

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Analisi del ciclo di vita applicato alla produzione di anidride maleica mediante vie alternative di sintesi industriale

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Silvia Salciccia

RELATORE

Prof. Fabrizio Passarini

CORRELATORI

Prof. Fabrizio Cavani

Dott.ssa Esmeralda Neri

Dott. Daniele Cespi

Sessione III

Anno Accademico 2013-2014

ABSTRACT

Il concetto di sostenibilità ha assunto un valore sempre più importante negli ultimi anni, a causa della crescente consapevolezza dell'esaurimento delle risorse disponibili e della maggiore attenzione alle tematiche di tipo ambientale. Anche la ricerca nel campo dell'industria chimica si è mossa nella direzione di rendere i processi di sintesi più sostenibili, spostando l'attenzione sulla ricerca di materie prime rinnovabili e sulla riduzione degli impatti derivanti dai processi. Questo viene effettuato considerando le linee guida dettate dalla *green chemistry*, una serie di principi in grado di ridurre o eliminare la produzione e l'uso di sostanze pericolose nelle fasi di progettazione, produzione, utilizzo e smaltimento dei composti chimici.

In questo contesto si colloca l'analisi LCA, acronimo di *Life Cycle Assessment*, una metodologia in grado di valutare l'impatto ambientale associato ad un processo o ad un prodotto, comprendendo tutto il suo ciclo di vita, dall'estrazione delle materie prime, alla fase di produzione, fino all'utilizzo e allo smaltimento.

Nel presente lavoro di tesi si studia l'applicazione della metodologia LCA ai processi chimici industriali, ambito non ancora molto sviluppato. In particolare viene presa in esame la sintesi industriale dell'anidride maleica, un'importante intermedio dell'industria chimica. L'anidride maleica viene ottenuta tramite reazione di ossidazione, sfruttando come materiale di partenza due diversi reagenti: il benzene e l'n-butano. Nello studio si sono modellate tre diverse vie di sintesi dell'anidride maleica considerando il processo di produzione che parte da benzene e il processo di produzione da butano con due diverse configurazioni reattoristiche: una che utilizza un reattore a letto fisso e l'altra che utilizza un reattore a letto fluido, il processo ALMA.

Negli scenari si sono considerate le fasi di produzione dei reagenti, utilizzando i processi presenti nel database di riferimento, e si è modellata la fase inerente alla reazione di ossidazione e il successivo incenerimento dei sottoprodotti e del reagente non convertito, considerando i flussi in input ed in output di materia, la domanda energetica e l'eventuale recupero di energia.

Dal confronto dei tre processi, effettuato tramite la metodologia LCA, emerge come al processo che parte da benzene, a livello globale, siano associati gli impatti maggiori in assoluto e come il processo ALMA sia quello con un minore carico ambientale. In particolare, addentrandoci nelle categorie di impatto considerate, il benzene risulta avere

maggiori impatti per le categorie *Cambiamento climatico*, *Formazione di particolato* e *Consumo dei metalli*.

Il processo da butano a tecnologia a letto fisso presenta invece maggiori impatti per le categorie *Tossicità umana* e *Consumo di combustibili fossili*. Per quanto riguarda la categoria *Tossicità umana*, l'andamento degli scenari dell'ossidazione rispetta l'andamento del confronto tra il processo di produzione del benzene e il processo di produzione del butano, già presenti nel database utilizzato per le modellazioni.

Più sorprendente risulta la categoria inerente al *Consumo di combustibili fossili*, in quanto, considerando il solo confronto delle fasi a monte dell'ossidazione, emerge come al processo da benzene dovrebbero essere associati i maggiori impatti. Il motivo di tale risultato va ricercato nella maggiore richiesta energetica effettuata dal processo di ossidazione del butano con tecnologia a letto fisso e alla richiesta di combustibile ausiliario per la fase di incenerimento. Tale risultato emerge anche nella valutazione effettuata con il metodo CED, *Cumulative Energy Demand*, che valuta la domanda energetica associata ai processi. Al processo ALMA sono invece associati gli impatti inferiori in assoluto. Interessante risulta il confronto tra la tecnologia a letto fisso e la tecnologia a letto fluido. Nonostante al processo ALMA sia associata una minore resa, il reattore a letto fluido ha una efficienza maggiore che si traduce in una minore richiesta e in un maggior recupero di energia.

I risultati dell'analisi LCA sono stati confermati dall'analisi delle incertezze, realizzata con il metodo statistico Monte Carlo, con un intervallo di confidenza del 95%. Per l'analisi Monte Carlo sono stati considerati il confronto tra lo scenario che utilizza benzene e il processo ALMA e tra quest'ultimo e lo scenario con tecnologia a letto fisso.

ABSTRACT

The concept of sustainability has taken an increasingly important value in recent years, due to the increasing awareness about the depletion of available resources and the particular attention to environment-related issues. Although the research in chemical industry field has been moving in the direction of making the synthetic processes more sustainable, shifting the focus on finding renewable raw materials and the reduction of impacts resulting from the processes. This is done considering the guidelines defined by the green chemistry, a set of principles that can reduce or eliminate the production and use of hazardous substances in the design, production, use and disposal of chemicals.

In this context, LCA (Life Cycle Assessment) is applied, a methodology to evaluate the environmental impact associated with a process or a product, including its entire life cycle, from the extraction of raw materials to the use phase and disposal.

In this project it is studied the application of LCA methodology to industrial chemical processes, a field not much developed yet. In particular, the industrial synthesis of maleic anhydride is examined, an important intermediate for the chemical industry.

Maleic anhydride is obtained by direct oxidation, using, as starting materials, two different reagents: benzene and n-butane. In the study three different routes are modelled for maleic anhydride synthesis, considering the production process that starts from benzene and the process of production from n-butane with two different reactor configurations: one that uses a fixed-bed reactor and the other that uses a fluidized bed reactor, called ALMA.

In the scenarios the production stages of the reagents have been considered, using the processes already present in the reference database, and the oxidation reaction and the subsequent incineration of the not converted reagent are also modelled, considering the material flows in input and output, energy demand and energy recovery, if possible.

From the comparison of the three processes, carried out by LCA methodology, it emerges that higher impacts are associated to the process from benzene, while ALMA process is the one with the lower environmental burden. In particular, focusing on the impact categories considered, benzene appears to have significant impacts for the categories *Climate change*, *Particulate matter formation* and *Metal depletion*.

The butane process using fixed bed technology, instead, presents significant impacts for the categories *human toxicity* and *Fossil depletion*. Considering *human toxicity* category,

trend of the two scenarios respects the relative performance of benzene and of n-butane production processes, already present in the reference database.

The results about the *Fossil depletion* category are more surprising, since, considering only the comparison of the upstream phases, greater impacts are associated to the process from benzene. The reason of these results is due to the higher energy demand required by the process of oxidation of butane with fixed bed technology and the demand for auxiliary fuel for the phase of incineration. This result also emerges from the evaluation done with the CED, *Cumulative Energy Demand*, which assesses the energy demand associated with the processes. Lower impacts are associated to ALMA process. The comparison between the fixed bed and fluid bed technology is particularly interesting. Despite a lower yield is associated to ALMA process, the fluid bed reactor is more efficient, which results in a reduced demand and in a higher recovery of energy.

The results from this LCA study have been confirmed by the analysis of the uncertainties made with the statistical method Monte Carlo, with a 95% confidence interval. For Monte Carlo analysis, the comparisons between the scenarios that use benzene and ALMA process, and between the latter and the scenario with fixed bed technology, were performed.

INDICE

| | |
|--|----|
| PARTE GENERALE..... | 9 |
| 1. SCOPO DELLO STUDIO | 10 |
| 2. SOSTENIBILITÀ E GREEN CHEMISTRY | 11 |
| 2.1 Sostenibilità | 11 |
| 2.2 Green Chemistry..... | 13 |
| 2.3 Green engineering | 17 |
| 2.4 Valutazione della sostenibilità dei processi chimici..... | 20 |
| 2.4.1 Green metrics..... | 20 |
| 2.4.2 Life Cycle Assessment | 23 |
| 2.4.3 Sviluppi futuri..... | 24 |
| 3. LA METODOLOGIA LCA..... | 27 |
| 3.1 Storia della LCA..... | 27 |
| 3.2 Struttura di una LCA | 29 |
| 3.2.1 Norme ISO..... | 29 |
| 3.2.2 Definizione dell’obiettivo e campo di applicazione | 29 |
| 3.2.2.1 Definizione dei confini del sistema..... | 30 |
| 3.2.2.2 Definizione dell’unità funzionale..... | 31 |
| 3.2.2.3 Criteri di allocazione | 31 |
| 3.2.3 Analisi di Inventario-LCI | 32 |
| 3.2.3.1 Qualità e affidabilità dei dati..... | 32 |
| 3.2.4 Valutazione degli impatti-LCIA | 34 |
| 3.2.4.1 Classificazione | 34 |
| 3.2.4.2 Caratterizzazione..... | 34 |
| 3.2.4.3 Normalizzazione | 35 |
| 3.2.4.4 Pesatura | 35 |
| 3.2.4.5 Modello ReCiPe 2014..... | 36 |
| 3.2.4.6 La “Cultural Theory” | 40 |
| 3.2.4.7 Cumulative Energy Demand..... | 42 |
| 3.2.4.8 Global Warming Potential | 44 |
| 3.2.5 Interpretazioni e miglioramenti | 45 |
| 3.2.5.1 Analisi della qualità dei dati..... | 45 |
| 3.2.5.2 Analisi di incertezza..... | 46 |

| | | |
|-------------------------|---|----|
| 3.2.5.3 | Analisi di sensibilità..... | 46 |
| 3.2.5.4 | Analisi di contributo..... | 47 |
| 4. | VIE DI SINTESI DELL'ANIDRIDE MALEICA..... | 48 |
| 4.1 | L'anidride maleica: caratteristiche ed impiego | 48 |
| 4.1.1 | Reattività..... | 48 |
| 4.1.2 | Tossicologia..... | 49 |
| 4.1.2.1 | Effetti acuti..... | 50 |
| 4.1.2.2 | Effetti Cronici | 50 |
| 4.1.3 | Manipolazione, stoccaggio, trasporto..... | 50 |
| 4.1.4 | Mercato e produzione | 51 |
| 4.2 | Sintesi dell'anidride maleica | 52 |
| 4.2.1 | Sintesi classica da benzene | 52 |
| 4.2.2 | Sintesi da n-butano | 54 |
| 4.2.2.1 | Processo con letto fisso | 57 |
| 4.2.2.2 | Processo ALMA..... | 58 |
| 4.3 | Sistema catalitico..... | 61 |
| 4.3.1 | Ossidi misti di vanadio e molibdeno | 61 |
| 4.3.1.1 | Meccanismo dell'ossidazione catalitica del benzene..... | 62 |
| 4.3.2 | Pirofosfato di vanadile..... | 63 |
| 4.3.2.1 | Il precursore | 63 |
| 4.3.2.2 | Attivazione del catalizzatore..... | 66 |
| 4.3.2.3 | Meccanismo della reazione | 68 |
| 5. | IL SOFTWARE E IL DATABASE..... | 70 |
| 5.1 | Il software SimaPro | 70 |
| 5.2 | Il database Ecoinvent..... | 71 |
| PARTE SPERIMENTALE..... | | 72 |
| 6. | ANALISI DEL CICLO DI VITA | 73 |
| 6.1 | Definizione degli obiettivi e degli scopi..... | 73 |
| 6.2 | Definizione dei confini del sistema | 73 |
| 6.3 | Definizione dell'unità funzionale..... | 74 |
| 6.4 | Criteri di allocazione | 75 |
| 7. | ANALISI DI INVENTARIO | 76 |
| 7.1 | Sintesi dei reagenti | 76 |

| | |
|--|-----|
| 7.1.1 Sintesi del benzene | 76 |
| 7.1.2 Sintesi del n-butano | 77 |
| 7.2 Reazione di ossidazione e fase di incenerimento | 78 |
| 7.2.1 Ossidazione catalitica del benzene | 79 |
| 7.2.1.1 Flussi di materia | 79 |
| 7.2.1.2 Energia | 80 |
| 7.2.1.3 Recuperi | 80 |
| 7.2.2 Ossidazione diretta del butano..... | 81 |
| 7.2.2.1 Modellazione scenario ALMA..... | 81 |
| 7.2.2.1.1 Flussi di materia | 81 |
| 7.2.2.1.2 Energia..... | 82 |
| 7.2.2.1.3 Recuperi..... | 83 |
| 7.2.2.2 Modellazione scenario con tecnologia a letto fisso | 83 |
| 7.2.2.2.1 Flussi di materia | 83 |
| 7.2.2.2.2 Energia..... | 84 |
| 7.2.2.2.3 Recuperi..... | 85 |
| 7.3 Aspetti comuni ad ogni scenario | 86 |
| 7.3.1 Catalizzatore | 86 |
| 7.3.1.1 Determinazione del quantitativo del catalizzatore | 86 |
| 7.3.1.2 Modellazione del catalizzatore..... | 87 |
| 7.3.2 Emissioni | 87 |
| 8. QUALITÀ DEI DATI..... | 89 |
| 9. VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI..... | 92 |
| 9.1 Metodo di valutazione degli impatti e categorie: ReCiPe..... | 92 |
| 9.2 Metodo CED..... | 94 |
| 9.3 GWP | 95 |
| 9.4 Valutazione degli impatti | 96 |
| 10. INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI..... | 109 |
| 10.1 Valutazione del danno | 109 |
| 10.2 Analisi Monte Carlo | 116 |
| 11. CONCLUSIONI..... | 131 |
| BIBLIOGRAFIA | 134 |

PARTE GENERALE

1. SCOPO DELLO STUDIO

Lo scopo del presente lavoro di tesi è quello effettuare un'analisi del ciclo di vita, applicandola al settore chimico-industriale, ponendo a confronto due diversi processi chimici per la produzione di anidride maleica.

Le due sintesi industriali considerate sono quella a partire da benzene, la prima ad essere usata industrialmente, e quella a partire da n-butano, ad oggi la più utilizzata.

Il fine è quello di valutare gli impatti ambientali derivanti da entrambi i processi industriali, focalizzandosi in particolare sulla fase di reazione di ossidazione dei reagenti.

Lo studio viene quindi definito *from cradle to gate*, in quanto non si considera la fase di utilizzo e smaltimento dell'anidride maleica una volta uscita dall'impianto di produzione.

Per l'analisi è stata impiegata la metodologia scientifica LCA (*Life Cycle Assessment*, Valutazione del Ciclo di Vita), utilizzata come strumento scientifico per valutare gli impatti ambientali associati ai due processi e attuare il confronto.

Per la modellazione degli scenari si è utilizzato il software SimaPro 8.0.4 e il database Ecoinvent 3.1.

2. SOSTENIBILITÀ E GREEN CHEMISTRY

2.1 Sostenibilità

Il concetto di sostenibilità è emerso nel corso di un periodo durato 40 anni, durante il quale singoli individui, governi e organizzazioni non governative (ONG) nel mondo hanno gradualmente preso coscienza dell'importanza dell'ambiente e del crescente impatto provocato dall'uomo su questo (*P. Hardisty, 2010*).

La posizione più comune che si assume per definire la sostenibilità, è che questa sia un sistema per la sopravvivenza in primo luogo della specie umana (*Graedel and Allenby, 2010*). Di fatto quindi la sostenibilità è legata allo stato di benessere che può raggiungere l'essere umano ed al suo mantenimento per un tempo indefinito, limitando, tuttavia, l'impatto antropico sull'ambiente. L'attenzione sul concetto di "sostenibilità" iniziò essenzialmente ad avere una certa rilevanza quando nel 1987 la Commissione delle Nazioni Unite su Ambiente e Sviluppo (*UN Commission on Environment and Development*, conosciuta come Brundtland Commission), stilò il rapporto *Our Common Future*, nel quale si evidenziò che lo sviluppo economico e tecnologico possono rappresentare un deterioramento e non un aumento della qualità della vita delle persone. Tale consapevolezza derivava dai dibattiti, iniziati già dai primi anni '70, sul consumo delle risorse del pianeta e sulla crescente attenzione sul tema dell'inquinamento ambientale. Da qui, dopo due anni, si arrivò ad una nuova concezione di sviluppo definito sostenibile, ovvero: "sviluppo che soddisfa i bisogni del presente senza compromettere la capacità delle future generazioni di soddisfare i propri bisogni".

Tale definizione è appositamente ampia, in modo da coprire tutti gli aspetti della società, e negli anni il termine è diventato molto diffuso, tanto che molte aziende hanno iniziato a pubblicizzare operazioni e prodotti come "sostenibili". L'uso della parola è difficilmente definibile in tale contesto, ma considera due principali implicazioni:

- l'utilizzo di risorse naturali in modo che sia evitato un calo inaccettabile delle stesse nel lungo termine;
- generazione e dissipazione dei residui di lavorazione in quantità non superiore a quella che l'ambiente naturale riesce ad assimilare facilmente (*Clark and Macquarrie, 2002*).

A partire inoltre dalla definizione di sviluppo sostenibile, si evidenziano altri aspetti fondamentali. Innanzitutto viene esplicitamente dichiarato, nella definizione stessa, che

occorre ricercare una certa equità tra generazione attuale e generazioni future, le quali devono avere le stesse possibilità di sviluppo e di mantenimento del benessere delle generazioni passate. In maniera meno esplicita, inoltre, si può evincere che viene espressa anche l'equità intra generazionale, ovvero tra persone della stessa generazione ma appartenenti a diverse realtà politiche, economiche e sociali.

Pertanto lo sviluppo sostenibile può essere visto come un processo continuo che deve coniugare tre principali sfere: economica, sociale ed ambientale.

Tale interconnessione viene indicata con il termine *triple bottom line*, coniato nel 1998 da John Elkington, uno dei primi pionieri dello sviluppo sostenibile, che voleva in tal modo far avvicinare gli imprenditori a questo nuovo concetto. In tale visione la sostenibilità viene divisa in sostenibilità ambientale, sociale ed economica (*Concepción and Constable, 2011*):

- sostenibilità ambientale: è intesa come la capacità dell'ambiente di preservare nel tempo tre funzioni principali: fornitore di risorse, ricettore dei rifiuti e fonte diretta di utilità;
- sostenibilità economica: è definita come la capacità di un sistema economico di generare una crescita duratura degli indicatori economici;
- sostenibilità sociale: intesa come la capacità di garantire condizioni di benessere umano (sicurezza, salute, istruzione) equamente distribuite per classi e per genere.

Il *triple bottom line* viene spesso sintetizzato nella formula "*People, Planet and Profit*", strategia delle 3P (persone, pianeta e profitto), per indicare i tre obiettivi della sostenibilità in modo diretto.

È bene considerare che questi tre fattori non sono indipendenti tra di loro, ma devono essere visti all'interno di una visione sistemica: l'economia esiste all'interno di una società che a sua volta è inserita nell'ambiente. Pertanto le decisioni devono essere prese in modo da far progredire, o comunque da considerare, tutti gli insiemi in gioco; in caso contrario (ovvero la considerazione solo di uno o due fattori) si esce dalla visuale di sviluppo sostenibile.

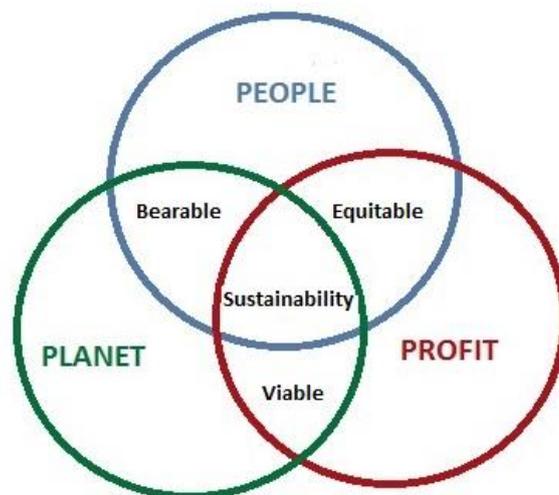


Figura 2.1: Rappresentazione dei tre fattori considerati nello sviluppo sostenibile e loro relazioni.
 Da *Concpción and Constable, 2011*

2.2 Green Chemistry

Lo sviluppo sostenibile ha particolare rilievo nelle industrie chimiche, che da sempre sono le prime ad essere imputate quando si parla di inquinamento e contaminazione degli comparti ambientali. Da qui la necessità di regolamentare l'industria chimica con una nuova attenzione alle tematiche ambientali.

Il *Green Chemistry Movement* ha avuto inizio nei primi anni 90' dall'*US Environmental Protection Agency* (EPA), ad opera di Paul Anastas e di John C. Warner, allo scopo di incoraggiare le industrie e gli ambiti accademici nell'uso della chimica per prevenire l'inquinamento.

Per *Green Chemistry* si intende la progettazione di prodotti e processi chimici che riduce o elimina l'uso e la produzione di sostanze pericolose per l'ecosistema e per la salute umana. Di frequente ci si riferisce ad essa anche con il termine di *Chimica Sostenibile*, dicitura preferita in molti paesi, tra i quali l'Italia (*Campanella, 2009*).

La green chemistry non deve essere considerata come una disciplina, ma come una sorta di filosofia, che investe diverse aree della chimica e che ha importanti risvolti pratici (www2.epa.gov/green-chemistry).

Nello specifico, l'obiettivo della green chemistry è quello di “promuovere tecnologie chimiche innovative che riducono o eliminano l'uso o la generazione di sostanze pericolose nella progettazione, fabbricazione e uso dei prodotti chimici”.

I prodotti chimici considerati meno pericolosi per la salute umana e l'ambiente sono quelli che rispondono alle seguenti caratteristiche:

- non devono essere tossici per gli organismi viventi;
- non devono provocare danni agli ecosistemi;
- non devono essere persistenti o bioaccumularsi negli organismi o nell'ambiente;
- devono essere intrinsecamente sicuri da maneggiare ed usare, in quanto non infiammabili o esplosivi (*EPA*).

In concomitanza con l'American Chemical Society, l'EPA ha sviluppato il concetto di Green Chemistry, stilando una lista di dodici principi, sulla base di alcune considerazioni:

- il reagente deve essere convertito il più possibile nel prodotto desiderato (*atom economy*);
- la produzione di rifiuti è minimizzata attraverso il design della reazione;
- devono essere scelti materiali di partenza e prodotti non pericolosi, ove possibile;
- i processi devono essere progettati per essere intrinsecamente sicuri;
- maggiore considerazione è data a materie prime da fonti rinnovabili;
- i processi devono essere progettati per essere efficienti dal punto di vista energetico (*Clark & Macquarrie, pag. 10*).

Di seguito vengono elencati i dodici principi della Green Chemistry.

- 1) **Prevenzione:**
è meglio prevenire la produzione di rifiuti piuttosto che trattarli o smaltirli una volta prodotti;
- 2) **Economia atomica:**
i metodi di sintesi dovrebbero essere progettati in modo da massimizzare l'incorporazione dei reagenti e di tutti i materiali usati nel prodotto finale;
- 3) **Evitare sintesi chimiche pericolose:**
ove possibile, i metodi di sintesi dovrebbero essere ideati in modo che vengano utilizzate o generate sostanze con tossicità per la salute umana e l'ambiente minima o nulla;
- 4) **Progettare prodotti chimici sicuri:**
i prodotti chimici dovrebbero essere progettati in modo che siano efficienti nella funzione desiderata, minimizzando la loro tossicità;
- 5) **Solventi e prodotti ausiliari sicuri:**
L'uso di sostanze ausiliarie (solventi, agenti di separazione, ecc.) dovrebbe essere limitato il più possibile e comunque dovrebbe trattarsi di sostanze innocue, qualora usate;
- 6) **Progettazione per l'efficienza energetica:**
la richiesta energetica dovrebbe essere riconosciuta per i suoi impatti ambientali ed economici e dovrebbe essere minimizzata. Se possibile, i metodi di sintesi dovrebbero essere condotti a temperatura ambiente e pressione atmosferica;
- 7) **Uso di materie prime rinnovabili:**
qualora sia economicamente e tecnicamente possibile, dovrebbero essere preferite materie prime rinnovabili a quelle esauribili;
- 8) **Ridurre i prodotti derivati:**

derivatizzazioni non necessarie (gruppi bloccanti, protezione/deprotezione, modificazioni temporanee di processi chimici\fisici) dovrebbero essere minimizzate o evitate quando possibile, in quanto tali passaggi richiederebbero reagenti aggiuntivi e produrrebbero rifiuti;

9) Catalisi:

i reagenti catalitici (più selettivi possibile) sono da considerarsi preferibili ai reagenti stechiometrici;

10) Progettazione per la degradazione:

i prodotti chimici dovrebbero essere progettati in modo che alla fine della loro funzione si convertano a prodotti di degradazione innocui e non persistano nell'ambiente;

11) Monitoraggio in tempo reale per la prevenzione dell'inquinamento:

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;

12) Chimica intrinsecamente sicura per la prevenzione di incidenti:

le sostanze e la forma delle sostanze usate nei processi dovrebbero essere scelte in modo da minimizzare il rischio di incidenti, inclusi esplosioni, incendi e rilasci di sostanze tossiche.

Per permettere la loro più semplice memorizzazione, i dodici principi vengono riassunti e compresi nell'acronimo PRODUCTIVELY (*Tang et al. , 2008*):

P – Prevent wastes (prevenzione dei rifiuti);

R – Renewable materials (materiali rinnovabili);

O - Omit derivatization steps (omettere stadi di derivatizzazione);

D – Degradable chemical products (prodotti chimici degradabili);

U – Use of safe synthetic methods (uso di metodi di sintesi sicuri);

C – Catalytic reagents (reagenti catalitici);

T – Temperature, pressure ambient (temperatura e pressione ambiente);

I – In-process monitoring (monitoraggio in tempo reale);

V – Very few auxiliary substances (poche sostanze ausiliarie);

E – E-factor, maximize feed in product (massimizzare l'alimentazione nel prodotto, E-factor);

L – Low toxicity of chemical products (bassa tossicità dei prodotti chimici);

Y – Yes, it is safe (sì, è sicuro).

2.3 Green engineering

Per Green Engineering si intende “lo sviluppo, la commercializzazione e l'uso di soluzioni ingegneristiche, considerate dal punto di vista della salute umana e ambientale” (*Graedel and Allenby, 2010*).

Di fatto prevede la progettazione di processi industriali che siano economicamente fattibili e riducano i rischi per la salute umana e l'ambiente.

Poiché è stata sviluppata in seguito al concetto di Green Chemistry, dallo stesso Paul T. Anastas in collaborazione con J. B. Zimmerman, anche per la Green Engineering è stata stilata una lista di dodici principi:

- 1) caratteristiche intrinseche sicure: i progettatori devono assicurarsi che tutti i materiali e l'energia in input e in output devono essere intrinsecamente il meno pericolosi possibile;

- 2) prevenzione anziché trattamento: è preferibile prevenire la produzione di rifiuti, invece di trattarli in seguito;
- 3) design per la separazione: le operazioni di separazione devono essere progettate in modo da minimizzare il consumo di risorse ed energia;
- 4) massimizzare l'efficienza: prodotti, processi e sistemi devono essere progettati in modo da massimizzare l'efficienza dell'uso di materiale, energia, spazio e tempo;
- 5) “tirare fuori” gli output è preferibile a “spingere” gli input: prodotti, processi e servizi devono essere “tirati fuori” piuttosto che “spinti dentro” nell'uso di energia e materiali. Ad esempio è meglio favorire reazioni all'equilibrio;
- 6) conservazione della complessità: l'entropia e la complessità devono essere mantenute e viste come un investimento nella fase di progettazione delle operazioni di riciclo, riuso o smaltimento;
- 7) durabilità invece che immortalità: è preferibile avere un prodotto durabile piuttosto che un prodotto che risulti immortale, ovvero persistente una volta che si immette nell'ambiente;
- 8) minimizzare gli eccessi, soddisfacendo i bisogni;
- 9) minimizzare la diversità dei materiali nei prodotti multicomponenti in modo da favorire la smontabilità e il riciclo delle parti;
- 10) integrare i flussi di materia ed energia;
- 11) progettazione per un “dopo vita” commerciale: occorre progettare il prodotto per un dopo vita commerciabile;
- 12) scegliere materiali rinnovabili: è meglio evitare di utilizzare materie prime non rinnovabili.

La *green engineering* viene considerata il primo passo verso la *sustainable engineering*, ovvero l'ingegneria sostenibile. La differenza sta nel fatto che la prima implica il miglioramento tecnologico e l'uso responsabile della tecnologia industriale mentre la seconda integra anche le considerazioni sociali ed economiche.

In ogni caso sia la *Green Chemistry* che la *green engineering* vanno osservate nell'ambito della cosiddetta *Industrial Ecology*, intesa come il mezzo attraverso il quale la società può deliberatamente raggiungere e mantenere la sostenibilità, in continua evoluzione economica, culturale e tecnologica. In tal modo il sistema industriale non può più essere slegato dagli altri sistemi che lo circondano, come invece accadeva in passato. Nell'*industrial ecology* si deve considerare la progettazione dei processi industriali e dei servizi connessi occupandosi al contempo delle implicazioni ambientali e sociali.

Ad esempio, per un prodotto industriale viene richiesto di concentrarsi sul suo impatto ambientale non solo durante il processo di produzione, ma a tutti gli stadi del suo ciclo di vita e dell'impianto in cui viene realizzato. Quindi vengono presi in analisi i materiali in entrata e la loro produzione, le materie prime, l'energia richiesta e quella prodotta, i flussi che entrano ed escono nel processo, i trattamenti e gli scenari di fine vita. Il concetto chiave è che, per quanto possibile, si deve avere conservazione di massa e di energia ed essere tecnologicamente all'avanguardia per quanto riguarda gli impianti di produzione (*Graedel and Allenby, 2010*).

2.4 Valutazione della sostenibilità dei processi chimici

Negli ultimi anni, la crescente consapevolezza dei problemi legati alla sostenibilità ha portato ad un impulso per il miglioramento dell'efficienza dei processi industriali, alla minimizzazione dei pericoli ed all'utilizzo di risorse rinnovabili come le biomasse. Lo sviluppo di nuovi processi chimici porta all'analisi di questi in una più ampia considerazione generale che comprende l'ambito economico, sociale e ambientale. Tuttavia occorre ricordare che uno degli scogli più difficili da superare, nella fase di sviluppo iniziale di un processo, è quello di lavorare con una bassa quantità di informazioni disponibili, pertanto a chimici ed ingegneri si pone una sfida considerevole nel tentare di progettare processi che siano sostenibili e identificare, tra le varie alternative, la migliore. I principi della *Green Chemistry* identificati da P. Anastas sono delle ottime linee guida che hanno aperto la strada alla progettazione sostenibile dei processi, ma sono di natura qualitativa, e non riescono a prendere in considerazione compromessi tra fattibilità economica, impatti ambientali, rischi e benefici associati al processo.

Di seguito verranno descritti alcuni metodi di valutazione per la sostenibilità ambientale dei processi chimici.

2.4.1 Green metrics

Esistono varie tecniche di valutazione sia qualitative che quantitative, basate su caratteristiche specifiche del prodotto e del processo.

A livello dello studio di una reazione chimica, si ricordano gli *indicatori di sostenibilità ambientale*, ovvero parametri capaci di valutare l'efficienza di un processo, in termini di accettabilità ambientale. Questi vengono indicati con il termine *Green Metrics*, i più importanti dei quali sono:

- E-factor;
- Atom economy (AE);
- Reaction mass efficiency (RME);
- Mass Intensity (MI);
- Mass Productivity (MP).

Il concetto di *E-factor* fu introdotto da Roger Sheldon negli anni '90 (*Sheldon, 1997*). Tale indicatore esprime la sostenibilità di un processo come il rapporto tra la massa di rifiuti (*waste*) generata, per unità di prodotto desiderato:

$$E\text{-factor} = \frac{\text{kg rifiuto}}{\text{kg prodotto}} \quad \text{Equazione 1}$$

Per rifiuto si considera tutto ciò che alla fine deve essere smaltito: modificatori di pH, catalizzatori, solventi, composti usati per il recupero del prodotto. Non si considera il reagente che non è stato convertito.

Atom economy o *atom efficiency* (*Trost, 1995*), conosciuto anche come *atom utilization*, è un parametro basato sulla stechiometria della reazione. Si calcola considerando il rapporto tra il peso molecolare (PM) del prodotto desiderato e la somma dei pesi molecolari di tutte le sostanze usate (inclusi i reagenti ausiliari), ad esclusione dei solventi, considerando i coefficienti stechiometrici della reazione.

$$AE = \frac{\text{PM prodotto desiderato}}{\text{somma dei PM di tutte le sostanze usate}} \times 100 \quad \text{Equazione 2}$$

Tale rapporto quantifica gli atomi che dai reagenti si trasformano effettivamente nel prodotto desiderato; gli atomi relativi a eventuali sottoprodotti sono considerati di scarto. Le reazioni migliori sono quelle ad AE elevati, ovvero che hanno una stechiometria vantaggiosa. Il parametro non tiene conto di alcune questioni: ad esempio i coprodotti potrebbero essere recuperabili e riutilizzabili e in ogni caso esisterebbero tipologie di coprodotti diverse tra loro (l'acqua ha un diverso impatto rispetto ad un composto contenente metalli o atomi di carbonio).

Si precisa inoltre che tale calcolo non è dipendente dalla resa della reazione.

La *Reaction mass efficiency* (RME) rappresenta la percentuale di reagente che rimane nel prodotto. Si calcola usando non i pesi molecolari ma facendo il rapporto tra la massa effettiva (kg) di prodotto desiderato e le masse dei reagenti incorporati nel prodotto.

Per una generica reazione $A+B = C$

$$RME = \frac{\text{kg di prodotto } C}{\text{kg di } A + \text{kg di } B} \quad \text{Equazione 3}$$

La RME è dipendente da resa e conversione, in quanto tiene conto di quanto si produce effettivamente.

Più completi rispetto ai parametri sopracitati risultano i seguenti indicatori.

Il *Mass Intensity* (intensità di massa), indicata anche con S^{-1} , è il rapporto tra la massa totale coinvolta nella reazione (reagenti, catalizzatori, solventi, ecc.), ad eccezione dell'acqua, e la massa di prodotto ottenuto:

$$MI = \frac{\text{kg totale reazione}}{\text{kg prodotto}} \quad \text{Equazione 4}$$

E-factor e *mass intensity* sono inoltre legati tra loro tramite la relazione:

$$E\text{-factor} = MI - 1 \quad \text{Equazione 5}$$

Il *Mass Productivity* è il reciproco del *Mass Intensity* (Jiménez- González & Constable 2011) calcolato come:

$$MP = \frac{1}{MI} \times 100 \quad \text{Equazione 6}$$

In generale *E-factor*, *Mass intensity* e *Mass productivity* risultano più completi rispetto alla *Atom economy* e alla *RME*, in quanto non si basano solo sui composti chimici che compaiono nell'equazione stechiometrica, ma prendono in esame anche le sostanze che servono per condurre in pratica la reazione (additivi, catalizzatori, solventi ecc.).

Una delle problematiche principali di questi parametri è che nessuno di questi effettua una valutazione completa di un processo chimico: in alcuni casi occorre stabilire a priori cosa si intende per rifiuto, in altri casi viene considerata trascurabile l'acqua o non vengono conteggiati i solventi.

