# 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

# Calcolo del Calore di Reazione in Reattori di Prepolimerizzazione



**Relatori** Prof. Daniele Marchisio Prof. Davide Fissore

> **Candidato** Martino Carena

Marzo 2018

# Sommario

1.	Introduzione	1
2.	Chimica del Poliuretano	2
	2.1 Conoscenze di Base	2
	2.2 Isocianati	2
	2.3 Polioli	6
	2.4 Additivi	7
	2.5 Poliuretano	8
3.	Processo Produttivo	12
	3.1 Stabilimento di Villanova d'Asti	12
	3.2.1 Reparti e Sistemi di Produzione	12
	3.2.2 Reparto A- Polioli	13
	3.2.3 Reparto B- Prepolimeri	13
4.	Il Sistema di Automazione	16
	4.1 PCS 7	17
5.	Calcolo del Calore di Reazione	20
	5.1 Modello Matematico	20
	5.1.1 Carico dei Reagenti (CDT, CP1, CP2)	20
	5.1.2 Reazione-Miscelazione, Carico da Boccaporto e Carico da Imbuto (RZN, Cl	DB, CDI)
	5.1.3 Scarico del prodotto (INM, INA, SIS, SAB)	
	5.2 Calore di Reazione Massimo e Minimo	
	5.3 Calore Scambiato tra Olio Diatermico e Prodotto	
6.	Implementazione dell'Algoritmo nel Sistema di Automazione	
	6.1 CFC	
	6.1.1 Dati Iniziali	
	6.1.2 Memo Stato 0, Memo Stato Temp, Memo Stato 1	
	6.1.3 Calore Specifico	
	6.1.4 Calore Camicia	
	6.1.5 Entalpia Iniziale, Entrante e Finale	
	6.1.6 Variazione Entalpia Prodotto Scarico	
	6.1.8 Calore Reazione	
	6.1.9 Calore Reazione Teorico, Massimo e Minimo	
	6.1.7 Calore Integrale, Massimo e Minimo	35
	6.2 SFC	

	6.2.2 Inizializzazione	36				
	6.2.3 Run Sequence	37				
	6.2.4 Stop Sequence	37				
7.	Risultati	38				
8.	Conclusioni	49				
9.	Lista dei Simboli	51				
10.	Bibliografia	53				
Арр	pendice A	54				
Арр	Appendice B					
Арр	Appendice C					
Ring	Ringraziamenti					

## 1. Introduzione

L'idea di calcolare il calore di reazione in linea all'interno di reattori di prepolimerizzazione nasce dalla necessità di migliorare il sistema di monitoraggio nel processo di produzione di poliuretano nella sede di BASF Italia Spa a Villanova d'Asti. Questo sito è l'unico al mondo di tutta la divisione poliuretani BASF a implementare questo tipo di controllo.

Il calcolo del calore di reazione in tempo reale è importante per individuare istantaneamente eventuali inquinamenti o fuori specifica delle materie prime immesse durante il carico dei reagenti. Infatti, l'introduzione di una materia prima errata, o corretta, ma inquinata di catalizzatore alcalino derivante dal processo produttivo della materia prima stessa, può portare alla reazione tra i reagenti con la formazione di poliuretano solido all'interno del reattore e un incremento di temperatura adiabatico fino a 300°C (van Gysel, et al., 2011) a causa di reazione del tipo run-away, con conseguenti gravi danni agli impianti.

Un impianto come RA1, capace di produrre per ogni batch oltre 20 t, è unico in tutta la divisione poliuretani BASF. Quindi l'affinamento di questo calcolo è assolutamente strategico per garantire la continuità produttiva del business.

Inoltre, anche in condizioni ordinarie, il calcolo consentirebbe di analizzare e capire cosa avviene durante la produzione, evidenziando, ad esempio, i tempi reali durante cui avviene la reazione, l'influenza di particolari additivi, ed individuare eventuali reazioni secondarie. Una volta messo a punto l'algoritmo per il calcolo del calore di reazione in questa sede, l'obiettivo è quello di esportare in altre aziende del gruppo BASF Poliuretani l'algoritmo per la stima del calore di reazione on-line, in maniera tale da garantire una maggiore sicurezza operativa in questo campo.

Occorre inoltre evidenziare che il calore sviluppato dalla reazione è, durante la fase di stampaggio, un parametro importante nella maggior parte delle produzioni di poliuretano, ma lo è in particolare nella produzione di schiume flessibili a bassa densità e di schiume rigide. Infatti, l'incremento di temperatura durante la formazione della schiuma facilita la reazione degli isocianati con ingombro sterico maggiore e aiuta a bilanciare le reazioni di polimerizzazione ed espansione nelle schiume flessibili. Nelle schiume rigide, una parte del calore di reazione viene utilizzato per vaporizzare l'agente espandente.

La Tesi si propone dunque di verificare il modello matematico già presente all'interno del sistema di controllo dell'azienda e migliorarlo, stimando i parametri e correggendo le inesattezze di calcolo dove questo risulta possibile. Dove non è possibile, si consigliano metodi e modifiche in campo che potrebbero migliorare il funzionamento del sistema di controllo.

Si presenteranno nel seguito le nozioni fondamentali sulla chimica del poliuretano e si descriverà, nelle parti fondamentali, il sistema di automazione e il software utilizzato per scrivere l'algoritmo per il calcolo del calore di reazione all'interno del PLC.

Nel capitolo 5 viene formulato il modello matematico per il calcolo del calore di reazione nelle diverse fasi del processo, mentre nel capitolo 6 si argomenta l'algoritmo implementato sul sistema di controllo.

I risultati principali e i miglioramenti possibili sono invece discussi nel capitolo 7 ed 8.

### 2. Chimica del Poliuretano

#### 2.1 Conoscenze di Base

La reazione di polimerizzazione a stadi tra isocianati e polioli per formare poliuretano (PU) fu scoperta nel 1937 da O. Bayer (Zafar & Sharmin, 2012). I primi lavori si focalizzarono sui prodotti a base PU ottenuti da diisocianati alifatici e diammine, fin tanto che non furono notate le interessanti proprietà del PU ottenuto da isocianati alifatici e glicol.

I poli-isocianati furono commercialmente disponibili a partire dal 1952, poco tempo dopo che fu avviata la produzione in scala industriale del PU a partire da diisocianato di toluene (TDI) e polioli poliesteri.

La tecnologia del PU si è evoluta passando dalla produzione di schiume flessibili (1960) a quella di schiume rigide (1967) nel momento in cui furono resi disponibili diversi agenti espandenti, polioli polieteri e polimeri isocianici quali il difenilmetano diisocianato (MDI). Nel 1990, grazie alla maggiore consapevolezza verso i rischi nell'utilizzare cloro alcheni come agenti espandenti, furono introdotti sul mercato numerose alternative per il medesimo scopo.

L'interesse verso il PU è cresciuto grazie alla semplicità della sua sintesi e la ridotta gamma di reagenti necessari per produrre un materiale che può avere svariate proprietà.

La rapida formazione di polimeri poliuretanici ad elevato peso molecolare a partire da monomeri liquidi consente di formare un'ampia gamma di prodotti che possono essere utilizzati in diversi campi. I poliuretani sono utilizzati per la produzione di schiume flessibili ad elevata resilienza, schiume rigide per l'isolamento termico, schiume microcellulari per sigilli e guarnizioni, elastomeri a lunga durata, rivestimenti superficiali, fibre sintetiche e molti altri materiali.

I poliuretani sono solitamente prodotti attraverso la reazione tra isocianati polifunzionali e un macroglicole, un cosiddetto poliolo, o un altro reagente che contiene due o più gruppi reattivi con l'isocianato, generalmente in presenza di estensori di catena, catalizzatori e/o altri additivi. Solitamente sono presenti anche esteri, eteri, urea e anelli aromatici assieme a legami uretanici nella struttura del PU.

Oltre ai poliuretani termoplastici lineari, ottenuti da monomeri bifunzionali, polimeri ramificati e termoindurenti possono essere prodotti da monomeri polifunzionali o attraverso reazioni secondarie.

I polimeri lineari hanno un'ottima resistenza agli urti e buone proprietà fisiche, ma limitata stabilità termica. D'altra parte i polimeri termoindurenti hanno elevata stabilità termica, ma minore resilienza.

Nei paragrafi a venire verranno descritti brevemente i componenti principalmente utilizzati nell'industria per la produzione di PU: isocianati, polioli, catalizzatori e additivi.

#### 2.2 Isocianati

Gli isocianati sono componenti fondamentali nella sintesi del PU. I di- o poli-isocianati sono composti chimici caratterizzati dalla presenza di due o più gruppi isocianici -N=C=O per molecola. Questi possono essere alifatici, cicloalifatici, policiclici o aromatici come ad esempio il toluene diisocianato (TDI) e il difenilmetano diisocianato (MDI).

