

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Monitoraggio online di reazioni di pre-
polimerizzazione tramite misura del calore
di reazione**



Relatore

prof. Davide Fissore

Candidato

Francesco Novo

Ottobre 2021

Indice

1. Introduzione.....	1
2. Chimica dei poliuretani.....	3
2.1 Conoscenze fondamentali.....	3
2.2 Isocianati.....	3
2.3 Reazioni degli isocianati.....	6
2.4 Polioli.....	8
2.5 Additivi.....	9
3. Processo produttivo.....	11
3.1 Cenni storici.....	11
3.2 Stabilimento di Villanova d’Asti.....	11
3.3 Reparto A – Polioli.....	12
3.4 Reparto B – Pre-polimeri.....	13
4. Gestione dell’impianto.....	17
4.1 Sistema di automazione.....	17
4.2 PCS 7.....	18
4.3 Controllo di temperatura.....	20
5. Monitoraggio dell’impianto.....	21
5.1 Monitoraggio online.....	21
5.2 Approccio modellistico.....	22
5.2.1 Ipotesi semplificative.....	22
5.2.2 Il modello.....	23
5.2.3 Implementazione nel software.....	24
6. <i>Fingerprint</i>	27
6.1 Calcolo del <i>fingerprint</i>	27
6.2 Selezione dei dati.....	29
6.3 Utilizzo del <i>fingerprint</i>	34
7. Analisi dei dati.....	37
7.1 Comportamento caratteristico delle produzioni.....	37
7.2 Risposta alle deviazioni.....	42
7.3 Valutazione dei risultati.....	48
8. Conclusioni.....	57
9. Lista dei simboli.....	59
10. Bibliografia.....	61
11. Ringraziamenti.....	63

1. Introduzione

Il lavoro di questa Tesi si concentra sullo studio del monitoraggio online di un processo produttivo, al fine di poter osservare e valutare l'evoluzione di una reazione, andando a servirsi dei dati relativi a produzioni passate raccolte nel corso degli anni.

Più nello specifico, si è andati a continuare il lavoro svolto precedentemente in altre tesi svolte nella medesima azienda, lavoro che necessitava di una verifica, dato che la sua convalida era stata svolta offline, e non online dal sistema di controllo durante il funzionamento dell'impianto.

Questo lavoro è stato svolto presso lo stabilimento di Villanova d'Asti di BASF Italia S.p.a., sito nel quale vengono prodotti intermedi di polimerizzazione per la sintesi di sistemi poliuretanici.

Il poliuretano è un polimero che presenta un campo di utilizzo molto ampio sotto forma di schiume, sia rigide che flessibili, grazie a una elevata modulabilità delle proprietà data dall'ampia gamma di materie prime impiegate, ed è utilizzato in campi che spaziano dalle calzature tecniche a scopo lavorativo, a materassi in *memory* o interni di autoveicoli.

La reazione di sintesi del poliuretano è molto esotermica e al fine di rendere tale processo più facile da controllare, può essere svolta in due fasi, in modo da ridurre la mole di calore generata, e determinate aziende possono vendere tali intermedi ad altre dove invece l'attività si concentra sulla produzione del prodotto finito.

Questo tipo di processo avviene in forma discontinua ed è possibile che produzioni di uno stesso prodotto si susseguano tra di loro. È possibile che una produzione presenti delle deviazioni dal comportamento standard dovute a proprietà delle materie prime differenti dalle specifiche indicate in ricetta, impurità o temperature differenti rispetto a quelle necessarie.

Attraverso il monitoraggio online è possibile andare ad individuare queste deviazioni per intervenire sul processo, evitando che queste problematiche si ripetano su produzioni successive. Attraverso ciò è anche possibile individuare situazioni di pericolo prima che esse si possano aggravare ulteriormente, come ad esempio aumenti di temperatura sopra la media. I sistemi di monitoraggio sono infatti collegati ad allarmi sonori, che possono segnalare queste situazioni.

Durante una Tesi precedentemente svolta in questo sito produttivo è stato elaborato un sistema di monitoraggio basato sull'utilizzo di un *range* per una determinata variabile operativa, all'interno del quale essa deve rimanere per poter garantire la sicurezza all'interno del processo.

Questo è stato chiamato *fingerprint*, e consiste in un'"impronta digitale" distintiva per ogni produzione, nel quale il valore di una determinata variabile di interesse si deve trovare ad un determinato tempo dall'inizio del processo.

La variabile presa in considerazione è il calore di reazione, parametro non misurabile direttamente, ma da calcolare tramite un modello implementato nel sistema di controllo a partire dalle variabili misurate. Il vantaggio di utilizzare una variabile di questo tipo piuttosto che una direttamente misurata è legato alla dipendenza del modello da queste altre, cosicché una singola variazione di ognuna di esse possa mostrarsi anche nel calore di reazione.

Durante lo svolgimento del precedente lavoro è stato implementato il codice per l'utilizzo di questi *fingerprint*, ma poiché il modello utilizzato per il calcolo del calore di reazione ha subito delle modifiche per renderlo più aderente alla realtà riducendo le semplificazioni, il *fingerprint* era stato realizzato utilizzando il calore di reazione non calcolato tramite il sistema di controllo,

ma calcolato utilizzando uno script MATLAB, sempre servendosi di valori delle variabili presi da produzioni passate.

Si è reso quindi necessario ricalcolare i *fingerprint* utilizzando i valori di calore di reazione calcolati online con il modello.

In un primo momento si è svolta la raccolta di questi dati a partire dal momento dell'implementazione nel sistema di automazione del nuovo modello, e andando a utilizzare questi dati per ogni produzione si è calcolato un prototipo di *fingerprint*. Si è svolta questa operazione su tutte le produzioni su quel reattore per il quale era possibile avere un numero di dati accettabili per poter svolgere tale analisi statistica, andando ad ottenere una completa mappatura delle produzioni presenti su quell'apparecchiatura.

In seguito si è svolto uno studio più nel dettaglio del processo produttivo e dell'evoluzione di ogni variabile ritenuta importante nel processo, per poter determinare quelle condizioni in cui si possa definire una singola produzione conforme alle specifiche di processo ed escludere le produzioni in cui si può dire siano accadute situazioni problematiche, per poter anche determinare quali di esse fossero dovute a errori del modello e quali a anomalie dovute a divergenze sulle proprietà dei reagenti o alla strumentazione di misurazione e del reattore stesso. Grazie a questa scrematura si è potuto verificare quali dei *fingerprint* calcolati si potessero definire funzionanti e quelli per i quali le variabili presentavano valori troppo divergenti tra di loro, dando un *fingerprint* con *range* troppo ampi per poter essere utile in una individuazione rapida di divergenze, oppure quelli che mostravano una non corretta previsione del calore di reazione calcolato rispetto alla realtà e al calore di reazione teorico calcolato, per i quali era magari necessaria una modifica dell'algoritmo implementato.

In fine si è svolta la verifica del corretto funzionamento dei *fingerprint* inseriti nel sistema di controllo rispetto al calore di reazione calcolato, determinando se essi potessero essere utili nell'individuare le produzioni conformi alla qualità richiesta.

La Tesi è strutturata in una prima parte teorica, dove nel capitolo 2 è presente un'analisi dettagliata della chimica del processo, nel capitolo 3 una descrizione del processo produttivo svolto nell'azienda e poi più nello specifico del reattore preso in considerazione e dei vari step di reazione presenti in questo specifico studio e nel capitolo 4 del funzionamento del sistema di automazione.

Nei capitoli seguenti, è presente nel capitolo 5 la descrizione del modello per il calcolo del calore di reazione e dell'algoritmo implementato, nel capitolo 6 una descrizione del funzionamento del *fingerprint* e del metodo di calcolo utilizzato. Nel capitolo 7 è presente quindi un'analisi del comportamento delle produzioni prese in analisi, una descrizione del tipo di variazioni che ha il calore di reazione a seconda delle condizioni di processo di ogni produzione e la risposta alle deviazioni dovute ad anomalie dell'attrezzatura di misurazione del modello.

Infine, nello stesso capitolo è anche presente la verifica del corretto funzionamento dei *fingerprint* implementati.

2. Chimica dei poliuretani

2.1 Conoscenze fondamentali

I poliuretani sono una classe di polimeri considerata molto importante per la grande varietà di applicazioni che può trovare, in contrapposizione alla semplicità di sintesi.

Il primo poliuretano fu sviluppato nel 1937 da O. Bayer cercando un prodotto che potesse competere con il nylon, mentre il primo brevetto fu registrato da Rinke e collaboratori nel 1938.

Fino al 1957 non si ebbero grandi applicazioni per i poliuretani, se non come adesivi e isolanti, ma da quell'anno, con la maggior reperibilità di polieteri con funzionalità ossidrilica abbastanza alta, si aprì la produzione di schiume flessibili, una delle applicazioni più remunerative di questo materiale grazie alla compresenza di buona resilienza, grande flessibilità e peso ridotto in confronto al lattice.

La produzione di schiume rigide, utilizzate principalmente come isolanti termici con ottime prestazioni, come ad esempio nei refrigeratori ad uso privato, iniziò però solamente più avanti, in seguito all'ampliamento della gamma di isocianati e polioli, insieme alla scoperta di nuovi agenti espandenti.

La classificazione dei poliuretani nelle varie categorie sopra elencate dipende principalmente dal tipo di catene che si possono formare, passando da materiali più flessibili nel caso di catene lineari, ma con una stabilità termica non altissima, ad altri più rigidi e stabili termicamente nel caso di un alto grado di ramificazione.

Il parametro della ramificazione è regolabile in base alla funzionalità dei reagenti utilizzati, più specificamente dagli isocianati.

Infatti, i poliuretani sono sintetizzati a partire da due reagenti principali, gli isocianati, polifunzionali o meno a seconda del grado di ramificazione desiderato, e i polioli, macroglicoli che possono essere suddivisi in ammino-terminali e ossidrilico-terminale, e che possono contenere vari gruppi funzionali come esteri, eteri, anelli aromatici, urea, che insieme alla lunghezza delle catene possono dare vita a un'ampia moltitudine di prodotti differenti.

Oltre ai due reagenti fondamentali, sono anche presenti additivi, come ad esempio agenti espandenti o estensori di catena, catalizzatori e acidi o basi.

2.2 Isocianati

Gli isocianati sono una classe di molecole a base di carbonio caratterizzate dalla presenza del gruppo isocianico $-N=C=O$, e possono quindi esserci isocianati che si differenziano per il modo in cui sono disposti gli altri atomi di carbonio (alifatici, cicloalifatici, policiclici, aromatici).

La produzione sintetica degli isocianati prevede più metodologie, dove la più utilizzata è quella fosgenica. In questo metodo abbiamo prima la reazione tra un'ammina e il fosgene che dà un acido carbammico, e in seguito l'eliminazione di acido cloridrico con una reazione fortemente esotermica (Figura 2.1).



Figura 2.1 Via fosgenica per la sintesi di isocianati. Partendo da un'ammina, attraverso una reazione con fosgene si passa a un acido carbammico che, per eliminazione di acido cloridrico, dà un isocianato

Quelli di maggiore interesse nel campo della produzione di poliuretani sono gli isocianati che presentano almeno due gruppi isocianici, altrimenti si avrebbero semplicemente uretani.

Il gruppo isocianico è ritenuto importante in molti ambiti per la presenza di una forma di risonanza (Figura 2.2), che può rendere il carbonio del gruppo funzionale parzialmente positivo, rendendolo facilmente attaccabile da un nucleofilo portatore di elettroni, consentendo con facilità reazioni di addizione nucleofila con sostituzione di idrogeno, che viene legato all'azoto presente nel gruppo funzionale (Figura 2.3), che però può portare anche aspetti negativi come il fenomeno della dimerizzazione o trimerizzazione. Questo è dovuto al fatto che l'alta reattività può portarli a reagire tra loro, legando il gruppo isocianico con il gruppo R dell'isocianato.

La reattività degli isocianati cresce in base al tipo di gruppo R presente. La presenza di gruppi elettrofili come gruppi alifatici diminuisce la reattività, mentre la presenza di gruppi aromatici che possono assorbire elettroni da altre sostanze tende ad incrementare la reattività.

Un'altra cosa importante nel valutare la reattività dell'isocianato è l'ingombro sterico dei gruppi funzionali adiacenti al gruppo isocianico.

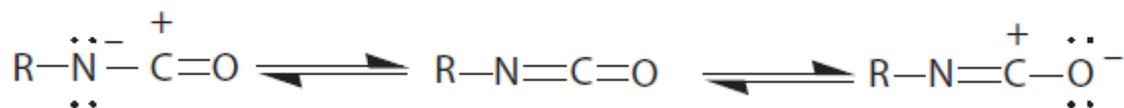


Figura 2.2 Forma di risonanza degli isocianati.

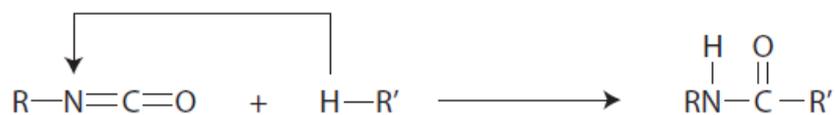


Figura 2.3 Reazione standard tra un gruppo isocianico e una molecola con idrogeno attivo.

Nella chimica dei poliuretani gli isocianati maggiormente utilizzati sono quelli aromatici, e tra essi troviamo TDI (Figura 2.4) e MDI (Figura 2.5). La scelta del tipo di isocianato da utilizzare va a influire sulle proprietà del prodotto finale.

Il primo preso in considerazione è il TDI. Esso si presenta sotto forma di un liquido incolore come miscela di 2 isomeri, del 2,4 TDI e del 2,6 TDI in proporzioni 65:35 o 80:20 . Esso presenta una forte reattività con l'acqua, cosa che ne aumenta la criticità e una volatilità elevata rispetto ad altri prodotti.

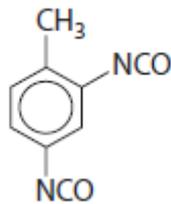


Figura 2.4 Toluene diisocianato (2,4 TDI).

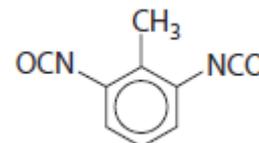


Figura 2.5 Toluene diisocianato (2,6 TDI).

La seconda tipologia di isocianato che andrò a prendere in considerazione è MDI, che può essere presente in forma monomerica (MMDI, Figura 2.6) e polimerica (PMDI, Figura 2.7), utilizzati principalmente nella produzioni di schiume poliuretatiche flessibili. Rispetto al TDI ha una volatilità inferiore e perciò è preferito ad esso, sebbene la preparazione abbia un grado di complessità maggiore. Inoltre, presenta anche una tossicità inferiore rispetto al primo, che insieme alla volatilità lo rende anche più pericoloso.

MDI si suddivide in MMMDI e PMDI in base grado di polimerizzazione ottenuto in seguito alla reazione di sintesi, e vengono suddivisi tramite distillazione, dove il prodotto di coda è PMDI e quello di testa MMMDI, maggiormente volatile. La versione polimerica si distingue inoltre per un valore di viscosità maggiore e una funzionalità maggiore.

Risulta importante la conservazione di MMMDI, che con una T di fusione di circa 38 °C, presenta a 40 °C un importante fenomeno di dimerizzazione in fase liquida, ed è necessario perciò la conservazione in forma di solido, che ne pregiudica però la facilità di trasporto. A tale scopo sono stati realizzati MMMDI modificati che sono liquidi a temperatura ambiente. Questo può essere ottenuto tramite una prima reazione con dioli alifatici, con la sintesi di diuretani solubili nella miscela di isocianati.

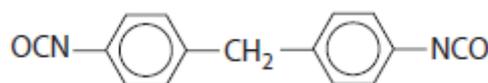


Figura 2.6 MMMDI

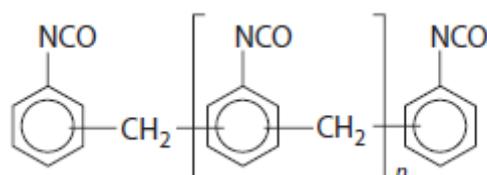


Figura 2.7 PMDI

2.3 Reazioni degli isocianati

Gli isocianati possono partecipare a diversi tipi di reazione, che possono avere luogo con addizione a gruppi H attivi o con altri isocianati, insieme a fenomeni di dimerizzazione e trimerizzazione. Le reazioni di questa classe di sostanze chimiche è caratterizzata da un comportamento esotermico di entità variabile.

- Reazione con gruppi ossidrilici

La reazione tra isocianati e composti contenenti gruppi ossidrilici serve a produrre uretani (Figura 2.8). Più nello specifico, per la produzione di poliuretani vengono utilizzati isocianati con almeno 2 gruppi funzionali e polioli. Questa reazione presenta una velocità variabile a seconda del tipo di isocianato e dalla struttura dell'alcol in questione. Si avrà una velocità massima nel caso di alcoli primari, che andrà a diminuire gradualmente con alcoli secondari, terziari e aromatici (fenoli). Nel caso di reazioni molto violente vengono utilizzati catalizzatori per evitare la formazione di prodotti secondari, tra i quali troviamo ammine terziarie e sostanze organometalliche. Gli uretani prodotti mostrano instabilità chimica a temperature superiori ai 100 °C.

La reazione presenta un calore di reazione teorico pari a $\Delta\tilde{H}r \approx -100$ kJ/molOH e un'energia di attivazione $Ea \approx 42$ kJ/mole. Nel caso specifico della reazione con i polioli si osserva che l'energia di attivazione aumenta nel caso in cui essi siano polieteri.

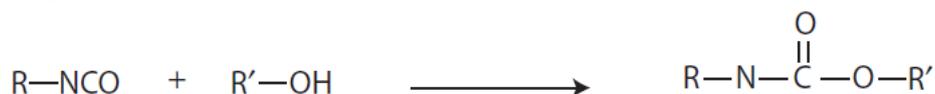


Figura 2.8 Reazione tra un isocianato e un alcolo che produce uretano.

- Reazione con acqua

La reazione tra isocianati e acqua sintetizza in un primo momento acido carbammico (Figura 2.9), che però per instabilità si divide in ammine e CO₂ dando vita a reazioni aggressive, soprattutto in presenza di catalizzatori. In loro assenza la cosa è molto ridotta, e sotto i 50 °C le reazioni collaterali sono ridotte. Il rapporto molare è di 3 molecole di isocianato ogni molecola d'acqua.

Il controllo di queste reazioni consente la formazione di schiume poliuretaniche grazie alla formazione di anidride carbonica.

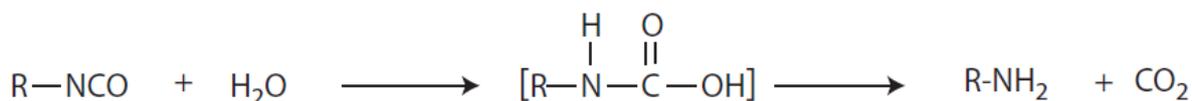


Figura 2.9 Reazione tra un isocianato e una molecola d'acqua, che produce acido carbammico. L'instabilità di quest'ultimo dà a sua volta CO₂ e molecole contenenti gruppi amminici.

- Reazione con gruppi amminici.

La reazione tra isocianati e gruppi amminici primari o secondari dà come risultato molecole di urea disostituite (Figura 2.10). Questo è considerato importante nella formazione di poliuretani poiché l'urea formata sarà più reattiva rispetto ai polioli per formare una maggiore ramificazione della struttura polimerica. Queste reazioni infatti saranno molto più veloci rispetto a quelle sopra elencate.

Anche in questo caso la velocità di reazione dipende dal gruppo R delle ammine, ossia ammine alifatiche avranno velocità di reazione maggiore rispetto a quelle aromatiche a causa dell'ingombro sterico. Mentre queste reazioni avverranno con ammine primarie e secondarie, ciò non accade con quelle terziarie. Questo perché il terzo caso non presenta dei gruppi di idrogeno attivi, anche se avranno un comportamento tale da catalizzare la reazione con polioli e acqua.



Figura 2.10 Reazione tra un isocianato e un'ammina che genera urea disostituita.

- Reazione con acidi carbossilici

Questa reazione serve a sintetizzare anidridi (Figura 2.11), che essendo in questo caso instabili reagiranno facilmente con i polioli, servendo da estensori di catena, andando ad aumentare la ramificazione all'interno del poliuretano (Figura 2.12). Questo tipo di reazioni presenta comunque una velocità abbastanza inferiore rispetto a quelle sopra elencate, che aumenta a seconda della lunghezza del gruppo R legato agli acidi. Si ha inoltre produzione di anidride carbonica.



Figura 2.11 Reazione tra un isocianato e un acido carbossilico che produce anidridi.



Figura 2.12 Dissociazione di un'anidride in urea e anidride carbonica.

- Reazione di autoaddizione

In alcuni casi, soprattutto in presenza di isocianati aromatici come accade in questo caso, è possibile che le molecole di isocianato allo stato liquido reagiscano tra di loro dando vita a reazioni di dimerizzazione (Figura 2.13) e trimerizzazione, dando come risultato residui solidi, cosa che molte volte pregiudica la qualità della materia prima.

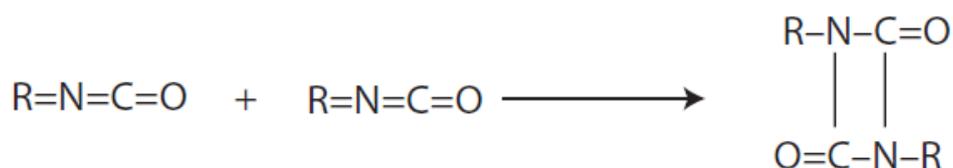


Figura 2.13 Reazione di dimerizzazione di uretani.

Questo non si verifica nel caso del TDI ma possiamo trovarla nel MDI, principalmente legata alla vicinanza dei gruppi NCO nella sua struttura cristallina. Senza modifiche della miscela isocianica, è necessario o conservare la sostanza a temperature comprese tra i 40 e i 45 °C o allo stato solido. Infatti, questo tipo di reazione presenta velocità maggiore a partire dai 45 °C, e anche a temperature inferiori, e presenta velocità bassa tra i 40 e i 45 °C e sotto i 0 °C (Figura 2.14).

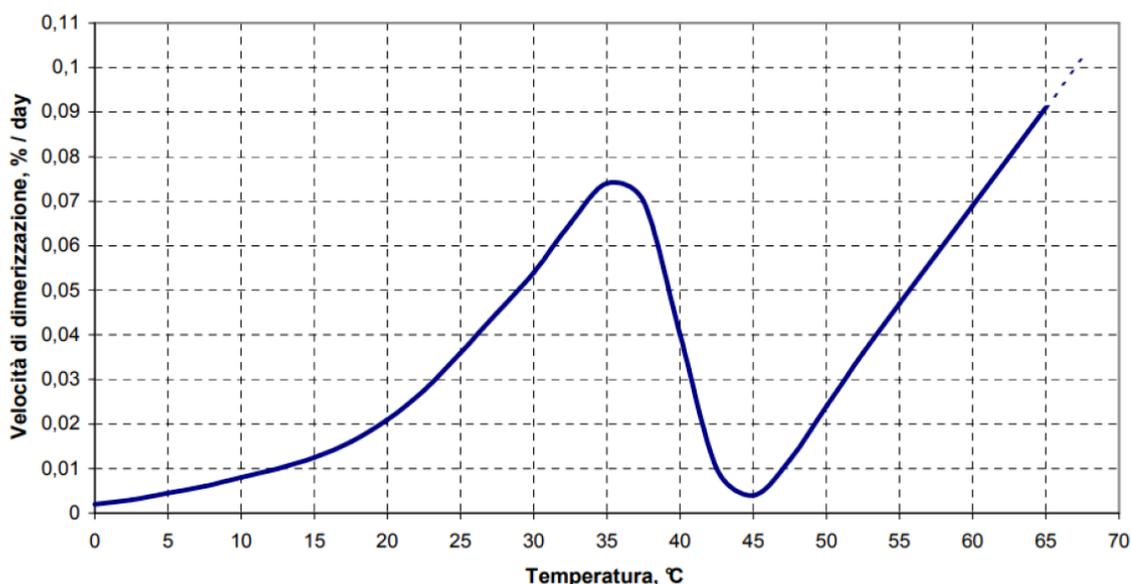


Figura 2.14 Andamento della velocità di dimerizzazione in funzione della temperatura. L'avvallamento presente a 45 °C è dovuto alla liquefazione dell'isocianato.

2.4 Polioli

Con polioli intendiamo una classe di sostanze chimiche poliossidriliche caratterizzata da un'ampia variabilità di funzionalità (tra 2 e 8) e peso molecolare, con conseguente lunghezza.

Questa variabilità si riflette sul prodotto finito, consentendo di modulare le proprietà del poliuretano. Per aumentare la velocità di reazione nella produzione di poliuretani è necessario assicurarsi che il gruppo ossidrilico sia terminale all'interno delle molecole di interesse. Altro valore importante è il numero di OH, che esprime il numero di gruppi funzionali che possono reagire con l'isocianato per massa di poliolo (Figura 2.15).

$$\text{Numero OH} = \frac{56.1 \times \text{Funzionalità}}{\text{Peso Molecolare}} \times 1000 \left(\frac{\text{gKOH}}{\text{kg}} \right)$$

Figura 2.15 Correlazione tra il numero di ossidrili presenti all'interno di un poliolo e la sua funzionalità.

I polioli maggiormente utilizzati sono poliesteri (PEP) e polieteri (PETP).