Queste limitazioni li rendono pertanto un buon supporto per le analisi di screening, ma sono inadeguati per analisi più approfondite. Per far fronte a ciò si potrebbe ricorrere all'impiego di strumenti di supporto, come ad esempio, il software EATOS (*Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses*) sviluppato da Jürgen O. Metzger. Letteralmente il nome del software è traducibile come "strumento per la valutazione ambientale per le sintesi organiche". Il software utilizza alcuni dei *green*

metrics sopracitati indicandoli come parametri *di massa* e altri parametri, considerati *ambientali*, che vanno a valutare l'impatto delle sostanze usate nel processo. Nonostante EATOS compia un passo avanti nella valutazione di un processo, il suo limite principale è quello di essere applicabile solo a sintesi organiche. Inoltre, la valutazione dell'impatto riguarda esclusivamente i composti chimici utilizzati, non considerando la storia delle sostanze stesse, intesa come costi ambientali connessi con la loro produzione e lo smaltimento, e sorvolando sui flussi di energia in entrata ed in uscita dal processo. La valutazione risulta quindi incompleta ed approssimata rispetto alla realtà.

Recentemente è stato introdotto un approccio completamente differente rispetto ad EATOS, denominato EcoScale. L'EcoScale si basa su un sistema di penalità da attribuire alle reazioni diverse prese in esame. Per attribuire un punteggio si parte dalla resa: a partire da questo valore vengono assegnate penalità differenti secondo la valutazione di alcuni parametri riguardanti: il costo dei reattivi, la loro etichettatura, la presenza di simboli di pericolo o rischio, tempo e temperatura di reazione, l'apparecchiatura necessaria e l'isolamento e purificazione del prodotto. Da ciò emerge che le reazioni con resa più alta e con minori penalità sono quelle considerate migliori, in quanto hanno un punteggio più alto.

2.4.2 Life Cycle Assessment

Un altro limite, valido sia per i *green metrics* che per EATOS, sta nel fatto che non esistono norme di regolamentazione valide a livello internazionale.

Per tali motivi, ad oggi, uno degli strumenti più completi e utilizzati per la valutazione dell'impatto ambientale dei processi chimici, e non solo, è la LCA, ovvero la *Life Cycle Analysis* (analisi del ciclo di vita) o *Life Cycle Assessment* (valutazione del ciclo di vita). Tale metodo rappresenta il procedimento più complesso e completo per analizzare l'impatto ambientale connesso con le attività umane. Nell'industria chimica, l'analisi LCA non si sofferma solo sulla reazione chimica in sé per sé, ma prevede un approccio più complesso, definito "dalla culla alla tomba", prendendo in considerazione tutti i flussi di materia ed energia in entrata e in uscita da un processo di produzione, considerato dall'estrazione delle materie prime fino allo smaltimento a fine vita del prodotto. Una valutazione LCA è molto utile, soprattutto quando si vogliono confrontare metodi di sintesi e produzione diversi, per stabilire quale sia quello ambientalmente più conveniente.

Rispetto alle *green metrics*, è indubbio che la LCA compie enormi passi avanti, e fa della completezza il suo punto di forza. Tuttavia la grande mole di dati richiesta per effettuare uno studio LCA, la rendono poco adatta ad ambiti laboratoriali di ricerca, risultando più facilmente accessibile alla realtà industriale e di impresa.

Il protocollo LCA viene riconosciuto e accettato a livello internazionale e regolamentato da norme internazionali della serie ISO 14000. La descrizione completa della metodologia verrà presentata nel capitolo successivo. In questa sede ci si vuole solo soffermare sulle differenze di valutazione degli impatti e sui vantaggi e limiti delle varie tecniche proposte.

2.4.3 Sviluppi futuri

Fino a questo punto sono stati descritti metodi per la valutazione dell'impatto ambientale di un processo. Tuttavia il fatto che un processo sia considerato più "verde", non implica anche una sua sostenibilità economica.

Negli ultimi anni si stanno sviluppando nuovi protocolli per stabilire la sostenibilità ambientale di un processo, che combinano le tecniche viste finora con valutazioni di tipo economico.

Molto interessante, da questo punto di vista, è il metodo che si basa sugli studi di H. Sugiyama: il suo approccio tiene in considerazione fattori come i costi delle materie prime, gli impatti ambientali, i rischi e si rivolge principalmente a processi petrolchimici. In una pubblicazione di Akshay D. Patel (*A.D.Patel et al. 2012*) si prosegue nella direzione tracciata dal lavoro di H. Sugiyama, modificando leggermente il suo approccio, incorporando aspetti più pratici, e proponendo un metodo di valutazione comparativa per i processi chimici durante la fase di laboratorio.

La metodologia proposta incorpora le informazioni sul bilancio di massa con altri dati come i prezzi delle materie prime, gas a effetto serra (GHG) e gli indicatori qualitativi. Queste informazioni sono integrate mediante fattori di pesatura. La robustezza dei risultati ottenuti viene valutata alla luce delle incertezze nelle informazioni di input. Tale metodo è stato sviluppato e applicato all'interno del Programma CatchBio nei Paesi Bassi, che si concentra sullo sviluppo di processi catalitici per la conversione della biomassa in combustibili e prodotti chimici.

La metodologia combina informazioni quantitative sulle materie prime e la reazione, con indicatori qualitativi che riflettono la sostenibilità del processo. Vengono utilizzati alcuni parametri, sia di tipo quantitativo che qualitativo, che contribuiscono al punteggio finale:

1. *Economic constraint* (vincolo economico): fornisce informazioni circa la materia prima e i costi relativi al valore di mercato del prodotto;
2. *Environmental impact of raw materials* (impatto ambientale delle materie prime): combina gli impatti ambientali associati al consumo delle materie prime;
3. *Process costs and environmental impact* (costi di processo e impatto ambientale): rappresenta un'indicazione dei costi previsti e degli impatti ambientali associati con la trasformazione di materie prime in prodotti finiti;
4. *EHS index* (*Environmental, Health, Safety*; indici di ambiente, salute e sicurezza): fornisce informazioni sui rischi connessi con il processo e può contribuire allo sviluppo di processi chimici intrinsecamente più sicuri;
5. *Risk aspects* (aspetti di rischio): incorpora informazioni relative ai rischi di mercato esterni e potenziali aspetti tecnici associati con il processo.

Questo metodo utilizza i dati di reazione di base in combinazione con altre informazioni come le proprietà fisiche e chimiche dei prodotti chimici, i prezzi, la domanda di energia cumulativa (CED), gas serra (GHG), disponibilità di mercato e così via (*A.D.Patel et al. 2012*). Ogni parametro porta ad un punteggio sulla base di algoritmi matematici.

I parametri considerati in questa valutazione rientrano in diverse categorie e come tale i loro punteggi non possono essere sommati direttamente. Per questa ragione, i punteggi vanno incontro ad una fase di normalizzazione e infine si ha la fase di pesatura. Quest'ultima risulta molto importante in quanto i vari parametri non hanno la stessa importanza. Ad esempio il vincolo economico avrà un'importanza maggiore rispetto all'impatto ambientale delle materie prime. Questo avviene perché oggi, nel mercato guidato da interessi economici ed estremamente competitivo, un processo non verrà mai attuato a livello industriale a meno che non sia economicamente sostenibile. Quindi i pesi associati ai cinque parametri sono diversi a seconda della loro importanza relativa.

Infine viene calcolato il punteggio totale assegnato ad un processo e si procede con la fase di analisi delle incertezze e della sensibilità.

Tale metodo è stato pensato per analizzare i processi che sono in una fase iniziale di sviluppo ed è ancora in fase di studio e innovazione. Presenta molte fasi in comune con gli studi di tipo LCA nella valutazione degli aspetti ambientali e sociali, considera alcuni parametri presenti nella *green chemistry* e soprattutto esegue analisi di tipo tecnico-economico. In questo modo è possibile fare confronti tra diversi processi produttivi ed individuare non solo il processo più “pulito” dal punto di vista ambientale, ma anche quello più sostenibile dal punto di vista economico.

Nelle fasi iniziali del processo di sviluppo, il metodo fornisce una buona alternativa alla valutazione basata sul design di processo pieno come nel caso di analisi tecnico-economica o di ciclo di vita.

Nel complesso, questo metodo costituisce la base per una veloce e preliminare valutazione di processi chimici nuovi. Può aiutare in laboratorio nella fase decisionale dimostrandosi utile a guidare l'innovazione verso un futuro più sostenibile.

3. LA METODOLOGIA LCA

L'analisi LCA, acronimo di Life Cycle Assessment, è uno strumento che permette di valutare e minimizzare i potenziali impatti ambientali associati alla produzione e all'uso di un prodotto, di un'attività o di un processo industriale.

A tale scopo vengono individuati e quantificati quelli sono i flussi di energia e materia in ingresso e in uscita di energia e materiali e i rilasci nell'ambiente.

Uno studio LCA può considerare l'intera vita di un prodotto (approccio “dalla culla alla tomba”), ovvero dall'estrazione ed acquisizione delle materie prime, passando attraverso la produzione e trasformazione di materiali ed energia, per proseguire con l'uso e il fine vita, fino allo smaltimento o al recupero.

3.1 Storia della LCA

La metodologia LCA si colloca oggi nel contesto più ampio dello Sviluppo Sostenibile e dell'Ecologia industriale.

L'idea di base, ovvero la considerazione delle problematiche ambientali legate ad un prodotto, risale alla fine degli anni '60, su iniziativa di alcuni ricercatori che iniziarono ad occuparsi in modo scientifico del consumo di risorse, in particolare quelle non rinnovabili, e della generazione di reflui nei processi industriali (*Baldo, 2008*).

Ci si rese conto che l'unica strada efficace per studiare in maniera completa i sistemi produttivi da un punto di vista ambientale era quella di esaminare le prestazioni seguendo passo per passo il cammino percorso dalle materie prime, a partire dalla loro estrazione, attraverso tutti i processi di trasformazione e di trasporto, fino al loro ritorno alla terra sotto forma di rifiuti. La filosofia seguita può essere sintetizzata nella frase “*from cradle to grave*”, ovvero dalla culla alla tomba, utilizzata per illustrare i contenuti della metodologia, che a poco a poco prende forma: l'analisi del ciclo di vita. Prima di assumere la dicitura “Life Cycle Assessment”, vennero usati altri termini come *life cycle analysis, cradle to grave analysis, resource and environmental profile analysis, eco balance, energy and environmental analysis*, ecc.

Tale approccio fu un'assoluta novità, in quanto in precedenza si aveva la tendenza a considerare i singoli processi e gli eventuali miglioramenti ad essi apportati, ma non si valutava se tali miglioramenti fossero effettivamente efficaci o solo apparenti se inseriti in una visuale d'insieme.

Agli inizi degli anni '70 risalgono i primi esempi di *Life Cycle Thinking*, utilizzato come supporto alle decisioni, soprattutto nelle grandi aziende americane, per esempio dall'EPA e da alcuni produttori inglesi di bottiglie di PET.

Negli Stati Uniti tali ricerche presero il nome di REPA, *Resource and Environmental Profile Analysis*. Tra le prime aziende che si avvalsero di questo metodo, si ricorda la Coca Cola Company, che commissionò studi per determinare le conseguenze ambientali della produzione di diversi tipi di contenitori per bevande, in modo da individuare quale materiale (plastica, vetro, acciaio o alluminio) e quale strategia di impiego a fine vita del contenitore, fosse energeticamente più vantaggiosa.

Dopo la fine della crisi petrolifera a metà degli anni '70, la consapevolezza che si stavano sfruttando a ritmi sempre più elevati risorse energetiche limitate, diede impulso allo studio, da parte di esperti e ricercatori, di temi riguardanti lo sfruttamento delle risorse e i conseguenti effetti sull'ambiente.

Ciò portò, negli anni '80 all'affermazione del concetto di Sviluppo Sostenibile.

Contemporaneamente in Europa venne pubblicato il manuale di analisi energetica di Boustead e Hancock, considerato una delle pietre miliari della storia della metodologia LCA.

Il termine LCA fu coniato durante il congresso SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) a Smuggler Notch (Vermont, U.S.A.) nel 1990, racchiudendo in sé tutti i precedenti approcci a tale tipo di valutazione (REPA, EA), definendo la metodologia LCA come:

“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 nell'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”.

All'incirca nello stesso periodo l'International Standard Organization (ISO), stilò delle norme di riferimento per la metodologia, pubblicate poi nel 1996. Tali norme fanno parte della serie 14040 e sono:

- ISO 14040: principi e struttura;
- ISO14041: definizione dell'obbiettivo, del campo di applicazione ed analisi di inventario;

- ISO 14042: valutazione dell'impatto del ciclo di vita;
- ISO 14043: interpretazione.

In seguito la serie è stata aggiornata, accorpata e quindi sostituita da due sole norme: la ISO 14040:2006-Principles and framework, e la ISO 14044:2006-Requirements and guidelines, che rappresentano il riferimento riconosciuto internazionalmente per l'attuazione di una LCA.

3.2 Struttura di una LCA

Di seguito verranno descritte le norme che regolano lo svolgimento di uno studio LCA e la struttura dello stesso, con la descrizione delle varie fasi che lo compongono.

3.2.1 Norme ISO

Come detto in precedenza, le norme che regolano una LCA fanno parte della serie 14000, in particolare alla serie 14040, più orientata sui prodotti.

Le norme di riferimento per l'LCA sono:

- ISO EN 14040:2006, di carattere più generale, riporta i principi di una LCA e ne descrive la struttura;
- ISO EN 14044:2006, di stampo più pratico, è il riferimento per l'attuazione di una LCA.

La norma 14040 descrive le quattro fasi in cui è suddiviso uno studio LCA:

1. definizione dell'obbiettivo e campo di applicazione;
2. analisi dell'inventario;
3. valutazione dell'impatto;
4. interpretazione dei risultati.

3.2.2 Definizione dell'obbiettivo e campo di applicazione

La prima fase di una LCA è la fase in cui si esplicita lo scopo dello studio e le sue finalità.

Secondo la norma ISO 14040, l'obbiettivo della LCA indica:

- l'applicazione prevista;
- il motivo per cui si effettua lo studio;
- il tipo di pubblico a cui è destinato;

- se i risultati sono destinati ad essere usati per effettuare valutazioni comparative destinate alla divulgazione al pubblico.

Nel campo di applicazione si definiscono l'unità funzionale (prestazione quantificata di un sistema di prodotto da usare come unità di riferimento), i confini del sistema, i dati necessari alla realizzazione della modellazione e la loro affidabilità, le assunzioni e i limiti.

In generale, è possibile ricondurre il campo di applicazione di uno studio LCA alle seguenti finalità:

- ricerca e sviluppo;
- green marketing;
- supporto nei sistemi di gestione ambientale;
- ecodesign.

La definizione degli obiettivi e del campo di applicazione possono venire costantemente rivisti e aggiornati con il procedere dello studio, man mano che si rendono disponibili nuove informazioni (Clark & Macqarrie, 2002).

3.2.2.1 Definizione dei confini del sistema

I confini del sistema determinano quali unità di processo devono essere incluse nella LCA e devono essere coerenti con lo scopo dello studio. I criteri utilizzati nella scelta devono essere esplicitamente dichiarati e spiegati, così come qualsiasi omissione riguardante fasi del ciclo di vita, processi, input e output. I confini possono essere stabiliti inizialmente sulla base di criteri geografici e tecnologici, per poi essere raffinati man mano che lo studio procede, escludendo le componenti non rilevanti o di cui non si dispongono sufficienti informazioni, e includendone altre non precedentemente considerate. In ogni caso i criteri adottati devono essere giustificati nel campo di applicazione (ISO 14044). Classicamente, si considerano tutti gli stadi dall'estrazione delle materie prime fino allo smaltimento o recupero del prodotto (approccio *from cradle to grave*); tuttavia, in alcuni casi, l'entità dello studio potrebbe richiedere un approccio diverso in cui non è possibile considerare tutte le fasi del ciclo di vita. Ad esempio, per la produzione di materiali che hanno diverse funzionalità, non è possibile seguire tutti i loro destini una volta usciti dalla filiera produttiva. Per tale motivo la finalità di tali studi è definita *from cradle to gate*, ovvero dall'estrazione delle materie prime fino al "cancello" della fabbrica. Altro limite di cui bisogna tener conto sono i confini temporali (*temporal*

bounderies), che indicano il periodo di riferimento dello studio nel quale avviene la raccolta dati. Questi si possono riferire alla migliore tecnologia disponibile (BAT, *Best Available Techniques*) od una situazione media di funzionamento. In uno studio LCA possono venire usati diversi criteri di esclusione per decidere quali informazioni devono essere incluse nella valutazione, sulla base di:

- a. massa: quando si utilizza la massa come criterio, viene richiesta l'inclusione nello studio di tutti gli input ed output che contribuiscono cumulativamente più di una certa percentuale definita;
- b. energia: allo stesso modo, quando si usa l'energia come criterio, si considerano tutti i flussi in ingresso e uscita che contribuiscono cumulativamente per più di una determinata percentuale all'energia totale del prodotto;
- c. rilevanza ambientale: vanno inclusi tutti i flussi che contribuiscono al carico ambientale per più di una certa quantità definita.

3.2.2.2 Definizione dell'unità funzionale

L'unità funzionale è uno degli elementi chiave dello studio, in quanto è la misura quantitativa della produzione di prodotti o servizi che il sistema offre. Tutto lo studio si basa sull'unità funzionale. Ciò appare ancora più importante quando si eseguono studi di comparazione: in tale caso, i sistemi considerati devono avere la stessa unità funzionale. I confini del sistema sono molto importanti per capire quali fasi considerare nel ciclo di vita.

3.2.2.3 Criteri di allocazione

In genere, nella maggior parte dei processi industriali, oltre al prodotto principale, si ha anche la produzione sottoprodotti e co-prodotti, pertanto è necessario eseguire un'operazione di allocazione al fine di assegnare correttamente i flussi in ingresso e i flussi in uscita soltanto al prodotto desiderato (ovvero all'unità funzionale presa in considerazione). L'allocazione consiste nel suddividere ai vari co-prodotti e sottoprodotti i carichi ambientali e di energia, sulla base di un parametro di allocazione, frequentemente di tipo fisico, come volume, massa o energia. La ISO 14044 riporta la seguente procedura per le allocazioni:

1. quando possibile, evitare l'allocazione suddividendo il processo in sotto processi separati, ognuno con il proprio output o allargando i confini del sistema;

2. nel caso in cui fosse impossibile evitare l'allocazione, gli input e gli output del sistema, andrebbero assegnati ai diversi prodotti in base alle relazioni fisiche basilari, come massa, volume o contenuto energetico;
3. se non fosse possibile utilizzare le relazioni fisiche, allora la ripartizione potrebbe essere fatta sulla base del valore economico dei vari co-prodotti.

3.2.3 Analisi di Inventario-LCI

L'analisi d'inventario (indicata con LCI, *Life Cycle Inventory*) è lo stadio dedicato all'inventario di tutti i flussi in input e in output per tutte le fasi del processo considerate. In questa fase vengono quindi esplicitati i flussi di massa e di energia che attraversano il processo e permettono il funzionamento del sistema produttivo in esame, tramite tutti i processi di trasformazione e trasporto.

È la fase più "laboriosa", in quanto rappresenta una descrizione quantitativa e dettagliata del sistema.

Un sistema è definito come un insieme di operazioni unitarie, connesse tramite flussi di massa ed energia, che esegue una funzione definita, ed è separato dai confini del sistema dall'ambiente circostante.

A questo livello non viene ancora affrontata la parte inerente alla valutazione degli impatti ambientali associati ai flussi in input e in output del sistema (*Baldo et al, 2008*).

I dati provenienti dall'analisi di inventario vengono elaborati in modo da ottenere diverse informazioni divise in categorie:

- materie prime;
- energia;
- prodotti, co-prodotti e rifiuti;
- emissioni in acqua, aria e suolo.

3.2.3.1 Qualità e affidabilità dei dati

L'accertamento dell'affidabilità dei dati raccolti durante l'inventario è di importanza cruciale, in quanto i risultati saranno considerati rappresentativi, tanto maggiore è l'accuratezza dei dati in ingresso.

Per assicurarsi ciò è necessario innanzitutto costruire un diagramma di flusso, abbastanza dettagliato, in cui vengono indicate tutte le operazioni che formano il sistema considerato. In questo modo diventa chiaro quali dati prendere in considerazione.

Per i processi più sviluppati è possibile utilizzare la letteratura per ottenere informazioni dettagliate, ma risulta comunque preferibile utilizzare dati primari di processi reali.

La qualità dei dati deve essere descritta e valutata in modo sistemico, per permettere la riproducibilità dell'analisi.

Esistono alcuni parametri che vanno considerati nei requisiti di qualità dei dati iniziali:

- copertura temporale: riguarda un tempo rappresentativo in cui i dati vengono raccolti;
- area geografica in cui si raccolgono i dati;
- tecnologia utilizzata;
- precisione;
- completezza;
- consistenza;
- riproducibilità;
- fonti da cui vengono presi i dati;
- incertezza, ovvero quali assunzioni sono state effettuate.

Non sempre è possibile garantire il rispetto di tutte le precedenti caratteristiche, soprattutto per quanto riguarda le caratteristiche temporali o geografiche.

A questo punto è opportuno distinguere tra sistema *foreground* e sistema *background*. Il primo indica la sequenza di processi che occorrono per ottenere direttamente l'unità funzionale; il secondo indica i materiali e l'energia (Duncan & Macquerrie, 2002).

Da qui si definiscono:

1. *dati foreground*, i dati specifici che occorrono alla descrizione del sistema;
2. *dati background*, i dati generici riguardo i materiali utilizzati, l'energia, il trasporto e la gestione dei rifiuti. Questi dati si possono trovare in letteratura o in database specifici (come ad esempio Ecoinvent, che è uno dei maggiori presenti nel software SimaPro).

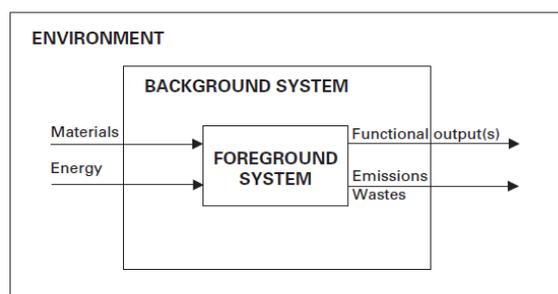


Figura 3.1: Sistemi foreground e background (Duncan & Macquerrie, 2002)

3.2.4 Valutazione degli impatti-LCIA

Questa è la fase interpretativa della metodologia LCA, in cui viene valutata l'importanza dei potenziali impatti ambientali identificati nell'analisi di inventario.

Viene indicata anche con la dicitura LCIA (*Life Cycle Impact Assessment*).

Per la valutazione dell'impatto si fa riferimento al metodo ReCiPe 2008, così come indicato nella ISO 14044.

Il metodo di valutazione degli impatti consta di quattro fasi:

1. classificazione;
2. caratterizzazione;
3. normalizzazione;
4. pesatura.

Di queste, due sono considerate obbligatorie in ogni LCA (classificazione e caratterizzazione), le altre due sono considerate elementi opzionali (normalizzazione e pesatura).

3.2.4.1 Classificazione

La classificazione prevede l'organizzazione dei dati di inventario. Una volta che sono state definite le categorie di impatto che si vogliono considerare, i risultati dell'analisi di inventario devono essere assegnati alle rispettive categorie. Per attuare ciò si usa la strategia *problem oriented*, nella quale i metodi di valutazione dell'impatto sono divisi in:

- *midpoint oriented*: i dati vengono convertiti con categorie di impatto intermedio (es: cambiamento climatico o consumo di combustibili fossili);
- *endpoint oriented*: i dati vengono convertiti con categorie di impatto finali (danni all'ecosistema, alla salute umana e al consumo di risorse)

3.2.4.2 Caratterizzazione

Dopo la fase di classificazione dei diversi impatti causati dal processo, vengono applicati dei metodi di caratterizzazione degli stessi, per poter determinare quantitativamente (con unità di misura adeguate) il contributo delle singole emissioni.

A tale fine, vengono utilizzati dei fattori equivalenti, chiamati indicatori, per le diverse categorie di impatto, che indicano quanto una sostanza contribuisce alla suddetta

categoria se comparata ad una sostanza di riferimento. In questo modo l'impatto viene quindi rappresentato da valori numerici ottenuti elaborando i dati della LCI, dopo il loro raggruppamento e classificazione. L'impatto è collegato con l'effetto che provoca e tale legame consiste nel considerarlo una causa potenziale. Per tale motivo è importante non confondere l'impatto con l'effetto che può provocare.

Di seguito verranno descritti brevemente gli indicatori degli effetti ambientali.

3.2.4.3 Normalizzazione

Per normalizzazione si intende il calcolo dell'entità dei risultati degli indicatori di categoria rispetto ad una qualche informazione di riferimento.

Serve per vedere 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.

Tramite la normalizzazione si ottiene che:

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

3.2.4.4 Pesatura

La fase di pesatura è piuttosto complicata, ma comunque molto utilizzata.

La pesatura fissa la valutazione dell'impatto del ciclo di vita su basi sociali, politiche o economiche.

Ci sono diverse soluzioni che si possono adottare:

- utilizzare un elenco per valutare le categorie d'impatto e proporre dei pesi standard;
- impostare un obiettivo per ogni categoria d'impatto e utilizzarlo per ricavare un fattore di ponderazione;
- esprimere tutti i dati con la stessa unità monetaria (monetizzazione).

In questo elaborato di tesi, è stato utilizzato il metodo ReCiPe 2013 come metodo di valutazione degli impatti, in combinazione con il metodo del Cumulative Energy

Demand (CED) per la valutazione energetica, e con il Global Warming Potential (GWP) per la determinazione dell'effetto dei gas serra.

3.2.4.5 Modello ReCiPe 2014

Il modello ReCiPe 2014 è uno dei metodi usati nella valutazione degli impatti nella fase LCIA e fornisce risultati sia a livello *midpoint*, sia a livello *endpoint*.

Relativamente all'approccio *midpoint*, il modello fa riferimento al metodo CML (Centrum Milieukunde Leiden), proposto in *Handbook of LCA* (Guinée et al. 2002), sviluppato nel 1992 in Olanda.

Mentre per l'approccio *endpoint* viene considerato il metodo Eco-Indicator99 (Goedkoop et al. 2012).

Nel 2000, a seguito di una conferenza SETAC, si riunì a Brighton una commissione formata da cinquanta esperti di LCA, per studiare e comprendere i punti deboli e quelli di forza dei metodi *midpoint* ed *endpoint*. Si arrivò, quindi, alla conclusione che sarebbe stato utile sviluppare un modello che li considerasse entrambi, fondando le basi del ReCiPe 2014.

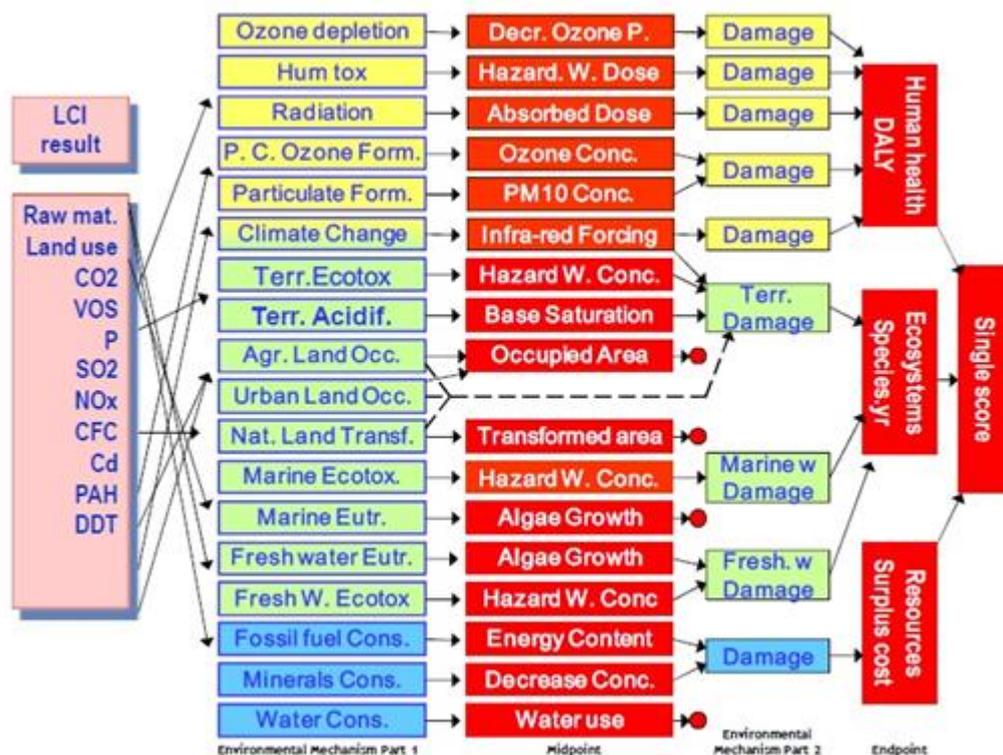


Figura 3.2: Categorie di impatto midpoint ed endpoint nel modello ReCiPe 2013 (Goedkoop et al., 2012)

ReCiPe 2014 comprende due gruppi di categorie di impatto con dei fattori di caratterizzazione opportunamente associati. A livello di *midpoint* il metodo prevede ben diciotto categorie di impatto che sono:

1. cambiamento climatico;
2. assottigliamento dello strato di ozono;
3. acidificazione terrestre;
4. eutrofizzazione delle acque dolci;
5. eutrofizzazione marina;
6. tossicità umana;
7. ossidazione fotochimica;
8. formazione di particolato;
9. ecotossicità terrestre;
10. ecotossicità delle acque dolci;
11. ecotossicità marina;
12. radiazione ionizzante;
13. occupazione di terreno agricolo;
14. occupazione del terreno urbano;
15. trasformazione del suolo naturale;
16. esaurimento delle risorse idriche;
17. esaurimento delle risorse minerarie;
18. esaurimento del combustibile fossile.

Ad ognuna delle suddette categorie è associato un fattore di caratterizzazione, detto anche indicatore.

Nella figura 3.3 vengono rappresentati gli indicatori associati alle singole categorie.

| Impact category | Indicator | | unit* |
|---------------------------------|-----------|-----------------------------------|----------------------|
| Name | abbr. | name | |
| climate change | CC | infra-red radiative forcing | W×yr/m ² |
| ozone depletion | OD | stratospheric ozone concentration | ppt [†] ×yr |
| terrestrial acidification | TA | base saturation | yr×m ² |
| freshwater eutrophication | FE | phosphorus concentration | yr×kg/m ³ |
| marine eutrophication | ME | nitrogen concentration | yr×kg/m ³ |
| human toxicity | HT | hazard-weighted dose | – |
| photochemical oxidant formation | POF | Photochemical ozone concentration | kg |
| particulate matter formation | PMF | PM ₁₀ intake | kg |
| terrestrial ecotoxicity | TET | hazard-weighted concentration | m ² ×yr |
| freshwater ecotoxicity | FET | hazard-weighted concentration | m ² ×yr |
| marine ecotoxicity | MET | hazard-weighted concentration | m ² ×yr |
| ionising radiation | IR | absorbed dose | man×Sv |
| agricultural land occupation | ALO | occupation | m ² ×yr |
| urban land occupation | ULO | occupation | m ² ×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 3.3: Le categorie midpoint e gli indicatori ad esse associate (Goedkoop et al.,2012).

A livello *endpoint*, le categorie di impatto *midpoint* vengono raggruppate in tre macro categorie di danno:

- *Human Health* (HH), danno alla salute umana;
- *Ecosystem Diversity* (ED), danno alla diversità dell’ecosistema;
- *Resource Availability* (RA), danno alla disponibilità di risorsa.

Human Health

Il danno alla salute umana viene valutato tramite il concetto di “*disability-adjusted life years*”, DALY, introdotto negli studi LCA da Hofstetter nel 1998.

Per una malattia il DALY deriva da statistiche sulla salute umana in merito agli anni di vita persi e vissuti con disabilità. Il DALY è la somma degli anni di vita persi, YLL, e degli anni di vita vissuta come disabile, YLD. Si dà la stessa importanza per un anno di vita perso a qualsiasi età e non si considera alcuna variazione per le generazioni future.

$$DALY = YLL + YLD$$

Equazione 7

$$YLD = w \cdot D$$

Equazione 8

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

Il DALY dipende da assunzioni soggettive:

- è riferito ad una specifica regione in un certo periodo di tempo, perciò applicando una media mondiale nel calcolo dei fattori di caratterizzazione, si assume che questa sia accettabile;
- non si considerano le differenze di età e le variazioni per le generazioni future;
- viene dato un peso soggettivo all'entità delle malattie.

Ecosystem Diversity

Il modo con cui viene descritta la qualità degli ecosistemi (in particolare la biodiversità, le funzioni ecologiche, i valori estetici e culturali e le informazioni genetiche), è quello di considerare i flussi di massa ed energia. Quindi si può asserire che un'elevata qualità dell'ecosistema si ha quando i flussi avvengono senza interruzioni o perturbazioni da parte di attività antropiche.

Il modello ReCiPe 2008 fornisce informazioni sui flussi a livello di specie, ovvero considera che la diversità delle specie viventi rappresenti la qualità degli ecosistemi in modo adeguato.

Si deve scegliere quali gruppi di specie possono essere utilizzati come rappresentanti della qualità globale dell'ecosistema; inoltre si deve scegliere se considerare l'estinzione definitiva oppure la scomparsa reversibile di una specie in una determinata regione in un certo lasso di tempo. Si può assumere, in realtà, che l'estinzione dipenda da molteplici fattori, e quindi che un singolo ciclo di vita di prodotto non possa di fatto causarla.

Considerato ciò, come base per determinare la qualità dell'ecosistema viene usata la *Potential Disappear Fraction of species* (PDF), ovvero la frazione di specie scomparse in un certo periodo in una determinata area.

Sono prese in considerazione sia la perdita di specie terrestri che di specie acquatiche e tutte le specie hanno la medesima importanza.

L'equazione per il calcolo del fattore di caratterizzazione *endpoint* per il danno all'ecosistema (CD_{ED}) è data da:

$$CF_{ED} = PDF_{terr} * SD_{terr} + PDF_{fw} * SD_{fw} + PDF_{mw} * SD_{mw} \quad \text{Equazione 9}$$

dove SD rappresenta la densità delle specie.

I pedici rappresentano:

- *terr*: sistemi terrestri;
- *fw*: sistemi di acqua dolce;
- *mw*: sistemi di acqua marina.

Occorre poi stimare il numero totale di specie sulla Terra (approssimato), che vanno suddivise in specie terrestri, di acqua dolce e di acqua marina. Inoltre si deve stimare l'area terrestre (escludendo deserti, ghiacciai e aree agricole), il volume di acqua dolce e di acqua salata.

In questo modo si può calcolare la densità delle specie.

Resource Availability

Uno dei rischi paventati dagli studiosi negli ultimi decenni è l'esaurimento delle risorse e che quindi le future generazioni si trovino in una posizione di svantaggio, se non proprio critica. L'esaurimento delle risorse e la richiesta di altre ha un grande impatto sul prezzo di mercato. Il modello ReCiPe2013 valuta in che modo l'uso di risorse si rifletta nell'estrazione futura delle stesse e a tal fine ha sviluppato una funzione che prevede l'aumento dei costi di estrazione considerati i regimi di estrazione continua attuali.