Gli isocianati possono essere caratterizzati dalla percentuale di NCO e dalla loro funzionalità, il che indica quanti gruppi NCO contiene una molecola.

Una grande varietà di diisocianati aromatici e alifatici sono disponibili sul mercato, ma circa il 95% di tutti i poliuretani è basata su TDI, MDI e loro derivati.

Il TDI è un liquido incolore con bassa viscosità a temperatura ambiente. La miscela 80:20 di 2,4-TDI e 2,6-TDI (80:20 TDI) è il prodotto più utilizzato, ma la miscela 65:35 è anche disponibile sul mercato.

L'MDI è disponibile in diverse forme basate su due tipi di prodotto, MDI monomerico (MMDI) purificato e MDI polimerico (PMDI).

L'MDI monomerico è difenilmetan-4,4'-diisocianato praticamente puro, ottenuto come distillato della miscela MDI prodotta dalla fosgenazione di una miscela di poliammine aromatiche. Ha una colorazione che va dal bianco al giallo pallido e ha una temperatura di fusione di circa 38°C. La difficoltà nel maneggiare MDI puro solido, e la sua tendenza a formare dimeri quando stoccato liquido a temperature superiori ai 40°C, hanno portato alla formulazione degli MDI puri modificati, che sono liquidi a temperatura ambiente e hanno una ridotta tendenza a dimerizzare. Sono utilizzate due tecniche principali per ridurre la temperatura di fusione dell'MDI puro ed entrambe consistono nel far reagire parte del 4,4'-MDI per formare un derivato che è comunque solubile nel 4,4'-MDI. Un metodo consiste nel far reagire alcuni dei gruppi isocianici con un diolo alifatico a basso peso molecolare in modo tale da formare di-uretani che abbiano gruppi terminali isocianici. Questo tipo di diisocianato ha una funzionalità pari a 2 ed è utile nella produzione di elastomeri di elevata qualità. La temperatura di fusione del 4,4'-MDI può anche essere ridotta aumentando la concentrazione del 2,4'-MDI. Le applicazioni di maggior rilievo dell'MMDI sono la formazione di prepolimeri per schiume flessibili, suole di scarpe e polimeri termoplastici (TPU).

L'MDI polimerico è la parte di MDI che rimane nella coda della colonna di distillazione che separa il difenilmetan-4,4'-diisocianato dagli altri isocianati polifunzionali. Il PMDI è un liquido giallo brunastro con funzionalità maggiore rispetto a quella dell'MMDI e può essere compresa tra 2,5 e un valore leggermente superiore a 3. l'MDI polimerico è caratterizzato dalla viscosità e dal contenuto di gruppi isocianici reattivi. La viscosità aumenta all'aumentare del peso molecolare medio e del contenuto di gruppi isocianici.

La scelta dell'isocianato per la produzione di PU è determinata dalle proprietà richieste e dall'utilizzo finale del prodotto.

L'MDI presenta una serie di vantaggi rispetto al TDI. Per esempio, è più sicuro da utilizzare in quanto ha una minore tensione di vapore ed è disponibile in stati fisici convenienti.

La Tabella 2.2.1 e la Figura 2.2.1 mostrano i principali isocianati disponibili sul mercato.

Composto	Formula	Peso Molecolare (kg/kmol)	Temperatura di Fusione (°C)
2,4-Toluene di-isocianato (TDI)	C9H6O2N2	174,2	21,8
Di-fenilmetano-4,4'-di- isocianato (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	250,3	39,5
Esametilene diisocianato (HDI)	$C_8H_{12}O_2N_2$	168,2	-67
MDI Idrogenato	$C_{15}H_{18}O_2N_2$	258,3	30
Isoforone di-isocianato (IPDI)	$C_{12}H_{18}O_2N_2$		-60
Naftalene di-isocianato (NDI)	$C_{12}H_6O_2N_2$		127

**Tabella 2.2.1** Principali isocianati utilizzati nella sintesi di poliuretano con relativi pesi molecolari e temperature di fusione *(Thomson, 2005)* 



Figura 2.2.1 Struttura chimica dei principali isocianati utilizzati nella produzione di poliuretano (*Zafar & Sharmin, 2012*)

In generale le reazioni che coinvolgono l'isocianato sono divise in due classi (Woods, 1990):

1)Reazioni di addizione (primarie o secondarie) con composti in cui è presente idrogeno attivo. Questi sono principalmente composti contenenti gruppi OH e NH, per esempio alcoli, ammine e acqua.

#### - Reazioni con gruppi ossidrile

I poliuretani sono polimeri di addizione formati dalla reazione di di- o poli- isocianati con polioli. La velocità di polimerizzazione dipende dalla struttura sia dell'isocianato sia del poliolo. I polioli alifatici con gruppi ossidrile primari reagiscono circa 10 volte più velocemente rispetto a polioli simili, ma con gruppi ossidrile secondari. I fenoli reagiscono con gli isocianati, ma molto più lentamente e i gruppi uretanici risultanti possono essere rotti dalla semplice somministrazione di calore per formare nuovamente isocianati e fenoli. La reazione tra un gruppo isocianico e un gruppo ossidrile è esotermica con  $\Delta \tilde{H}_r \approx$ -100 kJ/molOH e con energia di attivazione  $E_a \approx 42$  kJ/mole.

Le reazioni sono catalizzate da composti organometallici o da ammine terziarie, le quali formano con i gruppi isocianici dei complessi che reagiscono più facilmente.

La reazione è un'addizione con spostamento di un atomo di idrogeno:

$$R - NCO + OH - R_1 \rightarrow R - NHCO - R_1$$

#### - Reazioni con l'acqua

A causa della scarsa solubilità, gli isocianati reagiscono piuttosto lentamente con l'acqua in assenza di catalizzatori e con temperature inferiori a 50°C. Con l'aumento di temperatura la reazione diventa più rapida, fino ad assumere caratteristiche violente.

Gli isocianati reagiscono con l'acqua mediante due meccanismi: il primo passa attraverso la sintesi di acidi carbammici instabili e porta alla formazione di ammine ed anidride carbonica, il secondo prevede la reazione dell'ammina con il gruppo isocianico appartenente ad un'altra molecola per produrre uree insolubili variamente sostituite.

Il meccanismo con la quale si forma anidride carbonica rappresenta il meccanismo principale per la produzione di schiume flessibili a bassa densità nella quale l'anidride carbonica agisce da agente espandente:

$$R - NCO + H_2O \rightarrow R - NHCOOH \rightarrow R - NH_2 + CO_2$$

#### - Reazioni con gruppi amminici

La reazione tra di-isocianati con ammine primarie e secondarie è la terza reazione in ordine di importanza nella chimica industriale del poliuretano.

La reazione tra gruppi amminici porta alla formazione di gruppi urea di-sostituiti. La reazione è esotermica e la velocità aumenta con la basicità delle ammine: le ammine alifatiche reagiscono più velocemente di quelle aromatiche. Nell'industria dei poliuretani le diammine vengono utilizzate come estensori di catena e come agenti indurenti. Il compito svolto da diammine selezionate è quello di aumentare la reattività della miscela e i segmenti risultanti di poliurea aumentano l'affinità per la formazione di legami di reticolazione primari (covalenti) e secondari (ad esempio legami ad idrogeno). La reattività degli isocianati con le ammine, a temperatura ambiente e in assenza di catalizzatori, è all'incirca dalle 100 alle 1000 volte più veloce rispetto alla reazione con alcoli primari. Le ammine terziarie, poiché non contengono atomi di idrogeno attivo, non reagiscono con gli isocianati, ma sono potenti catalizzatori sia delle reazioni del gruppo isocianico con l'acqua sia di quelle degli isocianati con i gruppi ossidrilici:

$$R - NCO + NH_2 - R_1 \rightarrow R - HNCONH - R_1$$

#### - *Reazione con gruppi carbossilici*

La reazione di un gruppo isocianico con un gruppo carbossilico è piuttosto lenta, esotermica e avviene con sviluppo di gas:

$$R - NCO + HOOC - R_1 \rightarrow R - HNCO - R_1 + CO_2$$

#### - Reazione con urea

Gli isocianati possono reagire, in determinate condizioni, con atomi di idrogeno attivo presenti nell'urea per formare biureto.

Nella sintesi dei prodotti poliuretanici questa reazione, come quella di dimerizzazione, è sfavorita nella competizione con i nucleofili più potenti, quali alcoli o acqua; è legata quindi all'esaurimento di tali nucleofili più potenti e avviene solamente in caso di difetto di questi composti.