I polioli polieteri, sintetizzati tramite addizione di propilene e ossidi di etilene, necessitano di determinati iniziatori per modulare la lunghezza dei polioli, insieme al bisogno di catalizzatori amminici o alcolici. Questa specie presenta viscosità non molto elevata, ma presenta una suscettibilità non trascurabile all'ossidazione.

È possibile modulare le caratteristiche del poliuretano prodotto andando a scegliere diverse specie chimiche. Utilizzando un glicerolo otterremo polimeri flessibili, mentre con zuccheri andremo ad avere polimeri PU rigidi.

I polioli poliesteri sono utilizzati in percentuale minore, ma restano comunque una tipologia di polioli importante. Questa specie è caratterizzata da una maggiore instabilità chimica verso l'acqua, con tendenza ad idrolizzarsi e da una viscosità maggiore rispetto ai polieteri. Per questo motivo, per facilitarne la movimentazione la temperatura di alimentazione è maggiore rispetto a quella dei PETP. Le caratteristiche del poliuretano sintetizzato vengono modulate in base alla ramificazione del poliolo utilizzato. Una maggiore ramificazione sarà utilizzata per ottenere polimeri più rigidi, mentre una minore per ottenere schiume flessibili, sebbene la resistenza chimica venga ridotta.

2.5 Additivi

Un ruolo importante nella preparazione dei poliuretani viene rivestito dagli additivi, utilizzati per modulare la reazione e nel caratterizzare il PU prodotto.

- **Catalizzatori**

Un composto chimico con proprietà catalitiche verso una determinata reazione è una sostanza che viene utilizzata per aumentare la velocità di una reazione chimica a scapito di quelle secondarie che potrebbero andare a diminuire la resa del processo o la qualità del prodotto. Queste sostanze agiscono andando a creare percorsi di reazione in cui sono presenti intermedi con elevata reattività rispetto a quelli che sarebbero presenti in una reazione non catalizzata, dando vita a reazioni con energia di attivazione inferiori, che possono quindi avvenire a temperature inferiori.

I catalizzatori maggiormente utilizzati in questo ambito sono composti organometallici contenenti stagno, ammine aromatiche o terziarie (perché piuttosto che avere tendenza a reagire per produrre urea come le primarie e secondarie, tendono ad aumentare la reattività degli isocianati con acqua e polioli), fenoli e sali metallo-alcocalini.

Sebbene siano molti i catalizzatori utilizzabili, quelli preferiti sono quelli contenenti sostanze metalliche, dato che presentano volatilità inferiori.

- Estensori di catena

Questa classe di additivi ha il ruolo di aumentare il grado di ramificazione del PU prodotto per ottenere schiume con maggiore modulo elastico. Questo è ottenuto utilizzando polioli a basso peso molecolare (che reagiscono abbastanza velocemente avendo un ingombro sterico minore) e poliammine.

- Reticolanti

Al contrario degli estensori di catena, i polioli e le ammine con funzionalità superiore a 3 vengono utilizzati per creare ramificazioni elevate per aumentare la rigidità della schiuma poliuretanic.

- Agenti espandenti

Questa classe di additivi è utilizzata per aumentare il volume del poliuretano andando a generare una schiuma. Essi possono essere di tipo chimico o fisico.

Quelli di tipo chimico, come acidi carbossilici e acqua, reagiscono con gli isocianati e danno come prodotto secondario CO₂ che va ad espandere il prodotto, mentre quelli di tipo fisico sono sostanze, come i composti fluorurati basso bollenti, con temperatura di evaporazione bassa e passando allo stato gassoso danno azione espandente.

- Tensioattivi

Additivi usati per rendere miscibili sostanze che normalmente non lo sarebbero, per aumentare l'area di contatto e il grado di miscelazione durante la reazione, facilitando anche il controllo della dimensione delle bolle della schiuma prodotta.

3. Processo produttivo

3.1 Cenni storici

Il sito di Villanova d'Asti venne aperto nel 1964 sotto il nome di Elastollan Italiana S.p.a., nascendo come un'azienda specializzata nella produzione di granulati termoplastici per tessuti tecnici e nel settore calzaturiero, mentre solamente in seguito la produzione venne espansa ai poliuretani per la realizzazione di poltrone e per soles di calzature da lavoro, utilizzando le proprietà delle schiume ottenute.

L'ingresso nel gruppo BASF si ebbe nel 1975, con l'acquisto dell'azienda da parte dell'Elastogran GmbH.

Mentre prima l'azienda era specializzata nella vendita di poliuretani già stampati, nel 1981 iniziò a entrare nel mercato delle materie prime dei poliuretani, cosa che si porterà avanti fino ai giorni nostri, ma che necessitò dell'acquisizione di nuovi spazi per uffici e magazzini.

Per questo ultimo scopo avvenne l'acquisto del sito di Zingonia, prima appartenente alla Resines Synthétiques Routtand Spa, azienda che essendo specializzata nella produzione di poliesteri, oltre a poter dare nuovo slancio all'azienda, era già munita delle attrezzature necessarie per la conservazione dei poliesteri, molto importanti per la produzione dei poliuretani di maggior interesse in quel momento.

Gli anni '90 furono caratterizzati da una grande crescita dell'attività nei mercati più disparati, dall'Africa al Medio Oriente, ponendosi anche come punto di riferimento in tutta Europa per la produzione di poliuretani a base poliestere, grazie anche a prodotti di punta come Cellasto, utilizzato per la creazione di sospensioni nel settore automotive.

Tra i vari ambiti in cui si sviluppa la produzione dell'impianto di Villanova d'Asti possiamo trovare i settori automotive e calzaturieri, anche tecnici, l'azienda di materassi e arredamenti, le calzature, da quelle per la vita di tutti i giorni a quelle con scopi antinfortunistici.

3.2 Stabilimento di Villanova d'Asti

Lo stabilimento in cui l'attività di Tesi è stata svolta è quello di Villanova d'Asti, dove la produzione è incentrata sulla preparazione delle componenti necessarie alla seconda fase della polimerizzazione del poliuretano.

Esistono infatti due vie per sintetizzare il poliuretano. Nella via definita monostadio vengono dosati nel reattore isocianati, polioli e addizionalmente anche additivi e catalizzatori, e, mantenendo il serbatoio a una temperatura ottimale, i componenti sono miscelati e fatti reagire tra loro, per ottenere in uscita il prodotto con determinate caratteristiche chimico-fisiche.

Il secondo metodo è invece quello definito a due stadi. In una prima reazione vengono fatti reagire isocianati e polioli con un eccesso del primo componente, andando a formare un intermedio polimerico liquido contenente una parte di poliuretano e una di isocianati.

In seguito a questa miscela ne verrà aggiunta un'altra, contenente i polioli necessari a ottenere il poliuretano con le caratteristiche desiderate. Questo secondo metodo è considerato più vantaggioso rispetto al primo perché è possibile effettuare un controllo di temperatura molto più efficiente (essendo inferiore il calore di reazione poiché suddiviso tra la prima e la seconda reazione rispetto a quella monostadio), oltre a consentire una caratterizzazione migliore del prodotto desiderato, essendo le proprietà maggiormente manipolabili. Inoltre, in questo modo

è possibile evitare reazioni collaterali quali dimerizzazione e cristallizzazione, andando anche a ridurre la dispersione di materiale tramite evaporazione, poiché l'intermedio risulta più stabile della materia prima, non essendo costituita da solamente isocianati puri, ma da una miscela con peso molecolare medio maggiore, andando a ridurre alcune delle problematiche legate a queste tipologie di sostanze.

Nello stabilimento di Villanova d'Asti vengono quindi prodotti i componenti che miscelati assieme andranno a dare la seconda fase reattiva di polimerizzazione, andando a svolgere la prima nel sito preso in considerazione. Questi prodotti vengono venduti come Componente A, costituita da una miscela di diversi polioli semplicemente miscelati tra loro insieme agli additivi e ai catalizzatori necessari alla seconda fase di polimerizzazione, e componente B, ossia l'intermedio di polimerizzazione con eccesso di isocianati, preparato con una reazione parziale all'interno di reattori veri e propri, muniti di controllori di temperatura.

3.3 Reparto A – Polioli

In questo reparto avviene la preparazione del componente A, ossia una miscela di differenti polioli, catalizzatori, ritardanti di fiamma e agenti espandenti, quali HFC.

Questo avviene tramite un processo di miscelazione di tipo discontinuo in serbatoi in acciaio inox termostatati e coibentati (Figura 3.1), in modo che la temperatura sia tenuta in un certo *range* per avere determinate caratteristiche della miscela, dotati di agitatori meccanici muniti di diverse pale a seconda del tipo di polioli in questione.

In tutto lo stabilimento sono presenti 19 miscelatori per la produzione del componente A, tutti dotati di un oblò per poter verificare l'andamento del processo, e la presenza di particolari anomalie.

A monte del processo è necessario avere una fase di controllo della qualità delle materie prime, e in seguito a ciò, avviene il carico dei reagenti rispettando le quantità dettate dalla ricetta, con proporzioni controllate tramite l'ausilio di software quali PCS7.

Il carico di polioli avviene utilizzando collettori, prelevando il materiale da serbatoi presenti in determinati magazzini, o tramite pompa da fusti posti nelle vicinanze del *mixer*, mentre il carico di additivi e catalizzatori, presenti in quantità inferiore rispetto ai polioli, avviene utilizzando boccaporti o ingressi con imbuto.

È necessario inoltre avere una cura particolare per l'alimentazione di idrofluorocarburi e agenti espandenti, poiché presentano una miscibilità bassa nei polioli, e perciò saranno necessarie condizioni più stringenti rispetto al resto del processo, necessitando anche di specifici miscelatori statici, di cui solo alcuni serbatoi sono muniti. Solitamente il carico di queste sostanze è l'ultimo a essere eseguito.

Quando tutte le sostanze sono state introdotte all'interno del reattore, avviene una fase di riscaldamento e miscelazione per portare la miscela a determinate caratteristiche chimico-fisiche.

Sarà quindi necessario effettuare un controllo di temperatura durante tutto il processo.

Questo viene eseguito tramite una camicia alimentata ad acqua, la cui temperatura è regolata andando ad utilizzare due scambiatori a piastre, utilizzando olio diatermico proveniente da centrale termica per scaldare e acqua glicolata proveniente da centrale refrigerativa per raffreddare. L'acqua uscente dalla camicia passa prima attraverso lo scambiatore freddo, e in seguito attraverso lo scambiatore caldo. A seconda che si scaldi o si raffreddi verranno aperte

o chiuse due valvole di controllo con un determinato grado di apertura. La temperatura del serbatoio resta in un *range* dai 20 ai 40 °C.

Durante il processo è anche necessario controllare la pressione. Di norma il processo avviene a pressione atmosferica, ma nel caso in cui si abbia un aumento di pressione, il miscelatore è munito di valvole di sfiato e sicurezza collegate al sistema di abbattimento delle emissioni.

Al termine della fase di miscelazione vengono estratti dei campioni per il controllo qualità e in seguito il prodotto è scaricato in fusti e mandato allo stoccaggio in magazzini dove verrà conservato fino alla vendita.

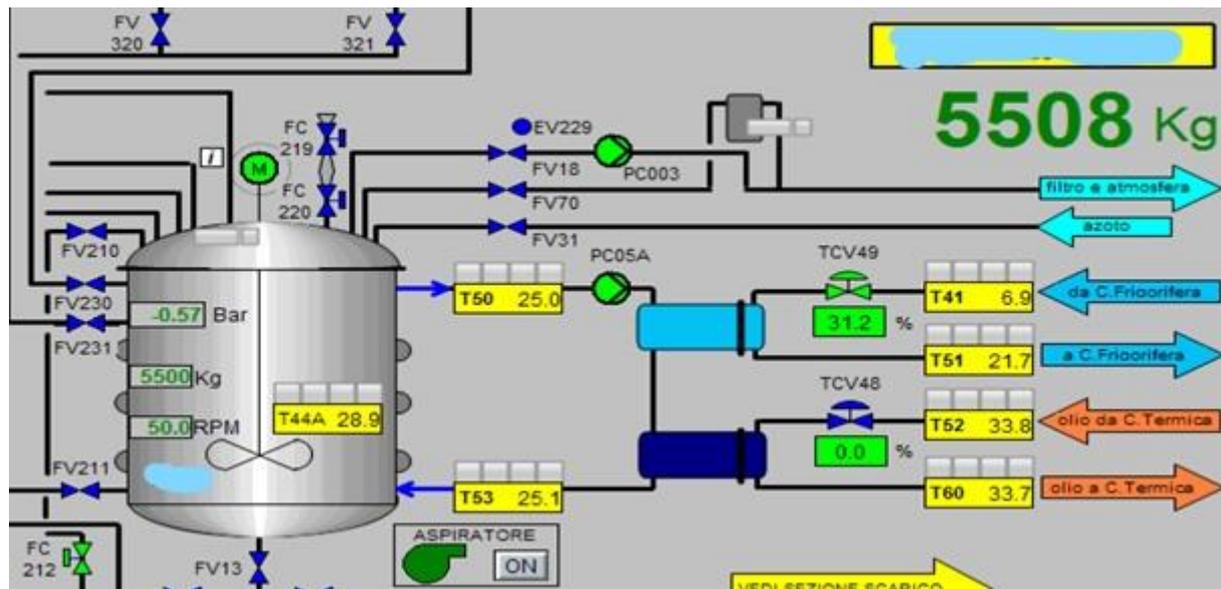


Figura 3.1 Rappresentazione di un miscelatore adibito alla produzione della componente A.

3.4 Reparto B – Pre-polimeri

Mentre nel primo reparto non avvengono vere e proprie reazioni, in questo, adibito alla produzione del componente B, ossia dell'intermedio polimerico, abbiamo una reazione di addizione polimerica, che avviene in 4 reattori di dimensioni dai 3 ai 20 m³ in acciaio inox coibentati con lana di roccia e muniti di un sistema di controllo di temperatura, per fare in modo che la reazione avvenga rispettando le condizioni ottimali. Al fine di consentire una migliore miscelazione gli agitatori meccanici presentano eliche su più livelli, in modo da poter dare omogeneità su tutta l'altezza del reattore.

Il reattore preso in considerazione è mostrato in Figura 3.2.

All'interno del reattore sono dislocate sonde e misuratori di temperatura (PT100) per poter andare a monitorare il corretto funzionamento del processo, oltre a misuratori di portata, di peso (cella di carico) e altre strumentazioni necessarie per l'adeguato funzionamento della strumentazione.

Le sonde di temperatura sono dislocate all'interno del reattore, agli ingressi dei collettori e delle tubazioni collegate alle pompe, oltre che in ingresso e in uscita alla camicia, adibita al ruolo di regolazione termica.

Al fine di garantire una sicurezza adeguata il serbatoio è dotato di un disco di rottura collegato al servizio di *blow down*, nel caso di un aumento anomalo della pressione all'interno del

sistema.

Il sistema di *blow down* è costituito da una vasca posta sotto il serbatoio, dove viene scaricato il prodotto in esso presente nel caso in cui si presentino situazioni anomale che possono mettere in pericolo lo stabilimento, o nel caso in cui sia necessario abortire il processo.

Prima dell'inizio di ogni produzione è necessario svolgere degli *step* di preparazione, come ad esempio il lavaggio del reattore con isocianati. Questo è necessario per evitare impurezze quando si susseguono due produzioni differenti, più nello specifico quando sono presenti polioli differenti, che andrebbero a ridurre la purezza e la qualità del prodotto finale.

Il primo *step* che viene svolto è il carico degli isocianati, che possono essere uno o più a seconda della ricetta, tramite collettore (CDT) prelevando dai serbatoi posti nel magazzino. In alcuni casi è possibile che vengano aggiunti ulteriori isocianati in seguito alla fase di reazione, per raggiungere le specifiche adeguate all'interno del prodotto. Gli isocianati utilizzati all'interno dello stabilimento di Villanova d'Asti sono tutti appartenenti alla categoria degli MDI, considerati molto più sicuri per volatilità e tossicità inferiore rispetto al TDI.

In seguito, avviene l'aggiunta degli acidi o di additivi (antiossidanti), che presentando quantità molto inferiori rispetto a polioli e isocianati vengono introdotti tramite imbuto (CDI) o boccaporto (CBD).

Dopo avviene la fase di carico dei polioli, che può avvenire o attraverso collettore o attraverso pompaggio da fusti, avviato manualmente da operatore, ma sempre su circuiti distinti per polieteroli o poliesteroli, in modo da evitare contaminazioni, cosa peggiorata per la presenza di meccanismi differenti tra le 2 tipologie. Il tempo di carico può variare dai 5-10 minuti nel caso di carico di tipo CDT, mentre può arrivare a circa 30 minuti nei casi di carichi con pompa.

Mentre nelle prime fasi la temperatura da mantenere nel reattore è di circa 50 °C, durante il carico dei polioli aumenta. Il riscaldamento è necessario perché in seguito, durante la fase di reazione, servirà una temperatura tra i 70 e i 90 °C a seconda delle specifiche richieste dalla ricetta, e quindi bisognerà effettuare un preriscaldamento.

La regolazione della temperatura del reattore avviene utilizzando una camicia di termostatazione alimentata con olio diatermico, la cui temperatura è regolata tramite un suo circuito, chiuso o aperto a seconda delle necessità. Nel caso in cui sia necessario scaldare, il controllore agisce sulla valvola a 3 vie TCV 48 aprendola, andando a interrompere il ricircolo dell'olio diatermico e andando ad alimentare olio diatermico caldo (alla temperatura di circa 120 °C) proveniente da centrale. Inoltre, è possibile andare ad immettere olio diatermico caldo senza fermare il ricircolo andando ad agire su TCV 50 (2 vie), *bypassando* la prima valvola e immettendo olio caldo nel circolo chiuso. Nel caso in cui si debba andare a raffreddare, si agisce invece sulla valvola a 3 vie TCV49, che regola la quantità di olio che circola all'interno di uno scambiatore a fascio tubiero, dove dal lato freddo circola acqua glicolata a una temperatura di circa 6-10 °C. Quando questa valvola è totalmente aperta tutto l'olio va in circolo evitando di passare attraverso lo scambiatore. Nella fase di carico dei polioli si va nella maggior parte dei casi ad impostare il set point della temperatura di ingresso della camicia, dove si hanno in alcuni casi temperature di 70 °C e, nei casi in cui la temperatura all'interno del reattore deve essere più alta o l'alimentazione è più fredda, la temperatura arriva a 120 °C, per tempi ridotti, così da spingere il riscaldamento al massimo delle possibilità anche se non è richiesto raggiungere una temperatura simile all'interno del reattore.

In seguito a ciò inizia lo *step* di reazione in cui si ha miscelazione a velocità fissa e riscaldamento del reattore a una temperatura che può andare dai 70 ai 90 °C

Nei casi di poliesteri la reazione, insieme alla generazione di calore, prende piede già durante

la fase di carico, concludendosi nel giro di 30 minuti, mentre nel caso dei polieteri si ha che una piccola parte della miscela reagisce istantaneamente nei primi minuti, per poi fermarsi fino al raggiungimento della temperatura di reazione, per progredire per molto tempo, arrivando a quasi 2 ore totali, con la temperatura che aumenta gradualmente. La reazione dura di più perché la cinetica di reazione con polieteroli è molto più lenta, mentre il ritardo è dovuto al fatto che in questo caso la materia prima è alimentata a 35 °C, mentre quello dei poliesteri è in un range dai 70 °C agli 80 °C, andando a ridurre la temperatura del reattore, che necessita quindi di tempo per portarsi ai 70 °C di reazione.

Terminata la fase di reazione si ha l'ulteriore aggiunta di additivi e in alcuni casi di isocianati, e, oltre a ciò, possono essere presenti prelievi, al fine di svolgere un controllo di qualità del prodotto, con in seguito un'ultima fase di miscelazione.

Infine, avviene la fase di infustaggio e il prodotto viene inviato allo stoccaggio in attesa della consegna al cliente.

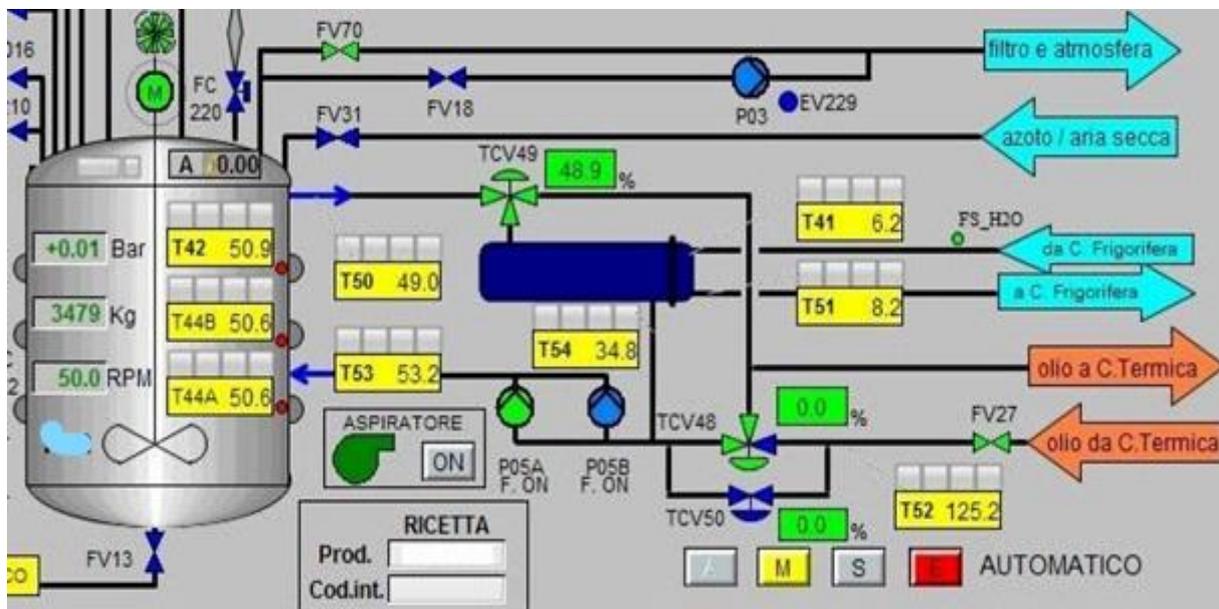


Figura 3.2 Rappresentazione del reattore da noi preso in esame, adibito alla produzione della componente B.

4. Sistema di controllo

4.1 Sistema di automazione

Il sistema di automazione (Figura 4.1), costituito da centraline e controllori, ha lo scopo di svolgere un ruolo di controllo e monitoraggio di processo, agendo sia per ottimizzare la produzione, per avere i vari prodotti con le caratteristiche desiderate, sia per attuare azioni di sicurezza.

Un ruolo di spicco all'interno di questo sistema è rappresentato dal PLC (Programmable Logic Controller), un computer programmabile adibito al controllo di processi in ambito industriale.

Esso agisce andando ad eseguire azioni preimpostate in risposta a determinati variazioni di variabili all'interno dell'impianto, rilevate tramite misuratori e inviate come segnali analogici, che vengono ricevuti come *input*. In seguito, vengono inviati come *output* segnali che tramite gli attuatori svolgono azione di controllo.

Per ogni reattore sono adibiti due PLC, uno per il reattore stesso e il controllo di temperatura della camicia, e uno per il miscelatore, mentre per i parchi serbatoi altri due PLC svolgono l'intera azione di controllo.

Inoltre, tramite monitor locati in varie sale di automazione è possibile valutare lo status in tempo reale di tutte le componenti dell'impianto, andando ad avere un monitoraggio di tutte le variabili misurate nel sito.

Per la misurazione di temperatura vengono utilizzate sonde Pt100, che misurano l'aumento di temperatura come proporzionale all'aumento del valore di resistenza di una resistenza posta al suo interno, per la misurazione di peso e livello vengono utilizzate celle di carico, mentre per la misurazione di portata viene calcolata la variazione del peso nell'unità di tempo.



Figura 4.1 Schema di gestione dell'automazione dell'impianto.

Il primo software che va a costituire il sistema di automazione è il SAP. Esso è il sistema di gestione aziendale sul quale vengono caricati gli ordini effettuati dai clienti, che in seguito

vengono inviati al middleware, il PUR-MES, il secondo livello di software, dove vengono associate le ricette per la produzione dei singoli prodotti agli ordini. Infine, un terzo livello di software, il DCS, nel nostro caso Siemens PCS 7, ha lo scopo di regolare tutte le azioni che compongono la ricetta inviata dal PUR-MES.

Prima dell'inizio della produzione di un determinato batch è presente una fase di valutazione e di validazione da parte del laboratorio di qualità e dell'ufficio produzione, al fine di valutare la disponibilità delle materie prime e la correttezza dei parametri richiesti per la corretta riuscita della produzione. In questa fase viene anche valutata la necessità di processi preliminari, quali la pulizia del reattore, per evitare contaminazioni tra produzioni differenti.

In seguito, dalla sala automazione sarà necessario andare ad inserire il numero di *batch* della produzione corrente per far sì che la ricetta venga acquisita.

Dopo ciò, può iniziare la produzione di un dato *batch* e PCS7 andrà ad attivare e gestire tutte le operazioni presenti in ricetta.

I vari tipi di carico vengono gestiti in maniera differente.

- Carichi con collettore (CDT): carichi che avvengono tramite tubazione, totalmente automatizzati.
- Carichi con pompa (CP): carichi che avvengono tramite una pompa, aspirando il reagente desiderato da fusto tramite una pescante. Essi s attivati manualmente tramite valvola.
- Carichi con imbuto (CDI) e boccaporto (CBI): carichi manuali eseguiti da parte dell'operatore di quantità ridotte rispetto a quelli precedentemente elencati. Prima della loro attivazione l'operatore deve inserire il codice reagente attraverso un pannello situato in prossimità del reattore o del miscelatore, in modo che il sistema di automazione possa svolgere un controllo incrociato con il materiale presente in ricetta.