Tale funzione si esprime con il fattore MCI (in $\$/\text{kg}^2$), aumento marginale del costo, che rappresenta l'aumento del costo di un prodotto ($\$/\text{kg}$) dovuto all'estrazione (kg) della risorsa r .

$$MCI_r = \frac{\Delta Cost_r}{\Delta Yeld_r} \quad \text{Equazione 10}$$

L'aumento del costo in $\$/\text{kg}$ deve essere moltiplicato per un fattore che esprime l'ammontare consumato.

3.2.4.6 La “Cultural Theory”

Il modello ReCiPe sfrutta il concetto di “*Cultural Theory*”, una teoria sviluppata da Thompson che considera il comportamento delle persone rispetto a due dimensioni fondamentali della vita umana: l'attaccamento al gruppo e il rispetto delle regole imposte dal gruppo. Differenti combinazioni dei valori delle due dimensioni considerate identificano uno stile di vita che influirà sulle scelte e sul sistema di valori di ciascun individuo e del gruppo a cui appartiene. Vengono così identificati cinque tipi di persone (archetipi), che sono:

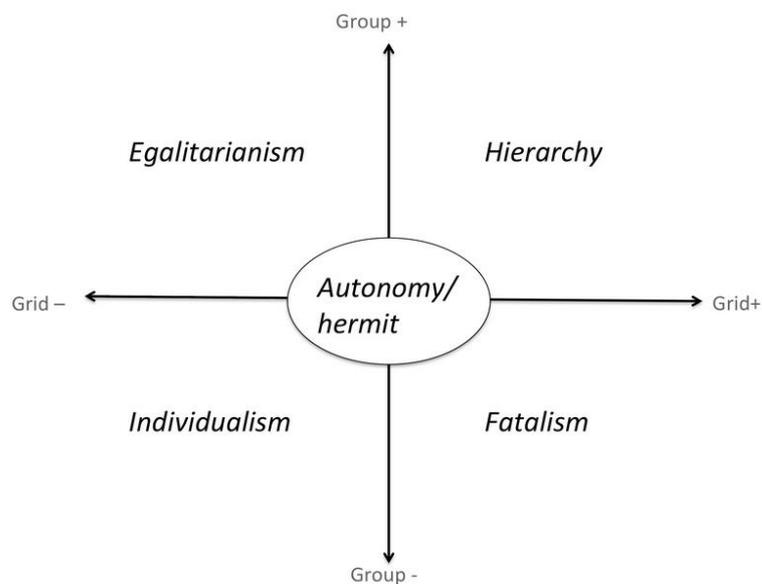


Figura 3.4: I cinque archetipi della Cultural Theory (Thompson et al. 1990)

1. *Individualist*. L'individualista è una persona libera da qualsiasi legame e, per tale ragione, ogni sua visione e decisione è provvisoria e negoziabile;
2. *Egalitarian*. L'ugualitario è una persona che ha un forte attaccamento al gruppo ma non alle sue imposizioni e ciò lo porta quindi a non accettare la divisione in ruoli e a mettere in discussione le relazioni stesse all'interno del gruppo: ciò crea conflitto;
3. *Hierarchist*. Il gerarchico possiede forti legami con il gruppo e sue regole, crea forte stabilità, favorendo il controllo su di sé e gli altri;
4. *Fatalist*. Il fatalista è soggetto alle regole del gruppo ma allo stesso tempo non si sente parte del gruppo e pertanto tende ad agire in maniera autonoma;
5. *Autonomist*. L'autonomista rifiuta di appartenere al gruppo e a tutte le sue imposizioni.

Appare chiaro che i primi tre archetipi fondano le proprie scelte su valide prospettive, mentre gli ultimi due, agendo in modo autonomo e di difficile previsione, non vengono considerati nel modello.

3.2.4.7 Cumulative Energy Demand

Il *Cumulative Energy Demand (CED)* è un metodo di caratterizzazione utilizzato per la valutazione energetica. La finalità di questo metodo è quella di indagare l'uso di energia per tutto il ciclo di vita di un bene, di un servizio o di un processo. Questo include gli usi diretti o il consumo indiretto di energia dovuto all'uso di, ad esempio, materiali da costruzione o materie prime.

Questo metodo è stato sviluppato nei primi anni settanta, dopo la prima crisi del prezzo del petrolio (*Boustead & Hancock 1979; Pimentel 1973*).

Si sottolinea che il *Cumulative Energy Demand* da solo non rappresenta un metodo esaustivo per la valutazione dell'effettivo carico ambientale, in quanto si limita solo ai carichi energetici legati alle diverse operazioni coinvolte in un sistema produttivo. Per questo motivo è bene affiancarlo ad altri metodi di valutazione che comprendono le categorie d'impatto relative ad altri effetti con i rispettivi fattori di caratterizzazione.

Può in ogni caso rappresentare un buon metodo se si vuole attuare un'analisi preliminare, se si vogliono individuare le fasi più energivore di un processo o se lo si utilizza come base per realizzare un bilancio ambientale.

Il *CED* è un sistema di valutazione che usa un approccio *midpoint*. Si focalizza sull'impiego delle risorse energetiche, che vengono suddivise in otto categorie, nel database Ecoinvent, distinte tra rinnovabili e non rinnovabili:

| | sottocategoria | include |
|--------------------------------|-----------------------|---|
| risorse non rinnovabili | fossile | carbon fossile, lignite, greggio, gas naturale, torba |
| | nucleare | uranio |
| | da foreste primarie | legno e biomassa da foreste primarie |
| risorse rinnovabili | biomassa | legno, scarti alimentari, biomassa da agricoltura |
| | vento | energia eolica |
| | solare | energia solare (per generare calore o elettricità) |

| | | |
|--|------------|--|
| | geotermico | energia geotermica (poco profonda 100-300 m) |
| | acqua | energia idroelettrica |

Tabella 3.1: categorie utilizzate nel metodo del CED (*R. Frischknecht, N. Jungbluth et al., 2007*)

Ad ogni categoria corrisponde un fattore di caratterizzazione descritto di seguito:

- risorse non rinnovabili fossili: si utilizza come fattore di caratterizzazione il potere calorifico superiore. Tra le risorse fossili si considera anche la torba, nonostante derivi dalla biomassa, in quanto non è rinnovabile a breve termine;
- uranio: il fattore di caratterizzazione utilizzato in Ecoinvent viene quantificato considerando il “contenuto energetico” dell’isotopo fossile nell’uranio naturale estratto dalle miniere;
- foreste primarie: per il legno e la biomassa proveniente da foreste primarie (ovvero non interessata da attività antropiche) il fattore di caratterizzazione viene quantificato con gli stessi principi utilizzati per la biomassa classificata rinnovabile (descritta di seguito). Il valore CED è classificato non rinnovabile e registrato separatamente;
- biomasse rinnovabili: il fattore di caratterizzazione si basa sul potere calorifico superiore della biomassa prodotta nel punto di raccolta, (non considerando i residui, come le radici che rimangono nella foresta);
- acqua: per il fattore di caratterizzazione per l’energia prodotta tramite utilizzo dell’acqua si considera l’energia potenziale usata per la generazione di energia idroelettrica;

Per le altre fonti di energia rinnovabili (solare, eolica e geotermica) l’input di energia è pari all’energia raccolta o convertita:

- per il solare si considera l’energia solare convertita (raccolta) da impianti fotovoltaici uguale all’energia elettrica prodotta da fotovoltaico e trasmessa all’inverter o anche l’energia solare convertita da un collettore solare uguale all’energia termica fornita per lo stoccaggio di acqua calda. L’efficienza del pannello e collettore per convertire l’energia solare in energia elettrica e calore, rispettivamente, non viene presa in considerazione;

- per l'eolico si considera l'energia cinetica convertita (e raccolta) da un impianto eolico, uguale all'energia di rotazione delle pale della turbina consegnata al cambio. L'efficienza delle lame per convertire l'energia cinetica del vento in energia di rotazione non viene presa in considerazione (*Burger & Bauer 2007*);
- per l'energia geotermica si considera quella convertita (raccolta) da scambiatori di calore acqua salata-acqua uguale alla quantità di energia fornita alla pompa di calore. Come energia geotermica si considera solo quella di impianti poco profondi, poiché per impianti profondi (< 1000 m) tale energia non si può considerare rinnovabile in quanto dopo 30 anni circa il sito non è più utilizzabile.

Il metodo CED non prevede una fase di normalizzazione e, per ottenere un totale (cumulativo) dell'energia consumata, ad ogni categoria di impatto viene associato un fattore peso pari a 1.

3.2.4.8 Global Warming Potential

Il *Global Warming Potential (GWP)*, è un fattore di caratterizzazione che esprime il contributo all'effetto serra di un gas serra, rispetto all'effetto dovuto alla CO₂.

Il modello del GWP è stato elaborato dall'*IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change*, e valuta il potenziale di riscaldamento globale dei gas climalteranti, (ad esempio CO, NO_x, idrofluorocarburi, clorofluorocarburi, CH₄, N₂O, ecc.), espresso in kg di CO₂ equivalenti (kg - CO₂ – eq).

Il GWP tiene conto della capacità di assorbimento della radiazione infrarossa di una data specie e del suo tempo di permanenza in atmosfera. Viene misurato come il rapporto tra il contributo all'assorbimento di radiazione che fornisce il rilascio di 1 kg di sostanza e il contributo fornito dall'emissione di 1kg di CO₂ (*Albritton & Meira-Filho, 2001*).

Entrambi i contributi vengono valutati per uno stesso periodo di tempo di permanenza: si possono considerare periodi di 20, 100 o 500 anni. Il GWP dell'anidride carbonica è considerato quello di riferimento ed ha valore 1 per definizione (*R. Frischknecht, N. Jungbluth et al. , 2007*).

In tabella 3.2 vengono presentati i valori di GWP di alcune sostanze portate ad esempio.

| Gas | Tempo di vita (anni) | GWP ₂₀ | GWP ₁₀₀ | GWP ₅₀₀ |
|------------------|----------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| CO ₂ | | 1 | 1 | 1 |
| CH ₄ | 12.0 | 62 | 23 | 7 |
| N ₂ O | 114 | 275 | 296 | 156 |

Tabella 3.2: GWP di alcuni gas (Albritton & Meira-Filho, 2001)

3.2.5 Interpretazioni e miglioramenti

La fase interpretativa di una LCA può comprendere diversi elementi.

In questa fase vengono considerati i risultati ottenuti nella fase di analisi di inventario e della valutazione degli impatti, per tale motivo è possibile effettuare un processo di revisione del campo di applicazione e una valutazione della qualità dei dati, al fine di migliorare il sistema.

La norma ISO 14040 comprende in particolare 3 elementi da considerare:

- identificazione delle problematiche significative basate sui risultati precedentemente ottenuti;
- valutazione che consideri la completezza, la sensibilità e la coerenza;
- conclusioni, limiti e raccomandazioni.

3.2.5.1 Analisi della qualità dei dati

Nell'analisi delle incertezze legate ai dati raccolti vengono considerati tre fattori:

1. Tecnosfera: ovvero la modellazione del sistema tecnico, come ad esempio il processo di produzione, i trasporti, le infrastrutture;
2. Ecosfera: modellazione dei meccanismi ambientali, ovvero cosa accade a un'emissione in atmosfera;
3. Sfera dei valori: ovvero le scelte soggettive, nella quale rientra la *Cultural Theory* di cui si è già parlato.

Le incertezze legate alla "Ecosfera" sono di frequente molto grandi (da uno a tre ordini di grandezza) e di difficile valutazione, mentre per la "Sfera dei valori" risulta difficile parlare di vere e proprie incertezze, in quanto, trattandosi di scelte soggettive, è difficile individuare un'unica scala di valori unanimemente riconosciuta (Goedkoop *et al.* 2008).

Esistono principalmente tre tipi di incertezza:

- incertezza dei dati;
- incertezza della rappresentatività del modello;
- incertezza dovuta all'incompletezza del modello.

Le incertezze dei dati vengono espresse tramite la deviazione standard. A tale scopo viene utilizzato un metodo statistico, come il metodo Monte Carlo.

L'incertezza sul modello è dovuta al fatto che è impossibile ricostruire un modello che ricostruisca fedelmente la realtà, in quanto per creare un sistema si devono attuare delle scelte più o meno soggettive. Le incertezze sul modello comprendono:

- rappresentatività: spesso è necessario usare dati indiretti presi da letteratura;
- allocazione;
- eventi futuri;
- scelta dell'unità funzionale.

Per far fronte a tutte queste incertezze esistono vari modi per valutarle. In particolare:

- analisi di incertezza;
- analisi di sensibilità;
- analisi di contributo.

3.2.5.2 Analisi di incertezza

Viene descritta dalla norma ISO 14044 ed è una procedura che serve a determinare l'incertezza dei dati e come questa si ripercuote nell'avanzamento dei calcoli. Come precedentemente accennato, l'incertezza viene valutata tramite il metodo Monte Carlo, un metodo numerico statistico, basato sulla distribuzione di probabilità.

3.2.5.3 Analisi di sensibilità

L'analisi di sensibilità viene descritta dalla norma ISO 14044 ed è in grado di valutare come i cambiamenti nei dati e nelle scelte metodologiche influenzino i risultati della fase di inventario.

Tale tipo di analisi deve essere effettuata in itinere e alla fine di una LCA, in modo da verificare l'influenza delle scelte più importanti. Pertanto si cambiano le assunzioni e si fa un nuovo calcolo. In questo modo emerge l'importanza delle ipotesi e delle assunzioni che si fanno al fine di valutare l'affidabilità dei risultati finali e le conclusioni che ne sono state estrapolate.

3.2.5.4 Analisi di contributo

Lo scopo di questa analisi statistica è quello di individuare quali processi diano un contributo significativo nella determinazione dei risultati finali. Infatti, negli studi di LCA che comprendono molti processi, capita che solo alcuni sono effettivamente influenti sui risultati. Così facendo, ci si può meglio focalizzare solo su questi processi.

4. VIE DI SINTESI DELL'ANIDRIDE MALEICA

4.1 L'anidride maleica: caratteristiche ed impiego

L'anidride maleica è un composto organico con formula bruta $C_4H_2O_3$ ed è una molecola estremamente versatile per la presenza contemporanea del doppio legame e del gruppo anidridico. Si presenta come un solido bianco che forma cristalli ortorombici e si decompone in acqua. Ha un odore acre con una soglia di odore di 0.32 ppm. Viene utilizzata come intermedio nell'industria chimica per la sintesi di acido fumarico e tartarico. Inoltre, è utilizzata per la sintesi di resine insature poliestere per l'uso in barche, auto, costruzioni, tubature e materiali elettrici. Oli lubrificanti adesivi sintetizzati da anidride maleica sono usati per prolungare gli intervalli di cambio dell'olio e migliorare l'efficienza del motore. È anche usata per produrre copolimeri, pesticidi, altri composti organici e nelle sintesi Diels-Alder (*Ullmann, 2008*).

Di seguito vengono presentate le principali proprietà chimico- fisiche.

| Proprietà | Valore |
|------------------------------|----------------|
| Massa molecolare (u) | 98.01 |
| Punto di ebollizione | 202 °C |
| Punto di fusione | 52.9 °C |
| Calore di combustione | -1391.2 kJ/mol |
| Calore specifico (liquido) | -1.67 kJ/mol |
| Calore di vaporizzazione | 54.8 kJ/mol |
| Calore di fusione | 13.66 kJ/mol |
| Tensione di vapore (a 44 °C) | 0.13 kPa |

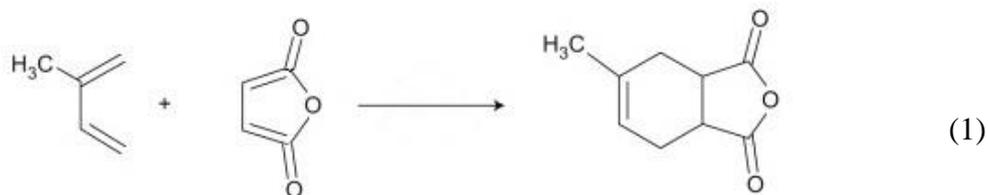
Tabella 4.1: Proprietà chimico- fisiche dell'anidride maleica (*Ullmann, 2008*)

4.1.1 Reattività

L'anidride maleica presenta due diversi gruppi funzionali: il doppio legame carbonio-carbonio e il gruppo carbossilico. A causa di questa caratteristica l'anidride maleica è una molecola piuttosto versatile e si presta a diverse reazioni:

- reazione di cicloadizione concertata di tipo Diels-Alder, che avviene tra un diene coniugato e un alchene con gruppi elettron-attrattori, chiamato dienofilo. Ad esempio, la reazione può avvenire tra l'isoprene e l'anidride maleica a formare

l'anidride 4-metil-1,2,3,6-tetraidroftalica, che idrogenata porta all'anidride metil-esaidroftalica, che trova impiego come indurente e come agente vulcanizzante nelle resine epossidiche;



- reazione con acqua per la formazione di acido malico;

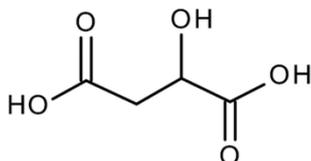


Figura4.1: struttura acido malico

- reazione di idrolisi per la sintesi di acido maleico e di acido fumarico;
- ad alte temperature, con opportuno catalizzatore, possono avvenire reazioni di esterificazione, con formazioni di diesteri;
- reazioni per la produzioni di vernici, copolimeri, oli lubrificanti e insetticidi.

4.1.2 Tossicologia

L'anidride maleica è usata nella formulazione di resine. L'esposizione può avvenire per rilasci accidentali nell'ambiente o nei luoghi di lavoro in cui è prodotta o usata, con fuoriuscite, emissioni fuggitive o gas di sfogo (*vent*). Può essere anche emessa nella fase di produzione, trasporto e uso (EPA, *Environmental Project No. 1497, 2013*).

L'EPA (*Environmental Protection Agency*) non ha classificato l'anidride maleica come cancerogeno.

4.1.2.1 Effetti acuti

È stato osservato che l'esposizione per inalazione degli esseri umani all'anidride maleica provoca irritazione al tratto respiratorio, bruciori alla laringe, tosse, lacrimazione, mal di testa, irritazione agli occhi e bruciate alla cornea (guaribili in 48 ore).

Test effettuati in ratti, cavie, conigli e porcellini d'india hanno dimostrato che l'anidride maleica ha da moderata ad alta tossicità da ingestione e moderata tossicità acuta da esposizione dermica (EPA, *Environmental Project No. 1497, 2013*).

4.1.2.2 Effetti Cronici

L'esposizione cronica da anidride maleica provoca bronchiti croniche, attacchi d'asma, edema polmonare, irritazione all'alto tratto respiratorio, irritazione agli occhi e dermatiti (EPA, *Environmental Project No. 1497, 2013*).

Irritazione a occhi e naso, lesioni al tratto respiratorio superiore, collo nasale, dispnea e starnuti sono stati osservati nei ratti, nei criceti e nelle scimmie cronicamente esposti ad anidride maleica per inalazione.

Sono state inoltre osservate lesioni renali nei ratti cronicamente esposti all'anidride maleica tramite sonda gastrica. Diminuzione del peso corporeo e aumento del peso del rene sono stati osservati anche nei ratti esposti per via orale, via gavage (sonda per l'alimentazione artificiale).

L'EPA non ha stabilito la concentrazione di riferimento (RCF) per l'anidride maleica.

La dose di riferimento (RfD) di anidride maleica è di 0,1 milligrammi per chilogrammo di peso corporeo al giorno (mg/Kg/d) sulla base delle lesioni renali dei ratti. L'indice RfD è una stima (con incertezza che si estende forse di un ordine di grandezza) di una esposizione orale giornaliera per la popolazione umana (compresi i sottogruppi sensibili). Non è una stima diretta di rischio, ma piuttosto un punto di riferimento per valutare gli effetti potenziali.

4.1.3 Manipolazione, stoccaggio, trasporto.

L'anidride maleica pura viene stoccata in recipienti di acciaio inossidabile o alluminio nel suo stato fuso a temperature comprese tra 55-65°C.

Può essere immagazzinata per diverse settimane in una atmosfera di gas inerte senza avere variazioni di qualità del prodotto.

In forma liquida, a 60-80°C, può essere trasportata per grandi distanze in auto cisterne ben isolate, munite di dispositivi di riscaldamento.

L'anidride maleica solida viene conservata in pastiglie o bricchette di peso variabile tra i 0.5 e 20 grammi, mentre più rari sono i fiocchi, a causa dell'elevata quantità di polvere prodotta. Per l'imballaggio vengono utilizzati sacchetti di carta con rivestimento in polietilene o sacchetti in polietilene resistente. Imballata in questo modo, l'anidride maleica si mantiene per diversi mesi, se conservata in un luogo fresco e asciutto.

L'anidride maleica è inclusa nell'elenco delle sostanze e preparati pericolosi ai sensi alla Direttiva CEE 67/548 / CEE e GEF StoffV e deve essere appositamente imballata ed identificata (*Ullmann, 2008*).

4.1.4 Mercato e produzione

I principali metodi di produzione dell'anidride maleica sono l'ossidazione selettiva del benzene e l'ossidazione selettiva dell'n-butano.

Nel 2011 la capacità mondiale è stata approssimativamente intorno a 2.0 milioni di tonnellate di anidride maleica, l'80% circa delle quali prodotte a partire da n-butano e il restante da benzene.

La produzione da benzene avviene soprattutto in Asia (dove il maggiore produttore è la Cina) grazie alla presenza del carbone da cui viene ottenuto. Nel resto del mondo è invece preferita la sintesi da n-butano sia per ragioni economiche, sia per ragioni di sicurezza (*Novelli et al. 2014*).

Nel grafico sottostante vengono presentati i dati inerenti alla produzione di anidride maleica. La linea nera tratteggiata rappresenta la produzione effettiva di anidride maleica annuale che per il 2011 si è stimata attorno ai 1.7 milioni di tonnellate, ovvero all'85% della capacità produttiva mondiale (dove l'85% rappresenta l'efficienza effettiva degli impianti di produzione).

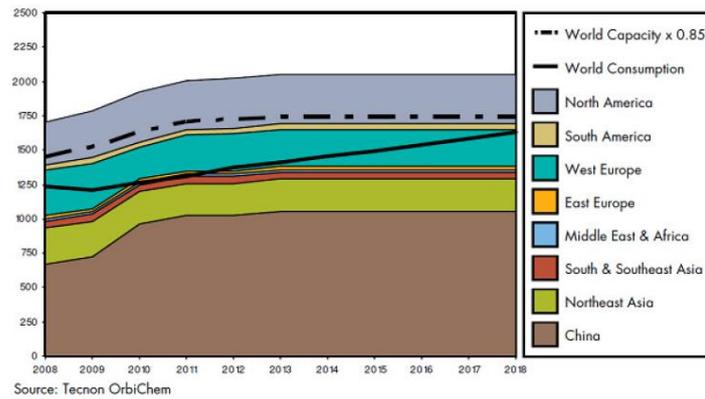


Figura 4.2: Capacità di produzione mondiale dell'anidride maleica (Novelli, 2014)

4.2 Sintesi dell'anidride maleica

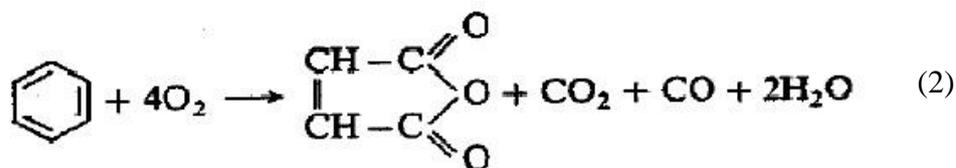
L'anidride maleica viene prodotta classicamente a partire dall'ossidazione, in fase vapore, di benzene. Negli anni sono state sviluppate vie di sintesi alternative che prevedono l'ossidazione di n-butano ed n-butene, che si sono man mano sostituite all'ossidazione del benzene.

Più recentemente, grazie alla crescita dell'interesse nei confronti dei temi ambientali, sono state studiate nuove sintesi. Di particolare interesse risulta la sintesi a partire da 1-butanolo, che viene considerata l'alternativa *green* per la produzione di anidride maleica.

4.2.1 Sintesi classica da benzene

Il processo a partire da benzene è il più vecchio metodo di produzione industriale dell'anidride maleica, utilizzato dal 1933, e rimasto il solo possibile fino agli anni '60.

La sintesi prevede l'ossidazione selettiva del benzene, condotta in fase gas, ad una temperatura compresa tra i 350-450°C (Chauvel,1989).



$$\Delta H_r^\circ = -1470 \text{ kJ/mol.}$$

A livello industriale, la reazione avviene in un reattore a letto fisso a fascio tubiero, con tubi verticali con un diametro di circa 25 mm.

La reazione è fortemente esotermica e porta alla generazione di una grande quantità di calore: si stima circa 27 MJ/ton_{benzene} (Lohbeck *et al.* 2000), asportato tramite un sistema di sali fusi, una miscela di nitrati e nitriti di sodio (Turton *AppB*, 2012) che circolano attorno ai tubi del reattore. I sali fusi caldi vengono poi raffreddati con acqua in uno scambiatore di calore secondario. Solo una parte del vapore prodotto può essere usata nella produzione di anidride maleica. In molti casi il vapore generato, a meno di non usarlo per altre operazioni, viene usato per condurre compressori ad aria. Per quanto riguarda l'anidride maleica, la reazione può essere ottimizzata, aggiustando la temperatura del bagno di sali.

Si opera con un rapporto benzene/aria pari a circa 1,3% in volume considerando che i limiti di infiammabilità sono compresi tra 1,4-7,1 % v/v.

La reazione viene catalizzata da ossidi misti di vanadio e molibdeno (V₂O₅ e MoO₃) supportati da materiali inerti (ad esempio allumina).

La conversione del benzene è pressoché totale, stimata attorno al 96-98%, con selettività del 74% (Novelli, 2014).

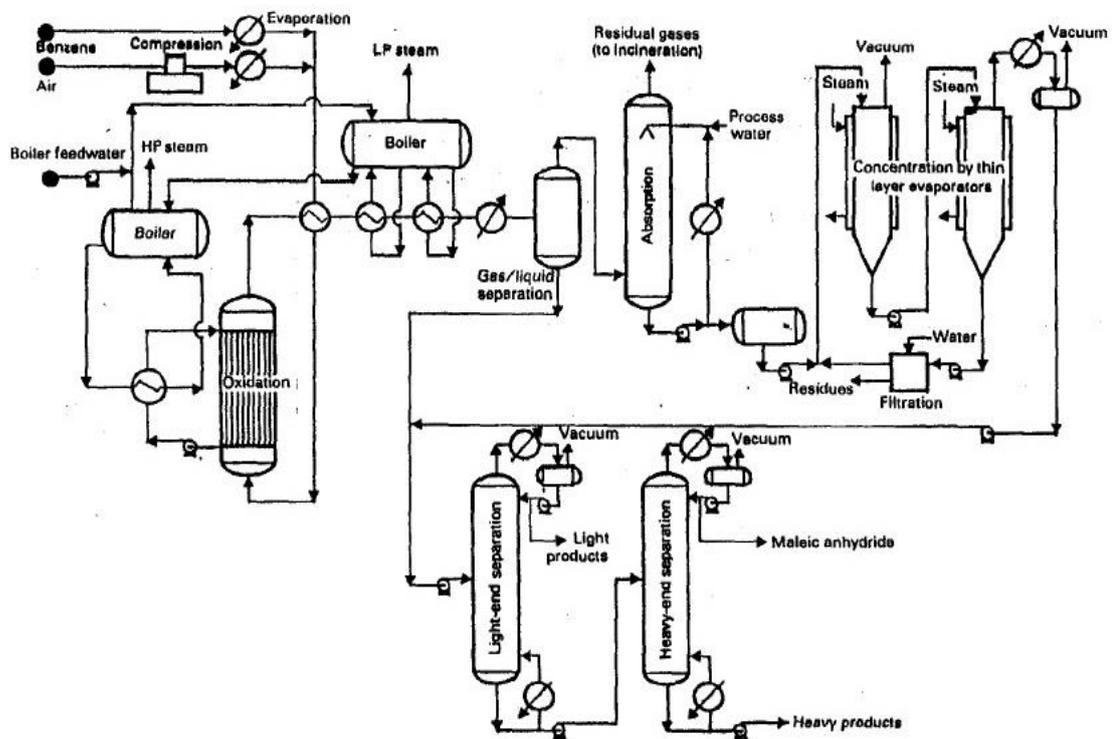


Figura4.3: flow sheet impianto di produzione dell'anidride maleica a partire da benzene (Chauvel, 1989)

Il benzene viene aggiunto ad una miscela preriscaldata di aria, in modo che il rapporto tra idrocarburo ed aria non raggiunga il limite inferiore di infiammabilità, anche se oggi, grazie all'efficiente progettazione degli scambiatori di calore e del sistema di alimentazione, oltre che allo sviluppo dei catalizzatori, è possibile raggiungere percentuali anche del 2% (Novelli et al. 2014).

Gli effluenti gassosi provenienti dal reattore contengono circa l'1% di anidride maleica. Questi vengono raffreddati da una serie di scambiatori di calore e portati ad una temperatura finale di 60°C e si ha una condensazione parziale, durante la quale viene recuperato circa il 50% dell'anidride.

Il resto viene mandato ad una colonna di adsorbimento dove il resto dell'anidride maleica viene recuperata e quindi convertita nel rispettivo acido tramite uno scrubber ad acqua. I gas in uscita dallo scrubber vengono inviati ad un inceneritore catalitico.

L'anidride maleica pura viene poi ottenuta tramite operazioni di distillazione.

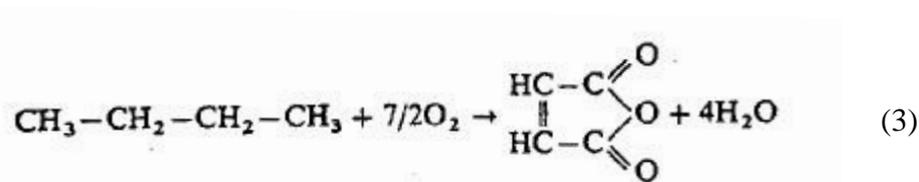
Nel tempo la sintesi da benzene è stata via via abbandonata nei paesi appartenenti all'UE (tranne che per alcuni impianti) e negli Stati Uniti, a favore della sintesi da n-butano, ma ancora oggi è molto applicata in paesi dell'Asia, Sud America ed est Europa. Il motivo, oltre che per la maggiore tossicità e pericolosità del benzene, è anche per considerazioni di tipo economico.

Si stima che 0.4 tonnellate di anidride maleica ogni anno vengano prodotte da benzene (circa il 20% della produzione totale), la maggior parte delle quali in Cina, e il resto in Brasile, Messico, India, Indonesia, Giappone. In Europa si segnalano impianti in Polonia e in Italia, dove la sintesi da benzene affianca quella da butano (Novelli et al. 2014).

4.2.2 Sintesi da n-butano

La sintesi a partire da n-butano è, ad oggi, il principale processo di produzione dell'anidride maleica. Fu messo a punto negli anni '70 e la chiave del suo successo sta nello sviluppo del catalizzatore adeguato, formato da ossidi misti di vanadio e fosforo.

La reazione di ossidazione catalitica è la seguente:



con un $\Delta H_r^\circ = -1240$ kJ/mol.

L'uso dell'n-butano al posto del benzene ha portato ha numerosi vantaggi:

- il minor costo del reagente, in quanto il butano è presente nel gas naturale ed è anche prodotto dallo steam cracking del petrolio;
- la maggiore sicurezza del butano, poiché il benzene è stato riconosciuto come cancerogeno;
- la migliore efficienza atomica. Per ogni molecola di benzene che reagisce si forma una molecola di CO₂ e una di CO, pertanto si perdono ben due carbonii, mentre tutti gli atomi di carbonio del butano vanno a formare il prodotto finale;
- la miglior qualità dell'anidride maleica prodotta dovuta alla maggiore efficienza delle fasi di separazione e purificazione che avvengono tramite l'utilizzo di un solvente organico.

A seconda del tipo di tecnologia utilizzata per la sintesi, la selettività del butano varia tra 53 e il 65% molare e la conversione non supera il 90% (Novelli et al., 2014).

Industrialmente il processo può essere condotto usando soluzioni reattoristiche diverse. In particolare, si adoperano tre tipi di reattori: letto fisso, letto fluido e letto trasportato.

Letto fisso: nel processo a letto fisso il catalizzatore è incorporato nei reattori tubolari (quindi simile al processo da benzene). I catalizzatori utilizzati sono a base di ossidi misti di vanadio e fosforo: in particolare si utilizza il pirofosfato di vanadile, con formula chimica V₂P₂O₅. La concentrazione di idrocarburi nell'alimentazione è mantenuta sotto il limite di esplosività di 1,8% molare. A causa della maggiore formazione di acqua, rispetto all'ossidazione del benzene, solo una piccola quantità di AM (anidride maleica) può essere liquefatta direttamente dal gas di reazione mediante condensazione parziale. La quota maggiore (65-70%) viene lavata come acido maleico in uno scrubber d'acqua e deve essere disidratato, con un elevato input di energia. L'anidride maleica contenuta nel gas di reazione può essere alternativamente assorbita da solventi organici. Più del 98% dell'anidride può essere assorbita in questo modo, senza notevole formazione di acido maleico. La miscela anidride-solvente viene poi sottoposta a distillazione frazionata, nella quale l'anidride è distillata da solvente altobollente e quest'ultimo restituito alla colonna di assorbimento.

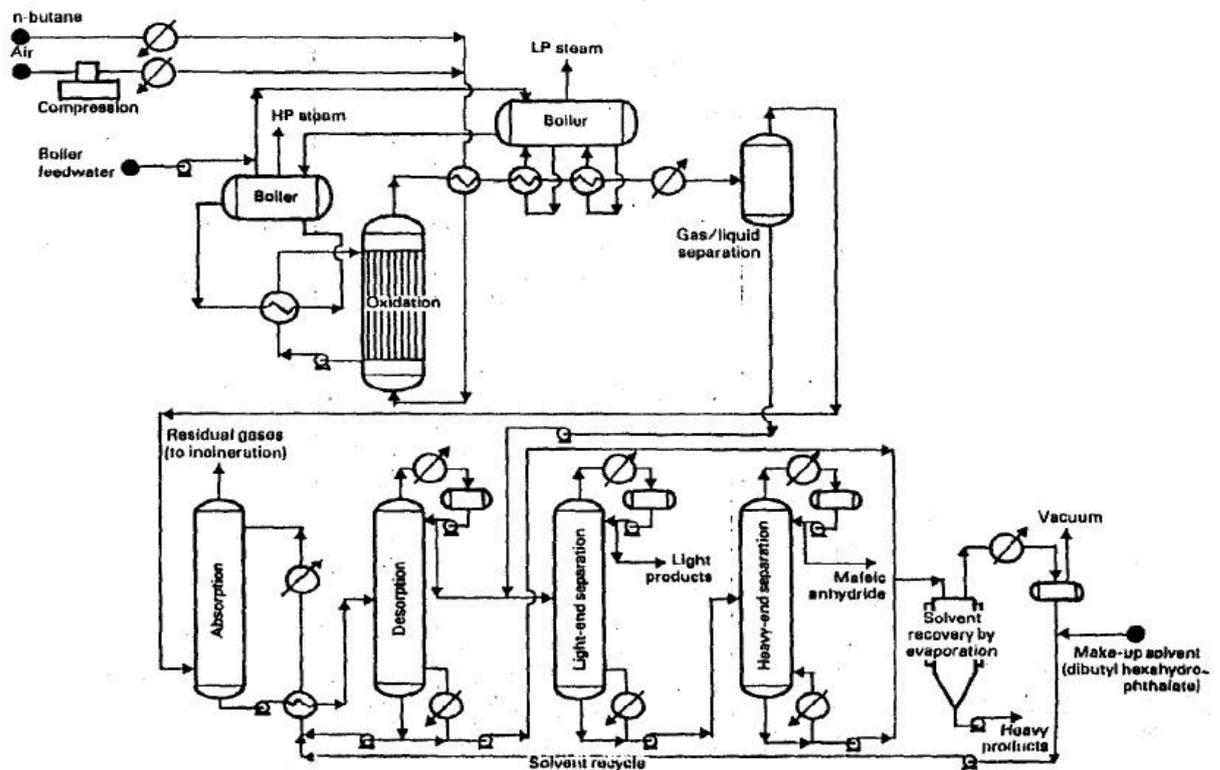


Figura4.4: Flow sheet impianto di produzione di anidride maleica a partire da butano, con letto fisso (Chauvel, 1989)

Letto fluido: il letto fluidizzato ha il vantaggio di avere un profilo di temperatura abbastanza uniforme (senza hot spot). Ciò comporta una elevata selettività di reazione, tuttavia compensato in parte da un intenso rimescolamento dei prodotti a causa della fluidizzazione.