#### 2)Reazioni di auto-addizione

Gli isocianati formano oligomeri, soprattutto in presenza di catalizzatori basici, formando dimeri (uretdioni) e trimeri (isocianurati). La formazione di dimeri si verifica solo con isocianati aromatici ed è inibita nel caso di isomero orto. Quindi il 2,4- e il 2,6- TDI non formano dimeri a temperatura ambiente, ma il 4,4'- di-fenil-metano di-isocianato (MDI) dimerizza lentamente. A temperature più elevate si formano materiali polimerici insolubili. La Figura 2.2.1 mostra la velocità di dimerizzazione dell'MDI in funzione della temperatura di stoccaggio. Come si può notare la velocità di formazione del dimero è minima a bassa temperatura e ad una temperatura nell'intorno dei 45°C. Per temperature intermedie e più elevate si può avere una formazione di solido indesiderato.



Figura 2.2.1 Velocità di dimerizzazione dell'MDI in funzione della temperatura di stoccaggio

Gli isocianurati sono formati per riscaldamento degli isocianati sia alifatici sia aromatici e la reazione è accelerata da catalizzatori basici. La reazione di formazione di isocianurati ha come risultato un composto molto stabile che, al contrario delle reazioni di formazione di dimeri, biureto, allofanati e uretani, non è facilmente reversibile.

In presenza di un particolare tipo di catalizzatore gli isocianati possono condensare, con l'eliminazione di anidride carbonica, per formare carbodiimmidi.

Questi prodotti di auto addizione sono anche importanti industrialmente. Ad esempio gli isocianurati, grazie alla loro elevata stabilità termica, sono intenzionalmente incorporati all'interno della struttura polimerica al fine di migliorare il ritardo di fiamma di schiume PU rigide e per aumentarne la reticolazione. I carbodiimmidi sono invece utili per prevenire fenomeni di idrolisi.

#### 2.3 Polioli

Una grande varietà di polioli è utilizzata nella produzione di poliuretano. La maggior parte dei polioli utilizzati sono, tuttavia, poliesteri e polieteri. La struttura del poliolo gioca un ruolo fondamentale nel determinare la struttura finale del polimero uretanico. Infatti, il peso molecolare e la funzionalità del poliolo sono i fattori principali, ma la struttura delle catene polioliche è anche importante.

In Tabella 2.3.1 vengono riassunti i pesi molecolari medi, la funzionalità e il numero OH tipici per la produzione di vari prodotti poliuretanici.

**Tabella 2.3.1** Caratteristiche principali dei polioli utilizzati nella produzione di poliuretano (Woods, 1990)

Caratteristiche	Schiume Flessibili	Schiume Rigide, Plastiche
	ed Elastomeri	Rigide, Rivestimenti
Range Peso	1000 - 6500	150 - 1600
Molecolare (kg/kmol)		
Range Funzionalità	2-3	3 – 8
Range Numero OH (gKOH/kg)	28 - 160	250 - 1000

Il numero OH è utilizzato come misura della concentrazione dei gruppi ossidrile che sono in grado di reagire con l'isocianato per unità di massa del poliolo. Il numero OH è legato al peso molecolare del poliolo dalla relazione:

$$Numero OH = \frac{56.1 \times Funzionalità}{Peso Molecolare} \times 1000 \left(\frac{gKOH}{kg}\right)$$
(2.3.1)

Circa il 90% dei polioli utilizzati nella produzione di poliuretano sono polioli polieteri (PETP). Questi sono prodotti dalla reazione di addizione di ossidi di etilene e propilene con alcoli o ammine come iniziatori, in presenza di un catalizzatore acido o basico.

Polioli poliesteri (PEP) sono formati da gruppi acilossi e gruppi ossidrile e sono generalmente prodotti dalla condensazione tra glicoli e acidi di-carbossilici. Questi tipi di polioli sono solitamente più costosi rispetto ai PETP e risultano anche più viscosi e quindi più difficili da maneggiare. Le proprietà del PU risultante dipendono sia dal grado di reticolazione sia dal peso molecolare del PEP iniziale. Mentre l'utilizzo di PEP altamente ramificato produce un PU rigido, con buona stabilità termica e resistenza chimica, un PEP meno ramificato produce un PU con buona flessibilità e bassa resistenza chimica. In maniera simile, l'utilizzo di polioli a basso peso molecolare ha come risultato un PU rigido, mentre un alto peso molecolare un PU flessibile.

I PEP sono suscettibili all'idrolisi causata dalla presenza di gruppi esteri e questo porta al deterioramento delle loro proprietà meccaniche. Questo problema può essere limitato addizionando una piccola quantità di carbodiimmidi (R-N=C=N-R).

#### 2.4 Additivi

Oltre a polioli e isocianati viene utilizzata un'elevata varietà di prodotti chimici ausiliari al fine del controllo e della modificazione sia della reazione sia delle proprietà del prodotto finale. Questi additivi comprendono catalizzatori, estensori di catena, reticolanti, tensioattivi, ritardanti di fiamma, intercettatori di umidità, coloranti e altri.

Nella produzione di PU, i catalizzatori vengono aggiunti in modo da aumentare la velocità di reazione operando a temperature minori rispetto a quelle che sarebbero necessarie nel caso in cui non fosse utilizzato. Sono utilizzati come catalizzatori ammine terziarie alifatiche e aromatiche, composti organometallici, soprattutto a base di stagno, e sali di metalli alcalini provenienti da acidi carbossilici e fenoli, i quali sono utilizzati per promuovere la polimerizzazione degli isocianati. I catalizzatori metallici sono solitamente preferiti alle ammine terziarie in quanto sono meno volatili e meno tossici.

Polioli e poliammine a basso peso molecolare sono utilizzati come estensori di catena nella sintesi di PU, mentre quelli con funzionalità maggiore uguale a 3 sono solitamente utilizzati come reticolanti. Gli estensori di catena reagiscono con il di-isocianato per formare segmenti di poliuretano o poliurea nel polimero poliuretanico. Sono solitamente aggiunti in una quantità tale da garantire la segregazione di segmenti rigidi al fine di incrementare il modulo elastico e la transizione di temperatura vetrosa del polimero. I reticolanti sono utilizzati per aumentare il livello di legami covalenti in poliuretani rigidi come ad esempio le schiume rigide e semi-rigide.

Dato che gli isocianati sono estremamente sensibili all'umidità e, in generale, all'acqua, intercettatori sono solitamente aggiunti per diminuire o eliminare la reazione di idrolisi durante la sintesi del PU.

Agenti espandenti sono utilizzati per formare strutture cellulari nella produzione di schiume. Per la formazione di gas esistono due tipi fondamentali di agenti espandenti. Gli agenti espandenti chimici sono prodotti durante la reazione di poliaddizione, ad esempio acqua o acidi carbossilici causano il rilascio di CO<sub>2</sub> quando reagiscono con l'isocianato. Gli agenti espandenti di tipo fisico, invece, sono composti a bassa temperatura di ebollizione che evaporano grazie al calore di reazione sviluppato durante la miscelazione dei componenti principali. Sono solitamente miscelati con la miscela poliolica o aggiunti separatamente. Un importante classe di agenti espandenti di tipo fisico è rappresentato da composti organici fluorurati basso bollenti.

I tensioattivi sono materiali fondamentali nella produzione della gran parte dei poliuretani in quanto permettono la miscelazione di componenti che altrimenti sarebbero incompatibili nella miscela di reazione. Inoltre, i tensioattivi aiutano a controllare il grado di apertura delle celle nella produzione di schiume flessibile.

I poliuretani, come tutti gli altri materiali organici, bruciano se sono presenti le condizioni necessarie per causare una combustione. I ritardanti di fiamma sono aggiunti per ridurre l'infiammabilità, soprattutto nei materiali per l'edilizia.

Per certe applicazioni, sono necessari dei riempitivi inorganici o organici. Questi influenzano l'omogeneità della struttura cellulare, la resistenza a trazione della matrice polimerica e le proprietà meccaniche del materiale poliuretanico.

Altri importanti additivi sono stabilizzanti UV, inibitori di ossidazione e coloranti.

#### 2.5 Poliuretano

I poliuretani vengono prodotti per poliaddizione di diisocianati con composti contenenti gruppi ossidrile di- o poli- funzionali, o altri composti contenenti atomi di idrogeno attivo. La reazione tra polioli e isocianato permette di produrre un'ampia gamma di polimeri, le cui proprietà possono variare dal flessibile al rigido e dal solido alla schiuma combinando i diversi reagenti di partenza. Mentre il numero di isocianati è limitato, l'estesa variabilità delle proprietà del PU è ottenuta selezionando in maniera appropriata i polioli e gli additivi. La struttura molecolare del PU è determinata dal peso molecolare (lunghezza delle catene) e dalla funzionalità (grado di reticolazione e ramificazione) dei polioli utilizzati.

Il tipo, la posizione e la struttura sia dell'isocianato sia del poliolo determinano il processo di formazione del PU, come anche le sue proprietà e applicazione finale. Scegliendo accuratamente gli ingredienti, le proprietà meccaniche quali il modulo elastico, la resistenza a trazione o l'elongazione a rottura possono essere modulati a seconda delle esigenze attraverso variazioni a livello molecolare o strutturale (Leppkes, 2012).

