Pertanto si è voluto verificare se tale discrepanza si mantenesse anche nei processi di ammonossidazione. In realtà, come ampiamente descritto nella sezione di discussione relativa alla valutazione del danno, questa differenza va persa, comportando un netto ribaltamento della situazione. Di fatti, i risultati mostrano impatti via via crescenti per gli scenari di sintesi da propano. Questo andamento è causato principalmente dalla scarsa efficienza dei sistemi catalitici impiegati nell'ammonossidazione di propano, i quali non sono in grado di raggiungere rese di acrilonitrile elevate e al tempo stesso necessitano di un elevato quantitativo di reagenti in ingresso al reattore (propano ed ammoniaca) che causano elevati flussi di sottoprodotti e rifiuti da gestire.

Tali risultati, confermati anche dall'analisi Monte Carlo, mettono in luce i punti critici, sui quali concentrare maggiormente gli sforzi di miglioramento, di un processo ritenuto spesso più "green" rispetto alla tradizionale sintesi da propene, considerando il minor costo ambientale della materia prima come il fattore determinante .

Proprio da quanto detto sopra, emerge l'importanza dell'applicazione della metodologia LCA al settore chimico, specialmente quello della *green chemistry*. Di fatti, solo attraverso un'analisi complessiva, condotta cioè sull'intero ciclo di vita del sistema, si è in grado di valutare se un processo è veramente più sostenibile di un altro. L'estensione dei confini di sistema aiutano a verificare se la sostituzione di un reagente, un

catalizzatore o delle condizioni di reazioni apportano miglioramenti significativi al processo. È importante pertanto riuscire a valutare quali siano le fasi che contribuiscono maggiormente ad uno specifico impatto ambientale, traendone le opportune considerazioni.

Tuttavia, sebbene gli scenari creati rappresentino una buona simulazione dei processi reali, è necessario essere prudenti nel trarne le conclusioni. Di fatti, la qualità di studi di valutazione del ciclo di vita è influenzata direttamente dai dati che vengono impiegati per la costruzione del modello di simulazione. Spesso, soprattutto per LCA di prodotti, tali informazioni vengono fornite direttamente dall'azienda richiedente; diversamente, quando si studiano sistemi più complessi (come processi chimici) risulta difficile, se non spesso impossibile, ottenere dati per tutte le fasi del processo.

Nel nostro caso l'esempio più emblematico è dato dal modello creato per simulare il catalizzatore. La letteratura di riferimento non riporta informazioni dettagliate riguardanti le fasi produttive dei sistemi catalitici, né della quantità utilizzata a regime nelle condizioni di esercizio, in quanto tali informazioni fanno spesso parte del segreto industriale aziendale. La difficoltà di reperire dati di questo tipo si riscontra anche negli altri studi riportati in letteratura, nei quali la modellazione del catalizzatore non viene mai affrontata, assumendo che essa abbia un impatto trascurabile. Nonostante l'impatto associabile a questa fase sia risultato effettivamente molto limitato rispetto a quello complessivo, in questo lavoro di tesi è stata eseguita una semplice modellazione dei catalizzatori impiegati, sfruttando le poche informazioni riportate nei brevetti, ottenendo che non si hanno impatti trascurabili nel consumo di risorse non rinnovabili (escludendo le infrastrutture di tutti i processi, i catalizzatori contribuiscono alla categoria *Consumo di metalli* per un impatto percentuale prossimo al 94% del totale).

Pertanto, in conclusione, possiamo affermare che studi di valutazione del ciclo di vita sono indispensabili per settori di interesse industriale, come quello chimico. Essi permettono di prevedere, con buona probabilità, quali siano gli aspetti più critici nella fase produttiva, sottolineando processi e sostanze più impattanti. Queste stime sono necessarie per intervenire direttamente nelle fasi più critiche, allo scopo di apportare miglioramenti ambientali che spesso si traducono anche in guadagni economici e di immagine aziendale.