Un particolare problema di questo processo sono le sollecitazioni meccaniche sul catalizzatore, quindi la sua abrasione e l'erosione alle superfici dissipanti calore. D'altra parte il letto fluidizzato costituisce una barriera alla fiamma estremamente efficace, con il risultato che il processo può funzionare a concentrazioni più elevate di butano in alimentazione, rispetto al processo a letto fisso. Questi risultati nel processo portano a numerosi vantaggi tecnici in aggiunta ad un investimento notevolmente inferiore. Il processo ALMA (Alusuisse, Lummus) è quello ad oggi più utilizzato e il più avanzato

tecnicamente e combina il reattore a letto fluido con unità di processo che non usa acqua (Lohbeck et al., 2008).

Letto trasportato. Tecnologia sviluppata combinando la tecnologia a letto fluido con una unità di elaborazione acquosa, dagli sforzi combinati da Monsanto e Du Pont. È ancora in fase di sperimentazione. Il processo coinvolge due reattori: nel primo il catalizzatore esausto, rimosso dall'ossidazione del C4, viene rigenerato dall'ossigeno atmosferico. Il catalizzatore ossidato viene quindi separato dalla corrente di ossigeno inquinata di gas, e passa, con l'aggiunta di butano, al secondo reattore. Qui si ha la conversione catalitica ad anidride maleica (Lohbeck et al., 2008).

4.2.2.1 Processo con letto fisso

Il processo di ossidazione dell'n-butano tramite tecnologia a letto fisso è stato il primo ad essere utilizzato. L'area di reazione è di fatto identica a quella del benzene, e ciò ha permesso di convertire gli impianti utilizzati per la produzione a partire da benzene, in impianti per la produzione da butano. Le uniche differenze riguardano l'evaporatore per la paraffina e la miscelazione con l'aria, dovute al punto di ebollizione più basso del butano. I reagenti entrano nel reattore multi tubolare, raffreddato tramite miscele di nitriti e nitrati di sodio e potassio. Il catalizzatore viene attivato fuori dal reattore prima dell'ingresso dei reagenti ed entra in funzione appena viene alimentata la corrente gassosa. Avvenuta la reazione, i gas in uscita sono lavati tramite un opportuno solvente, con o senza una precedente condensazione parziale del 40% di anidride maleica. Il solvente è quindi strippato in modo da recuperare il prodotto grezzo, che viene inviato alla fase di purificazione per distillazione sotto vuoto.

4.2.2.2 Processo ALMA

Negli anni '80 il gruppo industriale Alusuisse, sviluppatore della tecnologia a letto fisso con il catalizzatore pirofosfato di vanadile (VPP), insieme alla compagnia ABB Lummus, esperta in letti fluidi, progettaron e brevettaron con successo una tecnologia che sfrutta un reattore in cui il catalizzatore viene fluidizzato insieme all'alimentazione, e la separazione del prodotto avviene tramite un opportuno solvente organico. Venne chiamata ALMA, acronimo di *Aluisuisse Lummus Maleic Anhydride*. Il motivo che spinse a ricercare un metodo alternativo al letto fisso, fu principalmente di natura economica, in modo da ridurre i costi d'investimento e fissi.

I vantaggi del letto fluido rispetto al letto fisso sono numerosi. Grazie a questa tecnologia è possibile avere nell'alimentazione una concentrazione più alta di idrocarburo, superiore al limite di infiammabilità inferiore, un controllo termico più efficiente, una maggiore produzione di vapore, migliore miscelazione del catalizzatore, riduzione del consumo di potenza per i compressori ad aria e soprattutto non occorre riconvertire l'anidride maleica dal corrispettivo acido.

A fianco di questi vantaggi occorre precisare che la tecnologia a letto fluido è molto complessa e richiede conoscenze ingegneristiche qualificate. Inoltre, la più alta concentrazione di butano in alimentazione e i fenomeni di retromiscelazione sempre presenti nei letti fluidizzati, tendono ad abbassare il valore di resa finale del prodotto oltre che ad aumentare i costi variabili per tonnellata di anidride maleica prodotta. Per tale motivo, la tecnologia a letto fluidizzato va bene per impianti ad elevata capacità.

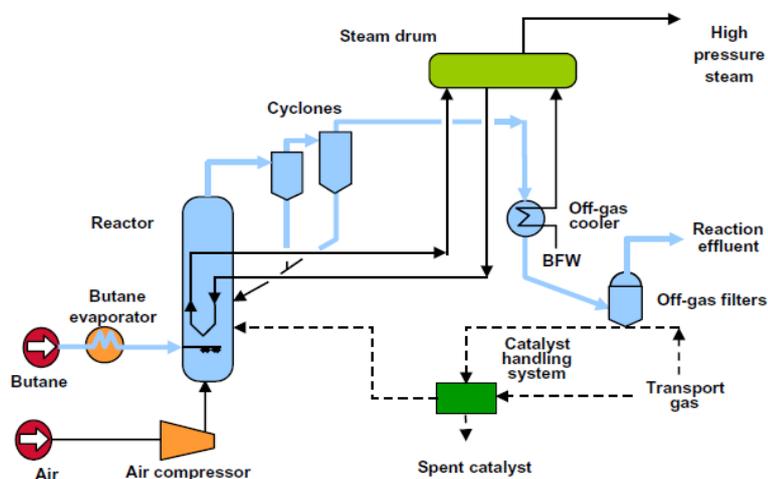


Figura 4.5: processo ALMA per la produzione di anidride maleica, area di reazione (Novelli, 2014-Polynt)

L'aria e il butano vengono miscelati all'interno del letto fluido, dove avviene la reazione di ossidazione, tramite meccanismo Mars-van Kreveler, ad anidride maleica. Il calore viene asportato tramite serpentine di raffreddamento mantenendo un profilo di temperatura omogenea all'interno del reattore, generando vapore ad alta pressione nelle turbine. La grande quantità di vapore prodotta è surriscaldato in un post combustore e utilizzato in diversi modi come nella conduzione del compressore o per la produzione di energia elettrica da turbine o da generatore di potenza.

Il prodotto, i reagenti e il catalizzatore vengono separati da un sistema di due cicloni, dove il catalizzatore (VPO) viene recuperato e rimesso nel letto fluido. I gas in uscita vengono raffreddati e filtrati in modo da recuperare l'eventuale catalizzatore trascinato e sono inviati al sistema di recupero tramite solvente.

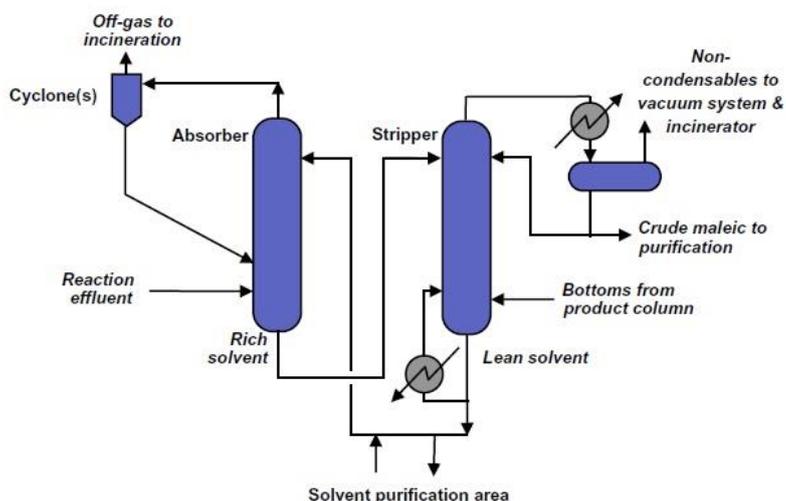


Figura 4.6: sezione di recupero dell'anidride maleica processo ALMA (Novelli, 2014- Polynt)

L'anidride maleica viene recuperata dai gas di reazione in una colonna di assorbimento, tramite un opportuno solvente brevettato e non tossico, e successivamente viene strippata in uno strippatore sotto vuoto e infine inviata nella zona di purificazione.

La purificazione avviene tramite due colonne di distillazione: dalla prima colonna vengono separati i sottoprodotti leggeri della reazione, ovvero acido acetico e acido acrilico, mentre l'anidride maleica pura esce dalla seconda colonna (Novelli, 2014).

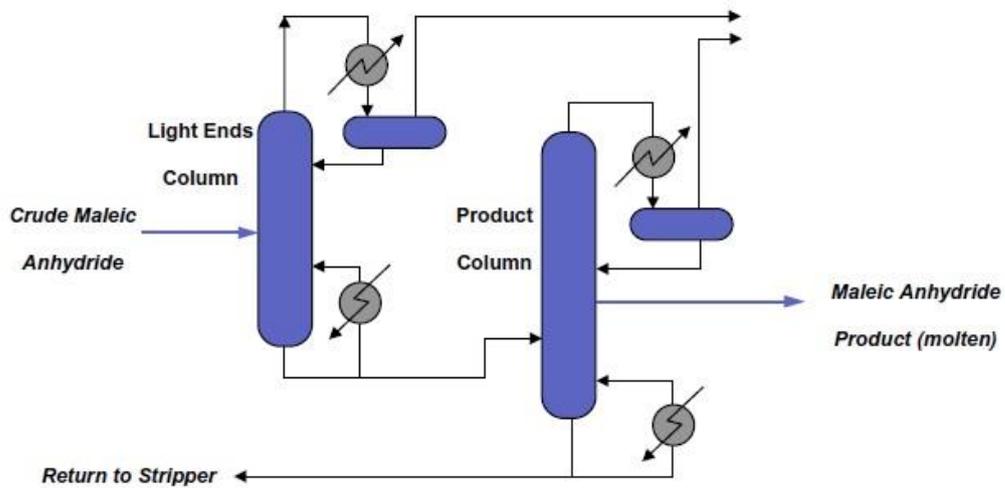


Figura 4.7: area di purificazione processo ALMA (Novelli 2014-Polynt)

4.3 Sistema catalitico

4.3.1 Ossidi misti di vanadio e molibdeno

Il vanadio è un elemento chiave nella formulazione di catalizzatori per la produzione di anidridi tramite ossidazione selettiva in presenza di ossigeno molecolare. In particolare, per la produzione di anidride maleica a partire da benzene, si utilizza un catalizzatore a base di V_2O_5 e MoO_3 , indicato come V-Mo.

La preparazione di questo catalizzatore avviene, secondo il brevetto European Patent 0037020 (1984), tramite evaporazione di una soluzione che contiene 6 parti in peso di molibdato di ammonio, 13.22 parti di metavanadato di ammonio, 71.43 parti di acido cloridrico e fosfati di Ni, Bi e Na, ad una temperatura di 343 K circa.

La composizione del catalizzatore calcinato in peso risulta: 1 parte di MoO_3 , 2.1 parti di V_2O_5 , 0.03 parti di P_2O_5 , 0.04 parti di Na_2O , 0.04 parti di NiO e 0.06 parti di Bi_2O_3 .

Per questo catalizzatore, in letteratura, si indica quale fase attiva la soluzione solida di V_2O_5 e MoO_3 , che dopo la riduzione diventa $(V_{0.66}Mo_{0.33})_6O_{13}$, probabilmente la vera fase attiva (Fumagalli et al. 1993).

Il catalizzatore è supportato di frequente da uno strato inerte. In particolare per il sistema V-Mo si utilizza allumina, Al_2O_3 . Il supporto viene aggiunto in fase di preparazione alla soluzione, la quale viene fatta evaporare ad una temperatura di circa 393 K. Il residuo viene quindi sottoposto a calcinazione per 3 ore a circa 673 K.

La struttura superficiale della miscela solida di V_2O_5 e MoO_3 viene descritta nella seguente figura, con unità piramidali di ossidi di vanadio e unità ottaedriche di ossidi di molibdeno.

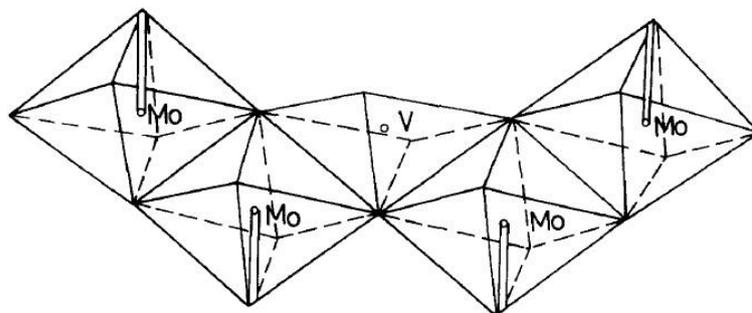


Figura 4.8: struttura proposta per il catalizzatore V_2O_5 e MoO_3 (Bielański, 1997)

A seconda del rapporto V:Mo e del potenziale redox della fase gassosa, nei sistemi V-Mo-O si generano diverse fasi e composti intermedi, ma per una trattazione più adeguata si rimanda alla letteratura di riferimento.

In generale, la presenza di doppi legami con l'ossigeno sulla superficie degli ossidi di vanadio e molibdeno è necessaria per la selettività di diversi idrocarburi (*Trifirò e Pasquon, 1968*). In particolare, i doppi legami con l'ossigeno sembrano essere i principali fattori del modo in cui avviene l'adsorbimento dell'ossigeno molecolare, con formazione di specie O_2^- sulla superficie del catalizzatore, responsabili dell'attivazione del benzene nel primo step del meccanismo di reazione (*Bielanski, 1997*).

4.3.1.1 Meccanismo dell'ossidazione catalitica del benzene

Sono stati proposti diversi meccanismi per la l'ossidazione del benzene tuttavia quello comunemente accettato risulta essere quello proposto da Dmuchovsky, supportato da prove sperimentali di Petts e Waugh e indicato di seguito:

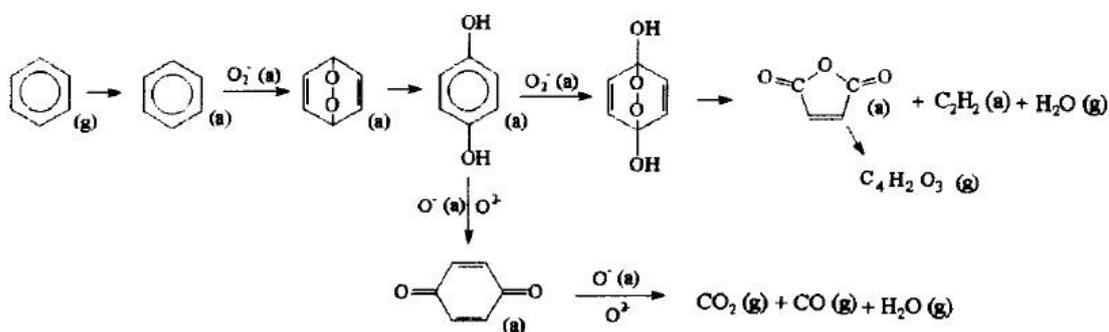


Figura 4.9: meccanismo della reazione dell'ossidazione catalitica del benzene (*Bielanski, 1997*)

Dmuchovsky sostiene che la formazione di intermedi perossidi, tramite addizione di ossigeno molecolare all'anello benzenico, rappresenti lo stadio lento della reazione.

Nel meccanismo di reazione viene anche rappresentata la reazione parallelo-consecutiva di ossidazione totale a biossido e monossido di carbonio.

I dati cinetici riguardo alla reazione, la fanno comprendere tra le reazioni che seguono il meccanismo di Mars-van Krevelen, che comprende due step: l'ossidazione del benzene e la contemporanea riduzione del catalizzatore, con successiva riossidazione di quest'ultimo.

Il meccanismo Mars-van Krevelen è schematizzato, in modo semplificato, nella figura 4.10

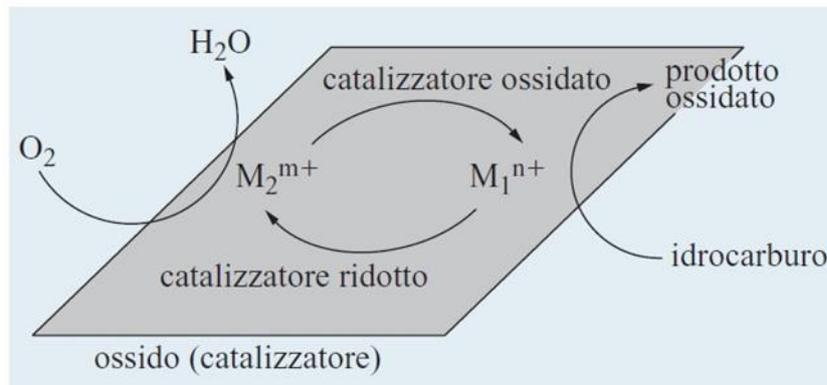


Figura 4.14: Meccanismo Mars-van Krevelen (*Enciclopedia degli Idrocarburi, 2003*)

4.3.2 Pirofosfato di vanadile

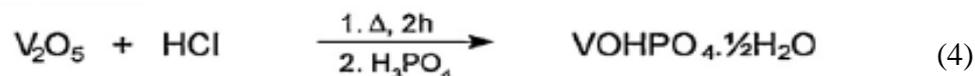
Il catalizzatore utilizzato per la sintesi a partire da n-butano è il vero fulcro del processo. Si tratta del pirofosfato di vanadile, con formula $(VO)_2P_2O_7$, indicato con l'acronimo VPP, ottenuto dalla calcinazione del vanadil idrogeno fosfato emiidrato ($VOHPO_4 \cdot 0.5 H_2O$). Di seguito verrà descritto il sistema catalitico in maniera semplicistica, pertanto si rimanda alle fonti bibliografiche per un approfondimento del tema.

4.3.2.1 Il precursore

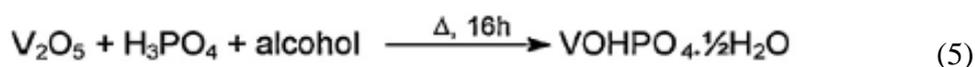
Il precursore $VOHPO_4 \cdot 0.5 H_2O$ viene ottenuto principalmente attraverso tre vie di sintesi, che possono essere o in mezzo acquoso o in mezzo organico. Tutte prevedono la reazione tra V_2O_5 e H_3PO_4 in presenza di un agente riducente.

- 1) Sintesi in mezzo acquoso, chiamata VPA (A sta per acido), utilizza l'acqua come solvente. V_2O_5 viene riflusso con acido cloridrico e V^{5+} viene ridotto a V^{4+} . L'acido fosforico viene quindi aggiunto alla soluzione (in modo che il rapporto molare $P:V \geq 1.0$) e si procede con un reflusso ed evaporizzazione, ottenendo il precursore, un solido di colore verde-blu. Si ottiene anche una notevole quantità di impurità indesiderata ($VO(H_2PO_4)_2$) che nella fase del trattamento termico si trasforma in $VO(PO_3)_2$ e fosfati amorfi, associati alla bassa attività del

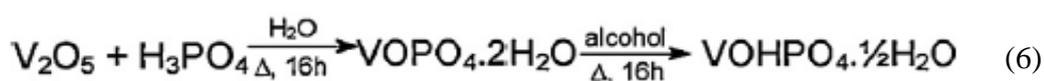
catalizzatore. In ogni caso l'impurità è solubile in acqua, mentre il precursore no, pertanto può essere rimossa tramite estrazione con acqua calda.



- 2) Sintesi in mezzo organico, chiamata VPO (O indica l'alcool), è una variante del VPA e si basa sull'utilizzo di un alcool come agente riducente, in modo da evitare l'utilizzo dell'HCl. In questo metodo il pentossido di vanadio viene messo a refluxo con H₃PO₄ (con rapporto P/V molare ≥1.0) e un alcool (con rapporto alcool: V ≥50). Il precursore è ottenuto come precipitato e comprende quasi esclusivamente la fase emiidrata. Tra gli alcoli che sono stati utilizzati, l'isobutanolo è il più utilizzato. L'alcool riduce V⁵⁺ a V⁴⁺ ed è a sua volta ossidato.



- 3) Metodo VPD (D indica *dried*, essiccato) si basa sull'osservazione che quando la sintesi del precursore avviene in ambiente acquoso, senza quindi l'intervento dell'alcool, porta alla formazione del composto V⁵⁺ diidrato: VOPO₄ · 2H₂O. Questo viene recuperato, seccato e messo a refluxo in un secondo step con l'alcool, in modo a ottenere la fase emiidrata (*Kiley et al 2013*).



Tutti e tre i metodi sono validi per ottenere il precursore puro ma presentano superfici e caratteristiche morfologiche diverse.

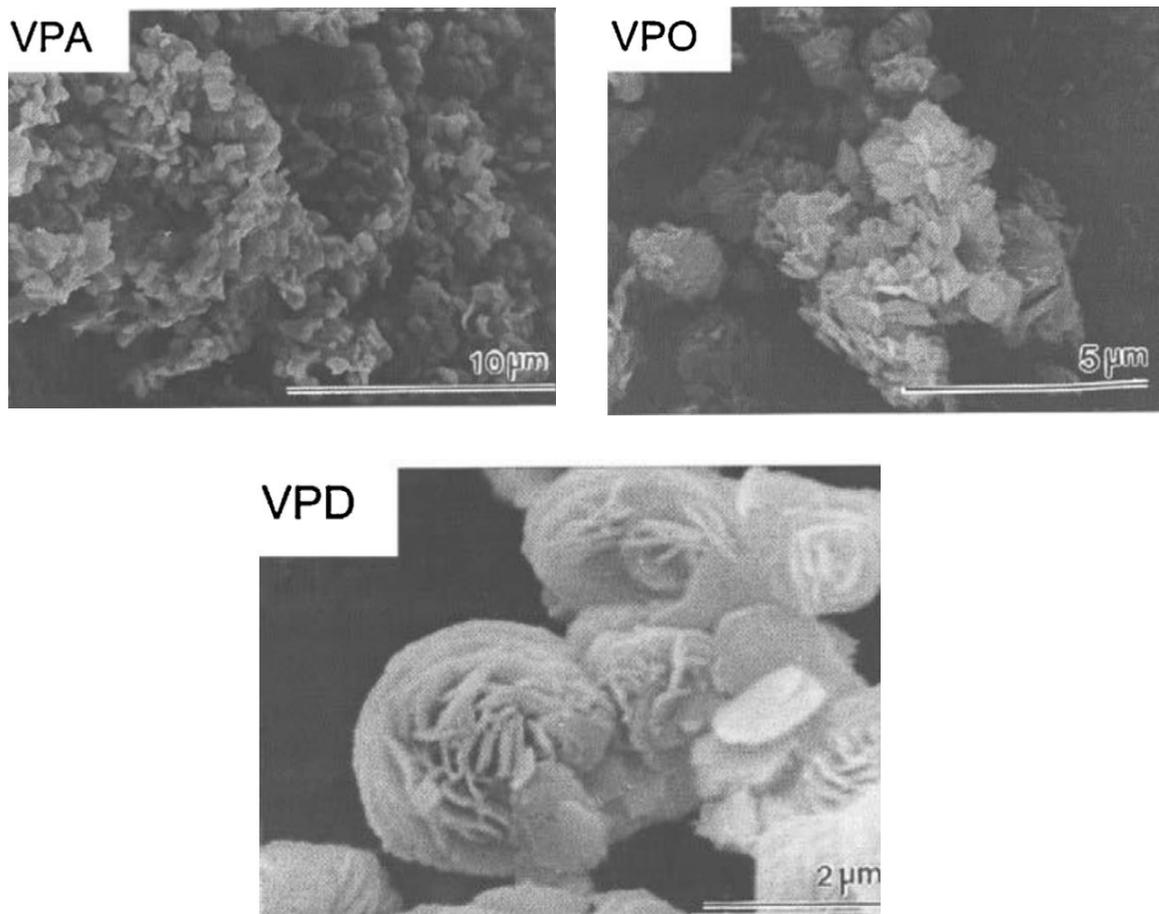


Figura 4.11: Morfologia ottenuta tramite microscopia SEM (*scanning electron microscopy*) del catalizzatore in base al metodo usato: lamellare per i metodi VPA e VPO, a rosetta per il metodo VPD (*Kiley et al. 2013*).

Il conseguente trattamento termico del precursore in butano ed aria serve ad ottenere il catalizzatore attivo per la conversione del butano in anidride maleica, perciò esiste una relazione lineare tra la conversione specifica del butano e la superficie del catalizzatore. I catalizzatori hanno superfici molto simili e la differenza sta nella diversa area superficiale, che determina una differenza di attività. In particolare, catalizzatori ottenuti tramite il metodo VPO e VPD hanno un maggior numero di siti attivi per unità di massa del catalizzatore (*Kiley et al. 2013*).

4.3.2.2 Attivazione del catalizzatore

Una volta ottenuto il precursore $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ si procede con il trattamento termico per avere la fase attiva del catalizzatore, $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Avvengono due stadi di disidratazione:



con la perdita di due molecole di acqua. Agendo sulla temperatura è possibile ottenere che i due stadi avvengano separatamente o contemporaneamente, ma in ogni caso è il grado di cristallinità del precursore che determina la temperatura delle reazioni e la quantità di calore da fornire.

L'attivazione del catalizzatore può essere eseguita in diversi modi:

- all'interno del reattore: si mette a contatto il precursore con un flusso povero in miscela reagente a bassa velocità partendo da temperature basse (280°C) e raggiungendo man mano le condizioni operative di reazione (Cavani, 1996);
- disidratazione in assenza di ossigeno a temperature superiori a 400°C , seguita dall'introduzione della miscela reagente (n-butano in aria);
- calcinazione in aria a temperature inferiori di 400°C e poi alimentazione della miscela reagente.

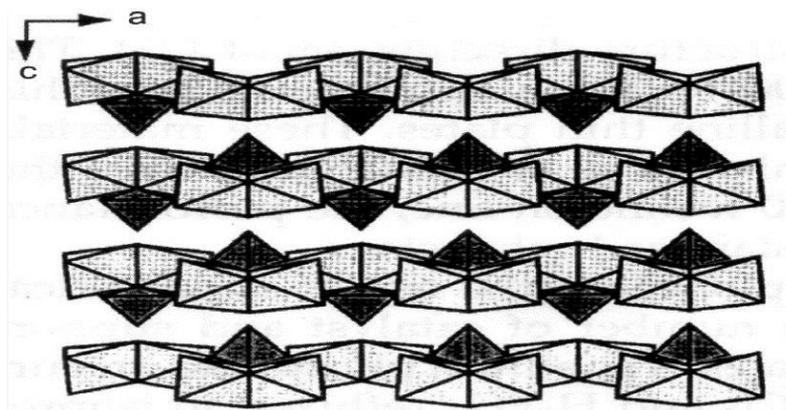


Figura 4.12: struttura del precursore (Bordes E. 1993).

La struttura cristallina del $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ è costituita da layers di vanadil idrogeno fosfato sovrapposti lungo l'asse c e uniti da legami idrogeno interstrato.

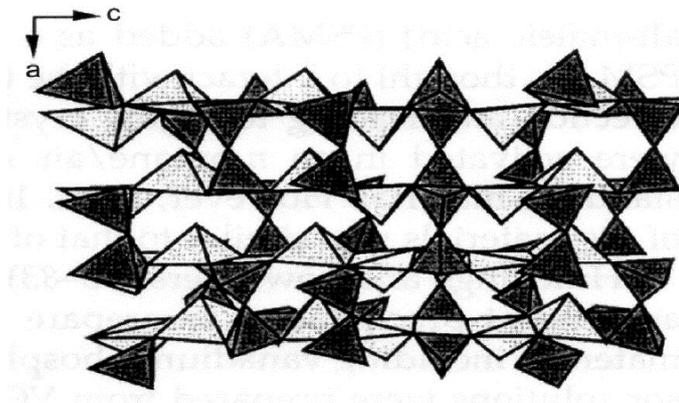


Figura 4.13: struttura del catalizzatore con rappresentati in scuro i gruppi PO_4 e P_2O_7 e in chiaro gruppi VO_6 e VO_5 (Bordes E. 1993)

La trasformazione del precursore nel catalizzatore avviene tramite meccanismo topotattico, ovvero non si ha scorrimento dei layers del precursore; in questo modo rimangono inalterati i legami strutturali V-O e P-O, mentre vengono rotti i legami deboli V-OH₂ e P-OH₂; i gruppi HPO₄ condensano nelle unità pirofosfato, attraverso un'inversione del fosforo centrale

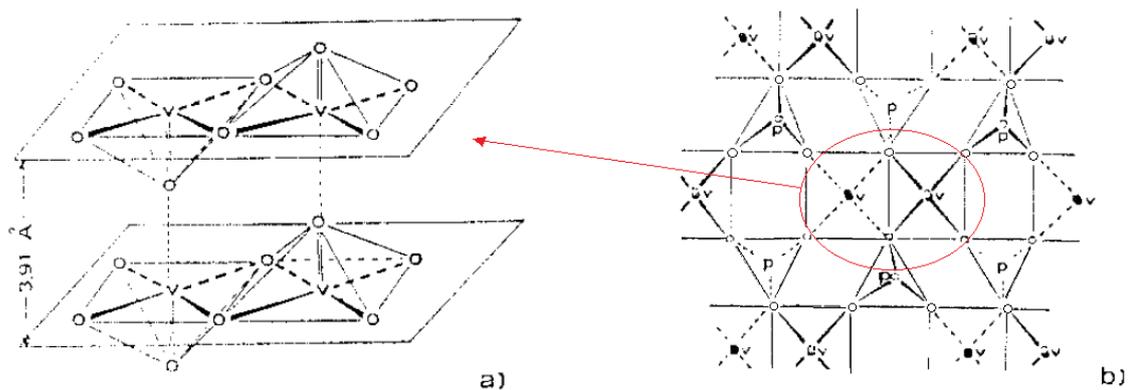


Figura 4.14: struttura del pirofosfato di vanadile. In a) sono rappresentati solo i gruppi vanadilici mentre in b) sono rappresentate le connessioni tra i gruppi ottaedrici e tetraedrici (Centi & Trifirò, 1988).

Industrialmente vengono utilizzati anche catalizzatori VPP dopati con altri elementi al fine di migliorare l'attività del catalizzatore e avere maggior controllo dei centri acidi del catalizzatore.

4.3.2.3 Meccanismo della reazione

L'ossidazione selettiva da n-butano ad anidride maleica avviene sulla superficie del catalizzatore, tramite meccanismo Mars-van Krevelen, già schematizzato in figura 14.10. Come agente ossidante si impiega ossigeno (aria), ma le specie coinvolte nell'ossidazione selettiva sono costituite dall'ossigeno strutturale del catalizzatore. Lo ione O^{2-} rimuove gli atomi di idrogeno dall'idrocarburo con formazione di acqua. L'ossigeno gassoso interviene nel meccanismo di riossidazione del catalizzatore. L'ossidazione del catalizzatore da parte di O_2 avviene tramite la formazione di specie intermedie come O_2^- e O^- che hanno caratteristiche di elettrofilicità e tendono a dare addizione a molecole insature con rottura di doppi legami e formazione finale di ossidi di carbonio. L'ossigeno strutturale del catalizzatore, O^{2-} , ha caratteristiche nucleofile.

Caratteristica dell'ossidazione dell'n-butano è che la reazione avviene senza la formazione di prodotti di reazione con grado di ossidazione intermedio, pertanto si ottengono, a seconda delle condizioni di reazione, selettività comprese tra il 70 e l'85%.

Il catalizzatore $(VO)_2P_2O_7$ possiede caratteristiche tali da evitare sia il desorbimento degli intermedi di reazione, sia di limitare la trasformazione di questi in ossidi di carbonio. Molto importanti è poi la multifunzionalità del catalizzatore stesso, che permette che una serie di trasformazioni diverse avvengano sul substrato.

L'ossidazione dell'n-butano ad anidride maleica è una reazione che coinvolge 14 elettroni, la rimozione di 8 atomi di idrogeno e l'inserzione di 3 atomi di ossigeno nel substrato, con il coinvolgimento di altri 4 atomi di ossigeno del catalizzatore per formare 4 molecole d'acqua.

Di seguito viene proposto il meccanismo di ossidazione dell'n-butano, con indicati i diversi passaggi che avvengono sul catalizzatore.

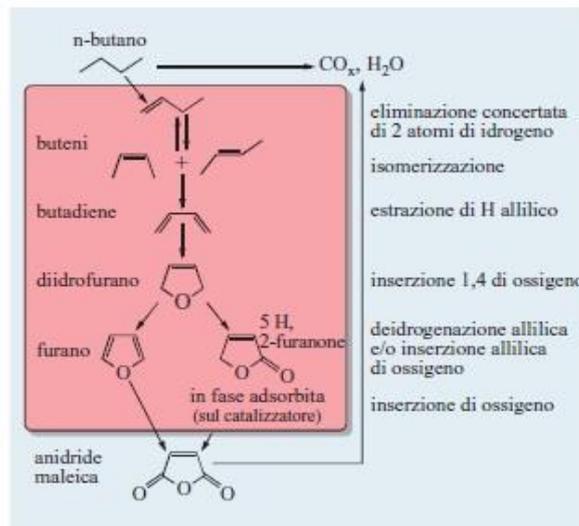
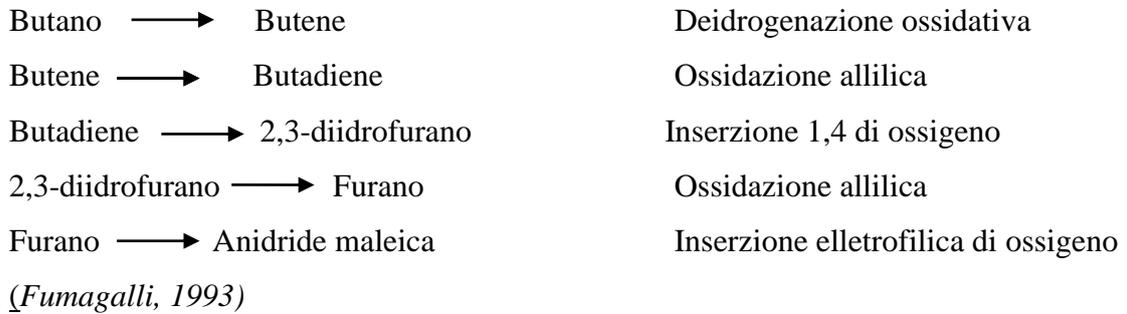


Figura 4.15: Meccanismo della reazione di ossidazione dell'n-butano, con indicati tutti i passaggi e gli intermedi, oltre alla reazione consecutiva di ossidazione completa (*Enciclopedia degli idrocarburi, 2003*)

5. IL SOFTWARE E IL DATABASE

5.1 Il software SimaPro

Il presente lavoro di tesi è stato realizzato mediante l'ausilio del software SimaPro 8.0.4 nella versione PhD, sviluppato dall'azienda olandese Pré Consultants.