Per le fasi di scarico viene invece anticipata la fase tramite segnale acustico e in seguito vengono mostrate le azioni da svolgere su un monitor presente in campo, che fornisce anche informazioni sulla comparsa di eventuali anomalie.

La buona riuscita dei vari *step* presenti all'interno di una produzione verrà registrata sul *log*, e su degli archivi verranno registrate ogni minuto le variabili di interesse, come temperatura, pressione e peso della massa presente all'interno del reattore.

Tutto questo è visualizzabile sui pannelli in sala di controllo.

Il DCS è costituito da un sistema di schede elettroniche per i segnali in entrata (acquisizione) e in uscita (comandi), da bus di campo per la trasmissione dei parametri misurati, da interfacce per i bus stessi, e da attuatori, per svolgere azione di controllo del processo.

4.2 PCS7

La funzione di gestione di processo è portata avanti da un software adibito a questo scopo, ossia PCS7, all'interno del quale è anche possibile andare a programmare la logica di controllo dei vari controllori.

Questo è realizzabile andando ad utilizzare applicazioni interne al software per programmare al suo interno, accessibili a partire da Simatic Manager.

Simatic Manager permette di accedere a tutte le funzionalità di programmazione del *software*, oltre a dare una visione di insieme del sistema di controllo e gestione dell'impianto.

Di qua è possibile visualizzare gli elementi compresi all'interno della logica utilizzando tre tipologie di vista:

- *Component view*; i vari elementi sono visualizzati nel modo in cui sono stati memorizzati all'interno della CPU.
- *Plant view*: gli elementi sono mostrati in associazione alla parte di impianto di interesse, potendo anche suddividere l'impianto in sezioni o unità.
- *Process Object View*: utilizzato per andare a descrivere con maggiore dettaglio le singole componenti dell'impianto presenti all'interno della *plant view*.

Il processo è rappresentato all'interno del software utilizzando funzioni logiche a blocchi, in cui le componenti più importanti sono:

- Le configurazioni *hardware*, programmabili tramite l'applicazione *Hardware Configuration*. Esse rappresentano le impostazioni riguardanti le CPU adibite alla gestione di processo, il sistema di alimentazione delle strutture correlate al processo, e le schede di input e output di tutti i misuratori presenti all'interno dell'impianto, sia analogici che digitali.
- Le CFC, *Continuous function chart* (Figura 4.2), programmate andando ad utilizzare il CFC editor.

Esse sono dei blocchi che è possibile andare a scegliere a partire da librerie preimpostate, e che consentono di svolgere varie funzioni all'interno del processo utilizzando una logica di tipo booleano, come operazioni di calcolo o confronti tra differenti valori, ad esempio per l'identificazione di un componente, oppure per individuare valori superiori o inferiori ad un determinato limite. Essi consentono di utilizzare valori inseriti offline, valori ricavati da calcoli all'interno del programma o valori rilevati dai rilevatori presenti sul campo. Tramite ciò è possibile andare a comporre la logica di controllo e implementare inoltre vari modelli a scopo di monitoraggio e controllo, per valutare valori non misurabili, come il calore di reazione trattato in questo studio. I valori possono appartenere a vari gruppi, che sono segnalati in cima ai blocchi, tra i quali valori reali o interi, o nel caso di blocchi con scopo di confronto di tipo Booleano, e impongono limitazione a quei gruppi alle variabili che entrano all'interno del blocco. Questi blocchi presentano delle linee che mostrano gli input e gli output al blocco operativo.

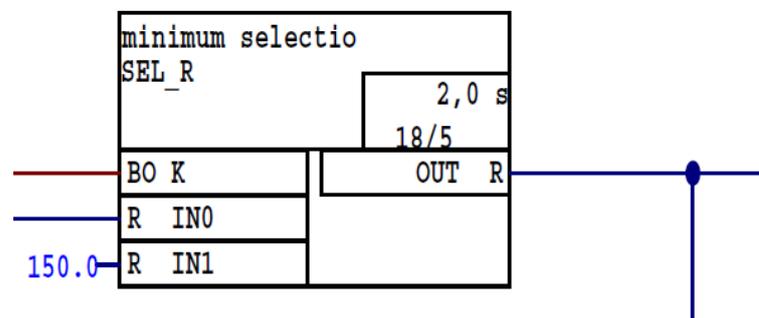


Figura 4.2 Blocco di CFC.

- Le SFC, *Sequential function chart*, programmata utilizzando la SFC editor. Esse sono blocchi di azioni che vengono eseguite sequenzialmente a seconda delle condizioni presente sull'impianto, andando ad agire secondo passi e transizioni, ossia attivazioni di parti di impianto e susseguenti analisi di verifica sullo status delle differenti componenti.

È inoltre presente un'altra applicazione chiamata Win CC, un editor grafico dalla quale è possibile gestire e monitorare il corretto funzionamento dell'impianto online.

4.3 Controllo di temperatura

All'interno del processo preso in analisi il tipo di controllo considerato più importante durante la fase di reazione è quello di temperatura, che può essere di tre tipi differenti, di tipo Prodotto (PR), di tipo Camicia (CA) o di tipo Delta T (DELTA) a seconda della parte del reattore dove si vuole svolgere il controllo di temperatura, e quindi impostarne il *set point*.

Nella prima tipologia, quella di tipo PR, si va ad impostare il valore di *set point* della temperatura del prodotto all'interno del reattore. Questo risulta il metodo più adeguato al fine di ottenere le proprietà desiderate della miscela.

La tipologia di tipo CA invece ha un *set point* per la temperatura dell'olio diatermico in ingresso alla camicia, che però può essere accompagnato da un secondo valore di *set point* sulla temperatura del prodotto. Esso però non funziona come nel caso precedente, ma è solo un valore di soglia massimo. Nei casi in cui questo valore sia sorpassato, l'azione di controllo si slega dal *set point* della temperatura in ingresso alla camicia e il controllore agisce in modo da riportare la temperatura del prodotto a un valore più basso, per poi tornare alle condizioni iniziali di *set point*.

L'ultima tipologia, quella di tipo Delta, non è quasi mai utilizzata. Essa imposta come *set point* la differenza di temperatura tra la corrente in ingresso alla camicia e quella del prodotto.

Attraverso il controllo di temperatura Delta è tuttavia possibile simulare il comportamento delle reazioni in condizione adiabatiche ($DT=0$) o a flusso di calore costante, ad esempio con $DT=+20$.

5. Monitoraggio dell'impianto

5.1 Monitoraggio online

Lo studio di questa Tesi si concentra sul processo produttivo di pre-polimerizzazione condotto in uno specifico reattore. Si mostra necessario predisporre un sistema di monitoraggio online per poter osservare l'evoluzione del sistema e poter mantenere un determinato livello di qualità e sicurezza, al fine di evitare l'aumento eccessivo di temperatura all'interno del processo, data l'esotermicità della reazione. Bisogna quindi scegliere una variabile attraverso la quale si possa determinare la bontà di riuscita del processo, identificando anche un range di tale variabile, all'interno del quale la reazione si possa assumere procedere nelle condizioni desiderate.

La variabile che più si presta a tale funzione è il calore di reazione, più nello specifico, nel nostro caso, quello integrale. Questa variabile non è però misurabile, ed è quindi necessario trovare un metodo per poter stimare tale valore.

Il primo approccio è di tipo modellistico, e consiste nell'utilizzare i bilanci di materia ed energia per poter andare ad esplicitare il termine incognito del calore di reazione, e utilizzare variabili misurate per poter stimare la variabile desiderata incognita. Nel realizzare il modello si andranno ad attuare delle semplificazioni rispetto alla realtà, andando a definire come trascurabili la dipendenza di alcune variabili o alcuni fenomeni da altre. Quest'ultimo è uno dei difetti dell'approccio modellistico, essendo i valori calcolati differenti, seppur in minima parte, rispetto alla realtà. Un altro difetto di questa metodologia è costituito dal fatto che esistono variabili non misurabili, come ad esempio il calore specifico, che vengono ricavati andando ad utilizzare l'interpolazione tra nodi in cui il valore è noto o servendosi di formule ottenute empiricamente.

Utilizzando il modello sarà possibile valutare durante il funzionamento dell'impianto il valore di calore di reazione ad intervalli di tempo costanti e confrontarlo con valori di soglia che definiscano se l'andamento della reazione sia in linea con quanto atteso per uno specifico processo.

Questo valore di soglia nel nostro caso è il *fingerprint* del calore di reazione, che rappresenta un'impronta digitale del processo quando esso giunge a buon fine rispettando i requisiti di qualità e sicurezza richiesti. Il *fingerprint* fornisce un valore massimo e un valore minimo entro il quale il calore di reazione deve trovarsi. Se esso sarà maggiore del valore massimo o minore del valore minimo verrà segnalato tramite allarme, in modo che gli operatori possano agire per ovviare al problema.

Può anche essere utilizzato per poter in seguito andare a riconoscere punti di maggior criticità all'interno del processo.

Un'altra metodologia consiste nell'utilizzare un approccio statistico multivariabile, che possa confrontare set di dati delle variabili principali per poter andare a garantire la qualità del prodotto. Lo scopo di tale metodo è quello di valutare se uno scostamento dalla media sia dovuto semplicemente a fluttuazione statistica o se sia dovuto a qualche anomalia. Il metro di confronto rispetto alla media è fatto costruendo tabelle di controllo a partire dalle produzioni passate, e ciò può portare alla creazione di *fingerprint* per ogni produzione possibile.

5.2 Approccio modellistico

5.2.1 Ipotesi semplificative

Il primo passo per la formulazione di un modello consiste nella determinazione delle ipotesi semplificative adottate per andare a rappresentare il processo e il sistema da noi preso in considerazione, in modo da ottenere il rapporto adeguato tra costo computazionale dato al sistema di controllo e accuratezza rispetto alla realtà.

Noi assumiamo di avere un reattore di tipo *batch* con miscelazione uniforme. In realtà all'interno del reattore si ha un gradiente di temperatura nell'altezza del serbatoio, che è maggiore all'ingresso del reattore, dove teoricamente si ha la maggior parte della reazione, e inferiore all'uscita. La temperatura viene quindi considerata omogenea, andando a prendere in considerazione TT44a, la sonda che misura la temperatura maggiore, in modo da considerare il reattore nella peggior condizione possibile, per poter ottenere un margine di sicurezza più grande.

La reazione viene considerata come istantanea, cosa che differisce dalla realtà, dove in mancanza anche di miscelazione non si avrà la completa reazione di polioli e isocianati all'introduzione nel reattore.

Nel nostro processo ci troviamo in presenza di fluidi altamente viscosi, dove il prodotto è maggiormente viscoso rispetto ai reagenti. L'azione del miscelatore può quindi andare a portare ad un aumento di temperatura per azione della dissipazione viscosa, azione che nel nostro caso viene trascurata. L'aumento di temperatura legato a questo fenomeno viene quindi confuso con il calore di reazione, ma rimane comunque un fenomeno con importanza inferiore rispetto a quello legato alla reazione.

Un'altra ipotesi semplificativa riguarda il calore specifico (Tabella 5.1). Mentre il calore specifico di isocianati e polioli viene ricavato interpolando valori ottenuti tramite campionamento con calorimetro differenziale a scansione a differenti temperature, il calore specifico dei pre-polimeri per molte produzioni è ottenuto come media ponderata sul peso del calore specifico di isocianati e polioli. Nella realtà il calore specifico dei pre-polimeri presenta valori maggiori rispetto alla media ponderata tra i 2 reagenti, con un calore maggiore nel caso di pre-polimeri a base polietere.

Tabella 5.1 Valore del calore specifico di vari polioli e dei loro rispettivi pre-polimeri.

	$C_p[\text{kcal}/\text{kg}^{\circ}\text{C}]$		$C_p[\text{kcal}/(\text{kg}^{\circ}\text{C})]$
isocianato 1	0,36		
isocianato 2	0,33		
poliestere 1	0,25	pre-polimero1	0,33
poliestere 2	0,31	pre-polimero 2	0,37
polietere 1	0,46	pre-polimero 3	0,39
polietere 2	0,41	pre-polimero 4	0,41

Sono presenti altre semplificazioni su alcune variabili presenti all'interno del modello che verranno presentate di seguito, dopo l'introduzione del modello stesso.

5.2.2 Il modello

Il modello utilizzato nell'approccio modellistico è costituito dalle seguenti cinque equazioni:

$$m_R c_{p,R} \frac{\partial T_R}{\partial t} = \dot{m}_e c_{p,e} (T_e - T_R) + \dot{Q}_R + \dot{Q}_{cam,1} \quad (5.1)$$

$$m_{oil} c_{p,oil} \frac{\partial T_{oil}}{\partial t} = \dot{m}_{oil} c_{p,oil} (T_{oil,in} - T_{oil,out}) - \dot{Q}_{cam,2} \quad (5.2)$$

$$m_{Rm} c_{p,Rm} \frac{\partial T_{Rm}}{\partial t} = \dot{Q}_{cam,1} - \dot{Q}_{cam,2} \quad (5.3)$$

$$\dot{Q}_{cam,1} = (UA)(T_{Rm} - T_R) \quad (5.4)$$

$$\dot{Q}_{cam,2} = (UA)'(T_{oil} - T_{Rm}) \quad (5.5)$$

Le prime tre equazioni sono ricavate dal bilancio di energia, le altre due sono utilizzate per calcolare il calore scambiato, nella quarta tra il guscio del reattore e l'interno del reattore, nella quinta tra la camicia di refrigerazione e il guscio metallico.

L'equazione 5.1 rappresenta l'equazione di bilancio di energia all'interno del reattore. Il primo membro rappresenta il contributo di accumulo di calore all'interno del reattore, il secondo è il contributo della corrente in ingresso al reattore, e perciò di calore latente dovuto alla corrente entrante, che è nullo quando non si ha il carico di alcun reagente. Di seguito si trova il contributo relativo al calore di reazione, che verrà in seguito esplicitato per poterlo calcolare, e quello relativo al calore ceduto dal guscio metallico.

L'equazione 5.2 rappresenta invece il bilancio energetico alla camicia di refrigerazione. A primo membro troviamo l'accumulo di calore, a secondo membro i contributi relativi al calore sensibile apportato al sistema dalla corrente entrante e dalla corrente uscente e il contributo del calore scambiato dalla camicia con il guscio metallico del reattore.

L'equazione 5.3 rappresenta il bilancio di calore al guscio metallico del reattore.

Con T_{oil} si intende la temperatura dell'olio, ma cambiando lungo la camicia, è necessario definire una temperatura di riferimento, calcolato come la media tra temperatura in ingresso e in uscita. Le proprietà dell'olio sono quindi calcolate a quella temperatura. Questa situazione porta altre semplificazioni al modello, ipotizzando che le proprietà dell'olio siano omogenee in tutta la camicia, quando non è così.

I coefficienti di scambio di calore U e U' sono ricavati dal modello ponendolo in condizioni stazionarie di temperatura. Condizioni simili possono essere riscontrate durante il processo in fasi in cui è presente all'interno del reattore solamente l'isocianato, ossia in assenza di reazione e in assenza di portata in ingresso.

Al fine di determinare questi due valori è stato necessario svolgere una prova di termoregolazione, che consisteva nel riempimento graduale in tre step del reattore fino al suo massimo riempimento durante il processo. Queste masse crescenti sono state riscaldate a $90^\circ C$ e in seguito raffreddate a $50^\circ C$ per ognuno dei tre *step*. In seguito, i valori di temperatura e portata

misurati sono stati utilizzati offline all'interno del modello implementato su Matlab per determinare il valore più corretto. Questo è stato fatto andando a cercare la coppia di valori che minimizzasse la differenza tra le temperature del prodotto e dell'olio in uscita misurate ($T_{R,mis}$ e $T_{oil,out,mis}$) e calcolate ($T_{R,mis}$ e $T_{oil,out,mis}$), poiché, in assenza di reazione in condizioni di temperatura di olio media costante all'interno della camicia, esse dovrebbero essere uguali.

È preferibile che tale riscontro sia presente durante il terzo *step*, ossia quello di totale riempimento.

Ai fini del calcolo del calore di reazione, nel caso del carico di polioli, la temperatura assunta in ingresso al reattore è quella del serbatoio di stoccaggio e non quella della sonda di temperatura posta all'interno del collettore, perché essa si dimostra molto sensibile, ed è quindi preferibile usare un'altra soluzione. Tale sensibilità è dovuta ad un ritardo della sonda di temperatura presente all'interno della tubazione, che impiega tempo a raggiungere la temperatura del fluido. Ciò comporta che il calore sensibile dell'olio in ingresso alla camicia venga trascurato, e quindi l'aumento di temperatura del reattore nel caso in cui il poliolo in ingresso al reattore sia molto caldo viene attribuito al calore di reazione.

5.2.3 Implementazione nel Software

Una volta definito il modello si può procedere a parlare di come esso è stato implementato all'interno del software.

Mentre in un primo momento l'algoritmo era ottenuto dal modello esplicitando il termine del calore di reazione, in seguito è stato necessario modificarlo, perché il termine infinitesimo della componente di accumulo era calcolato utilizzando i valori di temperatura misurati, che rendeva tale termine estremamente sensibile al rumore di misurazione.

L'algoritmo è stato ottenuto andando dapprima a integrare i bilanci di energia e determinando la temperatura del reattore in assenza di reazione, ossia con l'alimentazione del poliolo e le fasi di riscaldamento che avverrebbero nel processo ma con Q_R nullo.

In seguito, tali temperature sono state confrontate con le temperature reali all'interno del reattore e il calore di reazione tramite un *best fit* è stato calcolato come la quantità che porta le due differenti curve a coincidere.

Il modello per il calcolo del calore di reazione implementato in PCS7 diventa quindi:

$$\dot{Q}_{r,i+1} = \dot{Q}_{r,i} + \{k_5 (T_{R,mis} - T_{R,i}) + k_6 (T_{oil,out,mis} - T_{oil,out})\} \Delta t \quad (5.6)$$

dove le temperature sono calcolate all'istante $i+1$ successivo al tempo della misurazione i utilizzando i bilanci di energia integrati.

$$T_{R,i+1} = T_{R,i} + \left\{ \frac{1}{m_R c_{p,R}} [\dot{m}_e c_{p,e} (T_e - T_R) + \dot{Q}_R + \dot{Q}_{cam,1}] + k_1 (T_{R,i} - T_{R,mis}) \right\} \Delta t \quad (5.7)$$

$$T_{oil,out,i+1} = T_{oil,out,i} + \left\{ \frac{1}{m_{oil} c_{p,oil}} [\dot{m}_{oil} c_{p,oil} (T_{oil,in} - T_{oil,out}) - \dot{Q}_{cam,2}] + k_2 (T_{oil,out} - T_{oil,out,mis}) \right\} \Delta t \quad (5.8)$$

$$T_{Rm,i+1} = T_{Rm,i} + \left\{ \frac{1}{m_{Rm} c_{p,Rm}} [\dot{Q}_{cam,1} - \dot{Q}_{cam,2}] + k_3 (T_{R,i} - T_{R,mis}) + k_4 (T_{oil,out} - T_{oil,out,mis}) \right\} \Delta t \quad (5.9)$$

I coefficienti k sono dei parametri calcolati utilizzando il software CENIT.

I primi quattro sono parametri correttivi aggiunti alle equazioni differenziali prima dell'integrazione per correggere gli errori di valutazione di C_p del prodotto e dell'olio diatermico e dei coefficienti di scambio della camicia e del reattore UA e UA'. K_5 e K_6 servono invece per calcolare il calore di reazione in base alla differenza tra valore calcolato e il valore di temperatura misurato.

$$K_1 = 0,01 \text{ s}^{-1} \quad (5.10)$$

$$K_2 = 0,001 \text{ s}^{-1} \quad (5.11)$$

$$K_3 = 0,024 \text{ s}^{-1} \quad (5.12)$$

$$K_4 = 0,824 \text{ s}^{-1} \quad (5.13)$$

$$K_5 = 2013,188 \text{ WK}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (5.14)$$

$$K_6 = 267,928 \text{ WK}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (5.15)$$

Mentre nella prima interazione del calcolo del calore di reazione vengono assunti i valori di temperatura misurati, in seguito vengono utilizzati quelli calcolati tramite l'algoritmo al tempo $i+1$ per l'intervallo successivo.

L'intervallo di tempo Δt tra un calcolo e l'altro è di 2 secondi, mentre il Δt tra le misure effettuate dalla strumentazione è di 10 secondi.

All'interno dell'algoritmo sono presenti dei selettori che avviano i calcoli solo quando la massa del reattore supera i 500 kg.

Un altro selettore di grande importanza è posizionato tra il calcolo della variazione del calore istantaneo al tempo $i+1$ e la somma di esso al calore integrale calcolato fino al tempo i .

La funzione di esso è quella di evitare il rumore di fondo dato dal modello, ponendo un valore di soglia del calore istantaneo al tempo $i+1$, sotto il quale esso non verrà sommato al calore integrale, evitando così di confondere errori legati al calcolo a calore di reazione vero e proprio.

All'interno dell'algoritmo ci sono anche altre variabili oltre al calore specifico e al calore di reazione che non vengono misurate, ma è necessario che vengano calcolati.

Ad esempio, al fine di calcolare il calore scambiato all'interno delle camicie serve conoscere l'area di scambio, che viene calcolata utilizzando una correlazione empirica tra l'area di scambio e la massa di prodotto presente all'interno del reattore.

In funzione della massa presente all'interno del reattore l'area di scambio del reattore preso in

considerazione diventa uguale a:

$$A = 0.0114m_R^5 - 0.1997m_R^4 + 1.3206m_R^3 - 4.092m_R^2 + 7.4184m_R \quad (5.16)$$

Durante il periodo di permanenza in azienda, al fine di apprendere meglio il funzionamento dell'algoritmo, è stato predisposto il medesimo algoritmo nel sistema di monitoraggio di un altro reattore. Ciò ha necessitato alcune modifiche sull'algoritmo, per adattarlo alle nuove condizioni.

Al fine di garantire il riconoscimento di prodotti e materiali per l'attivazione dei calcoli è stato necessario modificare gli indirizzi dei serbatoi collegati al nuovo reattore, poiché rispetto a quello vecchio ci possono essere collegamenti non presenti e viceversa.

Sono anche stati modificati i valori relativi al peso e al calore specifico del guscio metallico e alla massa di olio presente all'interno del circuito.

In presenza di un reattore differente può cambiare anche la geometria dello scambiatore o del reattore stesso, e si è dovuto quindi calcolare una nuova formula per la determinazione dell'area di scambio. Si è deciso di rappresentare la relazione con un polinomio di quinto grado come già avvenuto precedentemente, andando a modificare i cinque coefficienti associati. I coefficienti sono stati determinati utilizzando la funzione *polyfit* di Matlab al fine di determinare il polinomio interpolante di quinto grado che rappresentasse il più fedelmente possibile l'andamento dell'area di scambio. Questo andamento è stato determinato studiando la geometria del reattore e considerando come area di scambio quella della camicia, che è presente sia attorno al fondo che attorno alla parte cilindrica. Nella parte cilindrica, seppur la camicia fosse a spire, essa è stata considerata come un continuo, come era già stato fatto precedentemente.

Infine, è stato necessario determinare con una nuova prova di termoregolazione i coefficienti di scambio di calore U e U' .

Questa prova è stata eseguita nel medesimo in cui era stata eseguita sul reattore precedente, ossia eseguendo carichi consecutivi di masse sempre maggiori.

6. *Fingerprint*

6.1 *Calcolo del fingerprint*

Il metodo del *fingerprint* può essere considerato molto interessante e affidabile. Esso è realizzabile andando a estrapolare, tramite un'analisi statistica dei dati storici riguardanti le produzioni di interesse, delle aree all'interno delle quali è compreso il calore di reazione tipico per tale produzione, *range* entro il quale andranno a ricadere le produzioni con qualità accettabile al fine di essere immesse sul mercato. Ciò è stato svolto al fine di individuare inquinanti o impurezze all'interno delle materie prime (reagenti o additivi), oppure errori rispetto alle materie prime utilizzate, nel caso in cui le quantità siano differenti rispetto a quelle di *set point* o il reagente, nel nostro caso il poliolo, non sia quello desiderato per un determinato prodotto.

I dati utilizzati per poter svolgere l'analisi statistica sono stati memorizzati a partire dal 2015 all'interno dei server collocati all'interno della sala automazione del sito di Villanova d'Asti, e memorizzati all'interno di archivi.

I *fingerprint* realizzati durante questa Tesi sono stati realizzati prendendo in considerazione il calore di reazione calcolato utilizzando il modello implementato da maggio 2019.

Perciò per realizzare questi *fingerprint* sono stati utilizzati i dati delle produzioni svolte nel reattore preso in considerazione, che per comodità chiameremo RAX, a partire da giugno 2019 fino a novembre 2020.

Per poter svolgere tale analisi sono stati utili vari materiali forniti dall'azienda.

Inizialmente si sono utilizzati i file di *log*, ossia dei file nei quali venivano memorizzati alla fine di ogni *step* il tempo alla quale è terminata l'operazione, il tipo di *step*, il tipo di sostanza caricata, i valori di *set point* di massa e temperatura, i valori di massa effettivamente caricati e i valori reali di temperatura all'interno di reattore e camicia.