#### - Schiume poliuretaniche

Nella produzione di schiume poliuretaniche (poliuretani espansi) sono coinvolti due meccanismi: il primo è la reazione dell'isocianato che, presente in eccesso, reagisce con i

gruppi ossidrilici del poliolo permettendo l'allungamento della catena del medesimo e la terminazione della stessa tramite gruppi isocianici, mentre il secondo meccanismo produce il gas rigonfiante e dà origine alla struttura della schiuma espansa. Attualmente si impiegano prodotti quali idrofluorocarburi (HFC), utilizzati da soli o in combinazione con l'acqua. L'agente rigonfiante viene aggiunto generalmente nella miscela poliolica. L'utilizzo di questi agenti è interessante, oltre che dal punto di vista strutturale, anche per alcune applicazioni delle schiume prodotte. In particolare, il gas intrappolato nella struttura cellulare chiusa di alcune schiume può conferire ad esse ottime qualità coibentanti, con un coefficiente di conduzione termica estremamente basso. Esistono numerosi tipi di schiume classificabili come: schiume flessibili, semirigide, rigide, integrali.

*Schiume flessibili:* Nella reazione tra trioli ad elevato peso molecolare e acqua con isocianati vengono formate reti elastiche a maglia larga le quali caratterizzano il poliuretano flessibile. La reticolazione avviene sia per via chimica, tramite la reazione dei trioli con isocianati polifunzionali, sia fisica, per separazione di fase in segmenti amorfi a base di urea e segmenti flessibili a base poliolo. Schiume caratterizzate da ponti eterei sono le più indicate per la fabbricazione di imbottiture per cuscini, materassi, schienali per auto, in quanto questa struttura conferisce loro morbidezza.

*Schiume semirigide:* il maggior grado di reticolazione distingue le schiume semirigide da quelle flessibili. Per la produzione di tali schiume si utilizzano in genere polioli polieteri oligomeri dal peso molecolare tra 3000 e 6000 Dalton, glicoli come estensori di catena e catalizzatori di vario tipo. Le schiume semirigide, a causa della loro capacità ammortizzante, sono largamente impiegate nelle imbottiture delle parti interne degli autoveicoli: rivestimenti protettivi per i cruscotti, pannelli per le portiere ecc., spesso realizzati con schiume semirigide rivestite esternamente con ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene) o PVC (polivinil-cloruro).

*Schiume rigide:* La reazione tra un poliolo a basso peso molecolare almeno trifunzionale e un isocianato polifunzionale porta alla formazione di una struttura polimerica reticolata, a maglia stretta, tipica delle schiume poliuretaniche rigide. La densità elevata della rete viene solitamente incrementata utilizzando isocianato in eccesso, il che risulta in un'ulteriore reticolazione attraverso la formazione di allofanati, gruppi biureto o isocianurati. Rispetto alle schiume semirigide, si ottengono migliori caratteristiche di rigidità impiegando PMDI con polioli polieteri ramificati; in alternativa, si possono impiegare anche polioli poliesteri con nuclei aromatici. Le proprietà coibentanti derivano dalla struttura a celle chiuse e dal tipo di agente rigonfiante utilizzato che può conferire alla schiuma conduttività termica anche molto bassa. Le principali applicazioni riguardano l'isolamento termico: produzione di contenitori coibentati come contenitori frigo o cisterne per trasporti e nell'industria delle costruzioni, ma si utilizzano schiume rigide anche in campo automobilistico, navale ed aeronautico.

*Schiume integrali:* le schiume integrali sono caratterizzate da una parte interna a struttura cellulare e da una superficie esterna non cellulare. Il principio della loro sintesi sta nell'impiego, come agente rigonfiante, di idrocarburi alogenati, nonché nell'uso di stampi con pareti metalliche fredde al contatto con le quali avviene la condensazione del rigonfiante alla pressione di esercizio: questo fa sì che si formi un rivestimento esterno solido, mentre all'interno la miscela di reazione resta calda e polimerizza formando la schiuma. Vengono impiegati polioli oligomeri dal peso molecolare tra 3000 e 6500. Questi

prodotti hanno numerose applicazioni; dall'industria dei particolari per automobili, agli arredamenti per ufficio e all'industria delle calzature.

#### - Elastomeri poliuretanici

Gli elastomeri sono caratterizzati dal fatto che a temperatura ambiente, a seguito dell'applicazione di uno sforzo, il materiale riassume il suo stato originale una volta che lo sforzo viene rimosso. Gli elastomeri in poliuretano presentano buona resistenza all'abrasione, elevata elongazione e ottima resilienza.

La chimica della sintesi di elastomeri poliuretanici prevede la reazione tra un diisocianato, un poliolo ed un estensore di catena, che generalmente è un glicole a basso peso molecolare, un triolo o una diammina. Si ottengono quindi copolimeri a blocchi caratterizzati dal fatto di contenere, nella catena molecolare, segmenti rigidi alternati a segmenti flessibili. Tra i segmenti rigidi delle diverse catene si instaurano interazioni per formare una struttura secondaria basata su legami idrogeno. Il gran numero di legami idrogeno presenti tra i segmenti rigidi conferisce loro una certa coesione e li mantiene ordinati. L'applicazione di uno sforzo in senso longitudinale fa sì che i segmenti flessibili si ordinino in parallelo, mentre le catene rimangono impedite nello scorrimento dall'ancoraggio alle zone rigide. I segmenti rigidi sono responsabili della resistenza alla tensione, mentre i segmenti flessibili determinano l'espansione elastica e la temperatura di transizione vetrosa.

#### - Elastomeri termoplastici

Con questo termine si indicano quegli elastomeri poliuretanici caratterizzati dalla proprietà di divenire plastici se sottoposti a riscaldamento. Questa proprietà è determinata dalla struttura del TPU che consiste essenzialmente di macromolecole lineari. Per raggiungere questa struttura, MDI difunzionale viene fatto reagire con poliesteri derivanti dall'acido adipico, glicol e butandioli. Le proprietà dell'elastomero dipendono dalla separazione di fase durante la reazione di poliaddizione. Sono formate una fase flessibile, essenzialmente il poliolo, e una fase rigida prodotta dall'MDI e il butandiolo. I segmenti rigidi del TPU determinano le proprietà meccaniche, in particolare la durezza.

La reticolazione si ottiene inserendo nella formulazione un leggero eccesso di isocianato e questo fa sì che si formino reticolazioni con legami tipo allofanato o biureto. Per riscaldamento a temperature di 90-120°C si ha una rottura reversibile dei legami di reticolazione, con formazione di un polimero lineare che, sottoposto a raffreddamento dopo la lavorazione, reticola nuovamente per reazione dei gruppi isocianici liberi con i gruppi uretanici e ureici.

#### - Gomma poliuretanica

Questo prodotto viene sintetizzato inserendo nella formulazione agenti vulcanizzanti come zolfo e perossidi; ulteriori additivi vengono aggiunti per migliorare la reticolazione, la resistenza all'invecchiamento e come riempitivi. La gomma poliuretanica viene utilizzata per produrre parti soggette ad elevati stress meccanici ad alta temperatura ed al contatto con lubrificanti e solventi.

#### - Elastomeri per stampaggio

Nei processi di colata e stampaggio si realizzano prodotti finiti a partire da sistemi liquidi lavorati a caldo o a temperatura ambiente. Gli elastomeri allo stato liquido vengono prodotti a partire da polioli (ad es. polieteri o poliesteri), estensori di catena e di-isocianati in processi monostadio o con prepolimero. Sono impiegati nell'industria meccanica (ad es. per la produzione di accessori di vario tipo, come membrane, guarnizioni ad anello ed idrauliche, slitte per elevatori e nastri trasportatori), nell'industria automobilistica (ad es. molle, parti di ammortizzatori) o come rivestimenti nelle pavimentazioni ad uso sportivo.

#### - Rivestimenti poliuretanici

Questi prodotti trovano applicazione laddove sono richieste caratteristiche di durezza, flessibilità, resistenza all'abrasione, alla luce ed agli agenti atmosferici. Sono impiegati per ricoprire pavimenti destinati a forte usura, per la costruzione di manufatti esposti alle intemperie o, sfruttando le loro caratteristiche di isolanti, per rivestire cavi elettrici.

I rivestimenti poliuretanici sono generalmente sintetizzati a partire da isocianati alifatici come l'esametilen-di-isocianato. Infatti, gli isocianati aromatici come TDI e MDI hanno la tendenza a scolorire se sottoposti a radiazioni ultraviolette (UV) e possono essere impiegati solo laddove non sia richiesta una colorazione costante nel tempo. Come polioli si utilizzano sia polieteri che poliesteri ed anche oligomeri a struttura siliconica o polibutadienica.