Tale strumento risulta tra i più utilizzati a livello mondiale per la realizzazione di studi LCA in quanto conforme alle normative ISO 14040 e ISO 14044.

In SimaPro si ha la distinzione tra *product stage* e *processes* (Goedkoop 2013).

- I processi (*processes*) contengono informazioni di carattere ambientale, sociale ed economico riguardo i flussi in ingresso e in uscita di materiali usati ed energia. Sono inoltre muniti di documentazione riguardo ad esempio l'autore, le caratteristiche tecniche e le fonti dei dati. I processi vengono classificati come *unit process* e *system process*, ovvero tra processo singolo o processo che ne contiene altri e i vari processi possono essere collegati tra loro con relazioni visualizzate sottoforma di *tree* (albero) o *network* (rete).
- Gli stadi di prodotto (*product stages*) vengono utilizzati per descrivere la composizione del prodotto, la fase di utilizzo, e la via di smaltimento del prodotto, ovvero le varie fasi del ciclo di vita. Il sistema viene diviso in 5 fasi:
 1. produzione, contenente dati sulle materie prime, sull'energia e sul trasporto;
 2. ciclo di vita, che considera l'assemblaggio del prodotto, i processi utilizzati per ottenere la funzione desiderata dal sistema in esame e gli scenari di fine vita;
 3. fine vita, che include tutte le fasi che possono intervenire nel fine vita, quali disassemblaggio, trattamenti, scenari di riciclo o smaltimento, considerando tutti i flussi e i carichi ambientali ad essi associati;
 4. disassemblaggio, che descrive la fase di smontaggio delle varie parti definendo lo scenario di fine vita dei vari flussi;
 5. riuso, che include solo i carichi ambientali derivanti dal riuso, evitati e non. Può riferirsi anche alla fase di disassemblaggio.

5.2 Il database Ecoinvent

Il database Ecoinvent è una delle banche dati presenti nel software SimaPro ed è quello utilizzato in questo lavoro di tesi.

La raccolta dei dati per la creazione delle prime banche dati, utilizzate nella fase di analisi di inventario, risale agli inizi degli anni '90 su iniziativa di diverse organizzazioni e istituti in Svizzera. Tuttavia i dati provenienti da diverse banche dati, che si riferivano ad un particolare materiale o processo, spesso non coincidevano.

Di conseguenza i risultati di uno studio LCA dipendevano dall'istituto che aveva utilizzato il proprio database nella fase di analisi di inventario, risultando quindi incoerenti e incompleti. Inoltre, l'aggiornamento delle banche dati, necessario a mantenere una buona qualità negli studi LCA, era uno sforzo non indifferente per i singoli istituti.

Per superare queste importanti limitazioni nel 1998, sotto la direzione e il supporto dello Swiss Centre for Life Cycle Inventories (fondato nel 1997), nacque l'iniziativa di unificare tutte le banche dati degli istituti svizzeri in un unico database di alta qualità ed affidabilità. Si sviluppò nel 2003 la prima versione del database Ecoinvent, a cui seguì, dato il successo, il lancio di una seconda versione ancora più aggiornata e completa nel 2007, grazie anche al supporto di organizzazioni europee.

L'ingente mole di dati presente nel database Ecoinvent permette non solo di effettuare studi LCA ma anche, per esempio, studi di tipo *Integrated Product Policy* (IPP) o *Design for Environment* (DfE).

Nel presente studio si è utilizzato il database Ecoinvent 3.0, sviluppato nel 2013 (Weidema BP et al. 2013).

PARTE SPERIMENTALE

6. ANALISI DEL CICLO DI VITA

Lo studio prevede l'utilizzo della metodologia LCA per valutare e confrontare diversi processi di produzione dell'anidride maleica. A tale scopo, il lavoro sperimentale verrà descritto utilizzando le diverse fasi della metodologia: definizione degli obiettivi e del campo di applicazione, analisi di inventario, valutazione degli impatti ed interpretazione dei risultati.

Gli strumenti utilizzati per la valutazione degli impatti ambientali sono il software SimaPro 8.0.4.30 e il database Ecoinvent 3.1.

6.1 Definizione degli obiettivi e degli scopi

L'obiettivo del lavoro è applicare la metodologia LCA a processi del settore chimico-industriale, in modo particolare alla produzione di anidride maleica.

Tramite la LCA si è in grado di valutare l'entità degli impatti ambientali e sull'uomo del ciclo produttivo del processo.

Sono state messe a confronto due vie di sintesi alternative: una, la prima dal punto di vista industriale, che prevede come materia prima di partenza il benzene e un'altra che utilizza il normal butano.

La scelta di effettuare questo studio è dovuta all'importanza dell'anidride maleica come intermedio per l'industria chimica in quanto è altamente versatile per la propria reattività, ed è utilizzata come materia prima per la produzione di resine poliestere insature, additivi per oli lubrificanti, copolimeri e in molte altre applicazioni, come descritto nel paragrafo 4.1.

Inoltre si vogliono valutare i carichi ambientali associati a diverse vie di sintesi, per individuare l'effettiva efficienza delle tecnologie maggiormente utilizzate ad oggi.

6.2 Definizione dei confini del sistema

Il sistema è stato studiato *from cradle to gate*, ovvero dalla culla al cancello dell'impianto, in quanto comprende la fase di estrazione delle materie prime e produzione dei reagenti fino all'ottenimento dell'anidride maleica, non valutando la fase di trasporto e di utilizzo e il successivo smaltimento del prodotto a fine vita.

La prima fase riguarda lo studio della produzione dei reagenti utilizzati nei processi considerati, il benzene e il butano. Tramite una ricerca nel database di riferimento, sono stati individuati i processi di produzione delle materie prime: benzene ottenuto da

reforming catalitico, ed n-butano, prodotto da distillazione frazionata del petrolio. Nei processi considerati vengono inclusi i contributi dovuti all'estrazione delle materie prime, al trasporto agli impianti di raffinazione, alla produzione dei reagenti e alla domanda e produzione di energia.

Si è quindi proceduto alla modellazione della fase di reazione vera e propria in cui avviene l'ossidazione dei reagenti e la produzione dell'anidride maleica.

Nella modellazione sono stati inseriti i dati inerenti agli input ed output di materia: quantità di reagente, sottoprodotti, emissioni, il tipo e la quantità di catalizzatore usato; sono state considerate anche la domanda di energia dell'impianto e la fase inerente al trasporto.

A valle del sistema, sono state prese in considerazione le operazioni relative all'incenerimento dei sottoprodotti e dei reagenti non convertiti, valutando così il recupero energetico attuato dall'impianto.

In figura 6.1 vengono presentati i confini del sistema schematicamente.

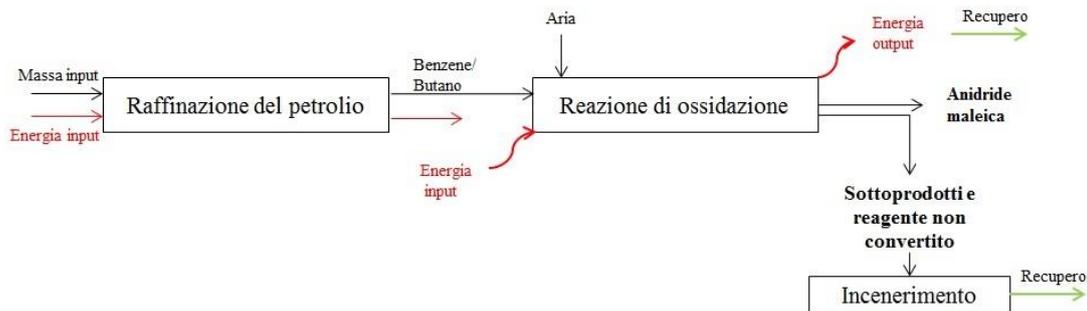


Figura 6.1: Confini del sistema considerati

6.3 Definizione dell'unità funzionale

Per effettuare il confronto dei diversi processi è stata scelta come unità funzionale la produzione di 1 kg di anidride maleica. Gli scenari dei processi produttivi, sia da benzene che da butano sono stati, quindi, riferiti alla produzione di 1 kg di prodotto: in questo modo è possibile effettuare un confronto tra processi che hanno produttività differenti, in quanto tutte le materie prime e l'energia in entrata e in uscita dal processo sono riferite alla stessa quantità di anidride maleica prodotta.

6.4 Criteri di allocazione

In questo studio non sono stati utilizzati dei criteri di allocazione, in quanto i sottoprodotti delle reazioni considerate sono principalmente biossido di carbonio e acqua che sono stati considerati come “scarti” che finiscono nelle emissioni.

I reagenti non convertiti e i sottoprodotti vengono invece inviati alla fase successiva di incenerimento per produrre energia.

7. ANALISI DI INVENTARIO

7.1 Sintesi dei reagenti

La prima fase affrontata è stata quella di studiare i metodi di sintesi dei reagenti organici, benzene e n-butano. In questo modo è stato possibile scegliere, nel database di riferimento, gli scenari più appropriati per la fase a monte della produzione dell'anidride maleica. I processi selezionati considerano le fasi operative dall'estrazione delle materie prime (petrolio) fino alla sintesi dei reagenti e all'arrivo di questi agli impianti di produzione della maleica.

7.1.1 Sintesi del benzene

Il benzene è una molecola di estrema importanza nell'industria chimica, nonché l'unità di base per la classe dei composti aromatici.

Il benzene è molto versatile a livello industriale e per molto tempo è stato utilizzato nelle sintesi di molti prodotti chimici.

In natura viene prodotto spontaneamente durante i processi di combustione incompleta e la sua produzione è cineticamente e termodinamicamente favorita a temperature superiori ai 500°C (*Ullmann, 2008*).

Il benzene è un costituente naturale del petrolio grezzo (insieme a xilene e toluene) ma in quantità talmente esigua da non permettere una separazione fisica, pertanto a livello industriale viene sintetizzato a partire da altri componenti del petrolio.

Fino alla prima metà del '900, il benzene veniva prodotto a partire dal carbone, ma negli anni '50 la domanda crebbe enormemente a causa dello sviluppo dell'industria delle materie plastiche, tanto che si rese necessario sintetizzare il benzene anche partendo da petrolio.

Ad oggi la maggior parte del benzene e dei suoi derivati è prodotta da industrie petrolchimiche, mentre la quantità prodotta da carbone rappresenta solo una piccola frazione.

Dal punto di vista industriale esistono diversi processi di produzione del benzene, tra i quali si ricordano i principali:

- reforming catalitico;
- steam cracking;
- idrodealchilazione del toluene;

- disproporzionamento del toluene.

Il reforming catalitico è il processo più comune per la produzione del benzene, oltre ad essere il processo chiave per la produzione di benzine ad alto contenuto di ottani e una delle maggiori fonti di idrogeno (Moulijn J.A., 2013). Il processo prevede l'alimentazione di una miscela di idrocarburi a cui viene aggiunto idrogeno che viene fatta passare su un catalizzatore (cloruro di platino su allumina o cloruro di renio). Durante il processo il peso molecolare della miscela cambia relativamente poco, in quanto intervengono soprattutto reazioni di riarrangiamento delle molecole. Le reazioni più importanti sono:

- ◇ isomerizzazione di alcani;
- ◇ ciclizzazioni;
- ◇ deidrogenizzazione di cicloesani e derivati per ottenere idrocarburi aromatici.

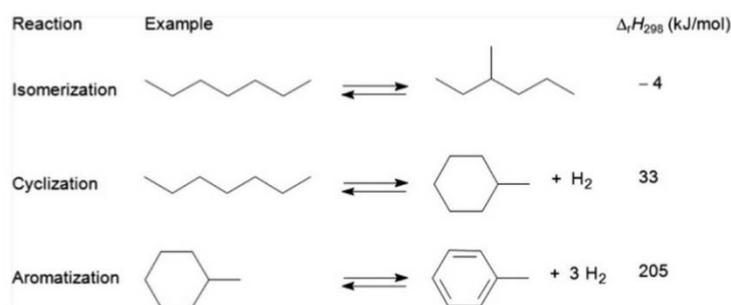


Figura 7.1: reazioni principali che avvengono durante il catalytic reforming (Moulijn J.A., 2013)

I composti aromatici così ottenuti vengono quindi separati tramite estrazione grazie all'uso di solventi (es. il glicole dietilenico) e il benzene viene separato tramite distillazione dagli altri aromatici.

Alla luce di quanto illustrato precedentemente, il processo scelto in Ecoinvent per descrivere gli impatti derivanti dalla produzione del benzene è: “Benzene, at plant RER/U” che considera il reforming catalitico come tecnologia di produzione del benzene, utilizzando i dati medi che derivano dagli Eco-profilo della PlasticsEurope.

7.1.2 Sintesi del n-butano

Il normal butano si ottiene attraverso la distillazione frazionata del petrolio o del gas naturale.

La distillazione del petrolio è la prima fase di raffinazione del petrolio grezzo per ottenere prodotti finiti o intermedi utili all'industria petrolchimica.

Prima della fase di distillazione vera e propria il petrolio grezzo viene purificato eliminando l'acqua, i sali, i solidi in sospensione e i gas disciolti tramite operazioni di decantazione, desalificazione e stabilizzazione.

Dopodiché si ha la fase di distillazione frazionata vera e propria, che avviene in una torre di frazionamento, una colonna di distillazione con un numero di piatti posti ad altezze diverse sulla base dei diversi punti di ebollizione delle frazioni del petrolio.

Il petrolio grezzo viene riscaldato da una fornace ad alta temperatura fino ad essere portato ad ebollizione. Si estraggono quindi le varie frazioni a diverso punto di ebollizione, che possono essere in fase gassosa, liquida o semisolida.

Tali frazioni solitamente vengono poi inviate a lavorazioni successive per ottenere composti di interesse industriale (ad esempio tramite Cracking o Reforming).

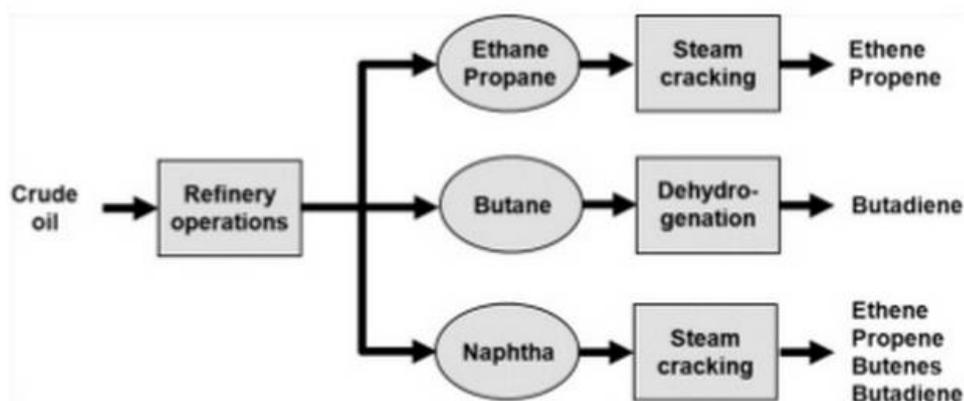


Figura 7.2: frazioni leggere della distillazione frazionata del petrolio e successive reazioni per l'ottenimento di alcheni di interesse industriale (Moulijn J.A., 2013)

Per la descrizione del processo di produzione del butano è stato utilizzato il processo presente in Ecoinvent: "Propane/butane, at refinery RER/U".

7.2 Reazione di ossidazione e fase di incenerimento

Dopo aver modellato la fase di produzione dei reagenti, si è proceduto alla modellazione delle fasi di sintesi dell'anidride maleica vera e propria.

Nel presente studio, le informazioni utilizzate per la modellazione della fase di sintesi dell'anidride maleica provengono da dati diretti e da elaborazioni di dati diretti

provenienti dall'azienda Polynt Spa, attiva nel territorio italiano, che produce anidride maleica a partire sia da benzene che da n-butano, e da dati presenti in letteratura.

Di seguito verranno presentate le modellazioni dei due processi produttivi, in modo separato.

7.2.1 Ossidazione catalitica del benzene

Il processo di sintesi dell'anidride maleica a partire da benzene è stato presentato nel paragrafo 4.2.1 e, come precedentemente spiegato, si tratta di una reazione di ossidazione. Le reazioni considerate sono:



La modellazione dello scenario è stata effettuata a partire dai dati diretti forniti dall'azienda.

Il processo avviene tramite l'utilizzo di un reattore a letto fisso e come catalizzatore si utilizzano ossidi misti di vanadio e molibdeno su una base di allumina ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ su Al_2O_3).

Partendo dai dati relativi agli input e agli output del processo e conoscendo i dati relativi a resa, conversione e selettività della reazione, è stato effettuato un bilancio di materia.

7.2.1.1 Flussi di materia

Per la modellazione della fase di ossidazione del benzene è stata utilizzato come base il processo già presente di default in Ecoinvent, sotto la categoria *Chemicals/Organics*, "*Maleic anhydride from catalytic oxidation of benzene/RER U*".

Il processo si riferisce alla produzione di 1 kg di anidride maleica tramite l'ossidazione catalitica del benzene.

Partendo da questo sono state modificate le informazione relative agli input e agli output utilizzando i dati ottenuti tramite il bilancio di materia.

Per il bilancio di materia si è considerato:

| Parametro | Valore |
|-------------|---------|
| Temperatura | 370°C |
| Pressione | 1.7 bar |

| | |
|---------------------------|--------|
| Rapporto aria/idrocarburo | 20 w/w |
| Resa molare | 68% |
| Conversione | 97% |
| Selettività AM | 70% |

Tabella 7.1: Parametri considerati per la modellazione, sulla base delle informazioni fornite da Polynt

Nel processo si è voluto considerare anche l’impatto legato al catalizzatore. Poiché non esiste in Ecoinvent un processo che riguardi gli ossidi misti di vanadio e molibdeno, si è proceduto con la creazione di un modello nuovo. La modellazione del catalizzatore verrà affrontata più avanti nel capitolo, perché pur utilizzando catalizzatori diversi, il metodo usato per considerare il quantitativo di catalizzatore è comune a tutti i processi considerati.

7.2.1.2 Energia

Le richieste energetiche del processo si riferiscono all’energia elettrica che viene utilizzata per la conduzione del processo.

Nel caso del processo a partire da benzene, si era a conoscenza del quantitativo di elettricità, in quanto dato diretto fornito dall’azienda.

Il processo selezionato per la valutazione degli impatti associati alla richiesta energetica è: “*Electricity, production mix IT/IT U*”, che si riferisce al mix energetico italiano.

7.2.1.3 Recuperi

Per il processo considerato si assume che non avvengano in impianto riciccoli di reagente, pertanto il benzene non reagito viene inviato ad un inceneritore catalitico, insieme al CO prodotto durante la fase di reazione. In questo modo si ottiene un parziale recupero energetico sotto forma di vapore a bassa pressione che viene utilizzato in impianto. Trattandosi di un inceneritore catalitico non si hanno apporti di combustibile ausiliario.

Il vapore così prodotto rappresenta un impatto evitato, in quanto non si deve consumare ulteriore energia termica per l’ottenimento della stessa quantità di vapore. Il processo selezionato in Ecoinvent per la valutazione di tale impatto è “*Steam, for chemical processes, at plant/RER U*”. Da questo processo non si hanno recuperi di energia

elettrica poiché il vapore a bassa pressione prodotto non permette l'azionamento delle turbine.

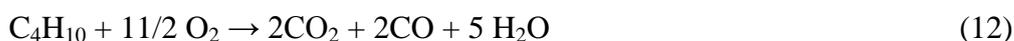
7.2.2 Ossidazione diretta del butano

Per la modellazione del processo di sintesi che parte da n-butano si sono realizzati due scenari:

- processo che utilizza la tecnologia a letto fisso;
- processo che utilizza la tecnologia a letto fluido.

Come base di partenza per la modellazione dei due processi è stato selezionato il processo già presente in Ecoinvent: “*Maleic anhydride from direct oxidation of n-butane, at plant RER/U*”. Partendo da questo, si sono poi andati a modificare i parametri a seconda del metodo di produzione utilizzato, sulla base delle informazioni fornite dall'azienda.

I bilanci di materia sono stati effettuati considerando sia la reazione di ossidazione del butano ad anidride maleica, sia la reazione parallela di formazione di CO e CO₂.



Si assume che l'impianto non preveda ricircoli di reagente e che quindi il butano non reagito venga incenerito completamente.

Nei bilanci di materia sono stati trascurati gli altri sottoprodotti della reazione quali acido acetico e acido acrilico. Il motivo è che questi hanno selettività molto bassa (dell'ordine dell'1-2%) e non vengono recuperati, ma inceneriti insieme al butano non reagito e al CO in un inceneritore termico.

7.2.2.1 Modellazione scenario ALMA

Di seguito verranno descritti i dati utilizzati per la modellazione dello scenario che utilizza la tecnologia a letto fluido.

7.2.2.1.1 Flussi di materia

Per la modellazione del processo che utilizza il letto fluido i parametri considerati sono mostrati in tabella 7.2.

| Parametro | Valore |
|-----------|--------|
|-----------|--------|

| | |
|---------------------------|--------|
| Temperatura | 420 °C |
| Pressione | 3 bar |
| Rapporto aria/idrocarburo | 24 w/w |
| Resa molare | 45 % |
| Conversione | 83% |
| Selettività AM | 54 % |

Tabella 7.2: Parametri considerati per la modellazione del processo ALMA, sulla base delle informazioni fornite da Polynt

Utilizzando come unità funzionale 1 kg di anidride maleica prodotta si è ottenuto il quantitativo di butano in ingresso al reattore.

Anche in questo caso, del butano che si converte, il 54% viene utilizzato per la produzione di anidride maleica, mentre il restante 42% reagisce nella reazione parallela. Il butano non reagito e il CO vengono quindi inviati all'inceneritore termico da cui si ricava vapore ad alta pressione, utilizzato in parte per la produzione di energia elettrica.

7.2.2.1.2 Energia

Per quanto riguarda i dati in input ed output di energia, per la realizzazione dello scenario ALMA sono stati utilizzati dati diretti forniti dall'azienda.

Le richieste energetiche del processo si riferiscono all'energia elettrica e al quantitativo di combustibile ausiliario utilizzato per la fase di incenerimento.

Per la valutazione del consumo di energia elettrica si è utilizzato il quantitativo già presente nel database di riferimento, selezionando la voce "*Electricity, production mix IT/IT U*", che si riferisce al mix energetico italiano.

Per la fase di incenerimento si assume che in impianto non avvengano riciccoli di reagente e quindi che il butano non convertito venga incenerito completamente, insieme a tutti i sottoprodotti, tra cui il principale è il CO.

Trattandosi di un inceneritore termico, occorre utilizzare del combustibile ausiliario per la fase di avvio e di mantenimento delle condizioni operative (ad esempio la temperatura di esercizio).

Il combustibile ausiliario utilizzato è il gas naturale, pertanto nella modellazione si è inserita la quantità richiesta in Nm³.

Il processo impiegato per descrivere tale impatto è: "*Natural gas, at production onshore/RU U*".

7.2.2.1.3 Recuperi

Per lo scenario ALMA si conoscono anche i valori inerenti al recupero di energia termica ed elettrica.

L'energia termica recuperata deriva dal calore sviluppato durante la fase di reazione e di incenerimento. Questa viene poi utilizzata per produrre vapore ad alta pressione che in parte viene utilizzato in impianto come vettore di scambio termico per varie operazioni e in parte viene utilizzato per azionare le turbine per la generazione di energia elettrica.

Nella modellazione si è inserito il recupero di vapore selezionando la voce "*Steam, for chemical processes, at plant/RER U*".

Anche l'elettricità prodotta costituisce un impatto evitato, che nella modellazione è stato inserito come "*Electricity, production mix IT/IT U*".

Il recupero di elettricità da parte dell'impianto, si riflette infatti in un risparmio in termini di estrazione e combustione di ulteriori m³ di gas naturale per produrre lo stesso quantitativo di energia. Per descrivere tale impatto evitato si è scelto il processo "*Natural gas, at production onshore/RU U*".

7.2.2.2 Modellazione scenario con tecnologia a letto fisso

Di seguito viene descritta nel dettaglio la realizzazione dello scenario con tecnologia a letto fisso.

7.2.2.2.1 Flussi di materia

Per effettuare la modellazione del processo che utilizza il letto fisso sono stati utilizzati i dati presenti in Tabella 7.3.

| Parametro | Valore |
|------------------|---------------|
| Temperatura | 420 °C |
| Pressione | 3 bar |

| | |
|---------------------------|--------|
| Rapporto aria/idrocarburo | 25 w/w |
| Resa molare | 55 % |
| Conversione | 83% |
| Selettività AM | 66 % |

Tabella 7.3: Parametri considerati per la modellazione del processo a letto fisso, sulla base delle informazioni fornite da Polynt

Utilizzando come unità funzionale 1 kg di anidride maleica prodotta si è ottenuto il quantitativo di butano in ingresso nel reattore.

Del butano reagito si è considerato che il 66% sia convertito in anidride maleica ed acqua secondo la prima reazione, mentre il restante 34% reagisce nella seconda reazione a dare CO, CO₂ e acqua.

Il butano non reagito e il CO vengono poi mandati ad un inceneritore termico da cui si ricava vapore a bassa pressione utilizzato in impianto.

7.2.2.2 Energia

Per la modellazione dello scenario che utilizza il reattore a letto fisso, non si era in possesso di dati diretti riguardanti i flussi di energia in entrata e in uscita.

Le informazioni riportate in letteratura concordano sul fatto che la tecnologia a letto fisso, pur avendo maggiori rese, ha una efficienza energetica inferiore rispetto alla tecnologia a letto fluido, in quanto quest'ultimo ha una migliore efficienza di trasferimento del calore (*Centi G. et al., 2001*)

Per determinare questa minore efficienza, sono stati utilizzati i dati forniti dall'azienda per quanto riguarda il processo ALMA, modificandoli sulla base della *pinch analysis*, che studia l'efficienza energetica sulla base delle diverse tipologie di reattore (*BRIDGES, 2001*).

In tale studio viene dichiarato che, per quanto riguarda il consumo di energia, il letto fisso consuma il 45% in più del letto fluido, ma recupera il 61% in meno in energia.

I consumi di energia vengono riportati nella figura 7.3: le percentuali sono state calcolate per il caso *Fixed bed* (barra a sinistra), poiché è quello che utilizza le stesse specifiche di processo considerate per la modellazione.

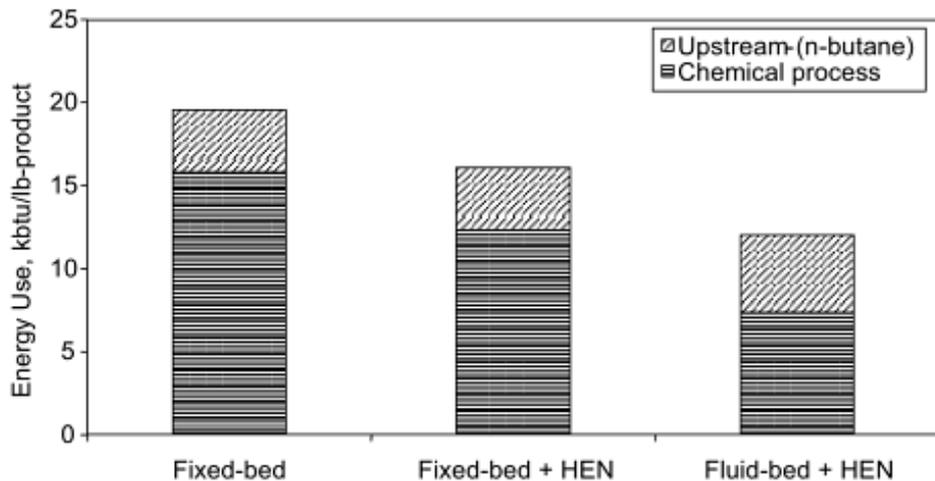


Figura 7.3: Grafico estrapolato dai consumi energetici riportati nella *pinch analysis* (Beloff B. et al., 2005)

Calcolando la differenza di efficienza a partire dai dati utilizzati nella *pinch analysis*, per quanto riguarda il consumo di energia e per quanto riguarda il recupero energetico, in effetti si trova che il letto fisso ha un consumo di energia superiore al letto fluido del 46.8% e una percentuale di recupero energetico nel letto fisso inferiore del 61.9%.

Sulla base di queste informazioni è stata calcolata la quantità di energia elettrica richiesta dal processo e il metano ausiliario per l'incenerimento del butano non reagito.

I processi selezionati in Ecoinvent per la valutazione di questi impatti sono, rispettivamente:

- "Electricity, production mix IT/IT U";
- "Natural gas, at production onshore/RU U".

7.2.2.2.3 Recuperi

I recuperi energetici per il processo a letto fisso sono stati calcolati a partire dai recuperi del processo ALMA e calcolandone il 61.9% in meno.

Tuttavia per tale processo il recupero di energia termica avviene solo tramite produzione di vapore da utilizzare in impianto, senza la co-produzione di energia elettrica.

Nella modellazione è stato quindi inserito l'impatto evitato per il recupero di vapore selezionando la voce "*Steam, for chemical processes, at plant/RER U*".

7.3 Aspetti comuni ad ogni scenario

Nei seguenti paragrafi verranno descritte le procedure e le assunzioni che sono state effettuate per la modellazione degli aspetti comuni a tutti gli scenari.

7.3.1 Catalizzatore

Generalmente è raro trovare in uno studio LCA applicato ai processi l'analisi degli impatti derivanti dall'utilizzo del catalizzatore. Tale scelta è spesso dovuta alla difficoltà nel reperire dati completi e dettagliati per quanto riguarda il sistema catalitico, la sintesi dei catalizzatori e lo sviluppo degli stessi, poiché sono spesso informazioni riservate delle aziende che li utilizzano o producono.

In questo studio si è voluto valutare anche l'impatto derivante dal consumo dei catalizzatori utilizzati nei processi, in quanto si pensa che possano avere una certa incidenza sul sistema, in particolare per quel che riguarda l'impatto relativo al consumo di metalli.

I catalizzatori considerati sono gli ossidi misti V_2O_5 e MoO_3 per quanto riguarda lo scenario inerente alla reazione di ossidazione del benzene, e il pirofosfato di vanadile $(VO)_2P_2O_7$ per quanto riguarda gli scenari della reazione di ossidazione del butano. Per valutare gli impatti dovuti al catalizzatore si è scelto di creare uno scenario che considerasse l'estrazione di materie prime utilizzate per produrlo, trascurando le fasi di sintesi e assemblaggio, per mancanza di informazioni.

7.3.1.1 Determinazione del quantitativo del catalizzatore

Nella modellazione degli scenari sono state calcolate le quantità di catalizzatore usato per kg di anidride maleica prodotta.

Il calcolo è stato eseguito a partire dalla produttività di anidride maleica su quantitativo di catalizzatore usato per l'intera vita di quest'ultimo. Il reciproco di questo valore fornisce quindi i kg catalizzatore/kg di anidride maleica nell'intera vita del catalizzatore.

Conoscendo gli anni di vita del catalizzatore si è risaliti ai kg di catalizzatore/kg di AM prodotta all'anno, e ad esprimere il quantitativo in g di catalizzatore su kg di anidride maleica. In questo modo si è potuto anche tenere conto del make up di catalizzatore.

7.3.1.2 Modellazione del catalizzatore

Una volta calcolata la quantità di catalizzatore per ogni kg di anidride maleica prodotta si è proceduto con il calcolo della quantità dei singoli elementi che lo compongono.

Come esempio si riporta la modellazione del catalizzatore pirofosfato di vanadile, $(VO)_2P_2O_7$, utilizzato per l'ossidazione dell' n-butano sia per la tecnologia a letto fisso, sia per la tecnologia a letto fluido. Il catalizzatore non è supportato.

Considerando il peso molecolare di ogni singolo elemento è stato possibile calcolare la massa molecolare del sistema, utilizzata, poi, per la determinazione della percentuale relativa di ogni singolo elemento.

Ad esempio per il vanadio:

$$\text{Percentuale } V = \frac{MM_V * 2}{MM_{cat}} \quad \text{Equazione 11}$$

con MM_v , massa molecolare del vanadio e MM_{cat} massa molecolare del catalizzatore e il 2 è il coefficiente stechiometrico del vanadio. Si è proceduto nella stessa maniera per tutti gli elementi del catalizzatore.

Una volta conosciuta la percentuale di vanadio, conoscendo il quantitativo di catalizzatore utilizzato, sono stati calcolati i grammi di vanadio utilizzati per la produzione del catalizzatore, e sono stati inseriti nella modellazione come risorsa estratta.

Lo stesso principio è stato applicato anche al catalizzatore utilizzato nello scenario da benzene, assumendo che il 50% del catalizzatore fosse rappresentato dalla fase di ossidi misti V/Mo e l'altro 50% dal supporto inerte in allumina.

7.3.2 Emissioni

Per la valutazione delle emissioni, sono state considerate quelle già presenti nel processo di riferimento.

Per le emissioni in aria è stata considerata la CO_2 prodotta nelle varie fasi considerate, in quanto principale co-prodotto della reazione e della fase di incenerimento. Si è considerata la completa ossidazione del butano non reagito e del CO. I valori inseriti sono stati calcolati tramite i bilanci di materia.

Nelle emissioni in aria è presente anche il calore dissipato, “*Heat, waste*”. Questo valore si riferisce all'energia termica dissipata per la produzione dell'energia elettrica richiesta dal sistema (Althaus H. J. et al. 2007).

Per le emissioni in acqua sono stati considerati i seguenti parametri: BOD₅ (*Biological Oxygen Demand*), COD (*Chemical Oxygen Demand*) e TOC (*Total Organic Carbon*). In più è stata inserita la voce “*Waste water*” in cui viene stimata, attraverso i bilanci di materia, la quantità di acqua prodotta dalla reazione che viene poi recuperata in fase liquida durante la fase di purificazione.

8. QUALITÀ DEI DATI

È stata effettuata un'analisi della qualità dei dati inseriti nelle modellazioni utilizzando la matrice dei valori, *pedigree matrix*, elaborata da Weidema (*Weidema & Wesnæs, 1996*).