Si è andata a svolgere un'analisi statistica sui dati presenti all'interno dei *log* andando a verificare il numero totale di produzioni per ogni prodotto mai realizzato su RAX, per poter determinare quali tipo di prodotti avesse un numero di dati abbastanza elevato per poter realizzare un *fingerprint* con affidabilità adeguata.

Nel nostro caso sono stati presi in considerazione solo i prodotti che presentano almeno 20 produzioni.

I vari reagenti utilizzati all'interno dell'impianto sono riconoscibili andando ad utilizzare un codice di 8 cifre chiamato codice 5, mentre per andare a riconoscere i prodotti è utilizzato il codice 10.

I *fingerprint* sono stati realizzati a partire dal carico del primo poliolo, e perciò si è reso necessario utilizzare degli elenchi che correlano il codice 5 al nome del materiale, per poter andare ad individuare la fase nella quale è caricato il primo poliolo.

Questo serve a poter determinare dettagliatamente l'ora e il giorno del carico del primo poliolo, per andare a raccogliere i dati di interesse.

Conoscendo data e ora si andranno a utilizzare degli archivi che, registrati giorno per giorno, contengono minuto per minuto i valori di tutte le variabili di interesse presenti all'interno del reattore, come temperature, masse, portate e pressione, insieme anche al calore di reazione.

Verranno quindi raccolti i dati del calore di reazione per 170 minuti a partire dal tempo prima

ottenuto. Bisogna anche andare a raccogliere per ogni produzione il tempo effettivo di inizio del carico del poliolo, poiché è presente un ritardo che varia tra i 2 e i 3 minuti tra l'inizio dello *step* e l'effettiva variazione di peso all'interno del reattore.

Insieme a ciò sono stati raccolti dai *log* i valori di massa di poliolo caricata all'interno di ogni singola produzione, per poter andare a calcolare il calore di reazione per massa di poliolo, in modo da avere un valore standardizzato

In seguito alla raccolta di questi dati si è calcolato il *fingerprint* secondo la seguente formula, andando a prendere i valori medi su tutte le produzioni minuto per minuto.

$$\dot{Q}_{R,MAX} = \bar{Q}_R + 3 * \sigma_Q \quad (6.1)$$

$$\dot{Q}_{R,MIN} = \bar{Q}_R - 3 * \sigma_Q \quad (6.2)$$

$$\bar{Q}_R = \sum_{i=1}^N Q_{r,i} \quad (6.3)$$

$$\sigma_Q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Q_{r,i} - \bar{Q}_R)^2}{N-1}} \quad (6.4)$$

Questa formula deriva dalla distribuzione statistica di Gauss riportata in Figura 6.1, secondo la quale andando a sommare/sottrarre 3 volte la deviazione statistica alla media di una *pool* di dati si otterrà che il 99,7% dei valori sarà compresa entro quel range.

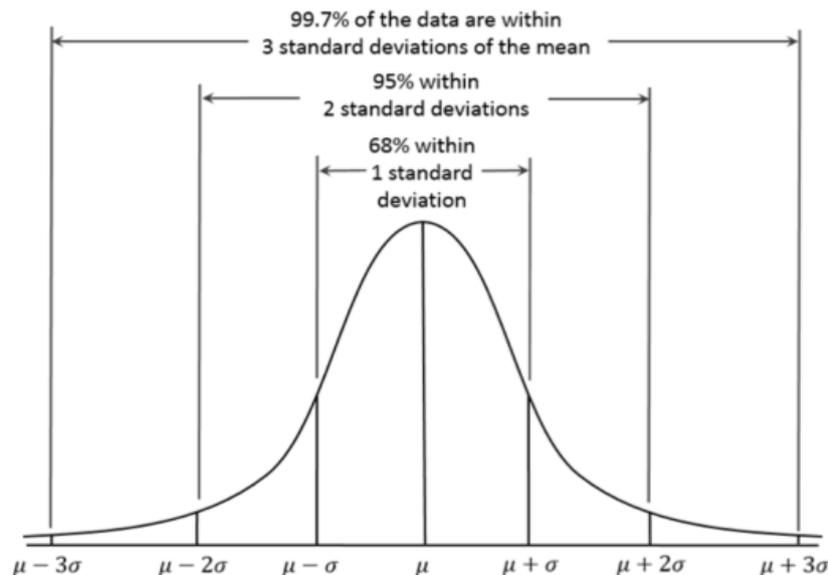


Figura 6.1 Distribuzione statistica di Gauss, sommando e sottraendo la media di una variabile con la sua deviazione statistica moltiplicata per un coefficiente si otterrà che con una certa probabilità i dati utilizzati ricadranno in un'area interna a questi valori calcolati.

Una volta calcolato il *fingerprint*, i valori ottenuti sono stati caricati all'interno di file di testo contenenti 128 valori per il calore massimo e 128 per il valore minimo. Dato che i valori

scendono sotto lo zero ma è impossibile che nella realtà ciò accada, i valori negativi vengono sostituiti con degli zeri. Questo succede perché la reazione non inizia allo stesso momento in tutte le produzioni, e quindi lo scarto quadratico medio aumenta, In questo momento il calore di reazione medio è molto vicino allo zero, e quindi una prima parte del range minimo assumerà valori negativi.

All'interno del sistema si è deciso comunque di calcolare il *fingerprint* a partire dall'inizio dello step di tipo CDT del primo poliolo, piuttosto che alla prima variazione significativa di portata del primo poliolo, per ridurre il costo computazionale dell'algoritmo.

Inoltre, il secondo metodo non porterebbe grossi cambiamenti, perché andando ad analizzare tutte le produzioni passate, sono pochi i casi nei quali si ha un ritardo sul carico di poliolo molto significativo, perciò, risulta comunque funzionante su tutte le produzioni, escludendo casi specifici e rari dove però il ritardo può essere riconosciuto come un'anomalia.

Quindi all'inizio della fase di tipo CDT viene effettuato dall'algoritmo un confronto tra il codice 5 del reagente e il codice 10 del prodotto, che va quindi ad associare il *fingerprint* giusto al prodotto, che verrà copiato all'interno di un file di testo "scheletro" vuoto.

In seguito, un clock generato andrà ad aggiornare ogni minuto il valore del *fingerprint* per il minuto corrispondente di reazione.

Il *fingerprint* è calcolato per calore di reazione su massa di poliolo, e perciò per ogni produzione il *fingerprint* verrà calcolato andando a moltiplicare il valore presente nei file di testo con la massa totale di poliolo presente all'interno del reattore. Quindi per fare ciò si è dovuto andare a prendere il valore di frazione massica di massa di poliolo su massa totale all'interno del reattore dalle ricette di ogni singolo prodotto. Tali valori sono stati verificati in seguito per ogni produzione andando ad utilizzare i valori di massa presenti all'interno dei log, e verranno moltiplicati per la massa totale interna al reattore per ottenere la massa di poliolo totale..

In seguito alla iterazione 128, quest'ultimo valore viene ripetuto fino alla fine della produzione.

Si presta comunque necessario andare ad avere 128 dati perché i blocchi note con i *fingerprint* calcolati vengono sovrapposti a uno scheletro vuoto di lunghezza prefissata, che non può essere modificato.

I valori presenti all'interno del *fingerprint* (calore massimo e calore minimo) vengono confrontati con l'attuale calore di reazione, e nel caso tale valore sia maggiore del *fingerprint* massimo o inferiore del *fingerprint* minimo viene attivato un allarme in campo che segnala un'anomalia all'interno del processo.

È inoltre presente un blocco per il reset, in modo che il *fingerprint* venga avviato nuovamente su ogni produzione.

6.2 Selezione dei dati

In seguito alla raccolta dei dati nel periodo da giugno 2019 a novembre 2020 sui prodotti designati si è resa necessaria un'operazione di scrematura per andare ad individuare ed escludere dal processo di calcolo del *fingerprint* quei dati che per varie ragioni mostravano delle anomalie dovute a errori del modello, a errori dovuti a malfunzionamenti dell'impianto o infine a variabili di processo differenti da quelle specificate in ricetta.

Andando ad osservare comportamenti anomali per date produzione, si è andata a prendere in considerazione la causa di tale scostamento rispetto agli altri casi per la produzione del medesimo prodotto.

Una prima categoria di dati scartati è rappresentata da periodi nei quali sono state presenti anomalie nella strumentazione del reattore, più nello specifico nella sonda di temperatura in ingresso alla camicia di regolazione del reattore. Questo era dovuto a una calibrazione non perfetta delle sonde insieme ad un posizionamento non stabile all'interno del pozzetto ad esse dedicato.

Più nello specifico sono state ignorate le produzioni comprese tra giugno 2020 e agosto 2020, poiché si sono evidenziati scostamenti importanti, non trascurabili rispetto al comportamento standard per quella ricetta (Figura 6.2). Questo è solo avvenuto su alcuni prodotti, poiché le condizioni di processo in quei casi si sono dimostrate maggiormente sensibili alla presenza di queste anomalie.

Questo argomento verrà analizzato più nello specifico nel capitolo 7.2.

Seppur questo difetto fosse presente, su alcuni prodotti non ha portato a modificazioni del profilo di calore di reazione integrale mentre su altri si, e perciò tali dati non sono stati esclusi per l'analisi statistica.

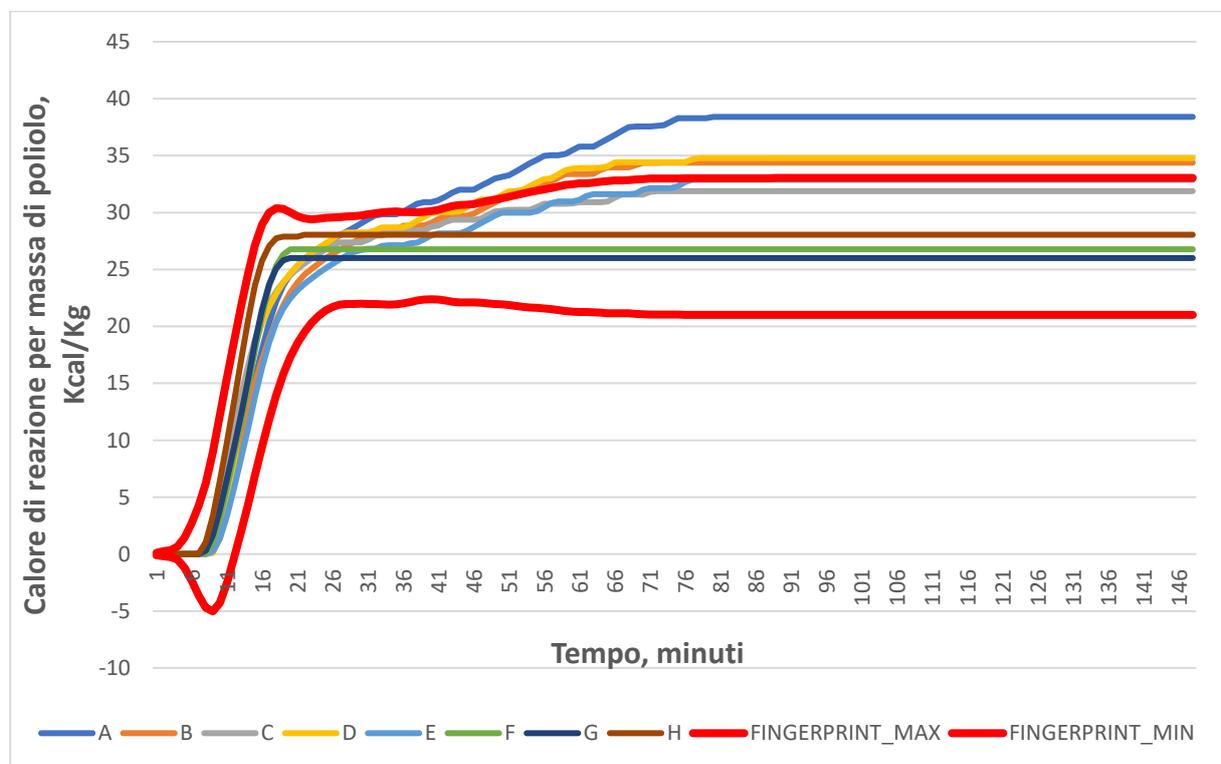


Figura 6.2 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto per le quali nel mese di luglio si sono presentati valori maggiore di esso, ossia nei casi A, B, C, D, E, che sono confrontati con altre produzioni e il *fingerprint* per questo prodotto.,

In altri casi i dati sono stati trascurati a causa di ritardi nella fase inizialej del carico rispetto all'inizio effettivo dello *step* e all'applicazione dei valori di *set point* a esso associati.

Come mostrato in Figura 6.3, in alcuni processi il ritardo non ha portato a grandi variazioni del profilo generale del calore di reazione, mentre in altre ha portato a modifiche più importanti.

Un esempio è un caso nel quale durante la fase di carico del poliolo era presente un riscaldamento del reattore con olio diatermico con temperatura in ingresso della camicia di 120

°C utilizzando un controllo di tipo CA. Questo step sarebbe dovuto durare 8 minuti, ma a causa di un ritardo nell'alimentazione del poliolo, la fase di carico è durata 30 minuti, aumentando in maniera esagerata la temperatura del reattore. Secondo la ricetta si sarebbe dovuto avere semplicemente un riscaldamento più veloce per avvicinarsi alla temperatura di 70 °C all'interno del reattore, a partire dai 50°C della fase precedente. Ciò sarebbe servito solo in un primo momento, perché nella fase successiva ci sarebbe stato un controllo di tipo PR, più adeguato e preciso per ottenere la temperatura adeguata alla fase di reazione.

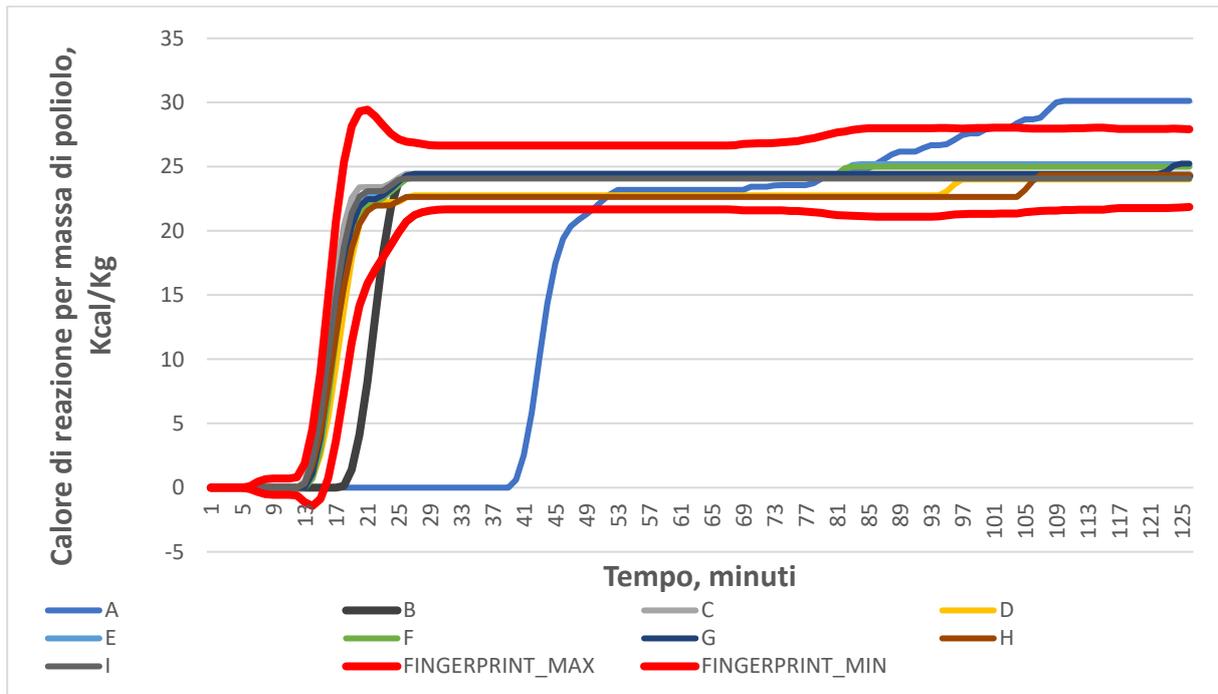


Figura 6.3 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto nelle quali si è presentato un ritardo del carico di poliolo rispetto all'inizio della medesima fase. Si vede che nella produzione A tale ritardo ha portato a un aumento del calore di reazione, mentre in B esso non è accaduto.

Esclusi questo tipo di dati, quelli contenenti ritardo ma non modificazione del processo in un primo momento sono stati tenuti, ma in seguito sono stati esclusi per necessità. Questo è stato dovuto a un cambiamento nella metodica di calcolo del *fingerprint*, che parte dall'inizio della fase di tipo CDT, per uniformare anche i ritardi. Questa soluzione è preferibile all'inizio della raccolta dei dati a partire dal momento effettivo in cui è caricato il primo poliolo per la semplicità di implementazione all'interno del *fingerprint*, poiché non porterebbe grandi vantaggi, ma anzi, risulterebbe utile nel segnalare agli operatori ritardi nel carico, dovuti magari a inceppi o altre problematiche.

Questo tipo di difetti è stato riscontrato molte più volte all'interno delle produzioni nelle quali il poliolo è introdotto tramite pompe, poiché essendo attivate manualmente presentano con molta più facilità tali fenomeni, andando anche ad aumentare maggiormente rispetto ad altri casi la deviazione standard e perciò il range durante la fase di crescita, andando a ridurre l'efficienza del *fingerprint*. Questo si può vedere anche nel caso di ritardi in fasi intermedie nel caso di carico di due polioli (Figura 6.4).

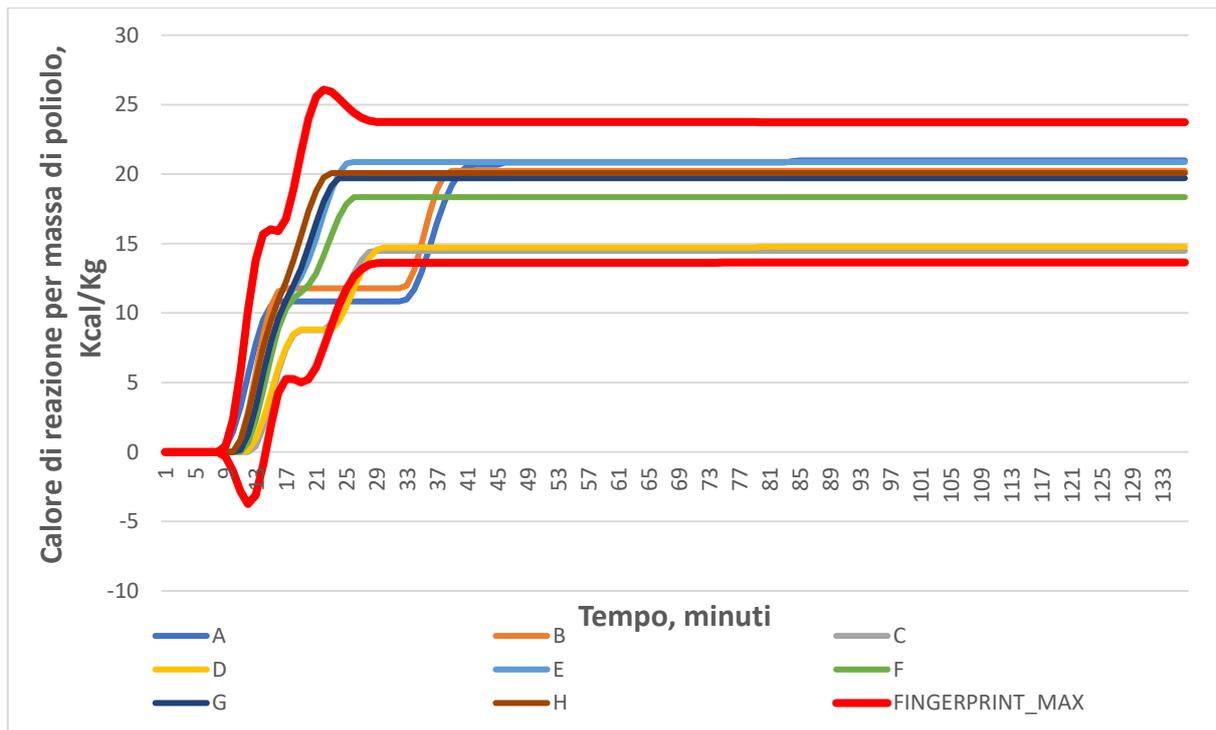


Figura 6.4 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto nelle quali si è presentato un ritardo del carico del secondo poliolo in ricetta rispetto all'inizio della medesima fase, In questo caso il ritardo presente nei casi A, B, C e D non ha portato a cambi nel valore del calore di reazione che lo facciano uscire dal range del *fingerprint*, ma l'allarme verrebbe comunque attivato per il ritardo durante la prima fase di processo.

Un altro comportamento degno di interesse si può ritrovare in un caso particolare che verrà analizzato nel paragrafo 7.3. In questi casi si può notare che il calore di reazione continua ad aumentare in momenti nei quali per le altre produzioni non avviene, suggerendo quindi che la reazione prosegue per tempo maggiore con produzione di calore di reazione anch'essa più elevata (Figura 6.5).

Dal calcolo del *fingerprint* sono stati esclusi anche tutti quei dati che risultavano non rispecchianti la realtà (Figura 6.6), poiché presentavano valori troppo inferiori di calore di reazione rispetto a quello che sarebbe dovuto accadere, descrivendo una situazione nel quale la reazione non sarebbe dovuta avvenire, cosa che in realtà non è successa essendo andate tali produzioni a buon fine.

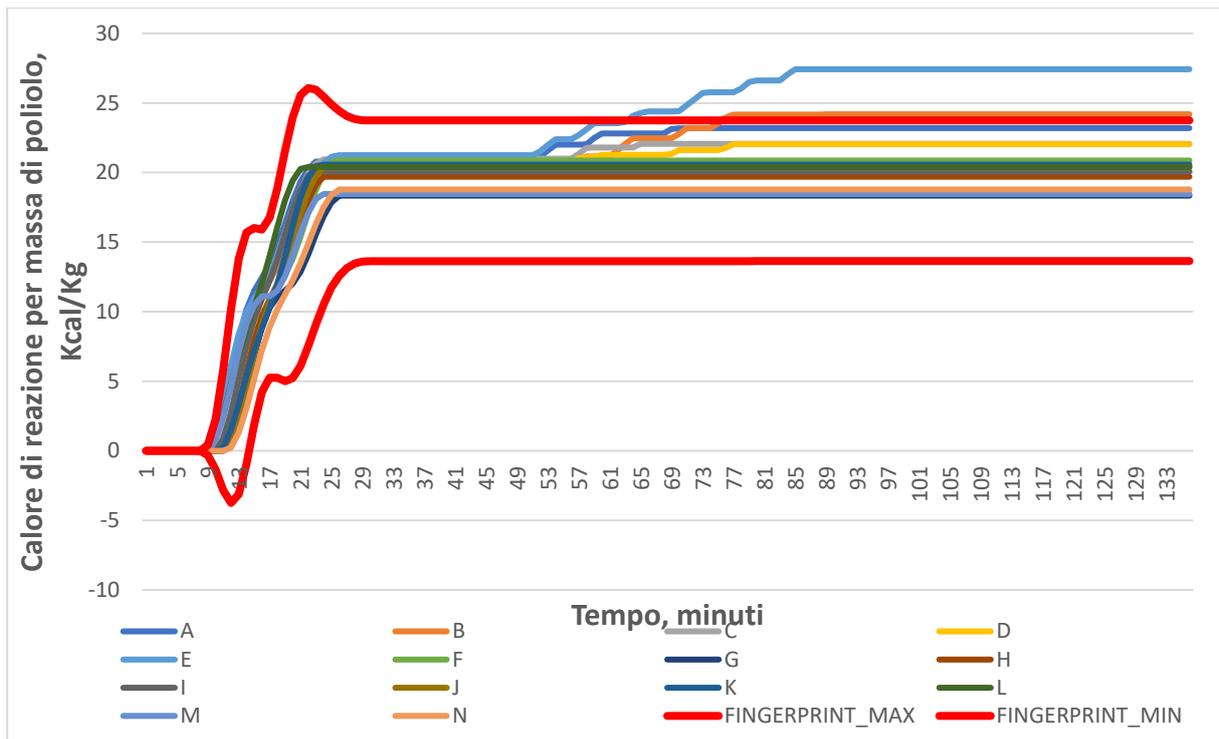


Figura 6.5 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto nelle quali in alcuni casi si ha l'aumento di calore di reazione dovuto all'aumento della temperatura all'interno del reattore e a quella dei polioli alimentati, maggiore rispetto agli altri casi che non subiscono variazioni. I casi di questo tipo sono A, B, C, D, E. Ciò accade in produzioni contenenti il poliolo A1.