Conferma di ciò si ha dal fatto che studi di analisi del ciclo di vita stanno aumentando nel settore industriale, assumendo importanza sempre maggiore sia in ambito preventivo che come strumento di innovazione e miglioramento continuo. È auspicabile pertanto, che si

costituisca un approccio standardizzato, di riferimento a livello internazionale, che possa essere impiegato al settore industriale, così da superare gli ostacoli nelle fasi di creazione di modelli, anche grazie alla messa a punto di banche dati accreditate, ed allo stesso tempo incentivare le aziende a perseguire un percorso sempre più rivolto alla sostenibilità ed alla salvaguardia dell'uomo e dell'ambiente.

## 12. BIBLIOGRAFIA

- Aresta M., Galatola M. (1999), *LCA applied to the assessment of the environmental impact of alternative synthetic processes. The dimethylcarbonate case:part I* Journal of Cleaner Production,7,181-193, 1999.
- Baldo Gian Luca, Marino Massimo, Rossi Stefano (2008), *Analisi del ciclo di vita LCA, nuova edizione aggiornata*, Edizioni Ambiente, 27-75; 95-187.
- Boustead I. (2005), *Propylene*, PlasticsEurope.
- Boustead I. (2005), *Acrylonitrile*, PlasticsEurope.
- Brazdil J.F. (2006), *Strategies for the selective catalytic oxidation of alkanes*, Topics in Catalysis, Vol. 38, No. 4, pp: 289-294.
- Brazdil J.F. (2010), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Vol. 1, pp. 397-414.
- Brazdil J.F., (2012), *Acrylonitrile*, Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, pp. 1-10.
- Burgess A. A., Brennan D. J., *Chemical Engineering Science*, 2001, 56, 2589-2604.
- Campanella Luigi (2009), *La chimica sostenibile, Villaggio globale*, available in: <http://vglobale.it/complementari/8386-la-chimica-sostenibile.html>
- Castelli A., Cavani F. , Petrini G. (2010), *New catalysts for acrylonitrile synthesis* Tesi di dottorato di ricerca in Chimica Industriale (Settore CHIM/04).
- Cavani F., Centi G., Marion P. (2008), *Metal Oxide Catalysts*, Vol. 2, *Catalytic Ammoxidation of Hydrocarbons on Mixed Oxides*, pp: 771-791.
- Chauvel A., Lefebvre G. (1989), *Petrochemical processes*, Vol. 2: *Major oxygenated, chlorinated and nitrate derivatives*, pp. 219-231.
- Clark James, Macquarrie Duncan (2002), *Handbook of green chemistry and technology*, Blackwell Science, 1-340.
- Conception, Jimenez, Gonzalez, Hoboken (2011), *Green Chemistry and Engineering*, Wiley, 3-657.
- Domènech X., Ayllon J.A., Peral J., Rieradevall J. (2002), *How green is a chemical reaction? Application of LCA to Green Chemistry* Environ. Sci. Technol.2002, 36, 5517-5520
- Ecoinvent Centre (2007), *Life Cycle Inventories of Petrochemical Solvents, Propylene ammoxidation*, pp.369-377.
- EPA 1995, *Inorganic Chemical Industry, Ammonium Sulfate*.

- EPA 2013, *Green Chemistry*, available in: <http://www.epa.gov/greenchemistry/>
- European Commission (2003), *Integrated Pollution prevention and Control (IPPC) Reference document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry, Illustrative process: Acrylonitrile*, pp. 267-279, available in: <http://www.epa.ie/downloads/advice/brefs/name,14517,en.html>
- European Environment Agency (2012), available in: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/greenhouse-gas-emissions-as-tonnes>
- Garmston S. (2009) *Acrylonitrile and derivatives –World Supply/Demand Report 2009*, PCI Acrylonitrile Ltd <http://www.pci-acrylo.com/> accessed September 2012.
- Goedkoop M., Heijuns R., Huijbregts M., De Schryver A., Struijs J., van Zelm R. (2012) *ReCiPe 2008- A life cycle impact assessment method which comprises harmonized category indicators at the midpoint and the endpoint level*, First edition (revised). Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM), Netherlands.
- Goedkoop M., De Schryver A., Oele M. (Pré Consultants 2008), *Introduction to LCA with SimaPro7*.
- Graedel T. E., Allenby B. R. (2010), *Industrial Ecology and Sustainable Engineering*, Pearson Education, 23-215.
- Guttman A. T., Grasselli R. K., Brazdil J. F. (1988), US Patent 4,788,317, assigned to the Standard Oil Company, Ohio, USA.
- Hinago H., Komada S. (2000), US Patent 6,143,916, assigned to the Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Japan.
- Holman P.A., Shonnard D.R., Holles J.H. (2009), *Using life cycle assessment to guide catalysis research* Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 6668-6674
- IARC MONOGRAPHS, volume 71, *Acrylonitrile*, pp. 43-56.
- ISO 14040, *Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework*.
- ISO 14044, *Environmental management – Life cycle assessment – Requirements and guidelines*.