Tale matrice prende in considerazione diverse caratteristiche inerenti ad un dato: il metodo di acquisizione, l'indipendenza delle fonti dei dati, la rappresentatività, la correlazione temporale, tecnologica e geografica. Ad ogni indicatore viene quindi assegnato un punteggio che riguarda la qualità dei dati considerati. I punteggi variano in un intervallo da 1, che rappresenta un'ottima qualità dei dati, a 5, che invece indica una pessima qualità.

| | Punteggio Indicatore | | | | |
|--|--|--|--|--|---|
| | 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 7.4: Quality pedigree matrix, rielaborata sulla base di *Weidema & Wesnæs, 1996*

Di seguito viene proposta l'analisi della qualità dei dati dei tre scenari presi in considerazione. L'assegnazione dei punteggi è stata effettuata per gli aspetti che sono maggiormente rappresentativi per gli scenari proposti: input di materie prime e di energia, emissioni in aria/acqua, catalizzatore, recupero energetico.

| Reazione da benzene | Metodo di acquisizione | Indipendenza delle fonti dei dati | Rappresentatività | Correlazione temporale | Correlazione geografica | Correlazione tecnologica |
|----------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Input di materie prime | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Input di energia | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Emissioni in aria/acqua | 2 | 1 | 4 | 1 | 1 | 1 |
| Recupero energetico | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Catalizzatore | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabella 7.5: Punteggio di qualità dei dati per lo scenario del processo di ossidazione del benzene

| Reazione da butano - letto fisso | Metodo di acquisizione | Indipendenza delle fonti dei dati | Rappresentatività | Correlazione temporale | Correlazione geografica | Correlazione tecnologica |
|---|------------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Input di materie prime | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Input di energia | 3 | 4 | 5 | 4 | 3 | 3 |
| Emissioni in aria/acqua | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Recupero energetico | 3 | 4 | 5 | 4 | 3 | 3 |
| Dispersione Energia | 3 | 4 | 5 | 4 | 3 | 3 |
| Catalizzatore | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabella 7.6: Punteggio di qualità dei dati per lo scenario del processo di ossidazione del butano-letto fisso

| Reazione da butano - ALMA | Metodo di acquisizione | Indipendenza delle fonti dei dati | Rappresentatività | Correlazione temporale | Correlazione geografica | Correlazione tecnologica |
|----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Input di materie prime | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Input di energia | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Emissioni in aria/acqua | 2 | 1 | 4 | 1 | 1 | 1 |
| Recupero energetico | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Catalizzatore | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabella 7.7: Punteggio di qualità dei dati per lo scenario del processo ALMA

9. VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI

Tale fase viene ampiamente descritta nel capitolo 3 (Metodologia LCA).

Nella valutazione degli impatti vengono elaborati i dati considerati durante la fase di inventario e vengono loro attribuiti i carichi ambientali associati ai flussi in ingresso e uscita, suddivisi nelle 18 categorie di impatto *midpoint*, raggruppate in seguito nelle tre categorie di danno *endpoint*.

I risultati relativi agli scenari considerati verranno presentati di volta in volta in tabelle o grafici ad istogramma.

9.1 Metodo di valutazione degli impatti e categorie: ReCiPe

Il metodo utilizzato per la valutazione degli impatti è il *ReCiPe 1.11 (2014)*, descritto nel paragrafo 3.2.4.5.

Tale metodo permette di analizzare i carichi ambientali relativi ad ogni scenario e di ascriverli alle opportune categorie di impatto *midpoint*.

Delle 18 categorie presenti, di seguito verranno presentate solo le 5 che sono di maggiore interesse e più significative alle finalità dello studio.

- *Cambiamento climatico (Climate change)*, a sua volta suddiviso in due sottocategorie: *Climate change Ecosystem* e *Climate change Human Health*. Il danno alla salute umana viene misurato tramite il DALY's, *Disability-Adjusted Life Years*, che rappresenta la somma degli anni di vita persi a causa della morte e degli anni vissuti in stato di disabilità. Il danno all'ecosistema viene invece espresso come perdita di biodiversità, ovvero il numero di specie perse per anno (*species.yr*).
- *Consumo di combustibili fossili (Fossil depletion)*, è la categoria che fa riferimento al consumo di risorse contenenti idrocarburi di natura fossile: metano, petrolio e carbone. Il danno viene stimato valutando l'incremento dei costi della risorsa a fronte di una maggiore domanda, che si traduce come una diminuzione delle riserve. Come fattore di caratterizzazione viene utilizzato il *Fossil Depletion Potential*, FDP, espresso come kg di petrolio equivalente per kg o m³ di risorsa consumata.
- *Formazione di materiale particolato (Particulate matter formation)*. Il particolato viene distinto, sulla base della fonte di origine, in naturale e antropico.

Nel caso preso in esame, poiché la formazione del particolato è legata all'attività di combustione che avviene in un impianto industriale, il materiale particolato è di origine antropica. Il particolato può essere classificato, a seconda delle dimensioni, in particolato grossolano, con dimensioni uguali o inferiori a 10 μm e indicato con la sigla PM_{10} , e particolato fine, rappresentato in modo maggioritario dal $\text{PM}_{2.5}$, che indica un particolato con dimensioni uguali o inferiori a 2.5 μm . Tale classificazione viene attuata in quanto la nocività del particolato dipende dalle dimensioni e dalla sua capacità di raggiungere le diverse parti del sistema respiratorio. In particolare il PM_{10} riesce a raggiungere le parti alte dell'apparato respiratorio e i polmoni, mentre il $\text{PM}_{2.5}$ può penetrare nei polmoni più in profondità fino ai bronchi, risultando più dannoso, fino al PM_1 (inferiore o uguale a 1 μm) che arriva direttamente agli alveoli polmonari. Il fattore di caratterizzazione per questa categoria è dato dai kg di PM_{10} equivalenti emessi in una determinata area in un anno.

- *Consumo di metalli (metal depletion)*. Per questa categoria il modello ReCiPe utilizza come banca dati di riferimento la *US Geological Survey* nella quale sono contenute informazioni storiche riguardo 300 miniere su 50 depositi impiegati per valutare il grado di esaurimento di una risorsa. Come per il consumo di risorse fossili, più alta è la domanda, maggiore è il prezzo e minore saranno le riserve minerarie, pertanto il danno verrà valutato come aumento del prezzo della risorsa. Il fattore di caratterizzazione è il *Mineral Depletion Potential*, MDP, espresso in kg di Ferro equivalente.
- *Tossicità umana (Human Toxicity)*: misurata in DALY, questa categoria valuta l'impatto associato al rilascio di sostanze tossiche per la salute umana. Di una sostanza vengono considerati diversi parametri: la persistenza nell'ambiente (*fate*), l'accumulo nella catena alimentare umana (*exposure*), la tossicità intrinseca (*effect*). Gli effetti vengono valutati sulla base delle informazioni che si hanno sulla tossicità per animali ed esseri umani, mentre destino ed esposizione sono valutati sulla base di modelli algoritmici.

Per garantire maggiore oggettività allo studio si è applicato, nel calcolo delle categorie di danno *endpoint* il concetto della *Cultural Theory* di Thompson, come spiegato nel paragrafo 3.2.4.6. In questo studio l'archetipo scelto per la teoria culturale è la *Hierarchist* (H), ovvero la gerarchica. Tale scelta è stata effettuata in quanto la visione gerarchica è quella intermedia tra la più estrema individualista (*Individualist*, I), che

considera un lasso di tempo breve e pertanto tende a fornire risultati “ottimistici”, e la ugualitaria (*Egaliarian, E*) che considera un lasso di tempo molto lungo rispetto alla gerarchica fornendo una visione più precauzionale.

9.2 Metodo CED

In questo studio, oltre al modello ReCiPe si è deciso di utilizzare anche il metodo CED, *Cumulative Energy Demand*, già descritto nel paragrafo 3.2.4.7(*Goedkoop et al. 2008*).

Il CED è un metodo di valutazione delle richieste energetiche associate ad un processo, che concentra l’attenzione solo ad una parte degli impatti globali, ovvero a quelli legati alla produzione di energia. Per questo motivo non è un metodo esaustivo se preso singolarmente, a meno che non si voglia effettuare un’analisi preliminare degli scenari. Tuttavia si è deciso di mantenerlo come metodo di supporto per lo studio, affiancandolo al modello ReCiPe 2014.

Il CED risulta essere un metodo molto diretto, in quanto fornisce subito una visione chiara di quali sono le energie che entrano in gioco nei processi considerati e qual è la loro entità.

Qui di seguito verranno elencate solo le categorie che hanno mostrato di avere un maggiore peso nel confronto dei tre scenari considerati per la produzione di anidride maleica.

Per le energie non rinnovabili sono state considerate:

- energia da combustibili fossili: metano, petrolio, carbone e torba. Il fattore di caratterizzazione per questa categoria è il potere calorifico superiore, ovvero la massima energia liberata dalla combustione totale di una quantità unitaria di combustibile che si considera, (espresso solitamente in MJ/Nm³ per le sostanze gassose, in MJ/kg per le altre);
- energia nucleare, ovvero l’energia ricavabile dall’uranio: il fattore di caratterizzazione utilizzato viene quantificato considerando il “contenuto energetico” dell’isotopo fossile nell’uranio naturale estratto dalle miniere.

Per le energie rinnovabili invece è stata considerata solo l’energia idroelettrica, ovvero l’energia prodotta tramite l’utilizzo dell’acqua. Il fattore di caratterizzazione si calcola considerando l’energia potenziale dell’acqua usata per la produzione di energia idroelettrica.

Il metodo CED non prevede una fase di normalizzazione e, per ottenere un totale (cumulativo) dell'energia consumata, ad ogni categoria di impatto viene associato un fattore peso pari a 1.

9.3 GWP

L'ultimo metodo utilizzato per la valutazione degli impatti è il *Global Warming Potential*, GWP, descritto nel paragrafo 3.2.4.8 (*Goedkoop et al. 2008*).

Il GWP è un fattore di caratterizzazione che esprime il contributo all'effetto serra di un gas serra, rispetto all'effetto dovuto alla CO₂, valutando il potenziale di riscaldamento globale dei gas climalteranti ed esprimendolo in kg di CO₂ equivalente.

Il GWP tiene conto della capacità di assorbimento della radiazione infrarossa di una data sostanza e del suo tempo di permanenza in atmosfera. Viene misurato come il rapporto tra il contributo all'assorbimento di radiazione che fornisce il rilascio di 1 kg di sostanza e il contributo fornito dall'emissione di 1kg di CO₂.

Entrambi i contributi vengono valutati per uno stesso periodo di tempo: 20, 100 o 500 anni.

Nel presente studio si è scelto di utilizzare un periodo di 100 anni, in quanto ritenuto un periodo adeguato ai fini dello studio e poiché indicato come riferimento, per convenzione, dalla stessa IPCC (*UN-FCCC, 1996*).

9.4 Valutazione degli impatti

| Categoria d'impatto | Unità | Processo da benzene | Processo da butano- letto fisso | Processo ALMA |
|--|------------|---------------------|------------------------------------|---------------|
| Cambiamento climatico con danno alla salute umana | DALY | 6.46E-06 | 4.04E-06 | 3.52E-06 |
| Tossicità umana | DALY | 6.54E-08 | 1.38E-07 | 5.52E-08 |
| Formazione di materiale particolato | DALY | 7.13E-07 | 7.03E-07 | 4.40E-07 |
| Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi | species.yr | 3.66E-08 | 2.29E-08 | 2.00E-08 |
| Consumo di metalli | \$ | 8.12E-04 | 3.56E-05 | 3.85E-05 |
| Consumo di combustibili fossili | \$ | 2.96E-01 | 3.05E-01 | 2.67E-01 |

Tabella 9.1: Categorie di impatto midpoint considerate per il scenari di produzione dell'anidride maleica, caratterizzazione.

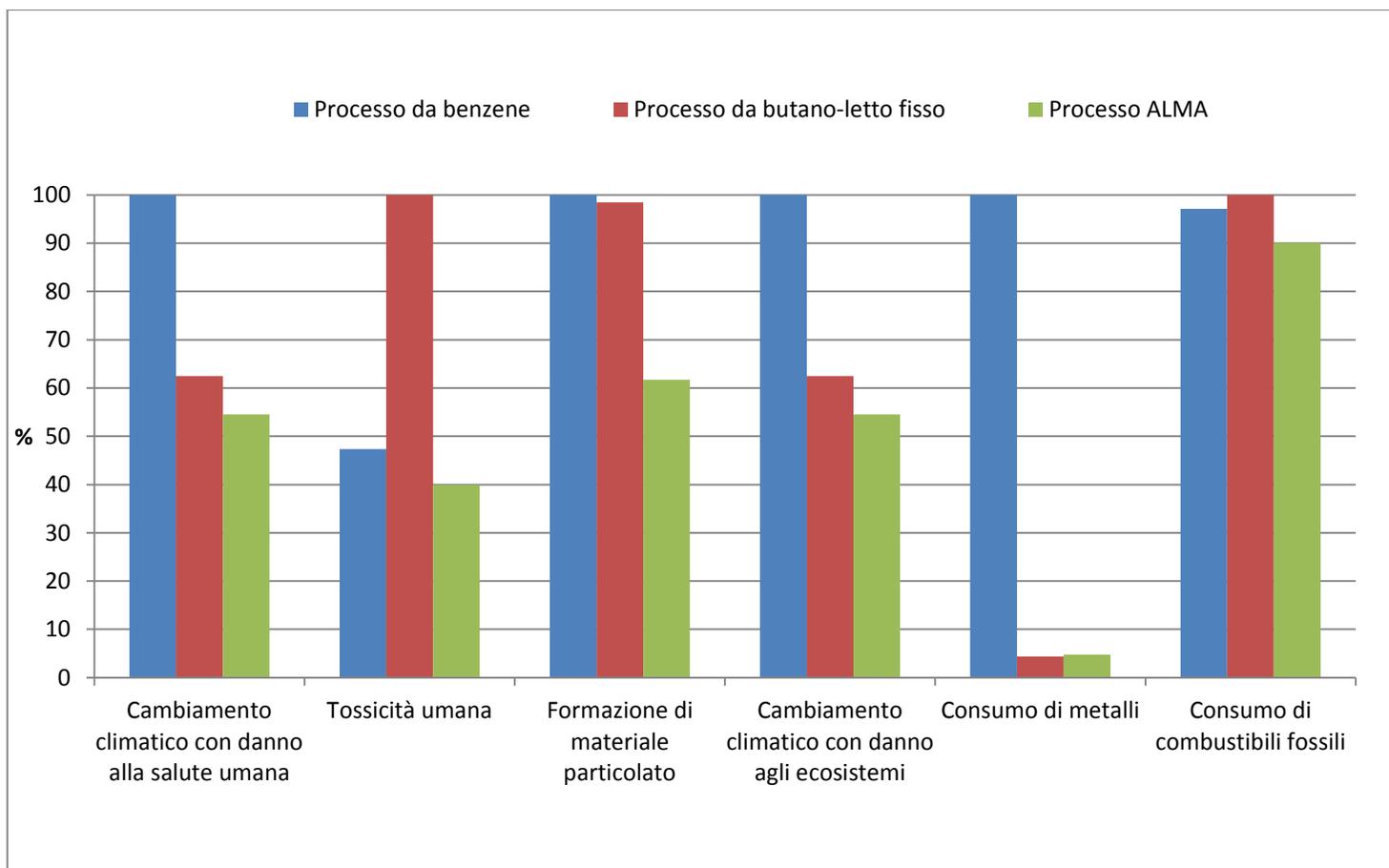


Figura 9.1: pesatura percentuale. Impatto di tutti gli scenari per le categorie midpoint considerate.

| Categoria d'impatto | Unità | Processo da benzene | Processo da butano- letto fisso | Processo ALMA |
|--|--------------|----------------------------|--|----------------------|
| Cambiamento climatico con danno alla salute umana | % | 100 | 62 | 55 |
| Tossicità umana | % | 47 | 100 | 40 |
| Formazione di materiale particolato | % | 100 | 98 | 62 |
| Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi | % | 100 | 62 | 55 |
| Consumo di metalli | % | 100 | 4 | 5 |
| Consumo di combustibili fossili | % | 97 | 100 | 90 |

Tabella 9.2: pesatura percentuale per le categorie di impatto midpoint di tutti gli scenari

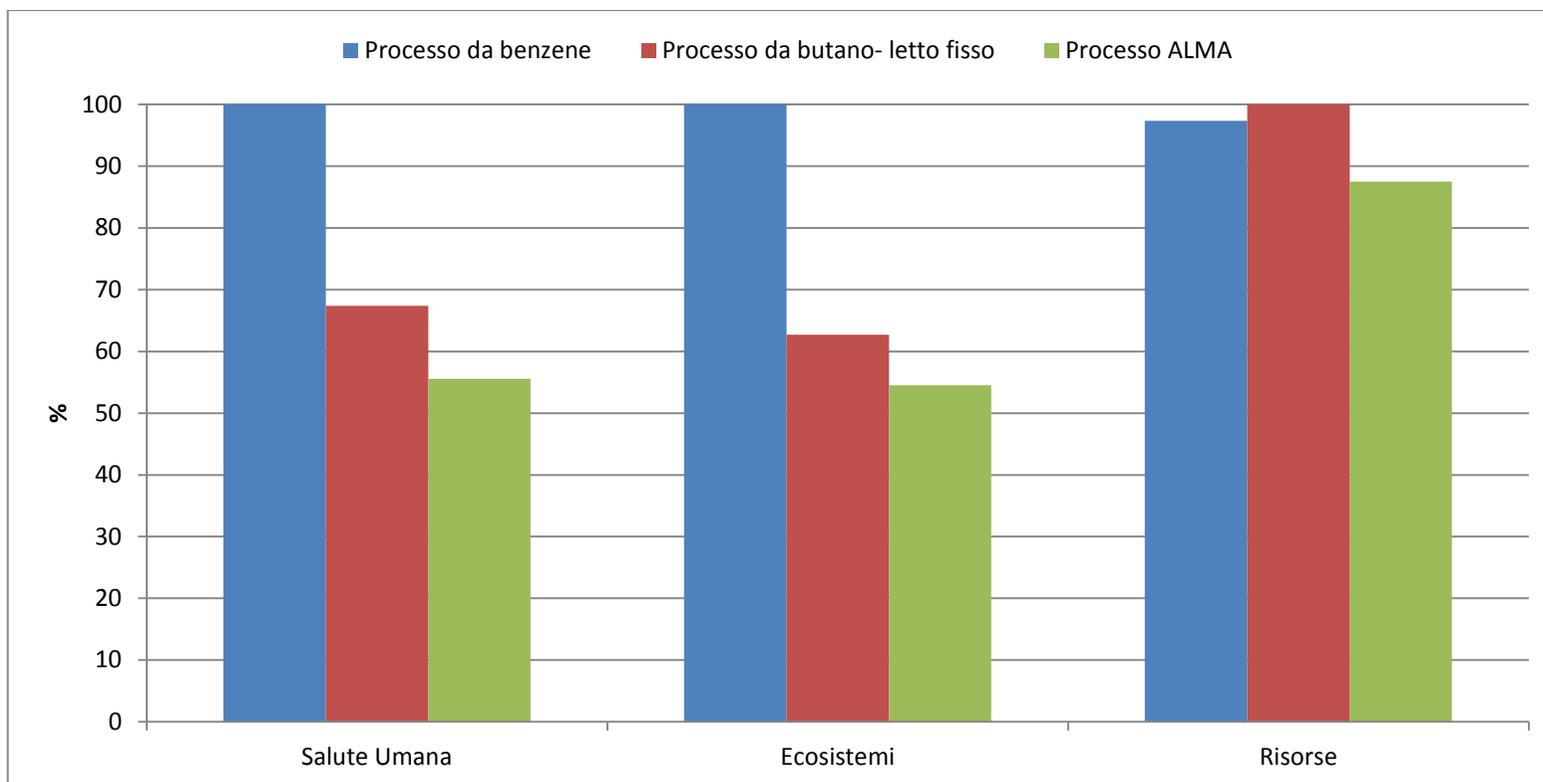


Figura 9.2: pesatura percentuale di tutti gli scenari per le categorie di danno endpoint.

| Categoria d'impatto | Unità | Processo da benzene | Processo da butano- letto fisso | Processo ALMA |
|----------------------------|--------------|----------------------------|--|----------------------|
| Salute Umana | % | 100 | 67.4 | 55.5 |
| Ecosistemi | % | 100 | 62.7 | 55.4 |
| Risorse | % | 97.4 | 100 | 87.5 |

Tabella 9.3: pesatura percentuale di tutti gli scenari per le categorie danno endpoint

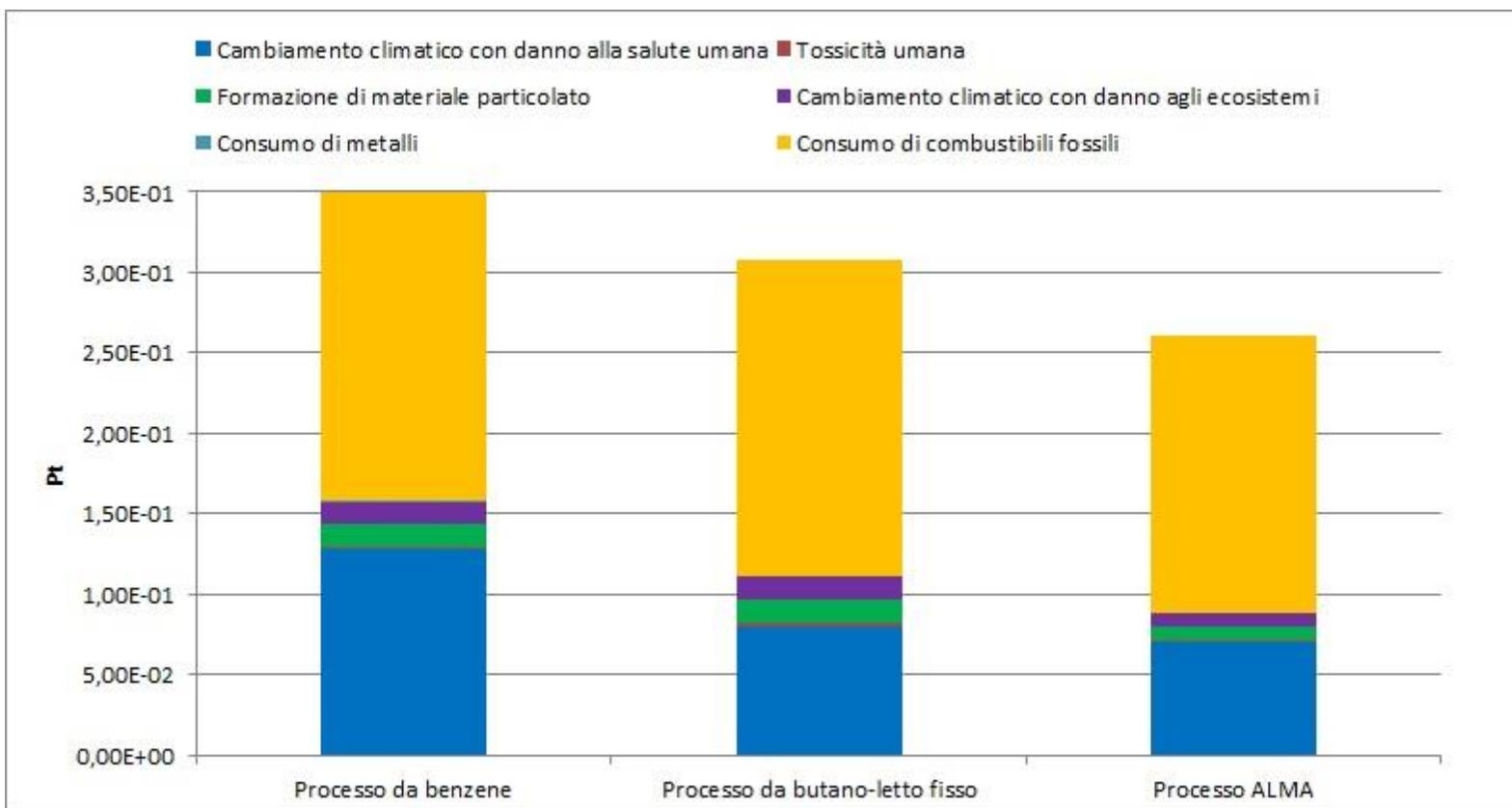


Figura 9.3: punteggio singolo categorie d'impatto midpoint

| Categoria d'impatto | Unità | Processo da benzene | Processo da butano- letto fisso | Processo ALMA |
|--|--------------|----------------------------|--|----------------------|
| Cambiamento climatico con danno alla salute umana | Pt | 1.28E-01 | 7.99E-02 | 6.97E-02 |
| Tossicità umana | Pt | 1.30E-03 | 2.73E-03 | 1.09E-03 |
| Formazione di materiale particolato | Pt | 1.41E-02 | 1.39E-02 | 8.72E-03 |
| Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi | Pt | 8.09E-02 | 5.06E-02 | 4.41E-02 |
| Consumo di metalli | Pt | 5.26E-04 | 2.31E-05 | 2.50E-05 |
| Consumo di combustibili fossili | Pt | 1.92E-01 | 1.97E-01 | 1.73E-01 |

Tabella 9.4: punteggio singolo categorie d'impatto midpoint.

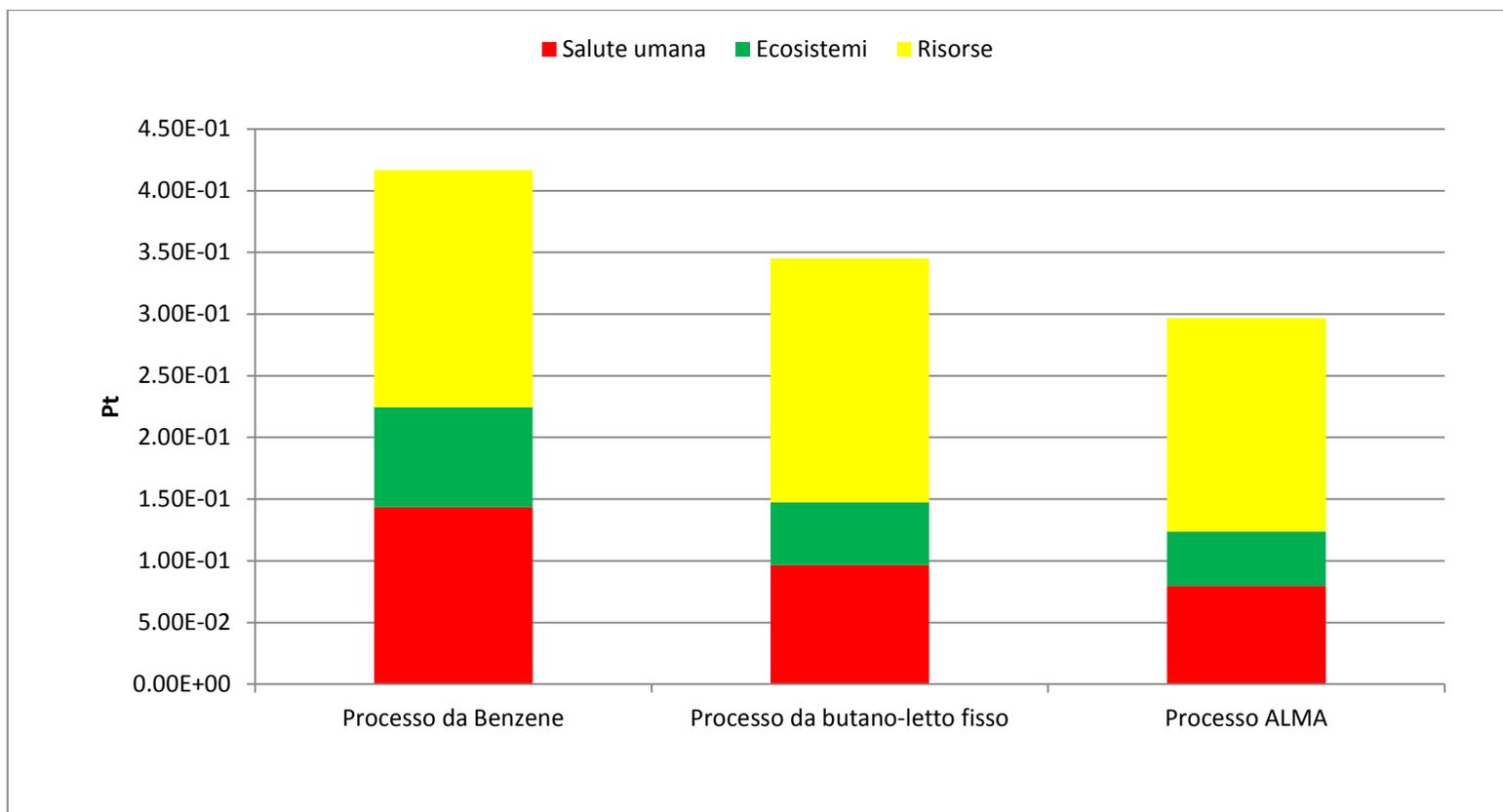


Figura 9.4: punteggio singolo per le categorie di danno endpoint

| Categoria d'impatto | Unità | Processo da benzene | Processo da butano- letto fisso | Processo ALMA |
|----------------------------|--------------|----------------------------|--|----------------------|
| Salute Umana | Pt | 1.43E-01 | 9.66E-02 | 7.96E-02 |
| Ecosistemi | Pt | 8.12E-02 | 5.09E-02 | 4.43E-02 |
| Risorse | Pt | 1.92E-01 | 1.97E-01 | 1.73E-01 |

Tabella 9.5: punteggio singolo di tutti gli scenari per le categorie di danno endpoint

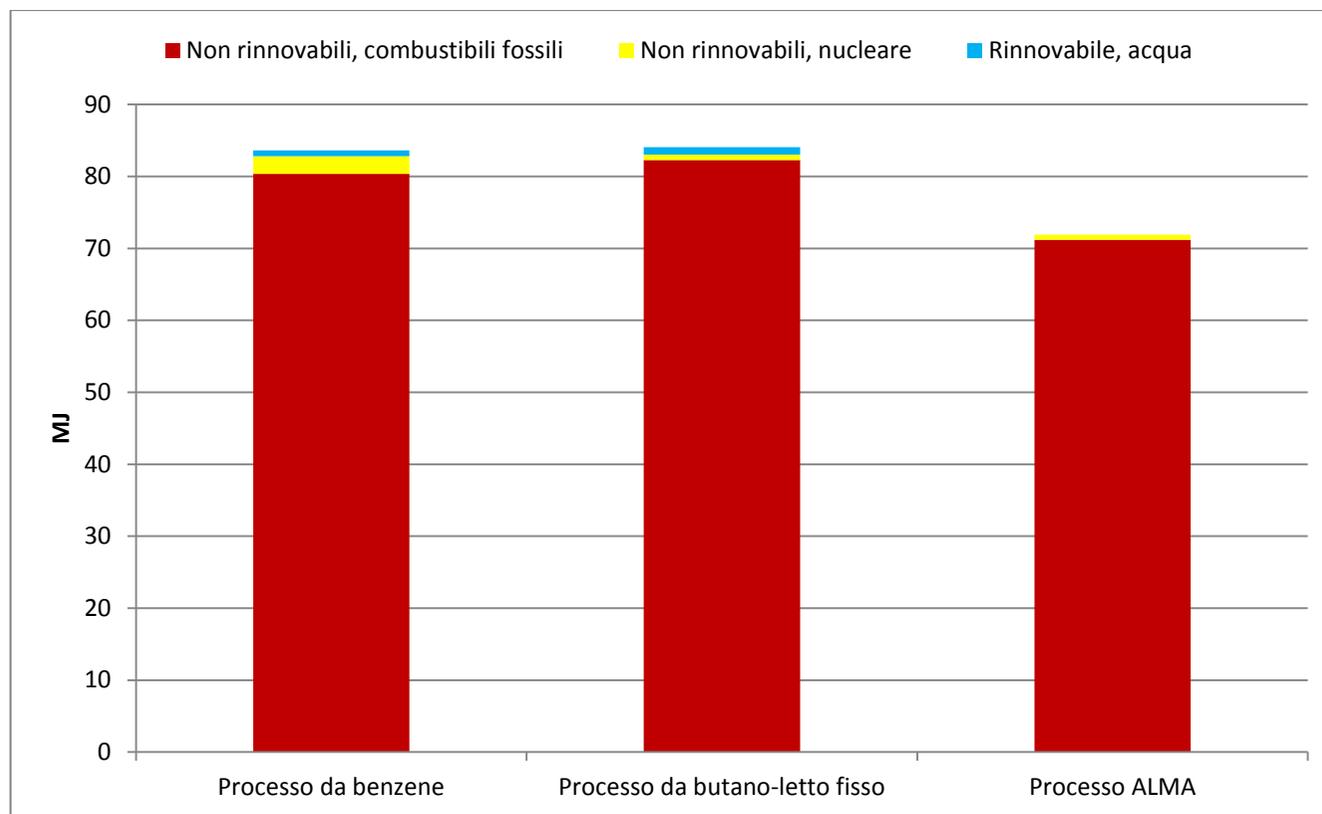


Figura 9.5: Valutazione dell'energia richiesta tramite il metodo CED (Cumulative Energy Demand) per i tre scenari considerati.

| Categoria d'impatto | Unità | Processo da benzene | Processo da butano- letto fisso | Processo ALMA |
|--|--------------|----------------------------|--|----------------------|
| Totale | MJ | 8.38E+01 | 8.42E+01 | 7.18E+01 |
| Non rinnovabili, combustibili fossili | MJ | 8.04E+01 | 8.23E+01 | 7.12E+01 |
| Non rinnovabili, nucleare | MJ | 2.46E+00 | 7.44E-01 | 7.11E-01 |
| Rinnovabile, acqua | MJ | 7.96E-01 | 1.02E+00 | -9.45E-02 |

Tabella 9.6: Valori delle energie richieste per ogni scenario considerato, valutati tramite il metodo CED

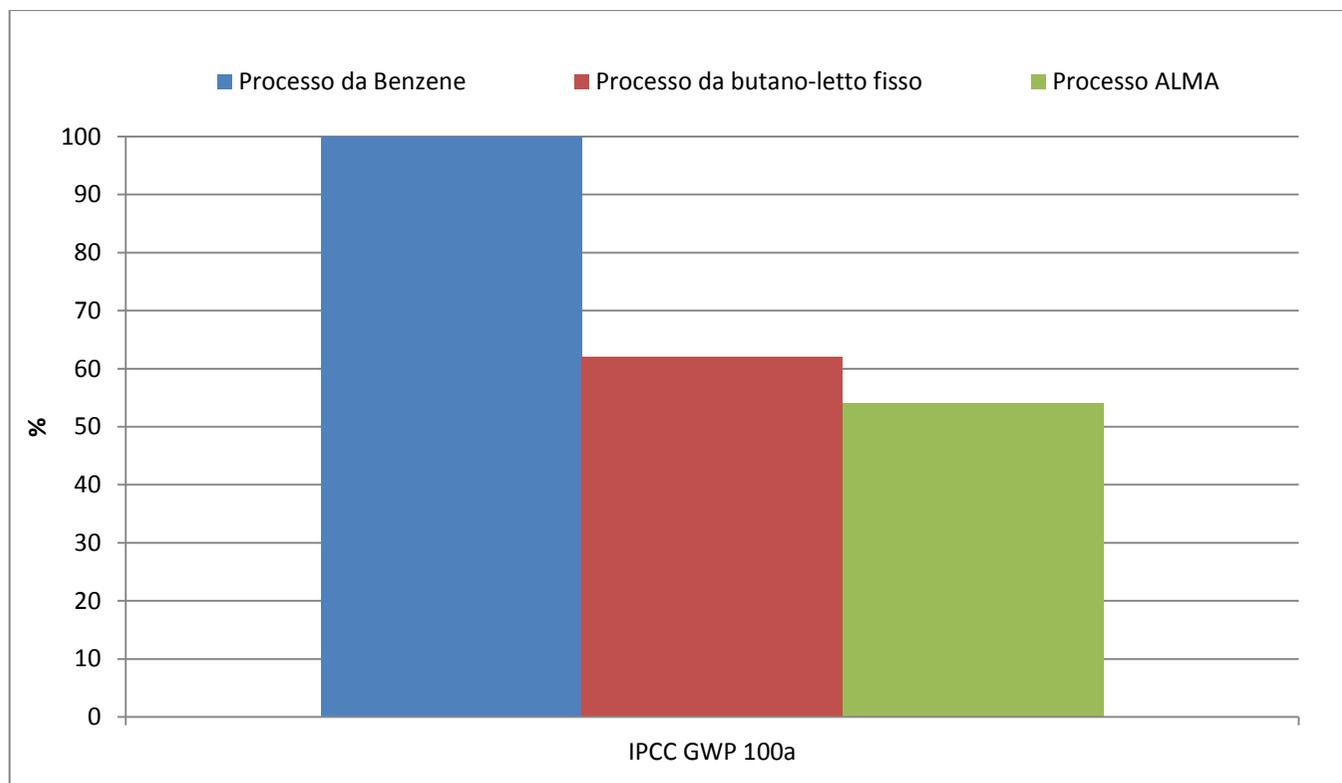


Figura 9.6: Risultati del Global Warming Potential, espressi in percentuale, per tutti gli scenari

| | Unità | Processo da benzene | Processo da butano- letto fisso | Processo ALMA |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------|
| IPCC GWP₁₀₀ | Kg di CO ₂ eq. | 4.66 | 2.89 | 2.52 |
| IPCC GWP₁₀₀ | % | 100 | 62.02 | 54.08 |

Tabella 9.7: Valori del GWP, valutato in un periodo di 100 anni, per i tre scenari considerati.

10. INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI

Nella presente sezione verranno discussi e descritti i risultati ottenuti dallo studio e presentati nel capitolo precedente sotto forma di grafici e tabelle.

10.1 Valutazione del danno

Nella fase di valutazione degli impatti sono stati messi a confronto il processo di produzione dell'anidride maleica da benzene e le due vie di sintesi a partire da n-butano: una che utilizza un reattore a letto fisso, l'altra che utilizza la tecnologia a letto fluido.

Nel capitolo precedente sono stati presentati i grafici e le tabelle dei risultati dei confronti, sia per le categorie intermedie (*midpoint*) che per le categorie finali (*endpoint*), per quanto riguarda il metodo ReCiPe.

Il primo confronto proposto, per entrare più nel dettaglio della comprensione dei risultati, è quello inerente alla fase di caratterizzazione, a cui viene associata la valutazione del danno sia a livello *midpoint* che a livello *endpoint*.

Nella tabella 9.1 vengono riportati i risultati della fase di caratterizzazione, con le rispettive unità di misura. Osservando i valori, si può notare come al processo di produzione da benzene siano associati gli impatti maggiori per quasi tutte le categorie a livello intermedio, ad eccezione di due: la Tossicità umana e il Consumo di combustibili fossili, che risultano superiori per il processo che utilizza il butano con tecnologia a letto fisso. Il motivo principale va ricercato probabilmente nelle maggiori richieste energetiche associate a tale processo (in termini di domanda di energia elettrica e combustibili) e ai processi a queste collegate.

Questi risultati risultano più chiari osservando i grafici a istogramma ottenuti dalla pesatura percentuale: in figura 9.1 per ogni categoria di impatto intermedia, mentre in figura 9.2 per ogni categoria di danno finale. La pesatura percentuale si realizza scegliendo lo scenario con impatto più elevato per ogni categoria considerata, e assegnandogli il valore del 100%. Gli altri scenari vengono poi normalizzati sulla base di questo.

Dalla visualizzazione di tali grafici si osserva che il processo da benzene ha impatti maggiori sulla salute umana e sugli ecosistemi, ma non sulla richiesta di risorse, per la quale lo scenario a maggiore impatto risulta essere il processo che parte da butano con tecnologia a letto fisso, superiore al processo da benzene del 2.7%.

Questo risultato appare piuttosto sorprendente, in quanto i processi che impiegano il butano al posto del benzene, dovrebbero mostrare impatti inferiori dovuti al minore carico ambientale associato alla fase di produzione dell'alcano rispetto a quello associato al composto aromatico.

In effetti, effettuando un'analisi di screening tramite il software SimaPro sui due processi inerenti alla produzione delle due sostanze in esame, "Benzene, at plant /RER U" e "Butane at refinery/ RER U", il processo di produzione del butano ha un impatto inferiore di circa il 16% rispetto a quello del benzene, per la categoria delle risorse.

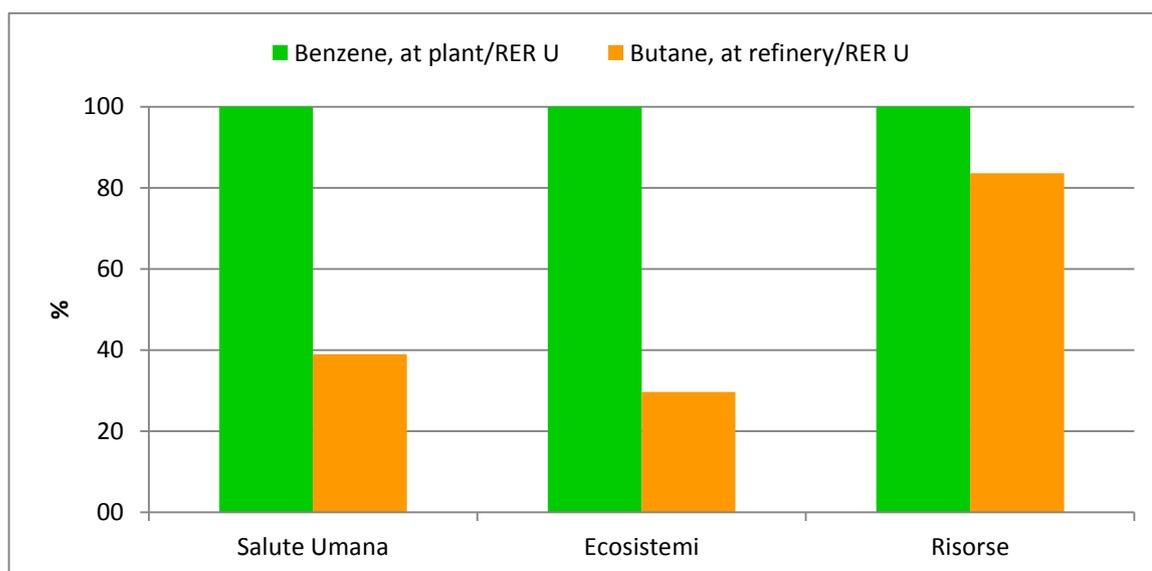


Figura 10.1: Confronto in termini di pesatura % tra i processi di produzione del benzene e del butano presenti in Ecoinvent

| Categoria di danno | Unità | Benzene, at plant/RER U | Butane, at refinery/RER U |
|--------------------|-------|-------------------------|---------------------------|
| Salute Umana | % | 100.0 | 39.0 |
| Ecosistemi | % | 100.0 | 29.7 |
| Risorse | % | 100.0 | 83.7 |

Tabella 10.1: valori del confronto degli scenari di produzione di benzene e butano presenti in Ecoinvent, per le categorie di danno endpoint.

Questo andamento non si mantiene nel processo di ossidazione che utilizza la tecnologia a letto fisso, venendo invece rispettata nel processo ALMA, ovvero quella che utilizza il letto fluido.

Per comprenderne meglio il motivo, si considerino i risultati ottenuti a livello intermedio.

Alla macro categoria che valuta il consumo di risorse, sono ascrivibili, nel nostro caso, due categorie di impatto intermedio: il consumo di risorse fossili e il consumo di metalli. Come si può notare, l'andamento del consumo di risorse, è in linea con quello inerente al consumo di combustibili fossili. Il motivo principale va ricercato nelle modellazioni dei due processi da butano. Per questi processi, oltre al consumo di energia elettrica, si deve considerare anche l'impatto dovuto alla richiesta di combustibile ausiliario utilizzato nella fase di incenerimento, il quale non è presente nello scenario che parte da benzene.

Il processo da butano che utilizza la tecnologia a letto fisso ha una maggiore richiesta di energia elettrica sia rispetto al processo ALMA, sia rispetto al processo da benzene. Inoltre ha un maggiore apporto di metano ausiliario rispetto al processo ALMA. A ciò, si deve aggiungere che, mentre nel processo ALMA si ha un maggiore recupero energetico, anche in termini di energia elettrica, nel processo a letto fisso questo recupero è inferiore e riguarda solo l'energia termica associata al vapore.

Per analizzare l'impatto sul consumo dei metalli è stata eseguita un'analisi di contributo, grazie alla quale è possibile valutare quali sono i processi che contribuiscono maggiormente all'impatto per ogni categoria.

Da tale analisi si evince che il processo che contribuisce maggiormente al consumo dei metalli è il processo di produzione del catalizzatore, ma solo per quanto riguarda lo scenario del processo da benzene. In effetti quest'ultimo è quello che utilizza il maggiore quantitativo di catalizzatore, per ogni kg di anidride maleica prodotta.

Si ricorda che la modellazione del sistema catalitico è stata eseguita considerando solo le fasi di estrazione delle materie prime, trascurando le fasi di assemblaggio e produzione.

Nella modellazione del catalizzatore del processo che parte da benzene si è considerato che il 50% fosse rappresentato dagli ossidi misti di Vanadio e Molibdeno (fase attiva: V_2O_5 e MoO_3) e l'altro 50% dal supporto in allumina (Al_2O_3).

Per i due scenari che utilizzano il butano come materia prima, il catalizzatore non rappresenta un impatto rilevante, tanto che il processo di produzione del catalizzatore non viene preso in considerazione.

In figura 10.1 viene mostrato il grafico dei processi che contribuiscono maggiormente alla categoria inerente al consumo dei metalli per lo scenario del processo da benzene.

Come spiegato, gli impatti maggiori sono legati alla produzione del catalizzatore, seguito dalla produzione del benzene. Gli altri impatti riguardano soprattutto la produzione di energia elettrica o sono legati alle infrastrutture.

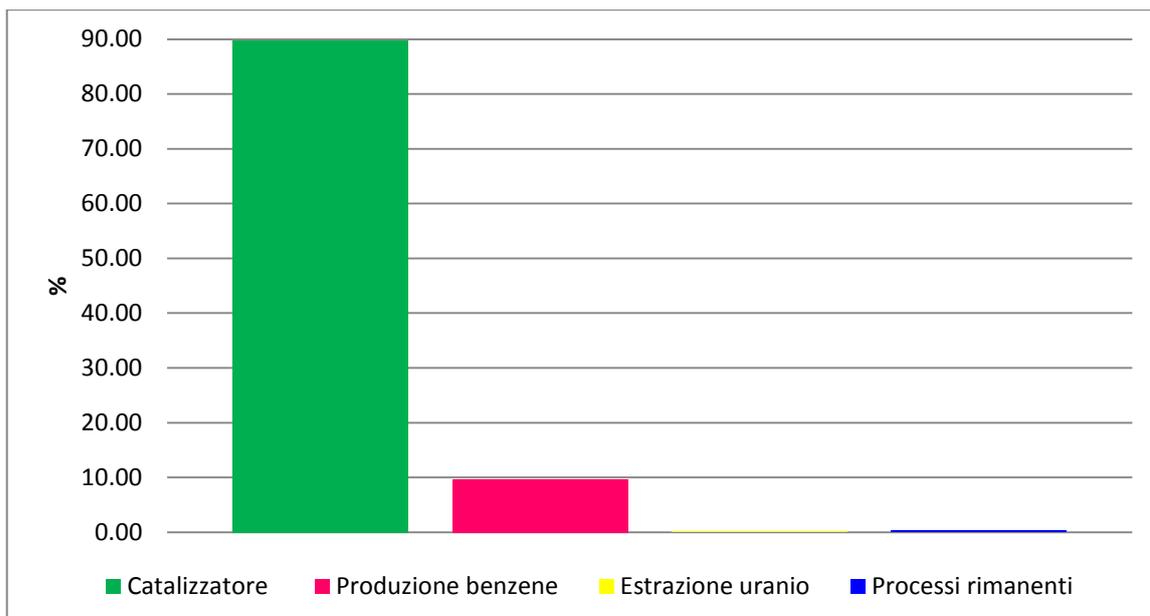


Figura 10.2: Contributo di processo per il consumo dei metalli-processo da benzene.

Sempre in linea con le aspettative, si ottiene che l'impatto sul cambiamento climatico (con danno alla salute umana e agli ecosistemi) è maggiore per il processo da benzene rispetto ai due processi da butano. Questo è dovuto sia ai maggiori impatti legati alla produzione di benzene, e quindi alla fase a monte del processo di ossidazione, sia ai quantitativi maggiori di CO₂ emessa durante la fase di reazione, e al conseguente incenerimento del benzene non reagito. Nonostante il processo da benzene abbia una conversione e una resa molto maggiore (conversione 97% e resa 68%) rispetto all'ossidazione del n-butano, si ricorda che l'ossidazione del benzene produce, per ogni mole di anidride maleica ottenuta, due moli di anidride carbonica che vanno a sommarsi a quelle ottenute dalla reazione parallela e dalla successiva fase di incenerimento.

Meno prevedibile risulta il confronto tra i due processi che partono da n-butano.

Se si considerano i bilanci di materia, il processo che usa la tecnologia a letto fisso ha rese superiori rispetto al processo ALMA (55% contro 45%), pertanto ha una richiesta di reagente inferiore. Questo si riflette poi in tutte le fasi del processo: se la quantità di reagente è minore, a parità di conversione, ne deriverà che dalla reazione parallela si ottengono minori quantità di CO e CO₂ e la quantità di reagente non convertito che deve essere bruciata risulterà inferiore.

Tuttavia occorre considerare la diversa efficienza dei due processi: anche se il letto fluido ha rese inferiori, l'efficienza energetica di tale tecnologia è superiore. Ciò significa che il letto fluido riesce a recuperare una percentuale superiore del calore prodotto durante la

fase di reazione. Nelle modellazioni questo è stato tradotto come un minore apporto di energia e combustibile ausiliario e come un maggiore recupero energetico. Lo scenario a letto fisso risente, quindi, anche degli impatti derivanti dalle maggiori richieste di energia e combustibile ausiliario.

Altra categoria degna di nota è quella inerente alla tossicità umana. Come si può notare dai grafici in figura 9.1, per questa categoria l’impatto maggiore è dato dal processo di ossidazione del butano con tecnologia a letto fisso.

Questo risultato può apparire sorprendente se si considera la pericolosità intrinseca dovuta all’utilizzo del benzene.

Ripetendo con il software l’analisi di screening sui due processi di produzione del benzene e del butano, “Benzene, at plant /RER U” e “Butane at refinery/ RER U”, si nota che i risultati ottenuti sono in accordo con quelli ottenuti in questo ultimo confronto.

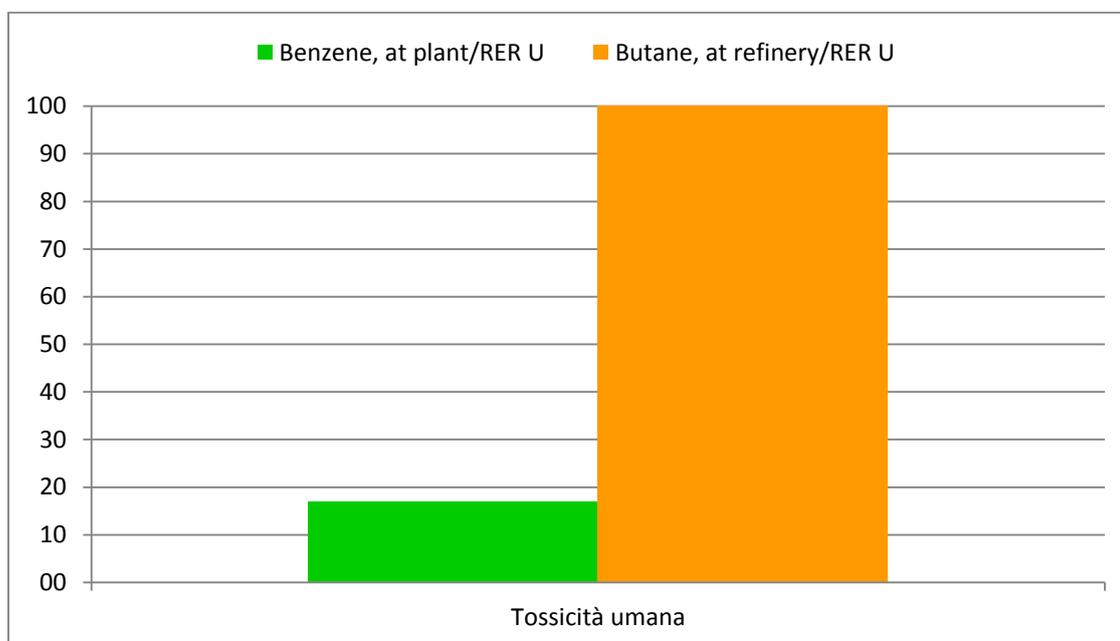


Figura 10.3: pesatura % per la categoria “Tossicità umana” degli scenari di produzione del benzene e del butano presenti in Ecoinvent

| Categoria d’impatto | Unità | Benzene, at plant/RER U | Butane, at refinery/RER U |
|---------------------|-------|-------------------------|---------------------------|
| Tossicità umana | DALY | 8.92E-09 | 5.24E-08 |
| | % | 17.0 | 100 |

Tabella 10.2: valori pesatura % per la categoria “Tossicità umana” degli scenari di produzione del benzene e del butano presenti in Ecoinvent

Le operazioni di raffinazione del petrolio per l'ottenimento del butano contribuiscono a produrre un impatto maggiore rispetto al processo di produzione del benzene, nonostante il benzene abbia una maggiore tossicità intrinseca.

I contributi a tale categoria non sono solo associabili ai processi produttivi dei reagenti, ma anche alle richieste energetiche. Infatti quando si valutano i processi di produzione dell'anidride maleica, questi andamenti vengono mantenuti, considerando che oltre ai contributi derivanti dai processi di produzione dei reagenti vengono sommati anche i contributi derivanti dalla fase di ossidazione.

Questo spiega perché il processo ALMA, nonostante utilizzi butano come materia prima, ha in realtà un impatto inferiore rispetto al processo che utilizza il letto fisso. Si ricorda che il processo ALMA presenta un maggior impatto evitato dovuto proprio alla generazione di energia elettrica durante la fase di incenerimento ed una richiesta di combustibili inferiore rispetto all'altro processo.

L'ultima categoria che rimane da descrivere è quella inerente alla formazione di materiale particolato.

Anche in questo caso si osserva che il trend mostra impatti maggiori associati allo scenario che utilizza il benzene come materia prima.

In linea di massima questa categoria risulta essere differente dalle altre sopra descritte, in quanto fornisce informazioni circoscritte alle zone in cui avviene il rilascio di materiale particolato, mentre le altre categorie forniscono più informazioni a livello globale.

La formazione di materiale particellare nei processi chimici è solitamente collegabile ai processi di combustione, ovvero ai processi di produzione di energia. Per questo motivo tale categoria è un utile indice di ciò che avviene durante la fase di incenerimento.

Il processo da benzene prevede, in ingresso, una quantità maggiore di reagente rispetto al processo da butano che sfrutta il letto fisso. Nonostante la conversione dell'aromatico sia molto alta, occorre ricordare che la selettività della reazione di produzione dell'anidride maleica è pari alla conversione del 70% del benzene, mentre il restante 30% reagisce nella reazione parallela. Ciò significa che l'insieme delle quantità di sottoprodotti e del benzene non convertito inviati all'inceneritore è molto maggiore rispetto a quella che si può trovare nel processo di ossidazione del butano a tecnologia a letto fisso, incidendo in tal modo sulla formazione di particolato in uscita dall'impianto.

Tuttavia, come accennato sopra, occorre tener conto anche della diversa richiesta energetica dei processi considerati.

Questo spiega come mai, nonostante il processo ALMA abbia una quantità di reagente superiore al processo di ossidazione del benzene, per kg di anidride maleica prodotta, gli impatti associati alla formazione di materiale particolato risultino inferiori a quest'ultimo.

Si riportano infine i grafici a istogramma inerenti al confronto in termini di punteggio singolo, *Pt*, sia a livello delle categorie *midpoint*, in figura 9.3, che a livello *endpoint*, in figura 9.4.

In questo tipo di grafico, agli impatti associati alle varie categorie viene assegnato un punteggio. I punteggi relativi alle singole categorie vengono quindi sommati a dare un'unica barra di istogramma per ogni scenario realizzato. In questo modo è possibile visualizzare quale scenario ha impatti maggiori a livello assoluto.

A completamento della discussione dei risultati, si riportano i valori ottenuti tramite i metodi CED e GWP, a supporto e completamento dei dati ottenuti con il metodo ReCiPe. In figura 9.5 e in tabella 9.6 vengono presentati i risultati ottenuti dall'utilizzo del metodo CED (*Cumulative Energy Demand*). Come si può notare, questi risultati sono in linea con quanto ottenuto per la categoria inerente agli impatti associati al consumo dei soli combustibili fossili. Nel grafico relativo ai risultati CED si nota come, in effetti, l'uso di combustibili fossili per la produzione di energia, sia di gran lunga la categoria di maggiore importanza.

Viene mantenuto lo stesso andamento, per il quale la maggiore richiesta energetica è ascrivibile al processo da butano con tecnologia a letto fisso.

A seguire le risorse fossili vi è poi il consumo dall'uranio per la produzione di energia nucleare e infine l'energia idroelettrica prodotta tramite l'acqua e pertanto considerata risorsa rinnovabile. Apparentemente, per la domanda di energia, sembra avere maggiore peso la produzione di energia elettrica e la richiesta di combustibile ausiliario: in questo modo si comprende come mai il processo da butano a letto fisso abbia valori superiori rispetto al processo che parte da benzene.

Infine in figura 9.6 sono riportati i dati del *Global Warming Potential*, che confermano l'andamento visto in precedenza per le categorie che valutano gli impatti sul cambiamento climatico. Dal grafico risulta che il maggiore impatto in termini di kg di CO₂ equivalente, sia da associare al processo di ossidazione del benzene, che supera il processo da butano-letto fisso del 38%, e il processo ALMA del 46%.

10.2 Analisi Monte Carlo

L'analisi di incertezza è stata accennata nel paragrafo 3.2.5.1 della parte generale. Tale procedimento serve a valutare l'incertezza associata ai dati utilizzati e come questa si ripercuote nell'avanzamento dei calcoli (*Goedkoop et al. 2008*).

Nel capitolo 8 si è visto come, tramite la matrice di Weidema, si possa associare un punteggio ad ogni tipologia di dato utilizzato nell'analisi di inventario. I punteggi servono a valutare l'incertezza associata ad ogni dato inserito nelle modellazioni, che si esprime all'interno di un intervallo (o deviazione standard). In questo modo, l'incertezza viene valutata per ogni caratteristica che può influire sulla variabilità dei dati (metodo di acquisizione dei dati, indipendenza delle fonti, rappresentatività, correlazioni temporali, geografiche e tecnologiche).

L'analisi di incertezza viene eseguita per confermare i dati ottenuti dalla fase di valutazione degli impatti e viene realizzata tramite il metodo statistico Monte Carlo, così chiamato in onore della capitale del Principato di Monaco, Montecarlo, famosa per i suoi casinò, nei quali l'attività principale è il gioco d'azzardo. Caratteristica del gioco d'azzardo è la casualità con la quale escono i risultati; il metodo si basa proprio sul campionamento di variabili casuali.

Il metodo Monte Carlo utilizza una serie di simulazioni per trarre delle stime, applicando un algoritmo che è in grado di generare una serie di numeri non correlati tra loro, i quali seguono una distribuzione di probabilità: nel caso degli studi LCA questa distribuzione prevede un andamento Lognormale, con un intervallo di confidenza del 95% (*Goedkoop et al. 2008*).

La simulazione prevede che i parametri di ciascun processo, ovvero i dati dell'analisi di inventario, vengano fatti variare all'interno del loro intervallo di incertezza. Le risposte della simulazione vengono quindi memorizzate e si procede con una nuova simulazione. La procedura viene ripetuta più volte: nel presente studio si è scelto di effettuare 10000 iterazioni. Da ogni simulazione si ottengono risultati diversi, che insieme vanno a determinare la distribuzione delle incertezze.

Si precisa che il metodo Monte Carlo ha la possibilità di confrontare solo due scenari alla volta, per i quali vengono mostrate le categorie (di danno o di impatto) e la frequenza per la quale uno dei due scenari ha impatto maggiore dell'altro.

I risultati dell'analisi d'incertezza vengono mostrati sotto forma di barre di istogramma che rappresentano il numero di volte (nella varie categorie considerate) in cui lo scenario A ha impatto maggiore dello scenario B, e viceversa.

Si è deciso di effettuare una prima analisi Monte Carlo sulla coppia di processi che utilizzano il butano, il processo a letto fisso e il processo ALMA (letto fluido), e una seconda analisi sul processo che parte da benzene e sul processo ALMA (che utilizza butano).

Di seguito verranno mostrati i dati ottenuti nei due casi separatamente.

Per il primo confronto riportato si considera:

- A: processo da butano letto fisso;
- B: processo ALMA.

In figura 10.4 viene riportato il confronto a livello delle categorie intermedie. Come si può notare, il processo a letto fisso, A, ha un impatto maggiore del processo ALMA, B, nella gran parte delle categorie selezionate, ad eccezione della categoria riguardante il *consumo dei metalli*, per la quale nell'88.5% dei casi, il processo ALMA ha un impatto superiore a quello a letto fisso. Questo conferma quanto visto in precedenza, nella fase di caratterizzazione, nella quale, per la categoria consumo dei metalli il processo ALMA aveva un impatto superiore dell'1% rispetto a quello del processo a letto fisso. Come spiegato in precedenza, per i processi che utilizzano butano, nella categoria *consumo dei metalli* il processo di produzione del catalizzatore non ha molto peso rispetto a tutti gli altri processi che contribuiscono e che risultano avere un maggiore impatto.

L'impatto maggioritario è dovuto ad altre cause, rintracciabili nei processi di produzione del reagente e dell'energia. A tale proposito, si ricorda che, avendo il processo ALMA una resa inferiore, l'apporto di reagente a questo processo è maggiore. Pertanto, i processi legati alla produzione del reagente avranno maggiore peso rispetto a quelli associati al processo a letto fisso.

Vengono confermate tutte le altre categorie intermedie, per le quali il processo a letto fisso ha impatti superiori rispetto al processo ALMA.

In figura 10.5 viene mostrato il grafico riguardante le categorie di danno a livello *endpoint*. Anche in questo caso viene confermato quanto visto in precedenza, nella fase valutazione del danno, mostrando che gli impatti superiori sono ascrivibili, per la maggior parte delle volte, al processo con tecnologia a letto fisso.

In particolare, visualizzando il grafico del punteggio singolo, figura 10.6, si nota come nel 95.8% dei casi l'impatto maggiore sia da associare al processo a letto fisso, confermando in tale modo i risultati ottenuti nella fase di caratterizzazione. In figura 10.7 è possibile, inoltre, visualizzare il grafico della distribuzione delle probabilità, con andamento lognormale, in cui vengono mostrati i risultati visualizzati nel punteggio

singolo sotto forma di istogramma: le barre in rosso rappresentano la percentuale di volte in cui il processo a letto fisso presenta impatti maggiori rispetto al processo ALMA.

Il secondo confronto effettuato con l'analisi Monte Carlo riguarda il processo che utilizza benzene come materia prima e il processo ALMA.

In questo caso, si considera:

- A: il processo da benzene;
- B: il processo ALMA.

A livello delle categorie *midpoint*, il processo da benzene risulta avere impatti maggiori nella maggior parte dei casi. L'unica eccezione è data dalla categoria *tossicità umana*, per la quale il processo ALMA ha impatti maggiori nel 54.2% delle iterazioni mentre il processo da benzene, per il restante 45.8%.

Nella tabella relativa alla pesatura percentuale, tabella 9.2, si osserva che il processo ALMA e il processo da benzene hanno una differenza del 7% per quel che riguarda la categoria *tossicità umana*, pertanto i risultati ottenuti dall'analisi Monte Carlo stanno ad indicare che non c'è una netta differenza tra gli impatti dell'uno e dell'altro processo per la categoria selezionata, come si può osservare nella tabella 10.10.

Per tutte le altre categorie si osserva un maggior impatto del processo che parte da benzene, che raggiunge il valore del 100% nelle categorie: *cambiamento climatico con danno sulla salute umana*, *cambiamento climatico con danno agli ecosistemi* e *consumo di metalli*.

I risultati della valutazione degli impatti vengono confermati anche dalle categorie di danno *endpoint*, in figura 10.8, per le quali gli impatti maggiori sono da associare al processo da benzene nel 100% dei casi per le categorie *Salute Umana* ed *Ecosistemi* e nel 94% dei casi per la categoria *Risorse*.

A conferma che il processo da benzene sia in assoluto il più impattante, si riporta, in figura 10.9, il grafico relativo al punteggio singolo, con il processo da benzene che ha un maggiore impatto nel 100% dei casi.

Per il punteggio singolo, si riporta, in figura 10.10, il grafico della distribuzione delle probabilità che, come accennato in precedenza, presenta un andamento lognormale.

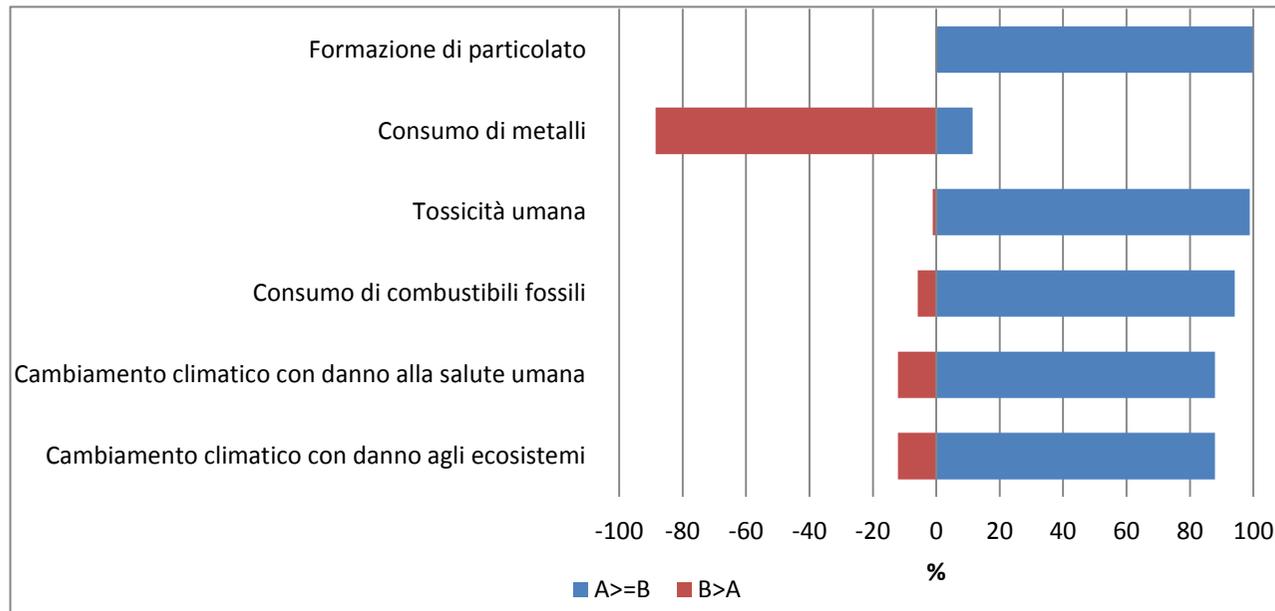


Figura 10.4: Analisi Monte Carlo processo da butano a letto fisso (A) vs ALMA (B), caratterizzazione

| 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 | 88% | 2.90E-09 | 2.75E-09 | 2.59E-09 | 8.92E-01 | -1.84E-09 | 8.30E-09 | 8.92E-03 |
| Cambiamento climatico con danno alla salute umana | 88% | 5.12E-07 | 4.85E-07 | 4.56E*07 | 8.92E-01 | -3.25E-07 | 1.47E-06 | 8.92E-03 |
| Consumo di combustibili fossili | 94.10% | 3.80E-02 | 3.69E-02 | 2.54E-02 | 6.69E-01 | -9.39E-03 | 9.19E-02 | 6.69E-03 |
| Tossicità umana | 98.90% | 8.27E-08 | 5.08E-08 | 1.21E-07 | 1.47E+00 | 5.14E-09 | 3.62E-07 | 1.47E-02 |
| Consumo di metalli | 11.50% | -2.94E-06 | -2.93E-06 | 2.44E-06 | -8.36E-01 | -7.86E-06 | 1.87E-06 | -8.36E-03 |
| Formazione di particolato | 99.80% | 2.62E-07 | 2.54E-07 | 9.41E-08 | 3.60E-01 | 9.49E-08 | 4.65E-06 | 3.60E-03 |

Tabella 10.3: Analisi Monte Carlo processo da butano a letto fisso (A) vs ALMA (B), caratterizzazione

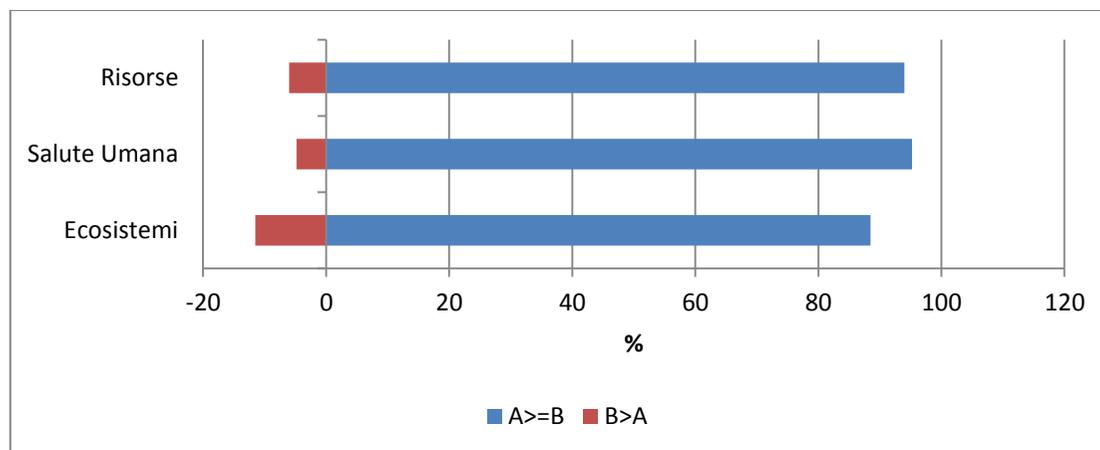


Figura 10.5: Analisi Monte Carlo processo da butano a letto fisso (A) vs ALMA (B), valutazione dei danni