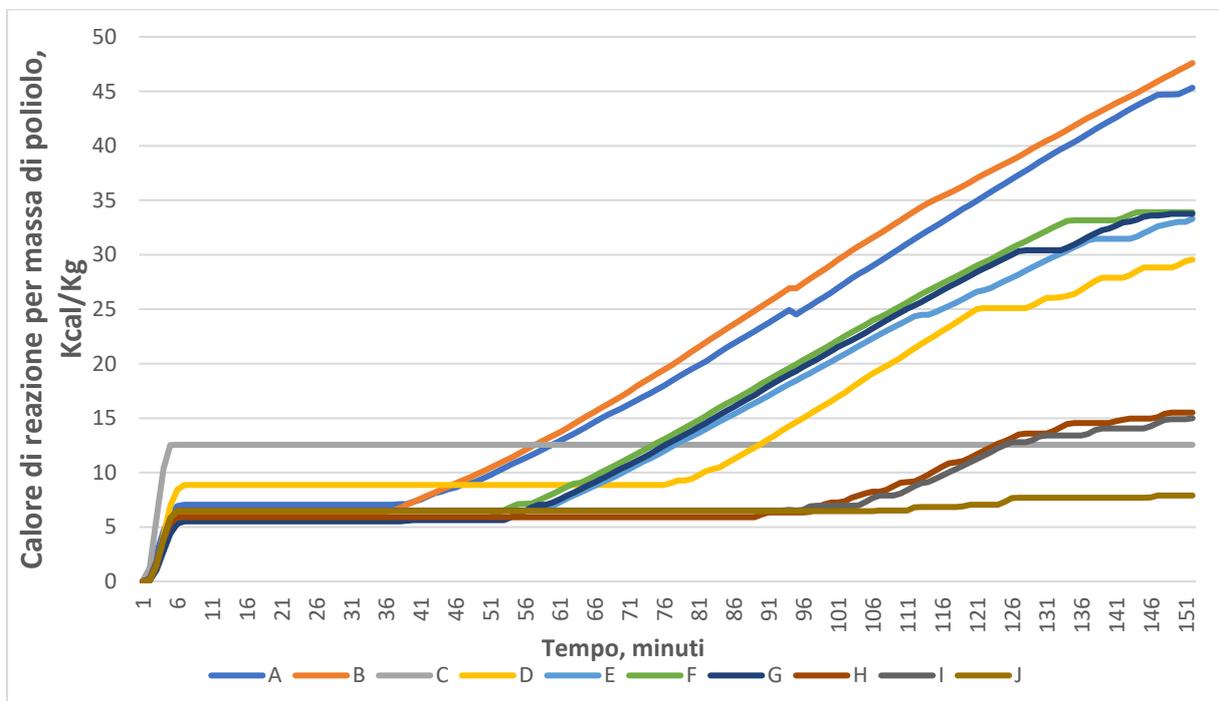


Figura 6.6 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto a base polietere nelle quali si è riscontrato un andamento differente a seconda del periodo. I casi A e B sono verificati durante il mese di luglio 2020, dove i valori sono maggiorati come verrà spiegato nel capitolo 7.2, i casi D, E, F, G nei mesi precedenti e i casi H, I, J nel mese di settembre in seguito alla sostituzione della sonda TT53.

6.3 Utilizzo del *fingerprint*

L'utilità principale del *fingerprint* sta nelle potenzialità di diagnostica rispetto ad anomalie che possono presentarsi nella strumentazione oppure nel processo stesso, a causa di condizioni operative differenti da quelle di ricetta.

Durante la selezione dei dati sono stati esclusi quelli riguardanti un periodo in cui era presente in maniera preponderante un'anomalia su una sonda di rilevazione di temperatura. È possibile svolgere lo stesso ragionamento ma al contrario. Con un sistema di tipo *fingerprint* funzionante correttamente sarebbe stato segnalato un calore di reazione integrale maggiore rispetto a quello del *fingerprint* massimo, andando a segnalare un malfunzionamento. In seguito a un'analisi dei *trend* sarebbe stato possibile individuare il malfunzionamento della sonda.

Questa funzione si è dimostrata utile durante lo svolgimento della Tesi per individuare una condizione di criticità particolare a cui bisognerebbe porre una correzione. Una volta constatato che l'aumento del calore di reazione in questo caso particolare non era dovuto a un errore del modello o al rumore, e andando ad osservare che si è riscontrato un effettivo aumento della temperatura all'interno del reattore, si è iniziata la ricerca della motivazione di tale aumento andando a studiare le caratteristiche del processo.

Si è potuto andare ad osservare che tale fenomeno era presente in ogni produzione contenente uno specifico poliolo e che tale fenomeno mostrava maggiori scompensi nelle produzioni dove la temperatura di reazione al *set point* era di circa 70 °C., mentre in quelle dove la reazione avviene a circa 80 °C non si notano grossi scompensi.

Possiamo vedere questo fenomeno in Figura 6.5 nelle curve A, B, C, D, E e in Figura 6.7 nelle curve A, C, D, E.

Con lo studio dei trend si è potuto riconoscere che l'unico parametro differente tra le produzioni standard, presenti in numero maggiore a quelle anomale, era la temperatura del primo poliolo alimentato, che per comodità chiameremo poliolo A1. Oltre a questo, è risultata importante anche la temperatura di alimentazione del poliolo alimentato di seguito nel caso di ricette contenenti 2 polioli. Si è però potuto vedere che tale cambiamento si è avuto solo su produzioni nelle quali A1 è stato alimentato per primo. Temperature standard di alimentazione sono di circa 68 °C per A1 e 57 °C per il poliolo successivo. In risposta a questi fenomeni, nei casi presi in analisi si può vedere come risposta un aumento della temperatura all'interno del reattore, che può portare a eventi pericolosi dal punto di vista della sicurezza.

Si può dire che l'aumento di calore di reazione può essere dovuto oltre che al calore latente portato dal poliolo più caldo anche ad un aumento del calore dovuto alla velocizzazione della cinetica di reazione in seguito all'aumento della temperatura. L'aumento di temperatura insieme all'inerzia della risposta del sistema di controllo, che non riesce a rispondere prontamente all'aumento di temperatura oltre il set point (nei casi in analisi di 70°C), porta all'aumento rapido di calore di reazione, che per la sensibilità del modello tende a dare valori di calore istantaneo più alti del dovuto, che quindi porta ad un aumento costante del calore integrale quando nelle altre produzioni si è ormai fermato ad uno stazionario, in seguito a una prima crescita molto rapida, con pendenza elevata. Questo aumento del calore può essere anche dovuto all'insorgere di reazioni collaterali, che iniziano a presentarsi, seppur in parte minima con l'aumento di temperatura. Anche un lieve aumento può portare alla variazione di calore integrale poiché può già essere presente di base un rumore di fondo.

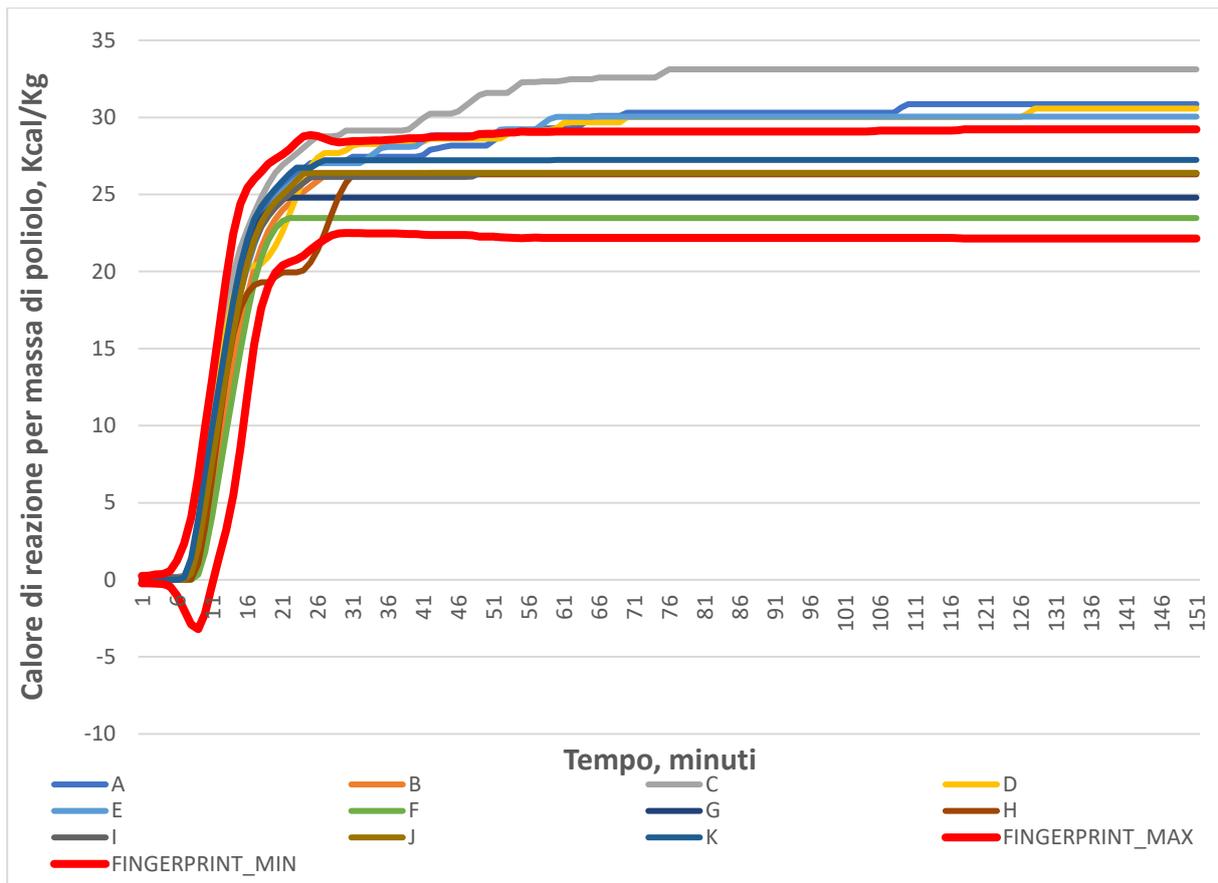


Figura 6.7 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto nelle quali in alcuni casi si ha l'aumento di calore di reazione dovuto all'aumento della temperatura all'interno del reattore e a quella dei polioli alimentati, maggiore rispetto agli altri casi che non subiscono variazioni. I casi di questo tipo sono A, C, D, E. Ciò accade in produzioni contenenti il poliolo A1.

Dal caso in analisi si può concludere che per aumentare la sicurezza all'interno del processo e mantenere le condizioni di processo il più vicino possibile alle condizioni di *set point* sia necessario porre un maggiore controllo sulla temperatura dei fusti in arrivo al sito, che presentano temperatura variabile a seconda di quando essi vengono consegnati. In alcuni casi, infatti, essi vengono alimentati poco dopo la consegna, quando la temperatura tocca circa i 76 °C, e con un maggior controllo sarebbe possibile alimentare i polioli a temperature inferiori. Dallo studio in analisi si può dimostrare l'utilità del progetto nel poter individuare variabili o condizioni che possano rendere pericoloso o inadeguato il processo produttivo anche in assenza di eventi incidentali o condizioni critiche, e questo grazie alla sensibilità del modello rispetto alla variazione rispetto alle condizioni di *set point*.

Ritengo che questo caso dimostri in maniera marcata l'utilità di questo progetto.

7. Analisi dei dati

7.1 Comportamento caratteristico delle produzioni

Svolgendo la mia analisi sono potuto andare ad analizzare tipi di produzioni che differivano per le più svariate caratteristiche. Quelle che hanno mostrato maggior incisività sul cambiamento di comportamento sono state sia legate ai reagenti utilizzati, sia alle specifiche di processo.

Tra quelle di tipo prettamente legate alle materie prime troviamo la tipologia del poliolo utilizzato (polietere o poliestere), il rapporto tra poliolo e isocianato introdotto all'interno del reattore e il numero di OH presenti all'interno del poliolo, Si incontrano poche variazioni andando a cambiare tipo di isocianato all'interno della produzione.

Tra le proprietà che vanno a caratterizzare maggiormente il processo vediamo la temperatura di reazione, la temperatura dei carichi di polioli introdotti, e in alcuni casi specifici anche quella di additivi, e la tipologia di carico con il quale vengono introdotte queste sostanze.

La prima analisi che andiamo a fare sarà su produzioni simili, sempre a base di poliesterolo (Figura 7.1).

L'azione di monitoraggio tramite *fingerprint* viene attuata dall'inizio della fase di tipo CDT del primo poliolo caricato nel reattore, e non dall'introduzione del poliolo all'interno del reattore. Questo porta ad avere un periodo iniziale in cui il calore di reazione è nullo, fino a che non inizia ad aumentare. Questo accade sempre nella fase di CDT, soprattutto nei casi in cui si ha l'introduzione di più tipologie di polioli, poiché il reattore è comunque riscaldato anche durante la fase di carico. Perciò la reazione prende piede anche se non è ancora terminata la fase di carico stessa e non è stata avviata la fase RZN di semplice termostatazione del reattore alla temperatura di set point. In questi casi dove i reagenti poliolicici sono poliesteroli possiamo notare che lo sviluppo del calore di reazione inizia e termina nei primi 20 minuti, con calori di reazione istantanei molto alti.

Queste produzioni si differenziano per un calore di reazione sviluppato totale differente, e questo varia a seconda della frazione poliolica presente in ricetta e dal numero di ossidrili, insieme a quella che può essere una variazione dovuta alla resa rispetto al calore di reazione teorico, come nel caso del poliolo 3 rispetto al poliolo 1.

A un certo punto nelle varie produzioni si può vedere una piccola variazione di calore a circa 2 ore dall'inizio della produzione. Questo è dovuto all'introduzione di piccole quantità di reagenti non poliolicici (inferiori a 300 kg, quantità bassa rispetto alle altre portate in gioco) a temperature (27 °C) basse rispetto a quelle del reattore (70 °C). In alcuni casi si tratta di isocianati e in altri di additivi. A quanto ho potuto osservare non abbiamo una vera e propria reazione, ma un aumento del calore dovuto alla sensibilità del modello alle brusche variazioni di condizioni. Il gradino presenta un'ampiezza proporzionale ai grammi di sostanza introdotta. Questo tipo di microvariazioni non rappresenta durante il monitoraggio un grosso problema, essendo piccole, ma nel calcolo dei *fingerprint* ha portato problematiche dovute alla dispersione dei dati. Infatti, queste variazioni avvengono in tempi diversi su ogni produzione, e quindi si ha che troviamo tante microvariazioni in un periodo che dura circa 30 minuti, andando ad aumentare, anche se non esageratamente, il *range* tra il calore massimo e il calore minimo, cosa che però non dovrebbe avvenire non essendo presente nessuna reazione.

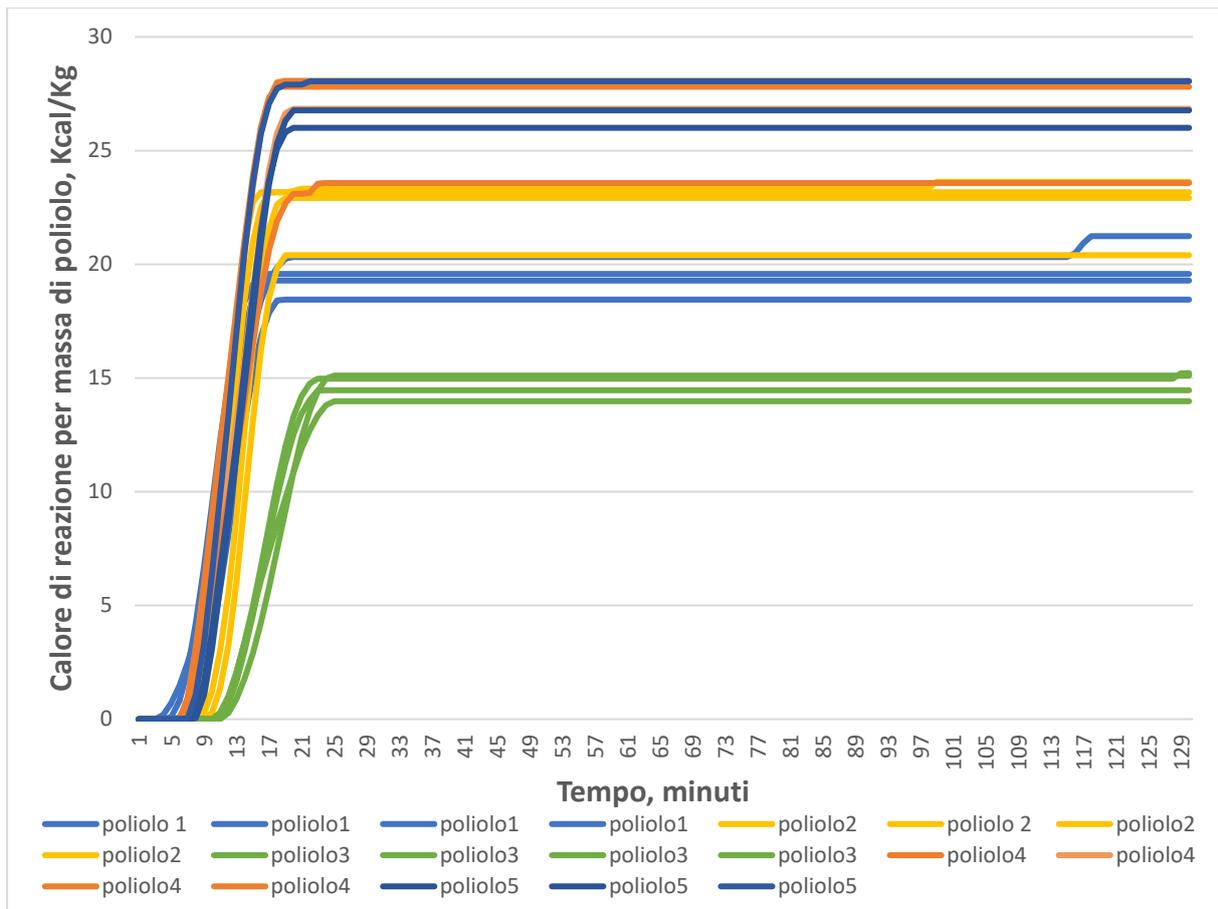


Figura 7.1 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni di vari prodotti a base poliesteri differenti per tipo di poliolo, numero di OH e frazione poliolica (poliolo1: n OH = 38, frazione massica = 0,41; poliolo2: n OH = 55, frazione massica = 0,385; poliolo3: n OH = 38, frazione massica = 0,425; poliolo4 n OH = 58, frazione massica = 0,33; poliolo5 n OH = 58, frazione massica = 0,41).

Si può quindi affermare che il *fingerprint* presenta questo *range* più ampio verso la fine che potrebbe essere omologato ai dati precedenti, poiché di nessuna utilità a livello di controllo di processo.

Si può inoltre dire che apportare la modifica presente nella Figura 7.2 può portare a un miglioramento nel monitoraggio, perché, considerando che queste variazioni non sono di interesse, ce ne possono essere altre che possono mostrare errori all'interno del processo, e constatando che anche con il range modificato i "saltini" non li supereranno, si può avere un'affidabilità migliore del processo. Caso a esempio può essere quello in Figura 7.3, ossia quello in cui ci sia un malfunzionamento di alcune sonde. In questo caso specifico si è avuto un guasto sulla sonda di temperatura TT53 posta in ingresso alla camicia, che in alcuni casi ha portato errori molto evidenti che analizzerò in seguito, ma in questo caso ha portato a deviazioni relative alla parte finale della reazione, ossia all'aggiunta degli additivi. Come si può vedere un *range* meno ampio avrebbe potuto far scattare l'allarme e potuto far notare la problematica incorso.

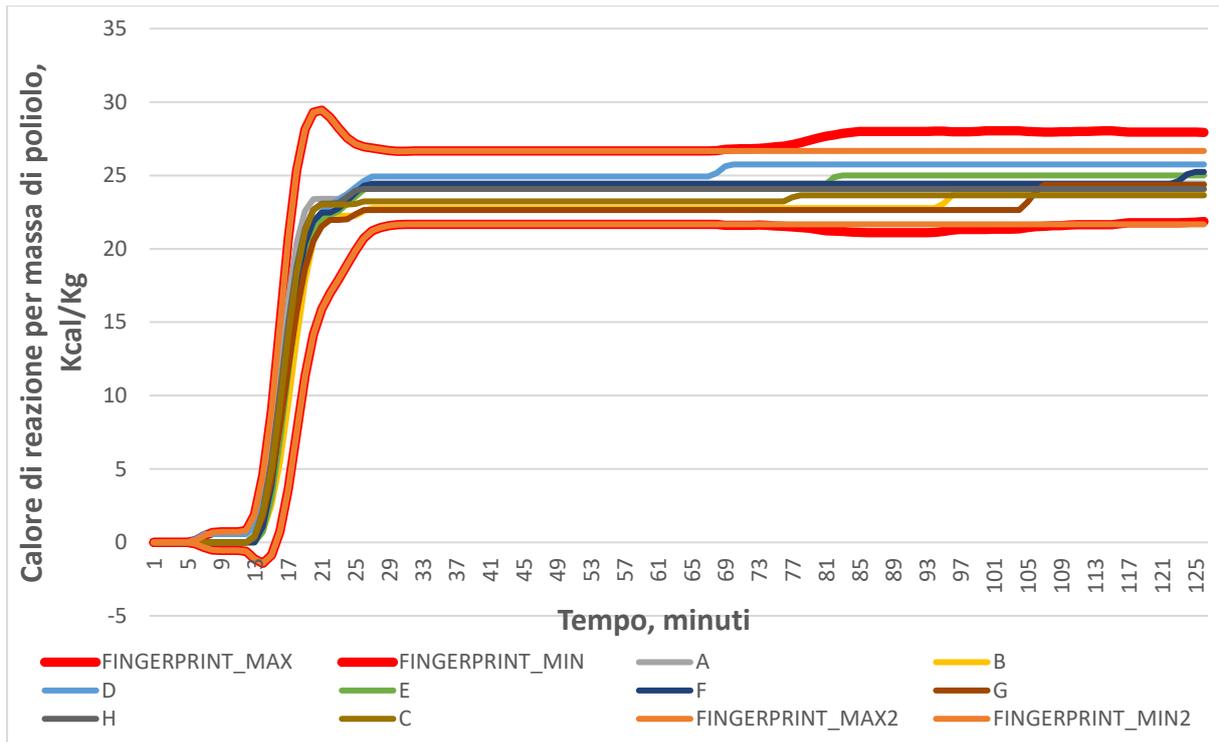


Figura 7.2 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto nelle quali si può notare nella parte finale un aumento improvviso del calore di reazione. Esso è dovuto all'immissione di un additivo, e a un errore del modello che lo interpreta come se fosse parte della reazione anche se è solo rumore. In arancione si può vedere una modifica del *fingerprint* che rimane costante piuttosto che aumentare, mostrando che può essere efficiente anche non considerando il salto per ottenere un andamento uniforme e maggiormente conforme alla realtà, dove non avviene più alcuna reazione.

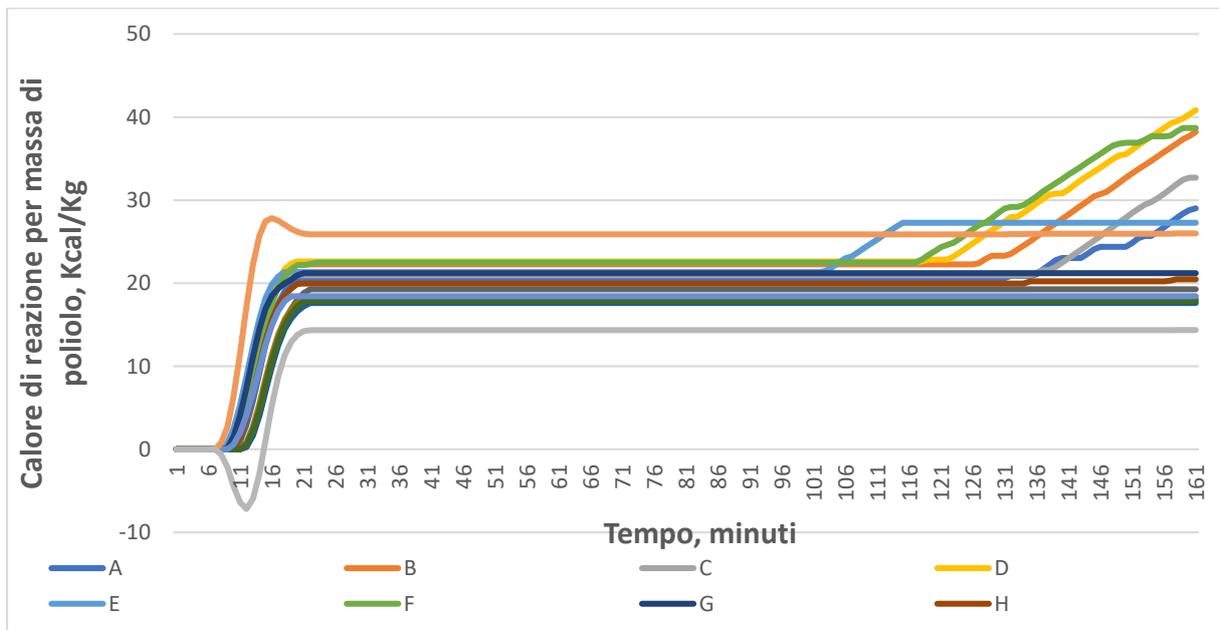


Figura 7.3 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto nelle quali durante il periodo in cui era presente l'anomalia su TT53 (casi A, B, C, D, E, F) si può notare una escursione maggiore nella parte inferiore dovuta all'immissione del poliolo, che in questo caso con un *fingerprint* funzionante avrebbe potuto segnalare un'avaria.

Mentre i poliesteri concludono la loro reazione in 30 minuti, possiamo vedere per i polieteri un comportamento differente (Figura 7.4).