#### - Adesivi poliuretanici

Gli adesivi poliuretanici presentano interessanti caratteristiche quali la notevole capacità di adesione a substrati polari (ad es. metalli, materie plastiche, legno, cuoio, ceramica, fibre tessili) e la resistenza meccanica del legame di coesione abbinata ad una buona flessibilità. Il fenomeno dell'adesione al substrato è la conseguenza di un insieme di interazioni chimiche e fisiche tra le parti che comprendono la formazione di veri e propri legami tra l'adesivo e i substrati che presentano atomi di idrogeno attivi. Tra questi è possibile citare gli ossidrili della cellulosa, le superfici metalliche contenenti ossidi idratati, gruppi ammidici di proteine e poliammidi. Le interazioni fisiche, invece, sono costituite principalmente da legami idrogeno tra i gruppi NH dell'uretano e gruppi presenti sul substrato come atomi di cloro in polimeri alogenati.

#### - Fibre poliuretaniche

Vengono sintetizzate tramite processi in due stadi a partire da polioli, sia polieteri che poliesteri, di-isocianati ed estensori di catena. Tutti i metodi di fabbricazione di queste fibre partono da prepolimeri liquidi viscosi di vario tipo, contenenti una percentuale dal 2 al 4% di gruppi isocianici liberi. Il passaggio successivo è costituito dall'estensione della catena tramite reazione con una diammina che porta all'ottenimento di un polimero in soluzione. Il soluto viene coagulato ed il solvente evaporato, dopo di che si procede alla lavorazione della fibra. Le proprietà di queste fibre variano a seconda delle materie prime impiegate, dei loro rapporti molari e della tecnica di produzione e di lavorazione.

## 3. Processo Produttivo

#### 3.1 Stabilimento di Villanova d'Asti

Il sito di Villanova d'Asti fu fondato nel 1964 con il nome di Elastollan Italiana Spa (ELIT). Poco dopo iniziò le prime produzioni di granulato termoplastico per particolari tecnici e per il settore calzature.

Alla fine degli anni '60 furono prodotte le prime imbottiture di divani in poliuretano stampato e i prototipi di suole di calzatura in elastomero espanso.

Nel 1975 fu acquistata da Elastogran GmbH, entrando così a far parte del Gruppo BASF e nel 1981 affiancò alla vendita dei sistemi PU la commercializzazione di materie prime BASF, diventando l'unico operatore di BASF in Italia nel settore dei poliuretani.

La sinergia della vendita di sistemi e materie prime poliuretaniche favorì una forte crescita dell'azienda che dovette ampliare la propria sede con nuovi uffici tecnici, commerciali e magazzini, ma la sinergia decisiva per il business nel settore calzature si realizzò alla fine degli anni ottanta con l'acquisizione di Resines Synthetiques Routtand Spa di Zingonia (Bergamo), un'azienda che produceva poliesteri insaturi, e permise al sito di moltiplicare la sua capacità produttiva.

Gli anni '90 rappresentarono per il sito di Villanova una nuova fase di espansione, sia grazie all'export di materie prime e sistemi per calzature nel Nord Europa, in Medio Oriente e Nord Africa, sia grazie allo sviluppo di altri settori di business, come il Cellasto® un elastomero cellulare utilizzato soprattutto per le sospensioni delle auto che iniziò a distribuire nel mercato italiano a partire dal 1992.

Grazie alla sua leadership nel settore calzature, nel 1997 divenne responsabile, a livello europeo, dello sviluppo dei sistemi PU a base poliestere. Parallelamente proseguì la trasformazione ed espansione dell'azienda grazie all'ampliamento degli impianti produttivi di prepolimero, la creazione di nuovi magazzini e l'installazione di un nuovo reattore nello stabilimento di Zingonia.

#### 3.2.1 Reparti e Sistemi di Produzione

I poliuretani vengono solitamente prodotti attraverso due metodi di sintesi: il processo "monostadio", che consiste nella miscelazione diretta dei reagenti, additivi e catalizzatori al fine di produrre direttamente il prodotto finito, oppure il processo con prepolimero, che passa attraverso un intermedio di reazione tra isocianati e polioli. Nella sede BASF di Villanova d'Asti il tipo di processo utilizzato è quello con intermedio polimerico, il quale è anche il metodo produttivo più diffuso in quanto, rispetto al processo monostadio, ha i seguenti vantaggi:

- 1) I prepolimeri, grazie al più elevato peso molecolare, hanno una ridotta tensione di vapore, il che migliora le condizioni dell'ambiente di lavoro;
- Il processo può essere meglio controllato per passaggio attraverso l'intermedio, così che le proprietà del PU prodotto possano essere manipolate più facilmente e l'energia rilasciata dalla reazione ridotta dalla formazione del prepolimero;
- 3) Vengono inibite la cristallizzazione e la dimerizzazione.

Il prodotto viene venduto come sistema poliuretanico, il quale è formato da una coppia di componenti denominati rispettivamente componente A e componente B.

Il componente A è costituito da una miscela di polioli, poliestere e/o polietere, con catalizzatori, coloranti, espandenti e altri additivi. Il componente A è preparato per miscelazione e, quindi, durante la sua produzione, non intervengono reazioni chimiche.

Il catalizzatore può essere venduto separatamente, come spesso accade per i sistemi calzature, ed è noto col nome di componente C, altrimenti viene dosato direttamente all'interno del componente A.

Il componente B costituisce il prepolimero, ed è ottenuto da una reazione tra isocianati e polioli (poliesteri e/o polieteri). La produzione avviene in reattori industriali con capacità compresa tra 5 e 20 m<sup>3</sup>. Nella tecnologia dei poliuretani con il termine prepolimero si intende quindi essenzialmente un intermedio della poliaddizione fra isocianati e polioli. Nel prepolimero l'isocianato è sempre presente in eccesso rispetto allo stechiometrico, di conseguenza tutto il poliolo dosato reagisce completamente. Il prodotto di reazione è ancora un liquido, ma con viscosità e peso molecolare medio maggiori rispetto alle materie prime. Il prodotto uscente dai reattori presenti all'interno dello stabilimento è dunque un intermedio poliuretanico che il cliente unirà ad una miscela di polioli, prodotta all'interno di un altro reparto dello stesso stabilimento, per formare il prodotto finito.

#### 3.2.2 Reparto A- Polioli

Per la produzione del componente A si fa uso di miscelatori in cui vengono caricati e miscelati polioli (polieteri e poliesteri) e catalizzatori con eventuali additivi quali coloranti, siliconi, stabilizzanti ed agenti espandenti quali acqua, idrofluorocarburi (HFC) e acido formico. Tutti i processi sono discontinui (batch). I miscelatori sono costruiti in acciaio inox, sono dotati di agitatore meccanico e operano generalmente a pressione atmosferica; possiedono inoltre un piccolo oblò per vedere all'interno, un imbuto, un boccaporto e sono collegati al servizio dell'azoto/aria secca compressa. Lo scarico di emergenza per sovrappressione avviene attraverso valvole di sicurezza collegate al servizio di abbattimento delle emissioni e al blow-down. I miscelatori sono coibentati e termostatati mediante camicia in cui circola acqua. La temperatura del fluido all'interno della camicia viene regolata con due scambiatori di calore in cui circolano acqua glicolata, proveniente dalla centrale frigorifera, e olio diatermico in arrivo dalla centrale termica. Gli scambiatori di calore usati sono scambiatori a piastre. I carichi dei polioli possono avvenire attraverso collettori collegati direttamente ai serbatoi di stoccaggio, oppure essi possono essere prelevati da fusti metallici o cisternette in polietilene (PE) mediante pompe. Gli espandenti vengono sempre caricati per ultimi. L'operazione è d'importanza critica in quanto sostanze come gli HFC sono poco solubili nei polioli: i tempi, la temperatura, la pressione e l'efficacia della miscelazione sono d'importanza cruciale. Le produzioni contenenti HFC vengono effettuate sugli impianti dotati di un miscelatore statico specifico per l'aggiunta di questo tipo di espandenti.

Su tutti gli impianti, per alimentare sostanze in piccole quantità, quali addittivi o catalizzatori, viene usato direttamente il boccaporto o l'imbuto posti sul miscelatore.

#### 3.2.3 Reparto B- Prepolimeri

Nel reparto B avviene la produzione dei prepolimeri a base isocianato, in reattori di capacità compresa tra 5 e 20 m<sup>3</sup>. I processi sono discontinui (*batch*).

Nel sito di Villanova d'Asti gli isocianati utilizzati sono tutti a base di 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), meno pericoloso del TDI.

I reattori sono idonei a lavorare in pressione e sono dotati di coibentazione e termostatazione ottenuta mediante camicia sul fondo del reattore e semitubo avvolto sulla parte superiore. Il fluido circolante nella camicia è in tutti i reattori olio diatermico proveniente dalla centrale termica, la cui temperatura viene regolata mediante scambiatore di calore a fascio tubiero con acqua glicolata e una serie di valvole che permettono di regolare la portata di olio effettivamente passante attraverso lo scambiatore e la frazione di olio uscente dalla camicia miscelata con la portata proveniente dalla centrale termica.