Tabella 10.4: Analisi Monte Carlo processo da butano a letto fisso (A) vs ALMA (B), valutazione dei danni

| Categoria di danno | A >= B | Media | Mediana | SD | CV (Coefficiente di Variazione) | 2.50% | 97.50% | Err. std. di media |
|--------------------|--------|----------|----------|----------|---------------------------------|-----------|----------|--------------------|
| Ecosistemi | 88.50% | 2.99E-09 | 2.84E-09 | 2.40E-09 | 87.20% | -1.80E-09 | 8.44E-09 | 0.00802 |
| Salute Umana | 95.20% | 8.58E-07 | 8.16E-07 | 5.45E-07 | 66.30% | -1.53E-07 | 2.08E-06 | 0.00663 |
| Risorse | 94.00% | 0.0382 | 0.0369 | 0.0254 | 67.00% | -0.00939 | 0.0919 | 0.0067 |

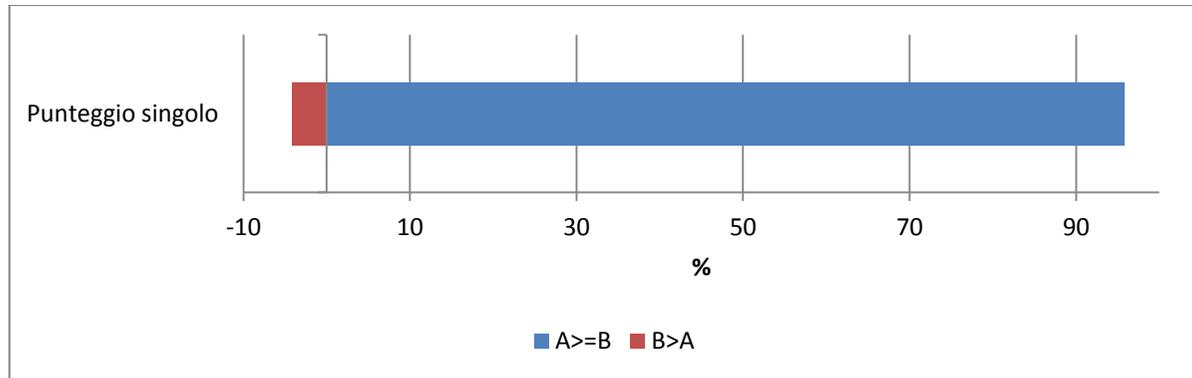


Figura 10.6: Analisi Monte Carlo processo da butano a letto fisso (A) vs ALMA (B), punteggio singolo

| Categoria di danno | A >= B | Media | Mediana | SD | CV (Coefficiente di Variazione) | 2.50% | 97.50% | Err. std. di media |
|--------------------|--------|--------|---------|------|---------------------------------|----------|--------|--------------------|
| Punteggio singolo | 95.80% | 0.0482 | 0.0465 | 0.03 | 62% | -0.00588 | 0.111 | 0.00616 |

Tabella 10.5: Analisi Monte Carlo processo da butano a letto fisso (A) vs ALMA (B), punteggio singolo

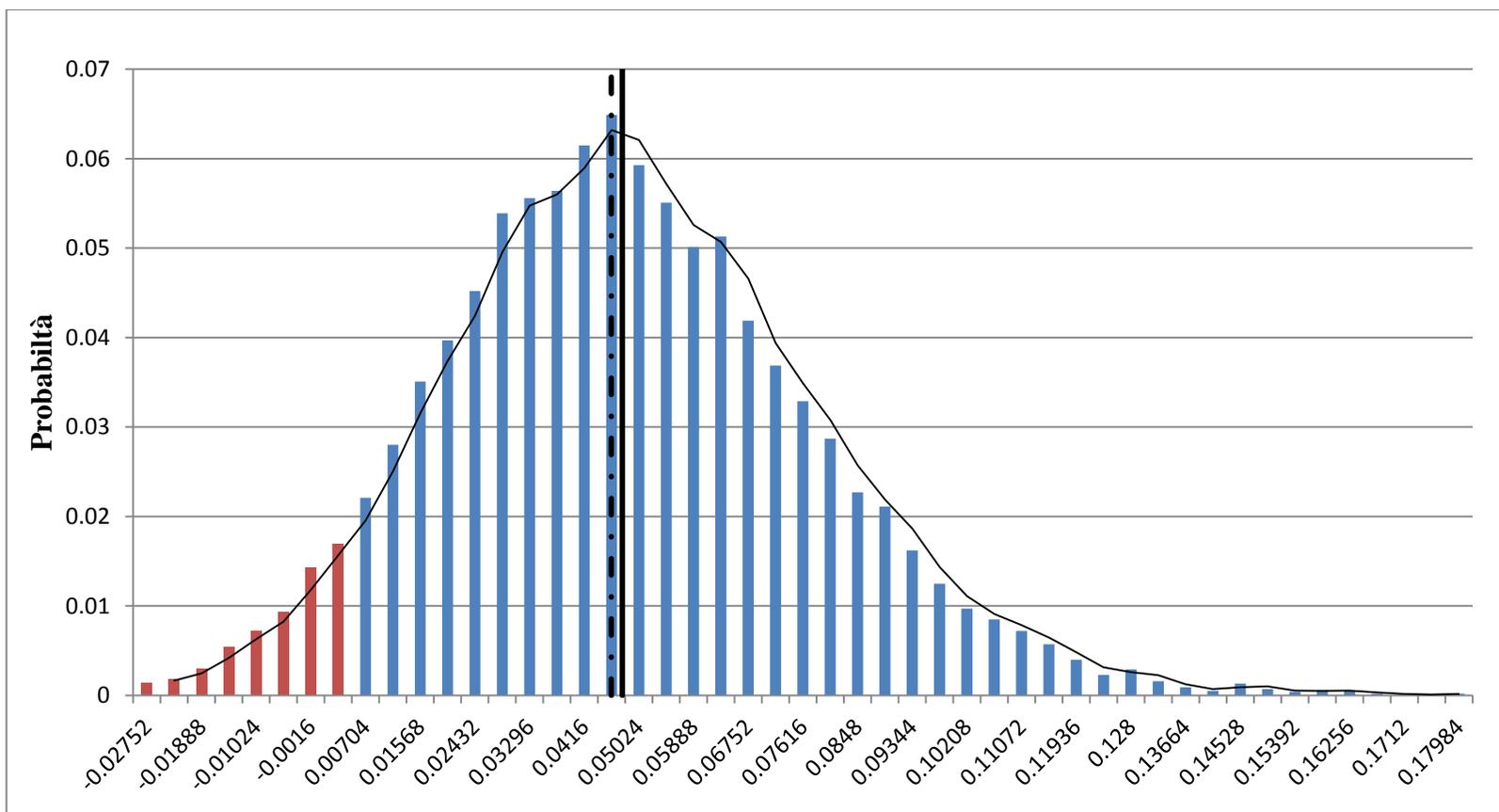


Figura 10.7: Analisi Monte Carlo processo da butano a letto fisso vs ALMA-punteggio singolo: andamento distribuzione lognormale. La linea tratteggiata rappresenta la mediana, mentre la linea continua rappresenta la media

| Caratterizzazione | | | Analisi Monte Carlo | |
|-------------------|------|---|---------------------|------|
| Letto fisso | ALMA | Categorie di Impatto | Letto fisso | ALMA |
| x | | Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi | x | |
| x | | Cambiamento climatico con danno alla salute umana | x | |
| x | | Consumo di combustibili fossili | x | |
| x | | Tossicità umana | x | |
| | x | Consumo di metalli | | x |
| x | | Formazione di particolato | x | |

Tabella 10.6: Confronto analisi di caratterizzazione e analisi Monte Carlo per processo da butano a letto fisso vs ALMA

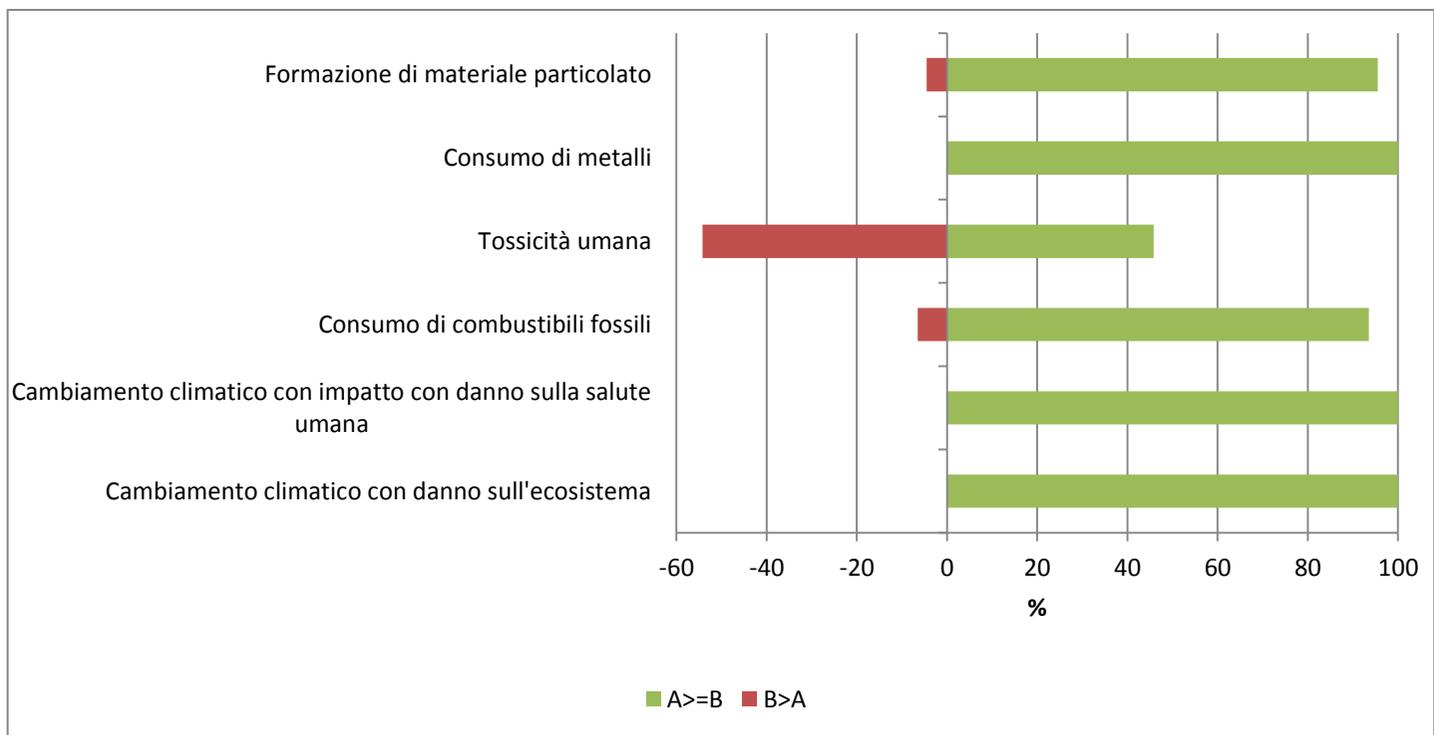


Figura 10.8: Analisi Monte Carlo processo da benzene (A) vs ALMA (B), caratterizzazione

| 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 | 100% | 1.67E-08 | 1.67E-08 | 2.29E-09 | 1.37E-01 | 1.21E-08 | 2.11E-08 | 1.37E-03 |
| Cambiamento climatico con danno alla salute umana | 100% | 2.94E-06 | 2.94E-06 | 4.04E-07 | 1.37E-01 | 2.14E-06 | 3.73E-06 | 1.37E-03 |
| Consumo di combustibili fossili | 93.50% | 2.92E-02 | 2.95E-02 | 1.92E-02 | 6.55E-01 | -8.56E-03 | 6.71E-02 | 6.55E-03 |
| Tossicità umana | 45.80% | 8.33E-09 | -3.96E-09 | 8.81E-08 | 1.06E+01 | -1.18E-07 | 2.09E-07 | 1.06E-01 |
| Consumo di metalli | 100% | 7.73E-04 | 7.70E-04 | 7.05E-05 | 9.12E-02 | 6.45E-04 | 9.20E-04 | 9.12E-04 |
| Formazione di particolato | 95.50% | 2.73E-07 | 3.00E-07 | 1.78E-07 | 6.53E-01 | -9.31E-08 | 4.80E-07 | 6.53E-03 |

Tabella 10.7: Analisi Monte Carlo processo da benzene (A) vs ALMA (B), caratterizzazione

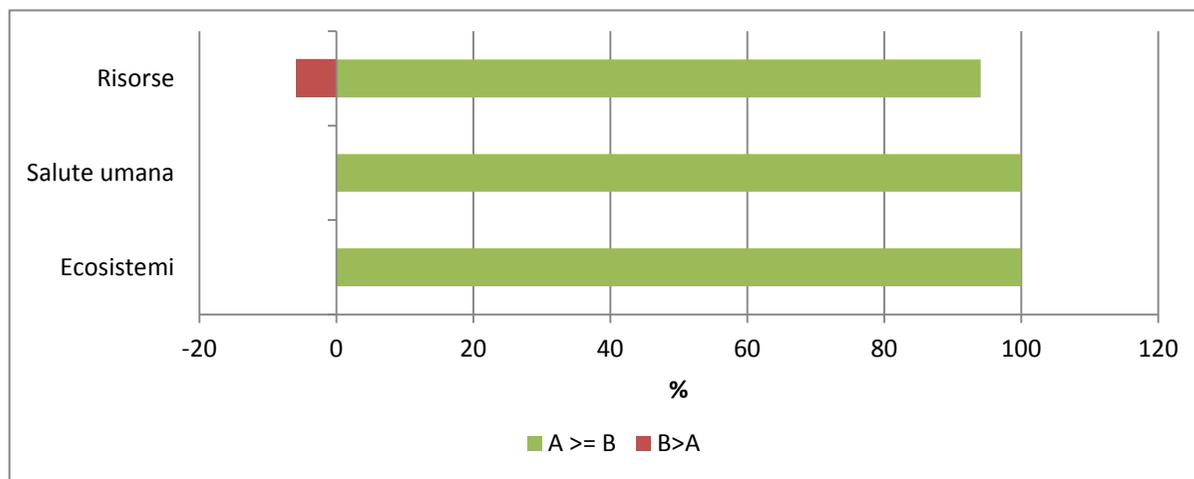


Figura 10.8: Analisi Monte Carlo processo da benzene (A) vs ALMA (B), valutazione dei danni

| Categoria di danno | A >= B | Media | Mediana | SD | CV (Coefficiente di Variazione) | 2.50% | 97.50% | Err. std. di media |
|--------------------|--------|----------|----------|----------|---------------------------------|----------|----------|--------------------|
| Ecosistemi | 100% | 1.67E-08 | 1.67E-08 | 2.30E-09 | 13.70% | 1.21E-08 | 2.12E-08 | 0.00137 |
| Salute Umana | 100% | 3.22E-06 | 3.23E-06 | 4.78E-07 | 14.80% | 2.28E-06 | 4.13E-06 | 0.00148 |
| Risorse | 94% | 0.03 | 0.0302 | 0.0192 | 63.80% | -0.00779 | 0.0678 | 0.00638 |

Tabella 10.8: Analisi Monte Carlo processo da benzene (A) vs ALMA (B), valutazione dei danni

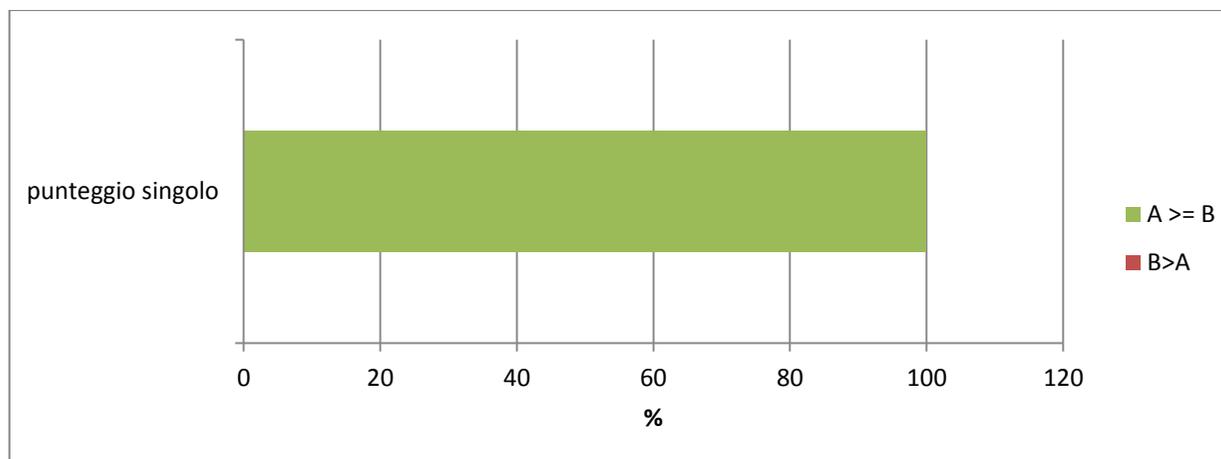


Figura 10.9: Analisi Monte Carlo processo da benzene (A) vs ALMA (B), punteggio singolo

Tabella 10.9: Analisi Monte Carlo processo da benzene (A) vs ALMA (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 | 100% | 0.12 | 0.12 | 0.0226 | 18.80% | 0.0755 | 0.164 | 0.00188 |

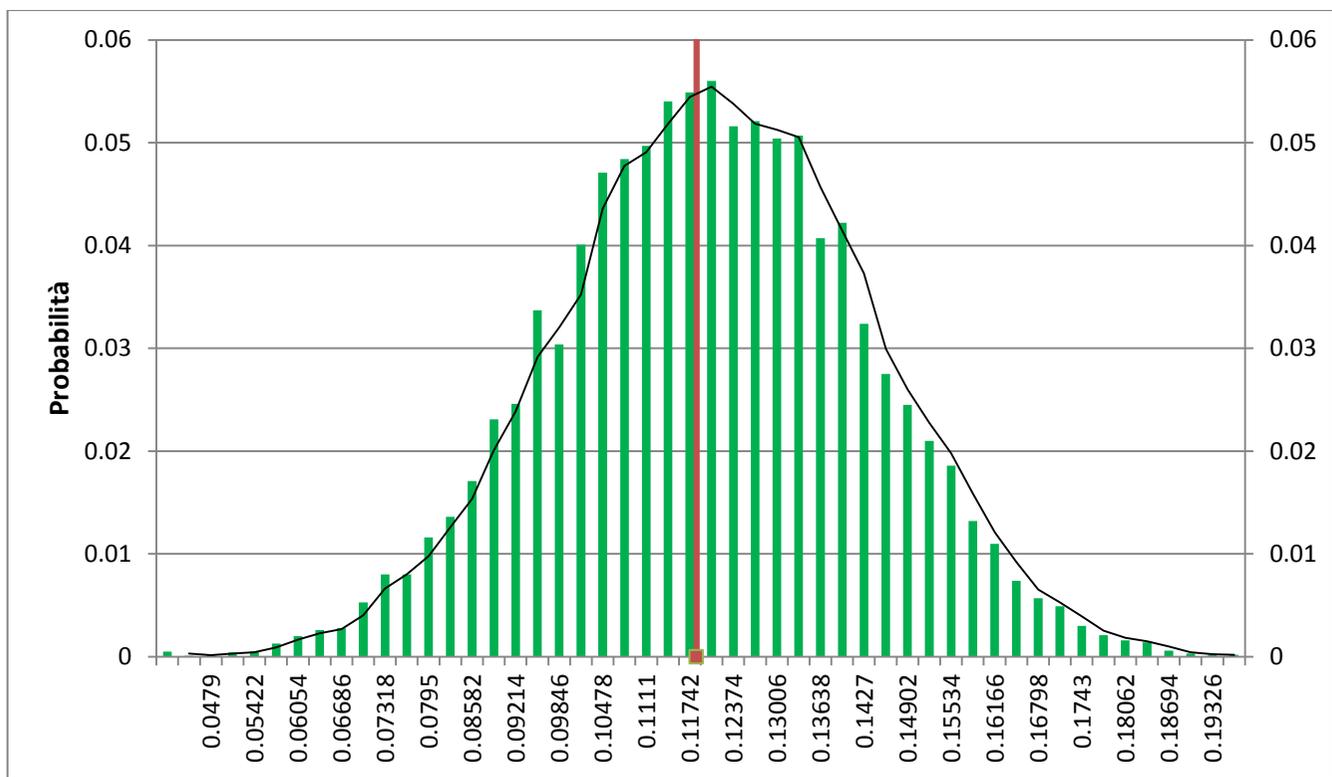


Figura 10.10: Analisi Monte Carlo processo da benzene vs ALMA-punteggio singolo: andamento distribuzione lognormale. In rosso è rappresentata la linea della media e della mediana, che in questo caso coincidono.

| Caratterizzazione | | | Analisi Monte Carlo | |
|-------------------|------|---|---------------------|------|
| Da benzene | ALMA | Categorie di Impatto | Da benzene | ALMA |
| x | | Cambiamento climatico con danno agli ecosistemi | x | |
| x | | Cambiamento climatico con danno alla salute umana | x | |
| x | | Consumo di combustibili fossili | x | |
| x | | Tossicità umana | | x |
| x | | Consumo di metalli | x | |
| x | | Formazione di particolato | x | |

Tabella 10.10: Confronto analisi di caratterizzazione e analisi Monte Carlo per processo da benzene vs ALMA

11. CONCLUSIONI

Lo scopo del presente studio è stato quello di applicare la metodologia LCA (*Life Cycle Assessment*) al settore chimico industriale, in quanto strumento capace di valutare il carico ambientale associato ad un processo nell'intero ciclo di vita.

L'attenzione si è focalizzata sulla produzione dell'anidride maleica, importante intermedio per l'industria chimica. Tramite l'utilizzo della metodologia LCA, si sono poste a confronto due vie di sintesi: la prima utilizza il benzene come materia prima e la seconda n-butano. Di questa seconda via si sono analizzati due metodi produttivi: il processo che utilizza come tecnologia reattoristica un letto fisso, e il processo che sfrutta un reattore a letto fluido (processo ALMA).

Tutti i processi studiati sono utilizzati dal punto di vista industriale: il processo che parte da benzene è il più datato e attualmente sta venendo, a mano a mano, soppiantato dal processo che utilizza il butano, anche se sono ancora in funzione nel mondo (Italia compresa) diversi impianti che utilizzano tale reagente. La sostituzione del benzene con il butano è dovuta principalmente a ragioni economiche e a ragioni di sicurezza.

Nei risultati ottenuti si può notare come al processo da benzene siano associati gli impatti maggiori, che diminuiscono nei due processi che utilizzano il butano. Il motivo va ricercato nei maggiori impatti dovuti sia alla fase di ossidazione vera e propria, sia alla fase a monte del processo, la produzione del benzene.

Per quanto riguarda i processi che partono da butano, la differenza di tecnologia, ovvero la scelta tra il reattore a letto fisso e il reattore a letto fluido, implica anche una differenza di efficienza che si ripercuote sugli impatti derivanti dai due sistemi. A parità di anidride maleica prodotta, il processo che sfrutta il reattore a letto fisso, ha una resa maggiore, ma il processo con reattore a letto fluido presenta una maggiore efficienza energetica. Proprio per considerare questi due differenti aspetti, si è deciso di realizzare il confronto, dal quale emerge come, al processo ALMA, sia associato un carico ambientale inferiore rispetto al processo a letto fisso. I minori impatti associati a questa migliore efficienza si riflettono nelle varie categorie considerate nello studio tra le quali: *consumo di combustibili fossili*, *tossicità umana*, *formazione di materiale particolato* e le due categorie sul *cambiamento climatico*, che non erano del tutto scontate, se si considera che al processo ALMA sono associate maggiori emissioni di CO₂ per kg di anidride maleica prodotta, dovute al maggiore quantitativo di reagente in alimentazione e alla minore resa.

I risultati ottenuti dal confronto degli impatti sono stati confermati dall'analisi dell'incertezza tramite il metodo statistico Monte Carlo: in questo modo è possibile avere una conferma della robustezza dei modelli creati.

La metodologia LCA risulta importante anche per la sua applicazione nell'ambito della *green chemistry*.

Proprio a questo proposito, nel caso specifico di questo lavoro, per il futuro si prospetta un ampliamento dello studio LCA sui processi di produzione di anidride maleica, inserendo un ulteriore scenario che consideri la sintesi dell'anidride maleica a partire da bio-butanolo. Tale processo è ancora in fase sperimentale e non è ancora stato sviluppato industrialmente. Tuttavia rappresenta la nuova frontiera “*green*” della sintesi dell'anidride maleica.

In questo lavoro di tesi non è stato possibile eseguire la modellazione di questo ulteriore scenario in quanto ancora non si hanno dati a sufficienza per effettuare l'analisi sull'intero ciclo di vita, essendo la letteratura sull'argomento piuttosto limitata.

La sintesi a partire da butanolo prevede due fasi:

- La disidratazione del 1-butanolo a 1-butene;
- L'ossidazione del 1-butene ad anidride maleica.

Da studi effettuati in laboratorio sull'attività di diversi catalizzatori, risulta che il pirofosfato di vanadile, $(VO)_2P_2O_7$, già utilizzato per l'ossidazione dell'n-butano, è quello che ha fornito una maggiore resa nella disidratazione ossidativa del butanolo (*Caldarelli et al. 2012*).

Il butanolo si può ottenere da diverse vie industriali, ma l'attenzione si sta ora concentrando sulla sua produzione a partire dalla fermentazione di biomasse ad opera di un batterio, il *Clostridium acetobutylicum*.

Il butanolo è attualmente utilizzato soprattutto come biocarburante, ma la sua alta disponibilità e il suo costo limitato lo hanno reso interessante anche come intermedio per la sintesi di prodotti chimici di interesse industriale.

Per il futuro si auspica quindi un ampliamento dello studio che comprenda tale processo. Alla luce di quanto affermato, l'analisi LCA risulta un buon metodo per determinare quale processo sia più sostenibile dal punto di vista ambientale e, proprio perché è in grado di considerare l'intero ciclo di vita di una sintesi industriale, risulta un ottimo strumento al fine di valutare quali siano gli aspetti critici su cui agire per migliorare le prestazioni del sistema in esame.

Tuttavia è doveroso sottolineare che i risultati ottenuti dall'analisi LCA, nonostante derivino da buone simulazioni dei processi considerati, non sono da ritenersi validi in termini assoluti, in quanto sono fortemente influenzati dalla qualità dei dati utilizzati per la modellazione. Questo è dovuto al fatto che all'interno delle modellazioni sono state effettuate delle assunzioni che, seppur fondate, potrebbero non far collimare gli scenari rispetto alla situazione reale. In presenza di una quantità e di una qualità maggiore di informazioni, si potrebbero effettuare assunzioni differenti che potrebbero comportare una variazione e un maggior grado di dettaglio dei risultati ottenuti.

Emblematico, nel presente studio, è il caso della modellazione del processo da butano a tecnologia a letto fisso, per il quale non si avevano a disposizione dati diretti forniti dall'azienda su consumi e recuperi energetici e si è reso quindi necessario attuare delle approssimazioni, comunque supportate da informazioni reperibili in letteratura.

Emerge quindi l'importanza di avere dei dati il più possibile diretti e completi su tutte le operazioni che compongono il sistema reale, ma nella maggioranza degli studi LCA questo non risulta del tutto possibile, in quanto implica una comunicazione diretta con le aziende che operano nel settore dell'industria chimica e la loro disponibilità a fornire le informazioni richieste, che spesso fanno parte del *know how* aziendale, per la realizzazione di modelli il più possibile realistici e completi.

Per questo motivo è fondamentale cercare di aprire nuovi canali di comunicazione per tentare di coinvolgere sempre più le aziende del settore chimico, la cui collaborazione risulta determinante per l'abbattimento dei maggiori limiti dell'analisi LCA, rendendolo uno strumento sempre più affidabile sia in ambito preventivo, che in un'ottica di innovazione continua.

BIBLIOGRAFIA

- Akshay D. Patel, Koen Meesters, Herman den Uil, Ed de Jong, Kornelis Bloka and Martin K. Patel; *Sustainability assessment of novel chemical processes at early stage: application to biobased processes*; Energy Environ. Sci., 2012, 5, 8430–8444
- Althaus J.H., Hischer R., Osses M., Primas A., Hellweg S., Jungbluth N., Chudacoff M., *Life Cycle Inventories of chemicals*, Ecoinvent report No. 8, 2007
- Anastas, P.T. and Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: New York, 1998
- Anastas, P.T., and Zimmerman, J.B., "Design through the Twelve Principles of Green Engineering", Env. Sci. Tech. 2003, 37(5), 94A-101°
- Baldo G., Marino M., Rossi S., *Analisi del ciclo di vita LCA. Gli strumenti per la progettazione sostenibile di materiali, prodotti e processi*; Edizione Ambiente, 2008
- Ballarini N., Cavani F., Cortelli C., Ligi S., Pierella F., Trifirò F., Fumagalli C., Mazzoni G., and Monti T., *VPO catalyst for n-butane oxidation to maleic anhydride: A goal achieved, or a still open challenge?*, Topics in Catalysis Vol. 38, Nos. 1–3, July 2006
- Beloff B., Lines M., Dickson T. ,*Transforming Sustainability Strategy into Action: The Chemical Industry*, Wiley, 2005
- Bielafiski A., Najbar M.; *Applied Catalysis A: General* 157 (1997) 223-261
- Boustead I. and Hancock G.F. *Handbook of industrial energy analysis*, John Wiley & Sons, 1979.
- BRIDGES to Sustainability, *A pilot study of energy performance levels for the U.S. chemical industry*, June 2001
- Caldarelli A., Cavani F., Garone O., Pavarelli G., Dubois J.L., Mitsova I., Simeonova L.; *A new process for the valorisation of a bio-alcohol: the oxidehydration of 1-butanol into maleic anhydride*, IssuePreprints of the DGMK-Conference "Reducing the Carbon Footprint of Fuels and Petrochemicals", 2012, 145-151.
- Campanella Luigi, *La Chimica sostenibile*, Villaggio Globale, 2009
<http://rivista.vglobale.it/trimestrale/complementari/11409-la-chimica-sostenibile>

- Cavani F., Ligi S., T. Monti, Pierelli F., Trifirò F., Albonetti S., Mazzoni G.; *Relationship between structural/surface characteristics and reactivity in n-butane oxidation to maleic anhydride: The role of V³⁺ species*, *Catalysis Today*, 2000, 61, 203–210.
- Cavani F., Trifirò F.; *The characterization of the surface properties of V-P-O-based catalysts by probe molecules*, *Applied Catalysis A: General* 157 (1997) 195-221
- Cavani F.; *Catalytic selective oxidation: The forefront in the challenge for a more*
- Centi G. and Trifirò F., *Mechanistic Aspects of Maleic Anhydride Synthesis from C₄ Hydrocarbons over Phosphorus Vanadium Oxide*, *Chem. Rev.* 1988, 88, 55-80.
- Centi G., Cavani F., Trifirò F., *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Kluwer Academic, 2001
- Centi G., S. Perathoner; *Catalysis and sustainable (green) chemistry*, *Catalysis Today* 77 (2003) 287–297.
- Clark J.H. and Macquarrie D.J.; *Handbook of green chemistry and technologies*, Wiley-Blackwell, 2002.
- Concèpcion Jimenez-Gonzalez, David J.C. Constable, *Green Chemistry and Engineering: A Practical Design Approach*, John Wiley & Sons, 2011(chapter 1)
- Constable David J.D., Curzons Alan D., Cunningham Virginia L., *Metrics to 'green' chemistry-which are the best?*; *Green Chem.*, 2002, 4, 521-527
- Curzons D., Constable D. , Mortimer D. N. and Cunningham V. L., *So you think your process is green, how do you know?-Using principles of sustainability to determine what is green—a corporate perspective*, *Green Chem.*, 2001, 3, 1–6.
- 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
- EPA, *Evaluation of health hazards by exposure to Maleic anhydride and proposal of a health-based quality criterion for ambient air*, Environmental Project No. 1497, 2013
- Frischknecht R., Jungbluth N., *Implementation of Life Cycle Impact Assessment Methods*, ecoinvent report No. 3, 2007.

- Fumagalli C., Golinelli G., Mazzoni G., Messori M., Stefani G. and Trifirò F.; *Facile and not facile reactions for the production of maleic and phthalic anhydrides with vanadium mixed oxides based catalysts*, *Catalysis Letters* 21 (1993) 19-26.
- 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., Oele M, de Schryver A., Vieira M. (Pré Consultants, 2008); *SimaPro Database Manual Methods library*.
- Goedkoop M., Oele M., Leijting J., Ponsioen T., Meijer E., *Introduction to LCA with SimaPro8*, PréConsultants, 2013.
- Graedel T. E., Allenby B. R., *Industrial Ecology and Sustainable Engineering*, *Pearson Education*, 23-215, 2010.
- Hardisty Paul E., *Environmental and Economic Sustainability*, Taylor and Francis Group, 2010, pag 17.
- ISO 14040:2006- *Principles and Framework*
- ISO 14044:2006-*Requirements and guidelines*
- Lohbeck K., Herberthaferkorn, Fuhrmann W., Fedtke N.; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2008.
- Moulijn J.A., Makke M., Van Diepen A.E., *Chemical process technology*, John Wiley & Sons, Ltd, second edition, 2013.
- Novelli M., Leonardi M., Cortelli C.; *Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis*, chapter 14, 334-352, 2014.
- Sheldon R.A., *Catalysis and pollution prevention*, *Chem. Ind. (London)*, 1997, 12–15.
- Sheldon R.A., *Organic synthesis; past, present and future*, *Chem. Ind. (London)*, 1992, 903–906;
sustainable chemical industry, *Catalysis Today* 157 (2010) 8–15
- Tang S., Bourne R., Smith R. and Poliakoff M., *The 24 Principles of Green Engineering and Green Chemistry: "Improvements Productively"*, *Green Chemistry*, 2008, 10, 268

- Trost B. M. "Atom Economy. A Challenge for Organic Synthesis". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 259–281
- UN-FCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change): *Addendum. Part two: action taken by the conference of the parties at its second session.* <http://unfccc.int/resource/docs/cop2/15a01.pdf>
- Uraz, Canan; Atalay, Süheyda; Iran. J., *V2O5-MoO3 Catalysts Preparation and Performance Testing on the Oxidation of Benzene to Maleic Anhydride in a Fixed Bed Reactor*, *Chem. Eng.* Vol. 31, No. 2, 2012
- US PAT 3.741.993 Hughes (1970)
- Védri né J.C., Hutchings G.J., Kiely C.J., *Molybdenum oxide model catalysts and vanadium phosphates as actual catalysts for understanding heterogeneous catalytic partial oxidation reactions: A contribution by Jean-Claude Volta*, *Catalysis Today* 217 (2013) 57– 64
- 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.
- Y. H. Tau-q-Yap; K. C. Waugh; *A study of the nature of the oxidant in V2O5–MoO3/Al2O3 catalyst*, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 5787–5792
- Yuichi Kamiya, Satoshi Ueki, Norihito Hiyoshi, Naoki Yamamoto, Toshio Okuhara; *Preparation of catalyst precursors for selective oxidation of n-butane by exfoliation–reduction of VOPO4·2H2O in primary alcohol*, *Catalysis Today* 78 (2003) 281–290