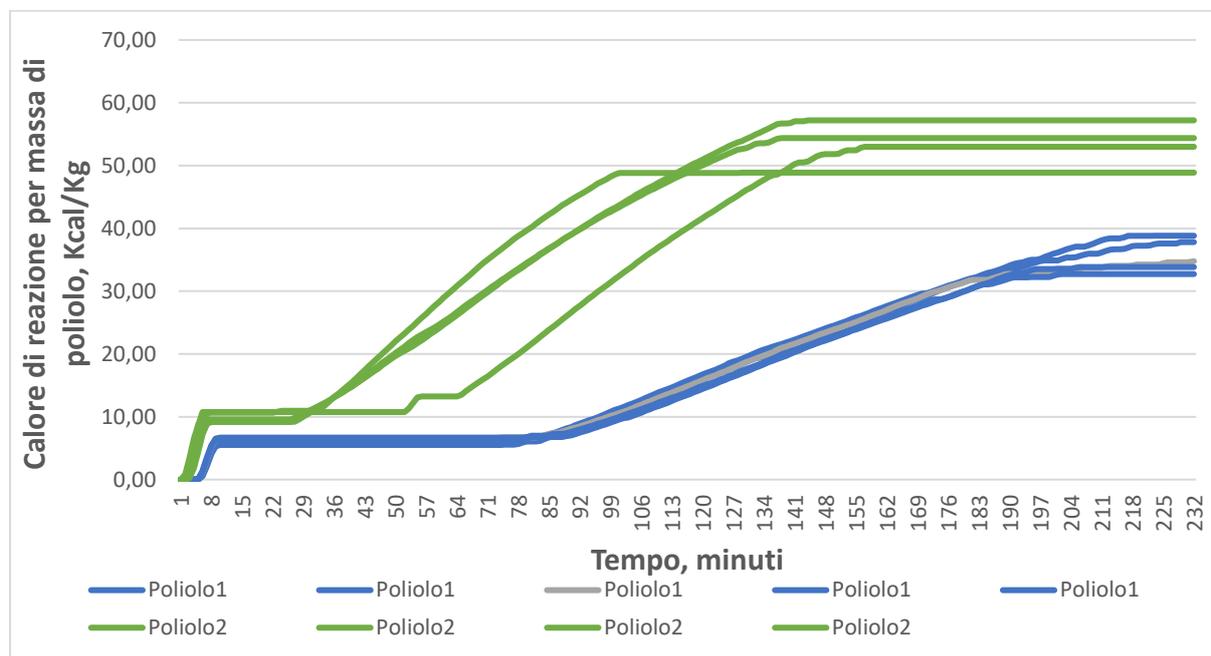


Figura 7.4 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni di vari prodotti a base polietero differenti per tipo di poliolo, numero di OH e frazione poliolica (poliolo1: n OH = 55, frazione massica = 0,49; poliolo2: n OH = 77, frazione massica = 0,48). Rispetto ai casi precedenti un ruolo importante è rivestito dalla maggior inclinazione della curva, e perciò anche lentezza della reazione.

Si può notare che in questi casi avviene un leggero aumento di calore di reazione nella fase iniziale, e che poi la reazione vera e propria non prende piede fino a un tempo di reazione avanzato. Questo è dovuto al fatto che rispetto ai casi precedenti la temperatura di ingresso dei polieteri è inferiore rispetto a quella degli esteri, e quindi durante il carico la temperatura del reattore sarà troppo differente rispetto a quella di reazione, come avviene invece con gli esteri.

Inoltre, vediamo che in seguito l'aumento si estende per un periodo più lungo nel tempo, mostrando una curva con pendenza inferiore.

Possiamo inoltre fornire una correlazione tra il numero di OH e la frazione massica, con un aumento di calore di reazione con l'aumento di questi 2 valori, come si può vedere in Figura 7.1.

I grafici sopra riportati sono tutti riferiti a reazioni dove il carico dei polioli avviene tramite collettore e tubazione. Si può notare che nelle produzioni nelle quali il carico avviene tramite pompe, abbiamo una maggiore variabilità dei dati, insieme a una pendenza della curva del calore integrale di reazione inferiore, poiché avvenendo più lentamente il carico, anche la reazione avviene più lentamente, insieme alla produzione di calore.

Mentre nella Figura 7.5 sono mostrati casi in cui il carico avviene tramite pompe ma in maniera automatizzata e standardizzata, in Figura 7.6 sono mostrati casi in cui ciò non avviene.

In questi casi il calore di reazione è funzione del tempo di carico, perché tempi maggiori hanno portato a calori maggiori, come risultato della sensibilità del modello. Ciò ha portato a una grande variabilità nei dati e a una impossibilità nel poter generare un *fingerprint*

efficiente. Anche in questo caso si parla di calori di reazione bassi e perciò a seconda del tempo un calore di reazione istantaneo può essere confuso con rumore ed escluso.

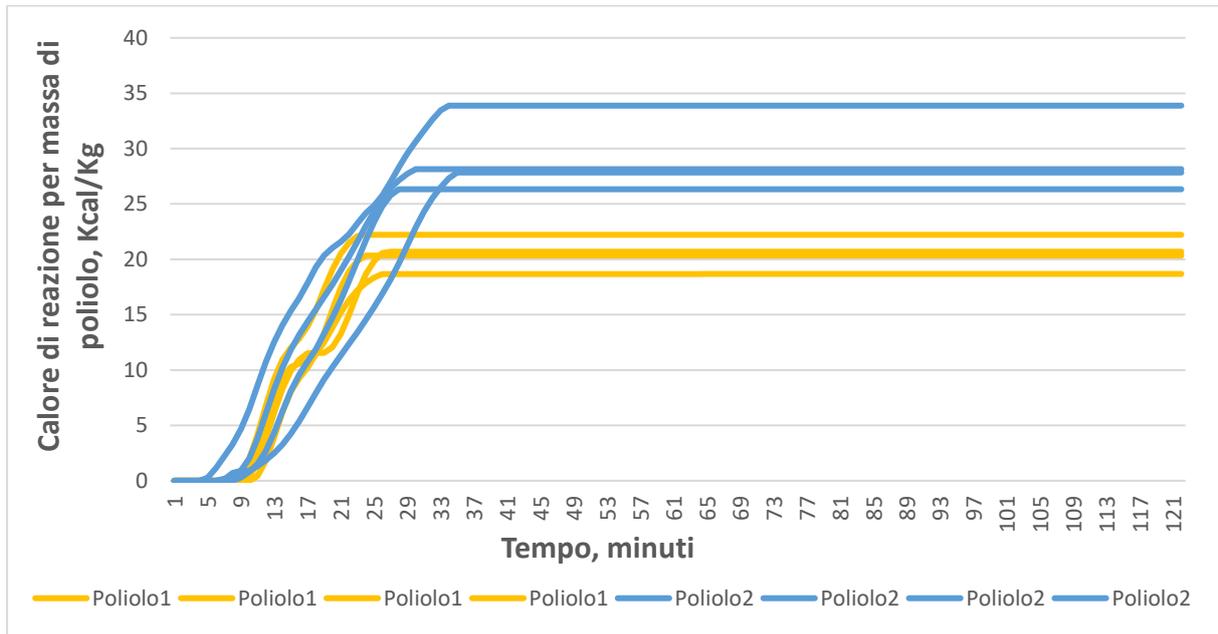


Figura 7.5 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni di vari prodotti a base poliesteri alimentati tramite pompa differenti per tipo di poliolo, numero di OH e frazione poliolica (poliolo1: n OH = 58, frazione massica = 0,32; poliolo2: n OH = 59, frazione massica = 0,42). La differenza principale dai casi precedenti sta nella pendenza maggiore. In questi casi è inoltre più facile notare i gradini dovuti alla pausa tra il carico dei 2 polioli.

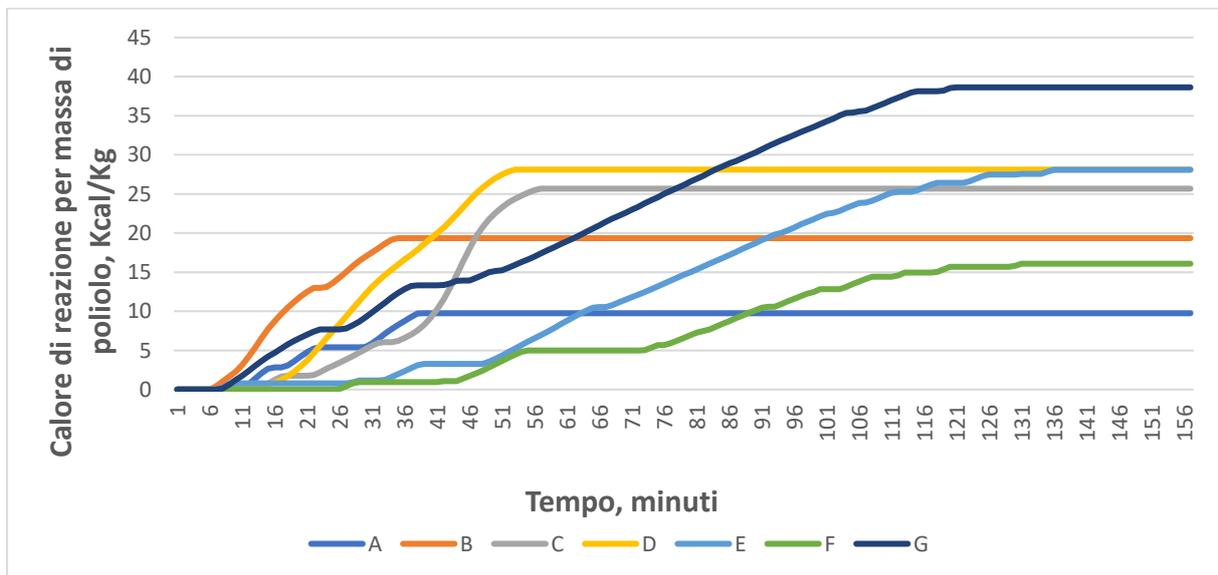


Figura 7.6 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto nelle quali il calore di reazione è funzione del tempo di carico, più esso è lungo, maggiore sarà il calore di reazione. Questo è dovuto a un carico di tipo manuale.

7.2 Risposta alle Deviazioni

Ritengo sia interessante prendere in considerazione l'analisi della risposta del modello a deviazioni dovute a errori di misurazione presenti sull'impianto.

Il caso da me preso in analisi è relativo ad una sonda Pt100, più nello specifico TT53, che nei mesi compresi tra giugno e agosto 2020 misurava circa 10 °C in meno rispetto a quelli presenti realmente. Tale sonda malfunzionante è stata sostituita all'inizio del mese di settembre 2020, in seguito alla segnalazione dell'anomalia. Andando a prendere i dati storici per la determinazione del *fingerprint* si sono potute notare variazioni sul calore di reazione non da poco, che, in presenza del sistema di monitoraggio del *fingerprint* online avrebbero potuto far emergere una deviazione dal comportamento standard della reazione, come si può vedere in Figura 7.7 e in Figura 7.8.

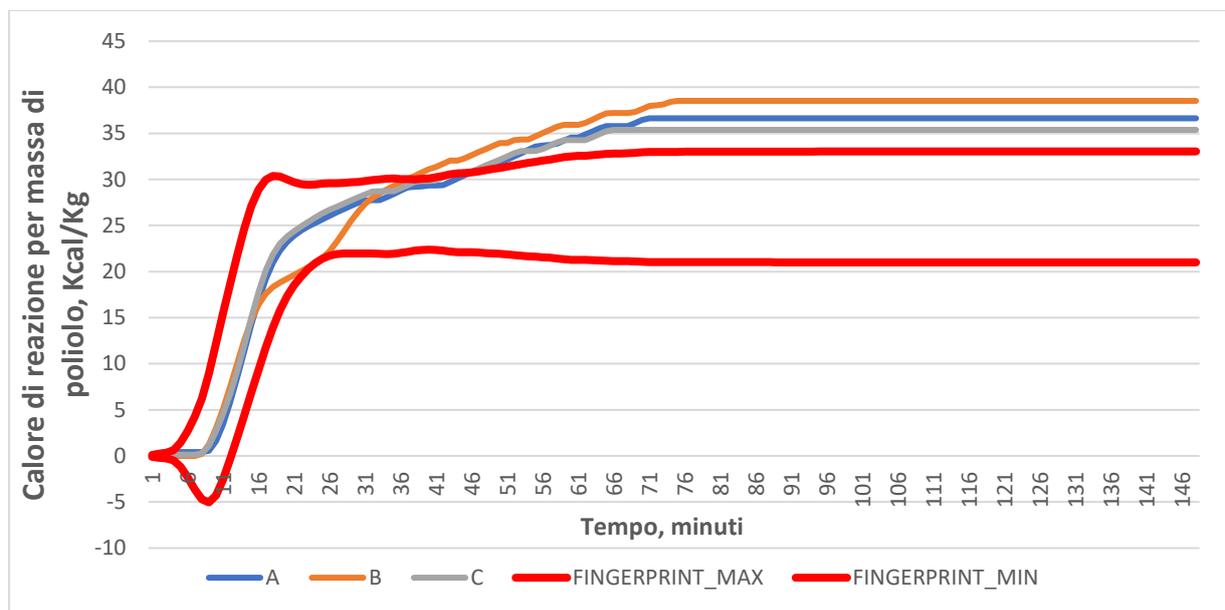


Figura 7.7 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto nelle quali si può vedere la deviazione del calore di reazione presente nei mesi dell'anomalia rispetto al *fingerprint* calcolato.

Si possono vedere comportamenti differenti a seconda delle produzioni, mentre alcune mostrano grandi variazioni, altre non presentano questi cambiamenti, e questo è dovuto principalmente alle caratteristiche di processo presenti per la produzione di ogni differente prodotto, ma questa questione verrà affrontata in seguito.

Durante l'analisi dei dati storici si è potuto inoltre anche osservare delle variazioni, seppur piccole tra i dati presenti in seguito a settembre 2020, ossia in seguito alla sostituzione della sonda TT53, e quelli presenti prima, dal giugno 2019, quando il modello adesso presente è stato implementato, e il giugno 2020, quando si è presentata l'anomalia sopra descritta. In alcuni casi erano leggermente inferiori, e in altri leggermente superiori, però più nello specifico, le produzioni eseguite in seguito al settembre 2020 nelle quali il calore di reazione era leggermente inferiore sono le stesse nei quali a luglio si potevano vedere forti aumenti di valore di calore di reazione.

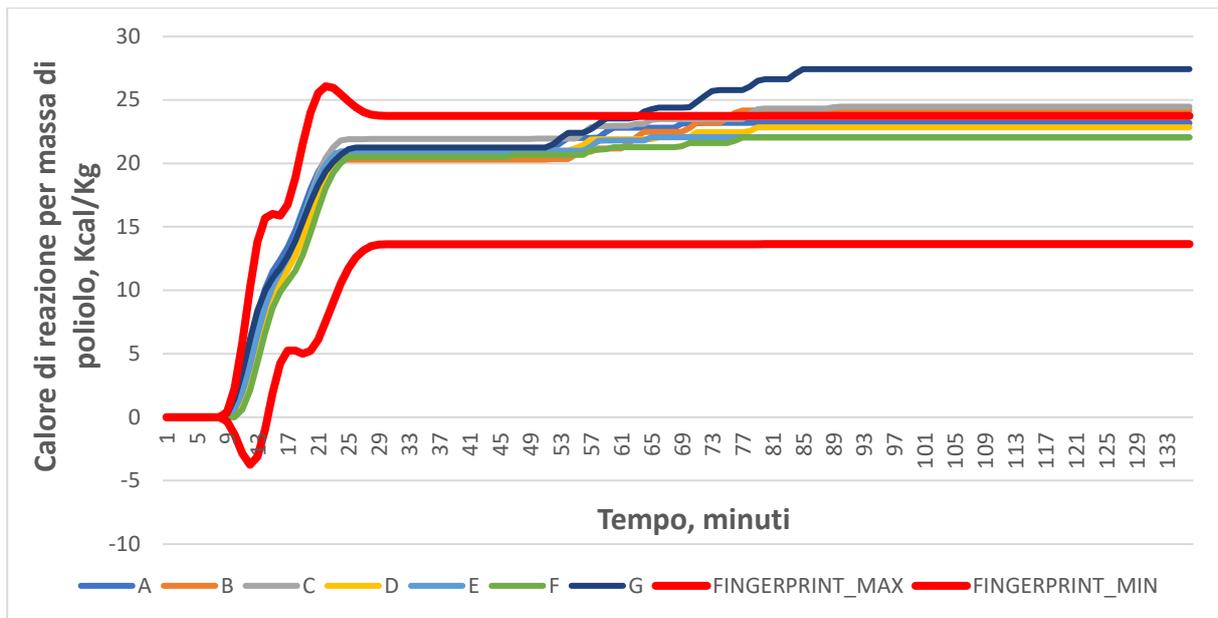


Figura 7.8 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto nelle quali si può vedere la deviazione del calore di reazione presente nei mesi dell'anomalia rispetto al *fingerprint* calcolato.

Andando ad approfondire questo tema si è potuto osservare che anche nei mesi precedenti a giugno 2020, fino ai dati all'inizio dell'analisi, era presente una differenza tra quella misurata e quella reale, seppur inferiore a quello sopra presentato. Si può quindi dedurre che l'anomalia presente a giugno era già presente, sebbene avesse avuto un grosso peggioramento in quegli ultimi mesi.

Questo si è potuto osservare nelle fasi di carico degli isocianati, dove la temperatura del reattore rimane costante a circa 50 °C non avvenendo alcuna reazione, ma semplicemente miscelazione, essendo anche la temperatura degli isocianati simile, e invece è presente una differenza di temperatura costante di 6 °C tra la corrente entrante nella camicia di termostatazione e quella uscente, quando non ci dovrebbero essere variazioni non avvenendo nessuna reazione che porterebbe alla produzione di calore all'interno del reattore.

Mentre quindi la sonda TT53 segna 50 °C, la sonda TT50 ne segna 56°C, cosa che sarebbe solo presente in una fase di raffreddamento, che non avviene. Da ciò si può dire che la temperatura reale che TT53 dovrebbe segnare è quella di 56 °C. Per confermare tale ipotesi, si è andato ad osservare che questa differenza tra le correnti è presente in forma maggiore nei casi da giugno ad agosto 2020, anche nei casi in cui non sono presenti anomalie nel calore di reazione.

Di seguito in Tabella 7.1 è presentata un'analisi della differenza di temperatura tra TT53 E TT50 in diversi mesi del periodo in cui è stato svolto lo studio.

Tabella 7.1 Confronto delle temperature (°C) misurate da TT50 e TT53 in uscita e entrata della camicia di termoregolazione in 8 minuti della fase di carico di isocianati nel quale non avviene alcuna reazione in diverse giornate durante il periodo di studio

07/08/2020		02/17/2020		09/28/2020		06/18/2019	
TT50	TT53	TT50	TT53	TT50	TT53	TT50	TT53
60,99	50,06	57,35	50,58	47,45	46,87	56,71	50,00
61,17	50,35	57,35	50,58	45,95	45,25	56,48	49,59
61,34	50,40	57,93	50,92	46,30	47,28	56,36	49,48
61,28	50,00	57,81	49,77	46,30	47,28	56,25	49,59
61,17	50,17	57,35	49,30	50,35	55,21	56,42	49,77
61,34	50,40	57,12	49,42	50,58	52,20	56,42	49,83
61,34	50,17	57,58	50,64	49,13	49,30	56,71	50,40

Vedendo comportamenti differenti a seconda delle produzioni, si è iniziata un'analisi della risposta del modello del processo a una deviazione, più nello specifico la risposta del modello a una variazione $-dx$ sulla t in ingresso alla camicia. Questa cosa però varia a seconda che la problematica si presenti in una fase di riscaldamento o raffreddamento di tipo prodotto o camicia, deciso a seconda di quanto dura il carico o di quando avviene la reazione. Ad esempio, in una produzione con il carico di 2 polioli avrà il vantaggio la fase CA perché la reazione avviene principalmente durante il carico del secondo poliolo, oppure, nel caso di una reazione con polieteri dove la reazione avviene non immediatamente la fase di tipo prodotto sarà più importante. Si ha una grossa differenza tra la fase PR e CA, perché mentre nella prima la deviazione si vede nella diminuzione della temperatura in ingresso, nel caso di controllo di tipo CA la temperatura della corrente in ingresso presenta nel calcolatore del PLC lo stesso valore del set point, ma la variazione si mostra con un aumento di temperatura nella corrente in uscita dalla camicia, dovuta al fatto che misurando più basso TT53 sull'ingresso, anche la temperatura in ingresso sia più alta del dovuto.

Quindi mentre nel controllo PR non si hanno grandi variazioni nelle condizioni reali, ma solo a livello di calcolo online del calore di reazione e dell'azione di controllo, nel caso CA si ha che le condizioni reali sono differenti da quelle che dovrebbero esserci per ricetta.

In Tabella 7.2 è presentato il comportamento ritrovato per ogni fase di regolazione di temperatura, mentre in Tabella 7.3 è presentato un elenco di tutte le produzioni con una descrizione della risposta alla deviazione.

Tabella 7.2 Risposta del modello a una deviazione a seconda dell'operazione di controllo di temperatura in corso, con analisi dei contributi sulle componenti dell'Equazione 5.6.

TIPO DI OPERAZIONE	RISPOSTA DEL MODELLO		
	CONTRIBUTO T_R	CONTRIBUTO $T_{OIL, OUT}$	EFFETTO COMPLESSIVO
RISCALDAMENTO TIPO CA	+	-	-
RISCALDAMENTO TIPO PR	-	+	+
RAFFREDDAMENTO TIPO CA	-	+	+
RAFFREDDAMENTO TIPO PR	-	+	+

Tabella 7.3 Analisi della risposta alla deviazione su TT53 per tutte le produzioni considerate durante la produzione dei *fingerprint*.

PRODOTTO	TIPO DI OPERAZIONE	EFFETTO SUL CALORE DI REAZIONE
1	RISCALDAMENTO CA	Sottostima.
2	RISCALDAMENTO CA	Sottostima alta per la temperatura più alta di riscaldamento.
3	RISCALDAMENTO CA RISCALDAMENTO PR	Combinazione di sottostima dove la deviazione è più piccola, essendo più importante la fase di tipo CA, e di sovrastima a T più alte dove diventa più importante il tipo PR.
4	RAFFREDDAMENTO CA	Sovrastima.
5	RAFFREDDAMENTO PR	Sottostima perché presentando due polioli in ricetta la fase di carico del secondo poliolo risulta come se fosse un raffreddamento di tipo PR.
6	RAFFREDDAMENTO CA	Sovrastima.
7	Per mancanza di dati non è stato possibile verificare.	
8	RISCALDAMENTO CA	Sottostima.
9	RISCALDAMENTO CA	Sottostima.
10	RISCALDAMENTO CA RAFFREDDAMENTO PR	Combinazione di sottostima dove la deviazione è più piccola, essendo più importante la fase di tipo CA, e di sovrastima a T più alte dove diventa più importante il raffreddamento PR.
11	RISCALDAMENTO CA RAFFREDDAMENTO PR	Combinazione di sottostima dove la deviazione è più piccola, essendo più importante la fase di tipo CA, e di sovrastima a T più alte dove diventa più importante il raffreddamento PR. Sottostima maggiore rispetto a prima per il carico con pompa, più

		lento.
12	RAFFREDDAMENTO CA	Sovrastima.
13	RAFFREDDAMENTO CA RAFFREDDAMENTO PR	Sovrastima dovuta in una prima fase al raffreddamento CA che non il secondo poliolo diventa raffreddamento PR.
14	RISCALDAMENTO CA	Sottostima.
15	Per mancanza di dati non è stato possibile verificare.	
16	RISCALDAMENTO PR	Sovrastima.
17	RISCALDAMENTO PR	Sovrastima.
18	RISCALDAMENTO CA	Sottostima.
19	RISCALDAMENTO PR	Sovrastima perché presenta 2 polioli.
20	RAFFREDDAMENTO PR	Sovrastima. Dipendenza dal tempo di carico per il carico tramite pompa
21	RISCALDAMENTO CA	Sottostima.
22	RAFFREDDAMENTO CA	Sovrastima.
23	RISCALDAMENTO CA RISCALDAMENTO PR	Dipendenza dal tempo di pompaggio. Se la reazione è veloce ci sarà riscaldamento di tipo CA con sottostima. Con tempi maggiori saremo nel caso di riscaldamento PR, con sovrastima.
24	RISCALDAMENTO CA	Sottostima.
25	RISCALDAMENTO CA RISCALDAMENTO PR	Dipendenza dal tempo di pompaggio. Se la reazione è veloce ci sarà riscaldamento di tipo CA con sottostima. Con tempi maggiori saremo nel caso di riscaldamento PR, con sovrastima.
26	RISCALDAMENTO CA	Sottostima.

Nella scelta del pool di dati da andare a prendere in considerazione per la scelta del *fingerprint* sono stati esclusi quei *batch* nei quali, nei casi da giugno ad agosto 2020 si è mostrato un aumento non trascurabile del calore di reazione. Queste variazioni si sono mostrate solamente sulle produzioni nelle quali si aveva una sovrastima del calore di reazione, che con una deviazione maggiore sulla temperatura in ingresso alla camicia mostrano un aumento proporzionale del calore di reazione stimato.

L'errore di misurazione verificatosi nel mese di luglio era presumibilmente già presente all'epoca dell'implementazione del modello su PCS 7, ma bisogna sottolineare che in seguito a studi ed analisi il prodotto non ha subito modificazioni che ne alterassero la qualità, e neanche il controllo di temperatura ha subito grossi scompensi. Si è però visto una deviazione non trascurabile sul modello, che non ha però al momento funzione di controllo, ma semplicemente di monitoraggio. Si può quindi dire che si può estendere la funzione del *fingerprint* anche al monitoraggio del funzionamento delle componenti presenti sul campo.