Come si può osservare dalle Figure 3.2.3.1 e 3.2.3.2, la posizione dello scambiatore di calore olio-acqua glicolata varia da reattore a reattore: infatti, mentre per RA1 (20 m<sup>3</sup>) lo scambiatore è posto a valle della valvola che regola la miscelazione tra olio uscente dalla camicia e olio proveniente dalla centrale, nel caso di RA2 e RA3 (rispettivamente 5 e 15 m<sup>3</sup>) la miscelazione avviene dopo regolazione della temperatura della corrente uscente dalla camicia.



**Figura 3.2.3.1** Schematizzazione del sistema di controllo di temperatura del prodotto per il reattore RA1



**Figura 3.2.3.2** Schematizzazione del sistema di controllo di temperatura del prodotto per il reattore RA2. Il funzionamento è analogo su RA3.

La miscelazione del prodotto è effettuata mediante un agitatore con più eliche che agiscono su diversi livelli del reattore.

Dato l'utilizzo di isocianato all'interno dei reattori, lo sfiato è collegato al sistema di abbattimento dei vapori.

Ogni reattore è accessoriato con gli strumenti necessari per un corretto controllo del processo. Ad esempio, sono poste sonde di temperatura sui collettori che uniscono tubazioni di fluidi chimicamente compatibili e sulle linee di ingresso dei reagenti all'interno del

reattore, misuratori di pressione a valle delle pompe e valvole per regolare in maniera automatica le portate circolanti nell'impianto.

I diversi reattori sono inoltre collegati ad un sistema di polmonazione per lo stoccaggio dei prodotti con gas inerte (azoto).

La pressione all'interno del reattore viene sfogata nel caso di elevata sovrappressione attraverso il sistema di scarico di emergenza realizzato mediante dischi di rottura collegati al servizio di blow-down.

Inoltre, ogni reattore è provvisto di boccaporto e imbuto per l'inserimento di piccoli carichi prepesati, e oblò per ispezioni visive.

Nel reparto B la maggior parte dei carichi di materiale avviene tramite linee collegate ai serbatoi di stoccaggio, mentre solamente pochi polioli vengono caricati da pompa. Le pompe utilizzate per il carico dei reagenti sono volumetriche del tipo a lobi o ingranaggi: infatti, queste presentano il vantaggio di non risentire di incrostazioni e consentono di alimentare il fluido con buona precisione.

Una tipica ricetta di produzione del prepolimero consiste nei seguenti step:

- 1) Carico isocianati;
- 2) Preriscaldamento isocianati;
- 3) Carico antiossidante e acidificante;
- 4) Carico polioli (poliesteri, polieteri o particolari miscele polioliche);
- 5) Riscaldamento reagenti;
- 6) Mantenimento della temperatura di reazione;
- 7) Verifica campione di prodotto presso il laboratorio controllo produzione;
- 8) Confezionamento

L'alimentazione degli isocianati avviene sempre tramite tubazioni collegate ai serbatoi di stoccaggio.

L'aggiunta di antiossidante si effettua da boccaporto, e consente al prepolimero di mantenere il suo colore originale ed evitare l'ingiallimento, mentre l'acidificante si aggiunge in piccole quantità attraverso l'imbuto per evitare reazioni secondarie indesiderate.

Polieteri e poliesteri devono avere due linee di carico separate, per problemi di purezza del prodotto. E' altresì necessario fare un lavaggio con isocianato del reattore quando si passa da un *batch* base poliestere a uno successivo base polietere.

Dopo l'aggiunta dei polioli, sempre in difetto stechiometrico, la miscela già in reazione viene portata a temperature comprese tra 70-90°C e mantenuta a temperatura costante per 30-120 minuti a seconda dei tipi di prodotti. Questi tempi consentono di conferire al prodotto finale le caratteristiche desiderate.

## 4. Il Sistema di Automazione

Tutti i reattori e tutti i miscelatori sono controllati da PLC (Programmable Logic Controller). Il PLC è un computer industriale programmabile in grado di interpretare ed eseguire le istruzioni dei programmi in esso memorizzati, interagendo con un circuito di controllo attraverso dispositivi d'ingresso e d'uscita. Il microprocessore (CPU) collocato all'interno del PLC controlla i segnali digitali ed analogici provenienti da sensori ed esegue un programma impostato dall'utente che agisce sugli attuatori presenti in un impianto industriale. Nella Figura 4.1 sono schematizzati i processi elementari che consentono il corretto funzionamento del PLC.



Figura 4.1 Processi elementari svolti dal PLC

Da monitor presenti in diverse postazioni dell'impianto, ad esempio in produzione, sala automazione e sala controllo, è possibile visualizzare lo stato di tutti i componenti posti in campo in tempo reale: pompe, sensori di temperatura e pressione, sensori di livello dei serbatoi, etc. La massa contenuta all'interno dei serbatoi per lo stoccaggio dei reagenti, miscelatori e reattori viene rilevata mediante celle di carico, mentre la temperatura mediante termometri a resistenza con segnale di uscita 4-20 mA.

In azienda esistono tre livelli software:

1) Il *software* per la gestione su cui l'ufficio commerciale inserisce gli ordini di produzione (SAP);

2) Il *middleware* di gestione della produzione su cui vengono caricate le ricette da eseguire sugli impianti;

3) Il software per il controllo delle operazioni con cui si svolge il processo (PCS 7).

Il *middleware* riceve dal software gestionale gli ordini di produzione, ognuno caratterizzato da un proprio numero di *batch* e, in automatico, attribuisce ad ogni numero di *batch* la ricetta standard di produzione del prodotto.

La ricetta del middleware viene controllata e validata dall'ufficio produzione per quanto riguarda i parametri di processo e la disponibilità di materie prime, e dal laboratorio qualità per quanto riguarda gli aspetti di compatibilità con le produzioni precedenti ed eventuali necessità di lavaggi.

In produzione è sufficiente digitare sull'interfaccia grafica del PLC il numero del batch che si deve produrre e il software di controllo acquisisce la ricetta preparata dal *middleware*. Da questo momento tutte le operazioni di carico reagenti, controllo termico e di pressione saranno gestite dal PLC. In particolare, riguardo i carichi, quelli da collettore sono completamente automatici, mentre quelli da pompa o con vuoto prevedono l'apertura di una valvola manuale dopo che l'operatore ha inserito il pescante di aspirazione nel fusto. Carichi da boccaporto e da imbuto sono condotti manualmente sotto supervisione del software che effettua controlli incrociati fra il codice del materiale scritto in ricetta e il codice del materiale che l'operatore deve digitare sul pannello posto in campo vicino ai punti di carico. Qualora il sistema abbia bisogno di un input, ad esempio su quale serbatoio scaricare il prodotto, l'operatore viene avvertito tramite un segnale acustico e la comparsa di un messaggio sui monitor che descrive le possibili scelte. Nel caso si verificassero anomalie durante il processo, l'operatore viene avvertito col medesimo sistema: in questo caso il messaggio sul monitor descrive il tipo di inconveniente riscontrato. In ogni caso, il sistema rimane in attesa di conferma prima di proseguire. Avvertimenti meno importanti vengono solo notificati e non necessitano di conferma.

I principali parametri di processo (pressione, temperature del prodotto e della camicia, velocità agitatore, etc.) vengono campionati ad intervalli di tempo regolari e vengono archiviati dal sistema, in modo che si possa sempre risalire ai dati di una certa produzione. Inoltre ogni reattore possiede un "Giornale di Bordo" su cui vengono registrati altri dati importanti su ogni *batch*: le temperatura dei poliesteri nei serbatoi di stoccaggio, il tipo di confezionamento effettuato o eventuali guasti e segnalazioni.

#### 4.1 PCS 7

PCS 7 è un software per il controllo di processo che permette la gestione automatica o manuale di un impianto di processo mediante l'utilizzo di funzioni logiche (Siemens, 2003). Un progetto PCS 7 è formato dai seguenti elementi:

- Configurazione Hardware;
- Chart CFC (Continuous Function Chart);
- Chart SFC (Sequential Function Chart);
- Blocchi CFB (Continuous Function Block).

Il progetto viene sviluppato attraverso una stazione di ingegneria che consiste in diverse applicazioni. Le applicazioni principali sono:

- SIMATIC Manager - Applicazione centrale da cui è possibile effettuare l'accesso a tutte le altre applicazioni che sono necessarie per creare un progetto PCS7;

- HW Config - Configurazione di tutto il sistema hardware, per esempio le CPU, alimentazione elettrica, processori per la comunicazione e schede ingresso e uscite sia digitali sia analogiche;

- Editor CFC - Per la creazione di chart continue;

- Editor SFC - Per la creazione di chart sequenziali;

- WinCC - Editor grafico per la configurazione e supervisione delle pagine necessarie per gestire gli impianti (HMI: Human Machine Interface).