- Jacob A., Moulijn, Makkee M., Van Diepen A. (2001), *Chemical process technology*, Wiley, pp. 36-129.
- Jacquemin Leslie, Pontalier Pierre-Yves, Sablayrolles Caroline, *Design for Environment*, 2012, 17, 1028-1041.
- Langvart P.W., (2011), Acrylonitrile, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1, pp. 365-372.
- Lynch C.S., Glaeser L. C., Brazdil J. F., Toft M. A. (1992), US Patent 5,094,989, assigned to the Standard Oil Company, Ohio, USA.
- Moulijn J. A., Makkee M., Van Diepen A. (2004), *Chemical Process Technology*, Wiley, England (UK), ISBN: 978-0-471-63062-3, fig. 2.21-24, pag. 23-25
- Passarini F. (2010), *Dispense didattiche del corso Tecnologie e certificazione ambientale* – Chimica Industriale LM.
- Pavone A., Schwaar R.H. (1989) PEP Review No. 88-2-4 Acrylonitrile from propane by new BP/SOHIO patented process on <http://www.ihc.com/products/chemical/technology/pep/reviews/acrylonitrile-from-propane.aspx>
- Plastic Europe, *Acrylonitrile – Eco-profiles of the European Plastic Industry*, 2005.
- Raseev (2003), *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*, Cap. 7 Industrial Catalytic Cracking.
- Ren T., Patel M., Blok K., *Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes*, Energy 31 (2006), pp. 425-451.
- Righi S., Morfino A., Galletti P., Samorì C., Tugnoli A., Stramigioli C. (2011), *Comparative cradle-to-gate life cycle assessment of cellulose dissolution with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and N-methyl-morphine-N-oxide*, Green Chem., 2011, 13,367
- Rolf Frischknecht, Niels Jungbluth (2007), *Overview and Methodology*, Ecoinvent Centre.
- Schaub T., Paciello R.A. (2011), *A process for synthesis of Formic Acid by CO<sub>2</sub> hydrogenation: thermodynamic aspects and the role of CO*, Angew. Chem. Int., 50,7278-7282, Wiley-VCH.
- Smith H., *The cumulative Energy requirements of some final products of the chemical industries*, Transaction of the World Energy Conference vol.18, Section E (Utilisation of energy), pp. 71-90, (Mosca, 1968).

- Sutter J. (2007), *Propylene ammooxidation, life Cycle Inventories of Petrochemical Solvents*, ETH, Ecoinvent Centre, pp. 369- 378.
- Tang R., R. Bourne, R. Smith, M. Poliakoff, *Green Chem.*, 2008, 10, 268-269.
- Ushikubo, Oshima, Kayo, Umezawa, Kiyono, Sawaki (1992), EU Patent 0 529 853, assigned to the Kitsubishi Kasei Corporation, Tokyo.
- Weidema B. P., Wesnæs M. S. (1996), *Dataquality management for life cycle inventories-an example of using data quality indicators*, J. Cleaner Prod., Volume 4, Number 3-4, pp. 167-174.
- Yeang Ken (2008), *Ecodesign. A Manual for Ecological Design*, edizione John Wiley&Sons, Ltd.
- Zemansky Mark Waldo, Abbott Michael M, van Ness Hendrick C (1979), *Fondamenti di termodinamica per ingegneri*, Zanichelli.