La presenza di questa anomalia nei mesi precedenti non ha portato grossissime variazioni sul calore di reazione, e sebbene le condizioni attuali siano leggermente differenti da quelle rilevate nei dati raccolti da giugno 2019 a maggio 2020, i *fingerprint* calcolati si dimostrano validi per le produzioni seguenti al settembre 2020.

Nonostante ciò, è stato necessario effettuare qualche leggera modifica all'algoritmo implementato in PCS7, a causa di un problema di calcolo del calore di reazione per le produzioni contenenti polieteri.

All'interno dell'algoritmo per il calcolo del calore di reazione, più precisamente in seguito al calcolo del calore di reazione istantaneo, è presente un selettore che va ad escludere i valori più bassi rispetto a una certa soglia, in modo tale che non vengano sommati al calore integrale presente nell'istante prima. In questo modo solo i valori sopra una certa soglia vengono sommati. Però, essendo stato questo valore di soglia valutato quando erano presenti le anomalie sopra riportate, esso risulta non più adatto.

Quindi su valori così bassi, anche una piccola variazione può portare all'esclusione per molti step di calcolo del valore di calore di reazione, portando a profili di calore di reazione integrale piatti o molto bassi, molto diversi dai calori di reazione teorici calcolati, e quindi reputati non rappresentativi della realtà.

Più nello specifico si può notare che nei casi contenenti polieteri la deviazione di temperatura portata al calcolatore dalla sonda porta a una sovrastima del calore di reazione rispetto alla realtà. Nei casi più attuali invece, in seguito alla sostituzione della sonda difettosa, i valori di calore di reazione istantaneo risultano bassi e quindi essi non vengono presi in considerazione per essere sommati al calore di reazione integrale, andando a dare come risultato un profilo di calore integrale piatto dopo un certo tempo. Questo caso non rispecchia la realtà perché i valori sono molto differenti da quelli del calore di reazione teorico, che dovrebbero essere molto maggiori. Un ulteriore confronto si può fare con altre produzioni andando a confrontare valore di frazione massica e numero di oh, e vedendo che il valore dovrebbe essere molto superiore rispetto a quello ottenuto. Inoltre, si può affermare che non rispecchierebbe la realtà il fatto che la reazione avvenga solo in un primo momento, quando dovrebbe avvenire per la maggior parte solo dopo il raggiungimento della temperatura adeguata all'interno del reattore.

Si è reso quindi necessario andare a valutare un nuovo valore di soglia, decidendolo in modo che la maggior parte del calore sviluppato nei casi contenenti polieteri non venga confuso con rumore, ma anche in modo tale da non inquinare in maniera esagerata i risultati ottenuti per le produzioni contenenti poliesteri.

In seguito a tale analisi è stato determinato un valore di 37 000, mentre quello presente prima era di 50 000 kcal.

Oltre al caso dei polieteri sopra spiegato, esistono altri casi nei quali la sovrastima del calore di reazione ha portato ad avere molti dati per alcune produzioni di poliesteroli nelle quali il calore di reazione continua ad aumentare, segnalando quindi la presenza di una reazione anche se non dovrebbero esserci, essendo la reazione già terminata nei primi 30 minuti. Nei dati ottenuti in seguito alla riparazione della sonda si può vedere che questi difetti non sono più presenti.

Questo tipo di fenomeno è quello verificatosi principalmente nei casi compresi tra giugno e agosto 2020, dove un aumento del calore di reazione istantaneo ha portato all'aumento costante con pendenza bassa del calore di reazione integrale, poiché normalmente quei valori sarebbero stati esclusi dalla funzione di sommatoria.

Questo può far notare quanto il modello implementato sia sensibile, poiché una piccola deviazione di un valore di temperatura, dovuto al malfunzionamento di qualsivoglia

componente può portare a una variazione ampia del profilo totale del calore di reazione integrale. Questo può essere visto come un difetto per la raccolta dei dati necessarie al calcolo del *fingerprint*, ma al contrario è un vantaggio dal punto di vista del monitoraggio online, poiché a seconda dei casi, un aumento o una diminuzione seppur piccola del calore di reazione istantaneo può portare alla deviazione ampia del calore integrale dal range prefissato attraverso il *fingerprint* massimo e minimo, andando a far suonare l'allarme e segnalando con una grande sensibilità un difetto sull'impianto o nel processo.

Per esempio, può anche servire a segnalare fasi maggiormente delicate all'interno del processo sulle quali bisognerebbe apportare modifiche o maggiore attenzione.

7.3 Valutazione dei risultati

In questo paragrafo è mia intenzione andare a valutare le conseguenze portate al sistema di monitoraggio dai cambiamenti da me effettuati, e soprattutto valutare la bontà di funzionamento dei *fingerprint* per il monitoraggio di processo.

In primo luogo, si andrà a valutare l'affidabilità della modifica del valore di soglia per l'esclusione del rumore rispetto a quello inserito precedentemente (Figura 7.9).

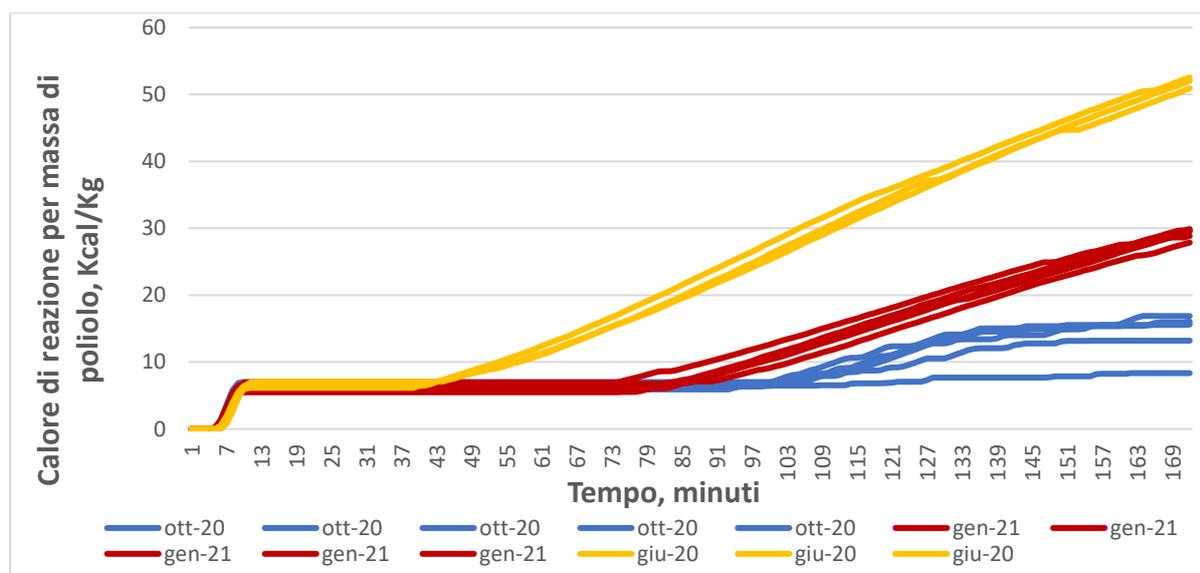


Figura 7.9 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto a base polietere. In giallo abbiamo i valori presenti durante l'anomalia di TT53, in blu i valori ottenuti in seguito alla riparazione della sonda e in rosso quelli ottenuti dopo la modifica dell'algoritmo.

Dal grafico si può notare che l'abbassamento del valore di soglia ha portato a profili simili a quelli presenti prima, in un periodo con anomalie piccole, anche se leggermente più bassi.

Si può anche notare che i profili di ottobre 2020 risultano più bassi perché il valore di soglia era stato calibrato per valori più alti, essendoci la sovrastima dovuta a TT53.

Per avere un'aderenza maggiore alla realtà sarebbe necessario diminuire maggiormente tale valore, ma ciò porterebbe a peggioramenti nelle produzioni contenenti poliesteri.

In queste ultime produzioni si è visto invece un leggero aumento del calore di reazione calcolato rispetto ai casi che seguono la riparazione della sonda di temperatura (settembre 2020). In

Figura 7.10 possiamo vedere un prodotto per il quale la deviazione portava una sottostima, e perciò il cambio del valore di soglia ha portato a ottenere valori di calore di reazione maggiori rispetto alla media e vicini al limite massimo, ma comunque interni al *range*, dimostrando quindi la conformità del *fingerprint*.

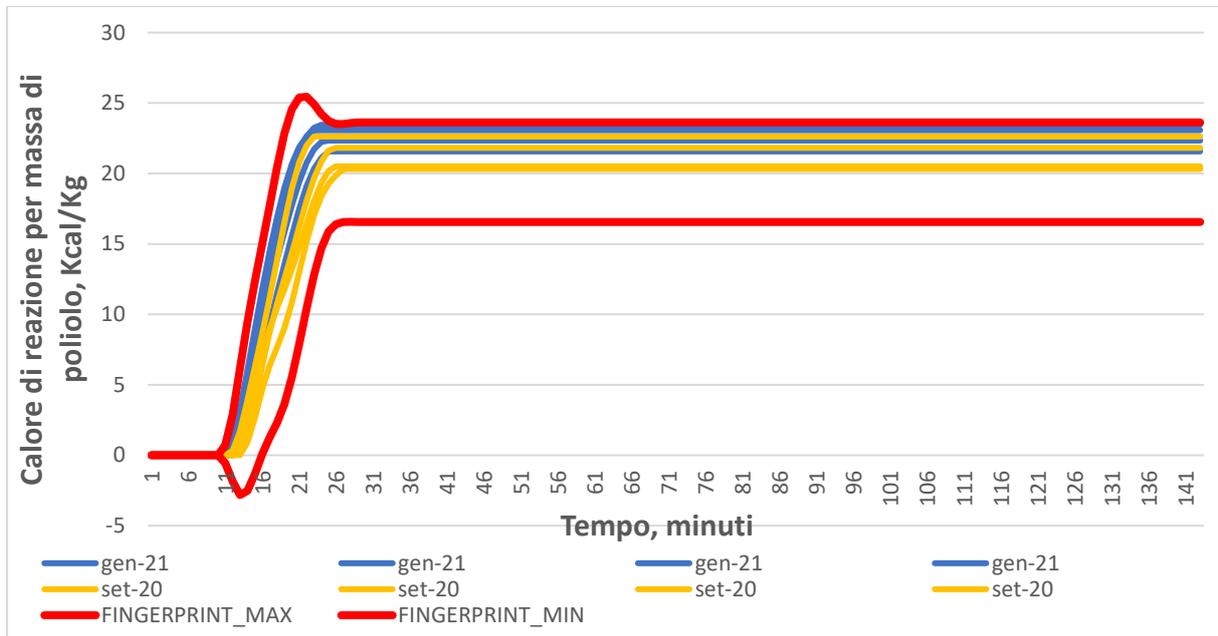


Figura 7.10 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto a base poliestere appartenenti a periodi antecedenti e successivi al cambio del valore di soglia della sommatoria del calore di reazione integrale nel caso di un prodotto che, come risposta alla deviazione di temperatura su TT53, portava a una sottostima del calore di reazione.

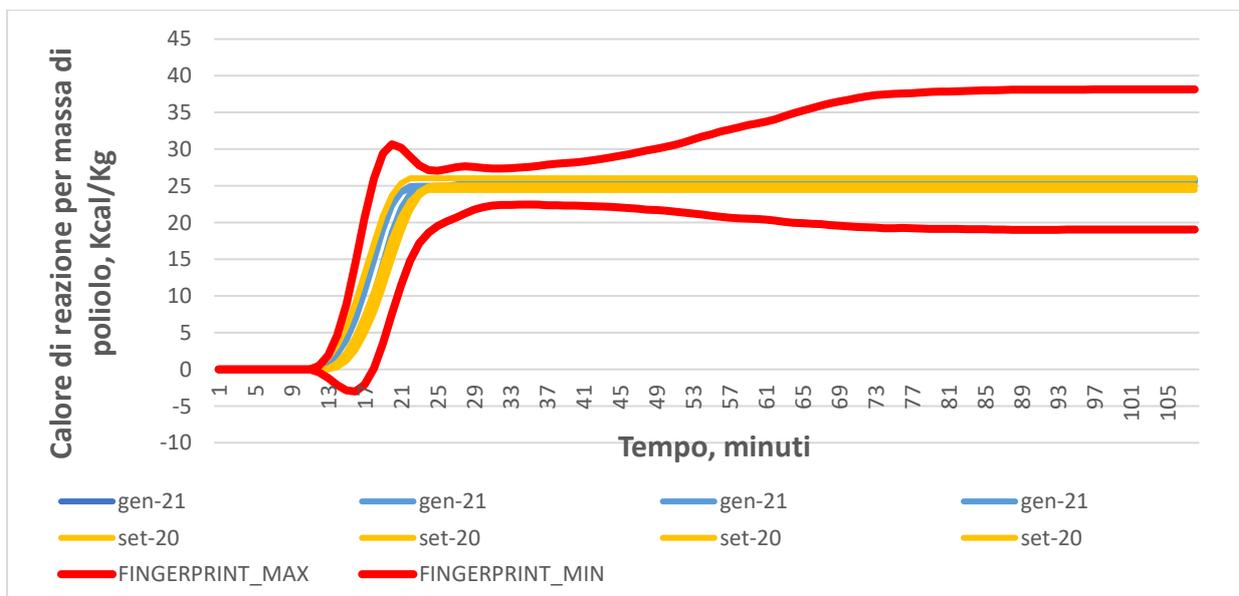


Figura 7.11 Andamento del calore di reazione per alcune produzioni del medesimo prodotto a base poliestere appartenenti a periodi antecedenti e successivi al cambio del valore di soglia della sommatoria del calore di reazione integrale nel caso di un prodotto che, come risposta alla deviazione di temperatura su TT53, portava a una sovrastima del calore di reazione.

In Figura 7.11 vediamo invece un caso in cui il calore era sottostimato, e quindi il cambio del valore di soglia ha portato a valori simili di calore di reazione.

Ora si andrà ad osservare la qualità dei *fingerprint* calcolati durante questo lavoro di Tesi.

Possiamo vedere che una buona parte delle produzioni mostra *fingerprint* calcolati con un profilo in aumento nei primi 30 minuti e in seguito un valore stazionario, simile a cosa avviene realmente, dove la reazione avviene solo nei primi minuti per poi fermarsi.

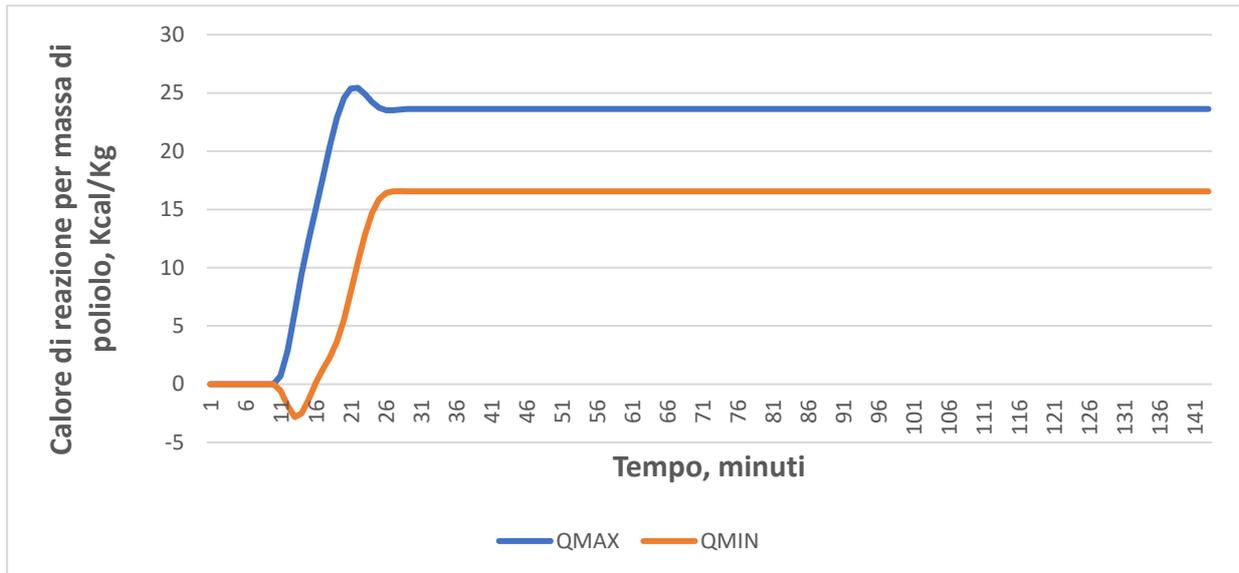


Figura 7.12 *Fingerprint* per un prodotto a base poliestere con picco.

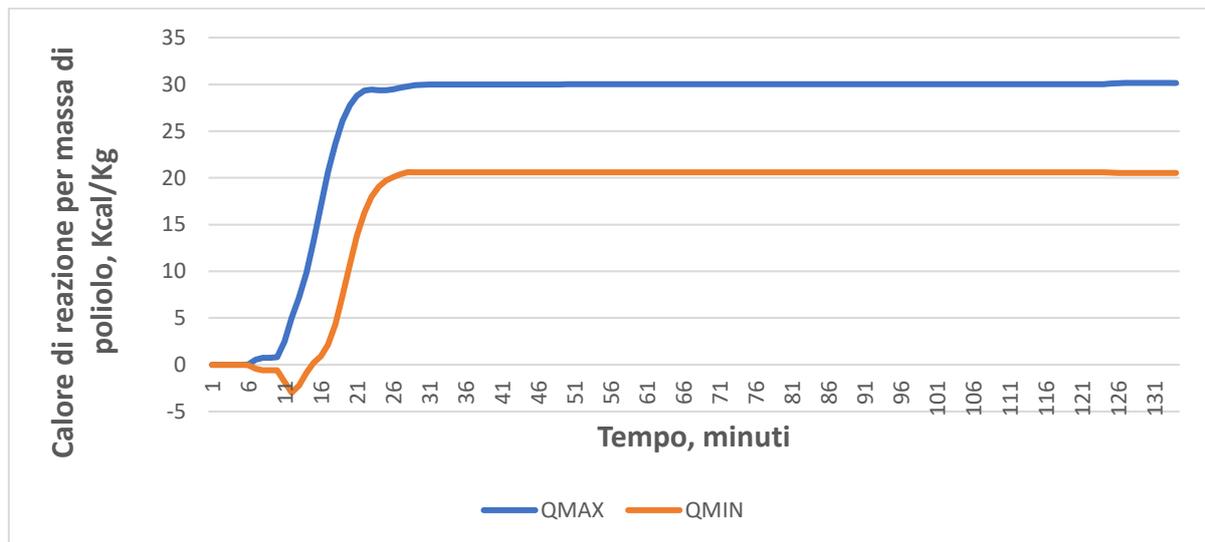


Figura 7.13 *Fingerprint* per un prodotto a base poliestere senza picco ma con range più ampio.

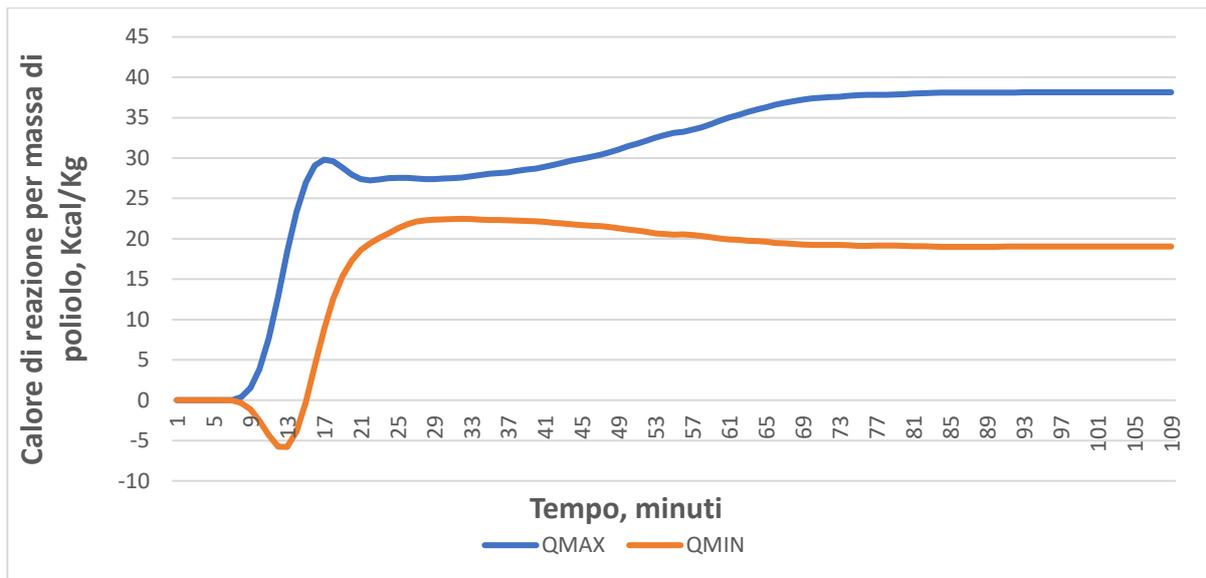


Figura 7.14 *Fingerprint* di qualità inferiore con range più ampi a causa di scompensi dovuti a rumori in fasi in cui la reazione dovrebbe essere già terminata.

Si può notare che nel primo caso (Figura 7.12) è presente un picco subito dopo la salita che poi si assesta a un valore più basso, mentre nel secondo il picco è molto basso, mentre in altri anche inesistente (Figura 7.13). Questo è dovuto principalmente al valore dello scarto quadratico medio. Le produzioni che presentano un valore di scarto quadratico molto maggiore in quel punto rispetto a quello negli altri mostrano quel picco, oppure lo fanno quelle che mostrano ancora un aumento del valore medio molto alto in quel punto. Questo è dovuto a possibili ritardi di reazione di anche solo 3 minuti, che causano un aumento del valore massimo puntuale in un arco di circa 3-4 minuti. Sulle altre produzioni sebbene non sia presente il picco, il range allo stazionario sarà maggiore, motivo per il quale il picco è comunque presente ma sembra non esserci poiché il *range* dello stazionario è più grande.

In altre produzioni vediamo invece *range* molto più ampi nella fase stazionaria (Figura 7.14), e questo è dovuto a una qualità inferiore dei dati raccolti. Questo è dovuto alla maggiore sensibilità di queste produzioni alla deviazione di temperatura sulla sonda TT53.

Tra i *fingerprint* inseriti all'interno del sistema sono però soltanto due quelli che presentano *range* molto ampi, cosa che indica la buona qualità del lavoro svolto. È comunque possibile che all'interno delle varie produzioni, a causa della sensibilità del modello i valori di calore di reazione varino all'interno di un *range*. In seguito, si valuterà la validità dei *fingerprint* calcolati durante il monitoraggio di processo. Più nel dettaglio questi *fingerprint*, anche se di qualità inferiore, sono stati inseriti comunque all'interno del sistema per poter porre un punto di inizio per il futuro calcolo di un nuovo *fingerprint*. È comunque da segnalare il fatto che dimostrano comunque un'ottima affidabilità nella fase di reazione, ossia quella in cui è necessaria una maggiore attenzione sulla riuscita del processo, anche a livello di sicurezza dell'impianto.

Differente è il caso dei polieteri. Essendo presenti meno dati dato che in RAX il numero di produzioni contenenti polieteri è molto inferiore rispetto al numero di produzioni contenenti poliesteri, e considerando anche la presenza delle anomalie sopra elencate che portano a dati da trascurare per ottenere dei *fingerprint* affidabili, solo su alcune produzioni è stato possibile calcolare il *fingerprint* dei polieteri.

È stato inoltre impossibile calcolare il *fingerprint* in alcune particolari produzioni.

In una è risultato infattibile al momento, per valori di calore di reazione istantanea troppo bassi. Questo è dovuto sia alla presenza di un polietere, sia alla frazione massica di circa 0,21, molto bassa rispetto al valore medio delle altre di 0,35, e anche al numero di OH di circa 29, anche qua basso rispetto al valore medio di 55. Risulterà monitorabile solo in seguito all'introduzione di un valore di soglia adeguato ad ogni prodotto.

Sono inoltre presenti altre due produzioni nelle quali è stato impossibile valutare il *fingerprint*.

Questo è dovuto all'alta variabilità delle produzioni per questi due prodotti. Questo è dovuto al fatto che il carico in queste due produzioni viene avviato manualmente dagli operatori, e quindi possono essere presenti varie condizioni che possono far aumentare il tempo di carico, come ad esempio il recupero di fusti posti a distanza o altre problematiche, dovute alla mancanza di totale automazione e standardizzazione presente negli altri casi.

Si può quindi dedurre che questo tipo di monitoraggio online non può essere applicato su produzione che presentano un alto tasso di variabilità dovuto al fattore umano.

Questo è anche comunque dovuto alla sensibilità del modello per il calcolo del calore di reazione.

Durante questo studio a causa della combinazione di un valore di soglia alla sommatoria del calore di reazione istantaneo troppo alta e all'anomalia presente sulla sonda TT53 è stato impossibile realizzare un *fingerprint* adeguato di produzioni contenenti polieteri in un primo momento.

In seguito al cambiamento di tale valore sono stati raccolti altri dati e nel caso di una produzione contenente polietere si è riusciti a costruire un *fingerprint* adeguato.

Confrontando il valore massimo del calore di reazione, il numero di OH e la frazione massica di polioli con quelli di altri prodotti si può ritenere il risultato accettabile e coerente.