L'interfaccia del SIMATIC Manager è composta da una finestra con due riquadri. Il riquadro di sinistra contiene una struttura ad albero che mostra elementi diversi a seconda della vista utilizzata. Il riquadro di destra contiene informazioni dettagliate sull'oggetto selezionato dalla struttura ad albero.

Il SIMATIC Manager mette a disposizioni tre diverse viste. Un qualsiasi oggetto può essere manipolato attraverso le tre viste in modo da gestire le diverse funzionalità in maniera trasversale rispetto all'oggetto stesso:

- Component View – Contiene principalmente informazioni su tutto l'hardware necessario a far funzionare il sistema di automazione;

- Plant View – Mostra la struttura gerarchica dell'impianto. Si può dividere l'impianto in diverse sezioni o unità e vedere quali chart appartengono a quale sezione dell'impianto;

- Process Object View - Mostra i dettagli di oggetti individuali della plant view. Questo è particolarmente utile quando si vuole assegnare una grande quantità di parametri ad un vasto numero di oggetti simili tra loro, ad esempio aggiungere commenti e interconnetterli.

L'intera operazione di un impianto può essere descritta con una logica formata da processi continui e processi sequenziali. Questo è tradotto, nel software, con la creazione di CFC ed SFC.

Una CFC è formata da una serie di blocchi che hanno il fine di controllare il processo o monitorare variabili. Gli input e output di questi blocchi sono poi spesso connessi tra loro direttamente nel CFC Editor. I blocchi che compongono una CFC vengono scelti da una libreria in base alla funzione che la CFC deve svolgere. I blocchi permettono di svolgere operazioni aritmetiche, comparare numeri e stringhe, selezionare in determinati momenti come valore di output determinati valori di input, azionare timer di diverso tipo per aggiungere dei ritardi nell'esecuzione di altri blocchi appartenenti alla stessa CFC e permettono di svolgere gran parte delle funzioni logiche di cui si ha bisogno durante la programmazione del sistema.

I calcoli all'interno delle CFC vengono svolti con una frequenza che dipende dalla posizione della singola chart all'interno del run editor e compatibilmente con un ciclo di lavoro del PLC.

La Figura 4.1.1 mostra la struttura generale di un blocco.



Figura 4.1.1 Struttura generale di un blocco, elemento fondamentale nella costruzione delle CFC

A sinistra, sotto la descrizione funzionale del blocco, sono presenti i "fili" che servono per collegare i valori di input. Questi possono essere valori statici, essere collegati tramite connessione con un altro blocco, oppure possono essere valori scritti o letti da una sequenza; in questo ultimo caso vengono visualizzati dei riquadri neri in prossimità del collegamento. Inoltre, a seconda del tipo di blocco, i valori di ingresso devono essere obbligatoriamente del tipo segnalato nel blocco stesso. Ad esempio, se sulla sinistra dell'ingresso, è presente la lettera "I", questo significa che l'ingresso del blocco deve essere un numero intero. In Tabella 4.1.1 sono riassunti i principali tipi di ingresso.

Simbolo	Significato
BO	Booleano
Ι	Intero
R	Reale
SR	Stringa

Tabella 4.1.1 Tipo di ingressi possibili all'interno di un blocco

In basso a destra sono presenti le varie uscite che possono essere calcolate dal blocco, ad esempio un blocco flip-flop RS ha come uscite sia il valore di output sia il suo inverso. Nella parte superiore, nel riquadro verde, è presente la posizione del blocco nel run editor mentre il riquadro giallo, se presente, indica che il blocco è azionato da una sequenza e che, quindi, i calcoli non vengono effettuati rigorosamente con la frequenza determinata dal run editor.

Una SFC è un sistema di controllo sequenziale partizionato per garantire un'esecuzione step-by-step che consente di passare da uno stato allo stato successivo a seconda delle condizioni che si verificano. Con un sistema di controllo sequenziale, funzioni automatiche di base, come ad esempio una CFC, possono essere controllate in base ad un cambiamento di stato e possono essere attivate ed eseguite in maniera selettiva. Un sistema di controllo sequenziale consiste principalmente di due elementi di base: passi e transizioni. Una transizione è un evento che permette l'esecuzione del passo successivo mentre un passo è un'azione che viene eseguita. Ad esempio un passo può comandare l'avvio di una pompa e la transizione successiva verificare che la pompa sia effettivamente partita.

## 5. Calcolo del Calore di Reazione

Il calcolo del calore di reazione viene svolto tramite il software per il controllo di processo PCS 7.

Infatti, attraverso l'utilizzo di CFC è possibile utilizzare le misure in uscita dai sensori posti in campo ed acquisite dal PLC per calcolare quantità derivate da queste tramite blocchi come quello in figura 4.1.1. Ad esempio, misurando la variazione di massa all'interno di un reattore in un determinato periodo di tempo è possibile calcolare la portata media entrante o uscente da esso con una precisione che dipende dalla bontà delle misure.

Mediante l'utilizzo delle SFC è possibile comandare l'esecuzione di una CFC in maniera discreta, e scegliere dunque in quale momento fare svolgere il calcolo delle quantità che si ha interesse conoscere.

Nel caso del calcolo del calore di reazione, attraverso varie sonde di temperatura in campo e le celle di carico poste alla base del reattore è possibile risolvere il bilancio di energia a patto che siano conosciute le proprietà termodinamiche dei componenti e i parametri che compaiono nelle equazioni.

In questo capitolo si ricaverà un'equazione per il bilancio di energia sia in forma continua che in forma discreta durante le diverse fasi della produzione, in quanto questa differisce durante le fasi di carico, miscelazione e scarico.

Il bilancio verrà sempre scritto considerando con segno positivo un flusso termico che trasferisce calore al prodotto contenuto all'interno del reattore.

#### **5.1 Modello Matematico**

#### 5.1.1 Carico dei Reagenti (CDT, CP1, CP2)

Il carico da tubo (CDT) viene utilizzato per il carico di reagenti presenti all'interno di serbatoi termostatati per garantire le migliori condizioni operative nel momento in cui questi vengono caricati all'interno dei reattori.

I carichi con pompa (CP1, CP2) vengono utilizzati per il carico di reagenti, chimicamente compatibili rispettivamente con isocianati e polioli, contenuti in fusti da circa 200 kg, che possono essere riscaldati all'interno di un forno fino alla temperatura richiesta dalla ricetta, o cubi in polietilene con una capienza da 800 a 1200 kg.

Durante il normale funzionamento dell'impianto vengono inizialmente caricati gli isocianati, dopo di che, una volta raggiunta la temperatura richiesta dalla ricetta e aggiunti gli additivi, vengono caricati i polioli.

Eventuali carichi con pompa sono solitamente effettuati dopo la fase di reazione per l'aggiunta di eventuali altri additivi, recupero di avanzi da produzioni precedenti, aggiunta di polioli, ricircolo dello stesso prodotto contenuto all'interno del reattore, previo scarico di parte di esso, al fine di ripulire la linea di scarico. - Bilancio di Materia



Figura 5.1.1.1 Schematizzazione del reattore per il bilancio di massa durante il carico di un componente.

Il bilancio di materia nella fase in cui viene caricato un qualsiasi reagente può essere scritto nel modo seguente:

$$\dot{m_e} = \frac{dm}{dt} \tag{5.1.1a}$$

da integrare con la condizione al contorno:

$$t = t_0 \to m_{|t_0|} = m_{t_0} \tag{5.1.1b}$$

Discretizzando l'Eq. (5.1.1.1a) con uno schema di Eulero esplicito del primo ordine si ottiene:

$$\dot{m}_{e,i} = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{m_{i+1} - m_i}{t_{i+1} - t_i}$$
(5.1.1.2)

- Bilancio di Energia



**Figura 5.1.1.2** Schematizzazione del reattore per il bilancio di energia durante il carico di un componente.

Ipotizzando perfetta miscelazione del reattore, il bilancio di energia del sistema durante la fase di carico deve considerare i contributi dovuti alla portata entrante e al calore scambiato con la camicia e l'agitatore, oltre al calore generato dalla reazione, se questa è in corso. Il bilancio può essere scritto come:

$$\dot{m}_e C_{p,e} (T_e - T_{ref}) + \dot{Q}_r + \dot{Q}_{cam} + \dot{Q}_{agt} = \frac{d[m C_p (T - T_{ref})]}{dt}$$
(5.1.1.3)

dove, in generale, la portata entrante, i calori specifici, il calore generato dalla reazione, il calore scambiato dalla camicia e dall'agitatore con il prodotto, la massa e la temperatura del prodotto sono tutti valori variabili nel tempo.