Al fine di rendere questo *fingerprint* utile si è dovuto allungare il tempo di monitoraggio da 128 minuti a 232, dato che normalmente il sistema non si sarebbe arrestato ma avrebbe ripetuto come valore massimo il numero 128. Dato che il valore del calore di reazione sarebbe continuato ad aumentare, ciò avrebbe causato l'attivazione degli allarmi

È stato possibile costruirlo solo su un prodotto a causa del ridotto numero di produzioni contenenti polieteri prodotte in RAX.

In Figura 7.15 è presentato il *fingerprint* calcolato per una produzione contenente polietere per cui è stato possibile calcolarlo in seguito al cambio del valore di soglia già citato. Si ha, nelle parti finali, un allargamento del range dovuto al fatto che il coefficiente non è unico per questa produzione. Si potrebbe evitare aumentando il valore di soglia, ma ciò renderebbe irrealistici i valori di calore di reazione di altre produzioni polieteroliche. Comunque, dopo 200 minuti la maggior parte della reazione è già avvenuta, e si ritiene che il monitoraggio in quelle fasi al fine della sicurezza possa essere trascurato, quindi, anche range maggiori non costituiscono un problema.

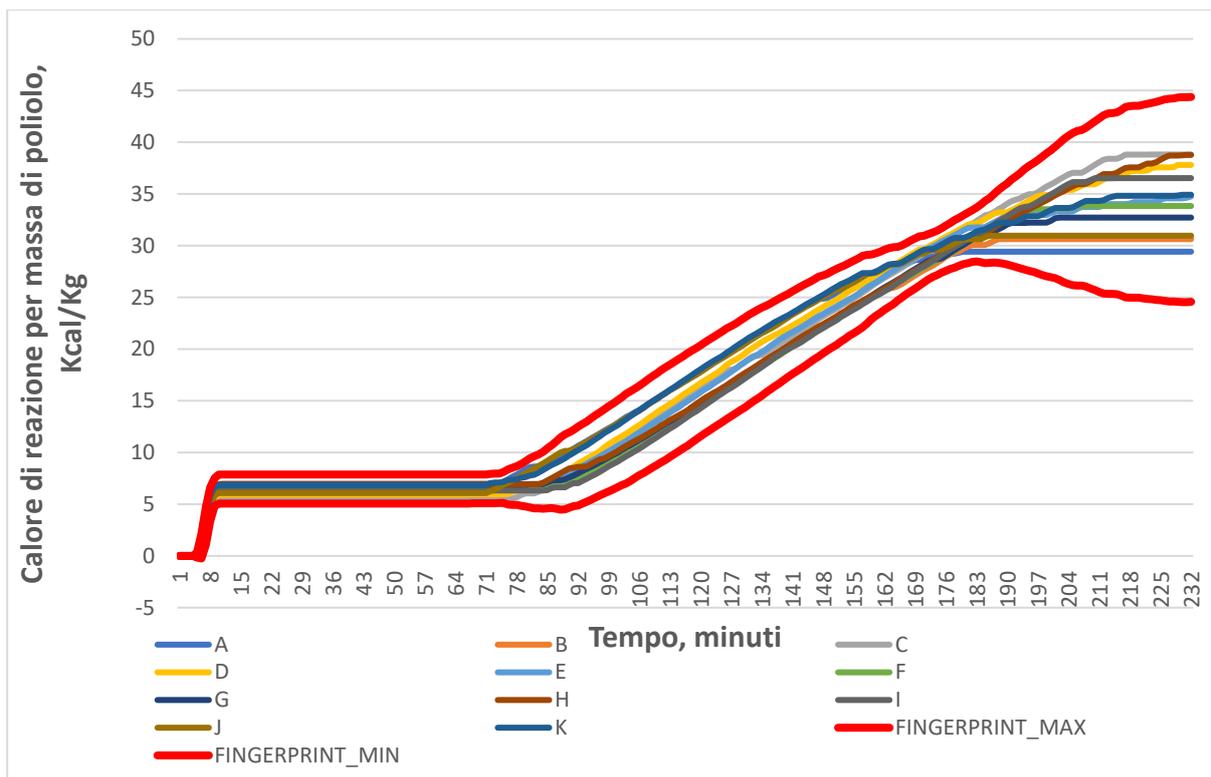


Figura 7.15 Fingerprint di una produzione a base polietere a confronto con i valori di calore di reazione presenti nelle singole produzioni.

In figura 7.16 e in figura 7.17 è invece riportato un test di verifica sul funzionamento dei *fingerprint* durante il funzionamento dell'impianto, dove si può osservare che i valori di calore di reazione di produzioni ritenute accettabili rimangono all'interno del range, descrivendo la qualità del lavoro effettuato.

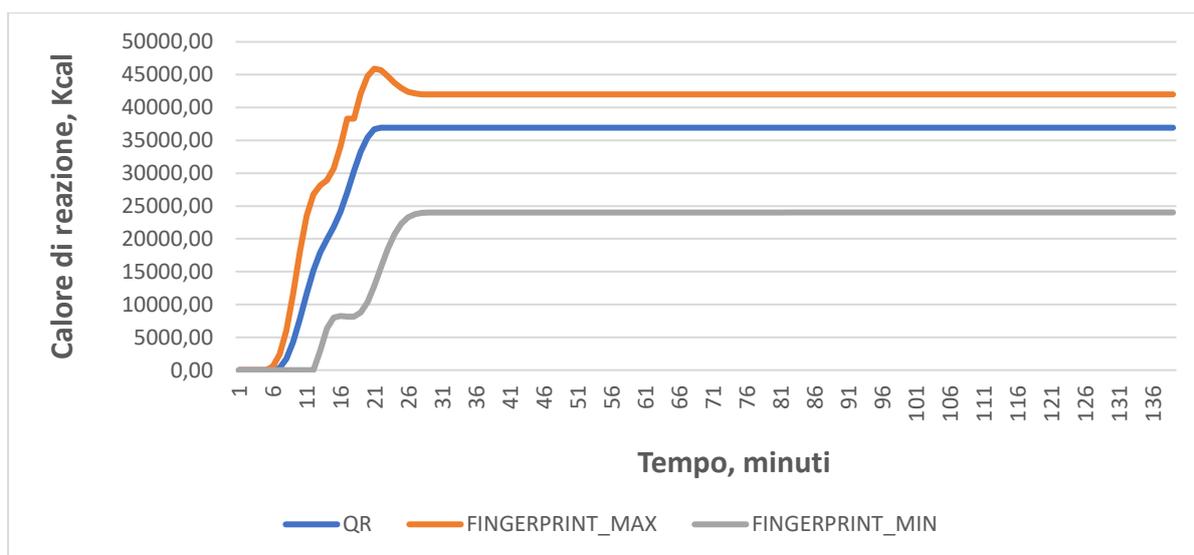


Figura 7.16 Confronto online del calore di reazione con il suo fingerprint.

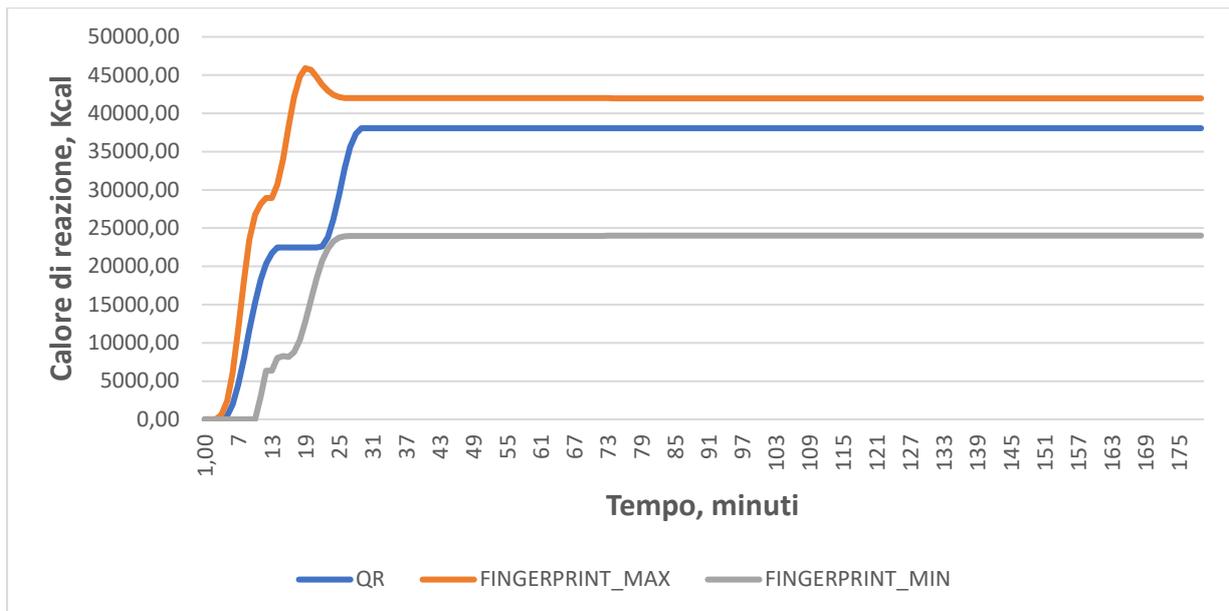


Figura 7.17 Confronto online del calore di reazione con il suo fingerprint.

Dalle immagini precedenti si può osservare che per alcuni prodotti il calore di reazione medio delle produzioni è molto vicino al limite superiore. Questo è dovuto al fatto che i *fingerprint* sono stati realizzati utilizzando dati appartenenti a varie condizioni di lavoro (dovute al differente funzionamento della sonda di temperatura TT50), e non quelli risultanti dal cambio dei parametri risultanti da questo studio. Il cambiamento del valore di soglia utile a distinguere il rumore dal calore di reazione effettivo ha portato ad un aumento del calore di reazione calcolato, essendo preso in considerazione un numero maggiore di valori di calore istantaneo. Si è reso quindi necessario realizzare dei nuovi *fingerprint* durante un nuovo periodo di studio utilizzando set di dati raccolti da gennaio 2021 a giugno 2021.

Durante questo studio, per i prodotti per i quali fosse disponibile un numero adeguato di produzioni si sono potuti ottenere dei *fingerprint* di ottima qualità.

Come si può osservare in figura 7.18 per una produzione è stato possibile ottenere un profilo generale simile a quello delle altre, essendo stata eliminata l'elevata variabilità dei dati prima presente. In figura 7.19 possiamo invece osservare l'aumento del calore di reazione medio per un altro prodotto attraverso i nuovi *fingerprint*, come già sottolineato precedentemente.

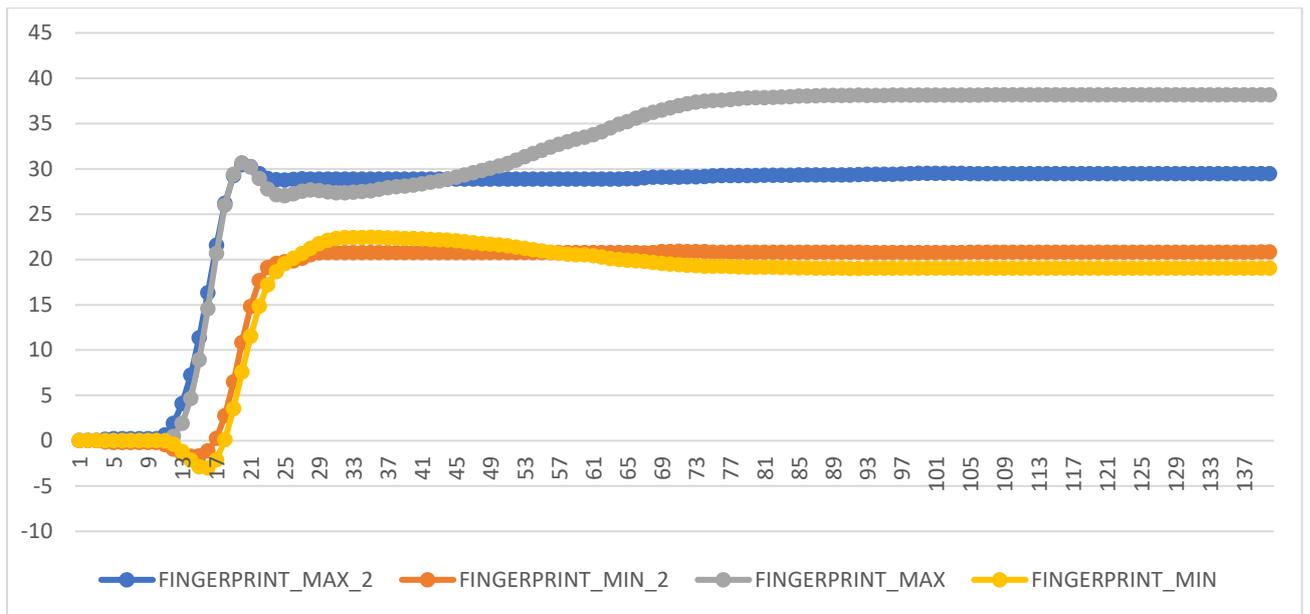


Figura 7.18 Confronto tra i fingerprint ottenuti durante il primo periodo di studio e il secondo (fingerprint_max_2 e fingerprint_min_2).

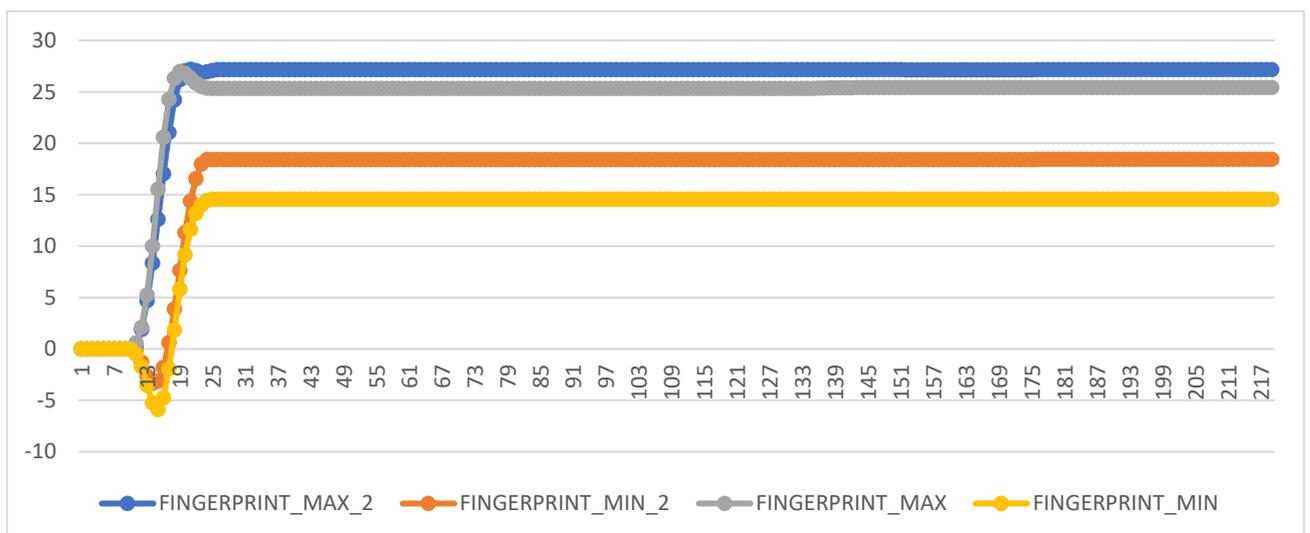


Figura 7.19 Confronto tra i fingerprint ottenuti durante il primo periodo di studio e il secondo (fingerprint_max_2 e fingerprint_min_2).

8. Conclusioni

Una delle problematiche maggiormente presente in questo sistema di monitoraggio è la grande sensibilità del modello a problematiche dovute anche a piccole deviazioni esterne.

Per evitare deviazioni non reali dovuti all'immissione di additivi servirebbe che il valore di soglia sopra presentato fosse più alto, ma ciò porterebbe a una minore aderenza alla situazione reale, soprattutto nei casi in cui sono presenti polioli polieteri. Sarebbe infatti necessario un valore di soglia più alto nel caso dei poliesteri, e più basso nei polieteri.

Questo valore di soglia non è però univoco per tutti i casi di polioli poliesteri e polieteri. È infatti di significativa importanza un caso specifico da me incontrato in cui erano presenti valori di frazione massica di poliolo su massa totale bassi, insieme a un numero di terminali OH circa la metà rispetto alla maggior parte dei casi incontrati. In questo caso sarebbero necessari valori di soglia talmente bassi per il quale in tutte le altre produzioni i calori di reazione continuerebbero ad aumentare ininterrottamente. Si rende quindi secondo me necessario, per ottenere valori con l'attendibilità e la precisione più alta possibile calcolare un valore di soglia differente per ogni produzione, in modo tale che il calore di reazione calcolato sia simile a quello reale. Il calore di reazione reale sarà possibile stimarlo con prove multiple sulle varie produzioni utilizzando un calorimetro differenziale a scansione. Penso che però tale lavoro sia necessario nel caso in cui il calore di reazione debba essere utilizzato oltre che per il monitoraggio anche per il controllo del processo.

In questo modo sarà possibile però avere dati con la minor dispersione possibile, potendo così andare in seguito a poter calcolare *fingerprint* con *range* durante lo stazionario molto più stretti.

Sarebbe comunque anche consigliabile, ma non necessario, andare a modificare il momento di partenza del confronto del *fingerprint* con il caso reale, andando a farlo coincidere con l'inizio dell'immissione del poliolo all'interno del reattore. Ciò eviterebbe allarmi nel caso di brevi ritardi nel carico del prodotto (rispetto al tempo di inizio dello step), ma non darebbe grossi miglioramenti nel caso di ritardi conseguenti al carico del primo poliolo, come ad esempio nel carico di 2 polioli o nei casi di carico con pompa manuale. In questi ultimi casi, infatti, abbiamo che troviamo una grossa variabilità nei dati. Infatti, a seconda del tempo impiegato per il carico con pompa del reattore avremo valori di calore di reazione massimo molto differenti.

Oltre a ciò, nel caso in cui siano presenti ritardi non sarà possibile utilizzare il sistema di monitoraggio tramite *fingerprint* per monitorare l'evoluzione della reazione. Sarebbe utile per questi casi inserire il valore di calore di reazione più alto del *fingerprint* (ossia quello finale) come un valore di soglia massimo da non superare, cosicché anche se fosse presente un ritardo del calore calcolato rispetto a quello del *fingerprint* e quest'ultimo venga disattivato per evitare continui allarmi, si possa evitare di incappare in situazioni pericolose.

Osservando i *fingerprint* ottenuti e confrontandoli con i calori di reazione rilevati, si può inoltre dire che nella fase in cui è presente lo stazionario si potrebbe benissimo ridurre il range compreso tra il calore massimo e minimo del *fingerprint*, per avere un range di controllo più stringente. Per fare ciò si potrebbe andare ad inserire valori che in seguito alla fase di reazione presentano un coefficiente moltiplicativo dello scarto quadratico medio di 2 piuttosto che di 3, per poter rilevare più facilmente anomalie presente all'interno della singola produzione o dell'impianto.

Durante questo studio si è reso necessario aumentare l'azione di monitoraggio a 232 minuti, perché nel caso di reazioni di pre-polimerizzazione in cui sono presenti polieteri si era notato che a circa 128 minuti dal carico del primo poliolo la reazione era appena iniziata, e nella

maggior parte dei casi la reazione terminava a circa 200 minuti dal primo carico.

Si è però reso necessario aumentare il numero di dati per tutte le produzioni.

In seguito a questo studio si può affermare che il modello presente un'alta sensibilità, che può essere un vantaggio o uno svantaggio a seconda dei casi. Andando a studiare nel dettaglio ogni singola produzione ed andando a definire valori di soglia adeguati a far combaciare il calore di reazione calcolato con quello misurato con calorimetro differenziale è possibile ridurre i fenomeni indesiderati in cui calore latente o difetti del modello possono essere confusi con il calore di reazione effettivamente presente.

9. Lista dei simboli

Simbolo	Significato	Unità di misura
A	Superficie di scambio tra fluido contenuto nel reattore e guscio metallico.	m ²
C _{p,e}	Calore specifico del fluido in ingresso al reattore.	kJkg ⁻¹ K ⁻¹
C _{p, oil}	Calore specifico olio diatermico.	kJkg ⁻¹ K ⁻¹
C _{p, R}	Calore specifico del fluido nel reattore.	kJkg ⁻¹ K ⁻¹
C _{p, Rm}	Calore specifico del guscio metallico.	kJkg ⁻¹ K ⁻¹
k ₁	Parametro dell'osservatore.	s ⁻¹
k ₂	Parametro dell'osservatore.	s ⁻¹
k ₃	Parametro dell'osservatore.	s ⁻¹
k ₄	Parametro dell'osservatore.	s ⁻¹
k ₅	Parametro dell'osservatore.	WK ⁻¹ s ⁻¹
k ₆	Parametro dell'osservatore.	WK ⁻¹ s ⁻¹
m _e	Portata massiccia alimentata al reattore.	kg s ⁻¹
m _{oil}	Massa di olio contenuta all'interno della camicia.	kg
m _{oil}	Portata di olio diatermico in camicia.	kg s ⁻¹
m _R	Massa contenuta nel reattore.	kg
m _{Rm}	Massa del reattore.	kg
N	Numero di produzioni considerate per il calcolo della media del calore di reazione $Q\bar{r}$ nell'unità di tempo.	
\dot{Q}_{cam}	Calore scambiato tra fluido diatermico e prodotto all'interno del reattore nell'unità di tempo.	kJ s ⁻¹
\dot{Q}_{cam1}	Calore scambiato tra guscio metallico e prodotto all'interno del reattore nell'unità di tempo.	kJ s ⁻¹
\dot{Q}_{cam2}	Calore scambiato tra fluido diatermico e guscio metallico nell'unità di tempo.	kJ s ⁻¹
$\dot{Q}_{ex, oil}$	Calore scambiato dall'olio diatermico in camicia nell'unità di tempo.	kJ s ⁻¹
Q	Somma dei quadrati dei residui.	kJ s ⁻¹
\dot{Q}_{oil}	Calore scambiato con la camicia nell'unità di tempo.	kJ s ⁻¹
\dot{Q}_r	Calore di reazione nell'unità di tempo.	kJ s ⁻¹
\dot{Q}_r, max	Calore di reazione rilasciato massimo.	kJ s ⁻¹

\dot{Q}_r, min	Calore di reazione rilasciato minimo.	kJ s^{-1}
ρ_{oil}	Densità olio diatermico.	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-3}$
σ_Q	Deviazione standard rispetto al valore del calore di reazione per unità di tempo.	
T_e	Temperatura del fluido in ingresso nel reattore.	K
T_R	Temperatura all'interno del reattore.	K
$T_{R, mis}$	Temperatura all'interno del reattore misurata da TT 44 a.	K
T_{Rm}	Temperatura guscio metallico del reattore.	K
T_f	Temperatura olio diatermico nel fondo della camicia.	K
T_{oil}	Temperatura media olio diatermico.	K
$T_{oil, in}$	Temperatura olio diatermico in ingresso al tubo camicia (TT53).	K
$T_{oil, out}$	Temperatura olio diatermico in ingresso al tubo camicia.	K
$T_{oilout, mis}$	Temperatura dell'olio diatermico in uscita dalla camicia, misurata da TT 50.	K
t	Tempo.	s
t_0	Tempo inizio carico.	s
$(UA)t$	Coefficiente di scambio per l'area nel fondo del reattore.	$\text{kJ s}^{-1} \text{K}^{-1}$
$(UA)f$	Coefficiente di scambio per l'area nel semitubo che avvolge il reattore.	$\text{kJ s}^{-1} \text{K}^{-1}$
U	Coefficiente di scambio di calore tra guscio metallico e prodotto.	$\text{kJ s}^{-1} \text{K}^{-1} \text{m}^{-2}$
U'	Coefficiente di scambio di calore tra olio diatermico e guscio metallico.	$\text{kJ s}^{-1} \text{K}^{-1} \text{m}^{-2}$

10. Bibliografia

Van Gysel W., Thiele K., Thiemann U., Guffens W., Gutschoven F., Wolff T., 2011, *Prepolymer Safety Concept*. Antwerpen, Lemforde, Ludwigshafen: BASF PU.

Michael Szycher, Ph.D., 2012, *Szycher's Handbook of Polyurethanes second edition*, CRC Press, Boca Raton, USA

Pau D., Fleischmann, C.M., Spearpoint, M. and Li, K.Y., 2014. Sensitivity of Heat of Reaction for Polyurethane Foams. *Fire Safety Science* **11**: 179-192.

P. Król, 2007, Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes. Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers, *Progress in Materials Science*, Vol. **52**, 915-1015.

Leppkes R., 2012, *Polyurethanes, a versatile specialty plastic*. Süddeutscher Verlag onpact GmbH, Munich, Germany.

Ing. Cosimo Pignatale, 2007, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino.

Ing. Martino Carena, 2018, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino.

Ing. Tamara Sergi, 2019, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino.

Materiale interno BASF.

11. Ringraziamenti

Desidero ringraziare in primo luogo l'azienda BASF Italia Spa per l'opportunità offertami e per la disponibilità datami da ogni collega, in particolare l'ingegnere Andrea Nasuti, Isabella, Sofia e Roberto per il continuo supporto.

Il ringraziamento più grande va ai miei familiari che mi hanno sostenuto e aiutato fino a questo momento, credendo in me fino alla fine.

Un grazie a Elena che mi ha sostenuto e ascoltato durante questo ultimo periodo di studi, aiutandomi a gestire lo stress.

Un ultimo grazie a tutti i miei amici e compagni, che hanno sopportato i miei momenti di assenza e che mi hanno sempre dato forza.