Dato che l'entalpia è una funzione di stato e non è dunque possibile conoscerne, normalmente, il valore assoluto, l'entalpia della corrente entrante e del prodotto vengono calcolate come deviazione rispetto all'entalpia di uno stato di riferimento a temperatura  $T_{ref}$ .

Considerando trascurabile il calore scambiato tra agitatore e prodotto e sviluppando il differenziale, il bilancio (5.1.1.3) può essere scritto come:

$$\dot{m}_{e}C_{p,e}(T_{e} - T_{ref}) + \dot{Q}_{r} + \dot{Q}_{cam} = mC_{p}\frac{dT}{dt} + C_{p}(T - T_{ref})\frac{dm}{dt} + m(T - T_{ref})\frac{dC_{p}}{dt}$$
(5.1.1.4)

Assumendo, al fine di semplificare la trattazione, che la variazione del calore specifico nell'intervallo di temperature tipiche del processo sia trascurabile e che esso vari in maniera ponderata con la composizione, ovvero che il calore specifico del prodotto possa essere stimato attraverso la relazione:

$$C_p = \frac{m_{t_0}C_{p,t_0} + dmC_{p,e}}{m} = \frac{m_{t_0}C_{p,t_0} + \dot{m}_e C_{p,e}dt}{m_{t_0} + \dot{m}_e dt}$$
(5.1.1.5)

Sostituendo il bilancio di materia (5.1.1.1a) all'interno del bilancio di energia, l'Eq. (5.1.1.4) può essere riscritta, mediante i passaggi riportati in appendice A, come:

$$\dot{Q}_r = mC_p \frac{dT}{dt} + \dot{m}_e C_{p,e} (T - T_e) - \dot{Q}_{cam}$$
(5.1.1.6)

dove si deve sostituire un'espressione che tenga conto del calore scambiato tra il fluido contenuto all'interno della camicia e il prodotto.

Dall'Eq. continua (5.1.1.3), prendendo come temperatura di riferimento 0°C e utilizzando un metodo di discretizzazione alle differenze finite del primo ordine in avanti si ottiene:

$$\dot{m}_{e_i} C_{p,e_i} T_{e_i} + \dot{Q}_{r_i} + \dot{Q}_{cam_i} = \frac{\left[ \left( m C_p T \right)_{i+1} - \left( m C_p T \right)_i \right]}{t_{i+1} - t_i}$$
(5.1.1.7)

Sostituendo la forma discreta del bilancio di materia (5.1.1.2)

$$\dot{Q}_{r_{i}} = \frac{\left[\left(mC_{p}T\right)_{i+1} - \left(mC_{p}T\right)_{i}\right]}{t_{i+1} - t_{i}} - \frac{m_{i+1} - m_{i}}{t_{i+1} - t_{i}}C_{pe_{i}}T_{e_{i}} - \dot{Q}_{cam_{i}}$$
(5.1.1.8)

Durante il calcolo discretizzato tramite differenze finite si suppone che il calore specifico del prodotto in un determinato istante del processo non vari significativamente tra un intervallo di calcolo e quello successivo. Inoltre, al fine di semplificare il calcolo, si suppone che la variazione delle proprietà chimico fisiche nell'intervallo di temperature tipiche del processo sia trascurabile e, non avendo dati sperimentali per tutte le miscele prodotte, che il calore specifico vari in maniera ponderata con la composizione:

$$C_{p} = \frac{\sum_{i}^{N} m_{i} C_{p,i}}{\sum_{i}^{N} m_{i}} = \frac{\sum_{i}^{N} m_{i} C_{p,i}}{m(t)}$$
(5.1.1.9)

# 5.1.2 Reazione-Miscelazione, Carico da Boccaporto e Carico da Imbuto (RZN, CDB, CDI)

Durante la fase di miscelazione non viene caricato materiale all'interno del reattore. Quindi la massa del prodotto è costante. Durante le fasi di carico da boccaporto e di carico da imbuto si assume che la massa aggiunta, che risulta essere rispettivamente di circa lo 0,15% e lo 0,01% della massa totale a fine batch, sia trascurabile e che, quindi, questa variazione non dia contributo significativo al calcolo del calore di reazione. Inoltre, l'assunzione che la massa sia costante all'interno del reattore durante le fasi di carico da boccaporto e da imbuto riduce gli errori dovuti alla variazione di massa misurata dalle celle di carico a causa della salita e discesa degli operatori dalle zone dove vengono effettuati i carichi che si trovano in prossimità della testa del reattore.

- Bilancio di Materia



**Figura 5.1.2.1** Schematizzazione del reattore per il bilancio di massa durante le fasi di reazione miscelazione, carico da boccaporto e carico da imbuto.

Non essendoci correnti entranti o uscenti in questa fase il bilancio di materia si riduce semplicemente a:

$$0 = \frac{dm}{dt} \tag{5.1.2.1}$$

Si ha quindi, discretizzando l'Eq. (5.1.2.1) con uno schema di Eulero esplicito del primo ordine, che

$$m_{i+1} = m_i \tag{5.1.2.2}$$

#### - Bilancio di Energia



**Figura 5.1.2.1** Schematizzazione del reattore per il bilancio di energia durante le fasi di reazione miscelazione, carico da boccaporto e carico da imbuto.

Il bilancio di energia in queste fasi considera solamente la variazione di entalpia del prodotto dovuto allo scambio termico con camicia e agitatore e, naturalmente, al calore di reazione, se questa è in corso.

L'equazione che descrive le potenze scambiate risulta essere la seguente:

$$\dot{Q}_r + \dot{Q}_{cam} + \dot{Q}_{agt} = \frac{d[mC_p(T - T_{ref})]}{dt}$$
(5.1.2.3)

Trascurando, anche in questo caso, il calore dissipato dall'agitatore si ha, con gli stessi passaggi utilizzati per il CDT, che:

$$\dot{Q}_r = mC_p \frac{dT}{dt} - \dot{Q}_{cam} \tag{5.1.2.4}$$

Discretizzando l'Eq. (5.1.2.3) con uno schema di Eulero esplicito del primo ordine si ottiene:

$$\dot{Q}_{r,i} = mC_p \frac{[T_{i+1} - T_i]}{t_{i+1} - t_i} - \dot{Q}_{cam,i}$$
(5.1.2.5)

#### 5.1.3 Scarico del prodotto (INM, INA, SIS, SAB)

Lo scarico dei reattori e miscelatori può avvenire in diversi modi, a seconda del fine per la quale viene fatto lo scarico, ad esempio lavaggio del reattore, ricircolo o confezionamento

del prodotto, e di quale sia la destinazione e l'utilizzo successivo del prodotto. Nel caso dei reattori i metodi più utilizzati sono l'infustaggio manuale (INM) ed automatico (INA).

- Bilancio di Materia



**Figura 5.1.3.1** Schematizzazione del reattore per il bilancio di massa durante le varie fasi di scarico.

Durante la fase di scarico si ha una riduzione, che può essere parziale o totale, della massa contenuta all'interno del reattore.

In questo caso il bilancio di materia risulta essere:

$$0 = \frac{dm}{dt} + \dot{m}_u \tag{5.1.3.1}$$

dove la portata uscente è, in generale, una funzione del tempo. Ad esempio, durante l'infustaggio manuale la portata uscente sarà discontinua a causa del cambio di fusto che l'operatore dovrà effettuare una volta che il fusto precedente risulti pieno.

Discretizzando l'Eq. (5.1.3.1), si ottiene:

$$0 = \frac{\Delta m}{\Delta t} + \dot{m}_{u,i} = \frac{m_{i+1} - m_i}{t_{i+1} - t_i} + \dot{m}_{u,i}$$
(5.1.3.2)

- Bilancio di Energia



Figura 5.1.3.2 Schematizzazione del reattore per il bilancio di energia durante le varie fasi di scarico.

Dall'ipotesi di perfetta miscelazione consegue che le variabili intensive e le proprietà termodinamiche delle correnti uscenti dal reattore siano pari a quelle all'interno dello stesso. Il bilancio di energia risulta essere il seguente:

$$\dot{Q}_{r} + \dot{Q}_{cam} = \frac{d[mC_{p}(T - T_{ref})]}{dt} + \dot{m}_{u}C_{p}(T - T_{ref})$$
(5.1.3.3)

Espandendo i termini del differenziale si può scrivere l'Eq. (5.1.3.3) in maniera equivalente come:

$$\dot{Q}_r + \dot{Q}_{cam} = mC_p \frac{dT}{dt} + C_p (T - T_{ref}) \frac{dm}{dt} + \dot{m}_u C_{p,u} (T - T_{ref})$$
(5.1.3.3)

Sostituendo all'interno del bilancio di energia il bilancio di materia (5.1.3.1):

$$\dot{Q}_{r} + \dot{Q}_{cam} = mC_{p}\frac{dT}{dt} - \dot{m}_{u}C_{p}(T - T_{ref}) + \dot{m}_{u}C_{p}(T - T_{ref}) = mC_{p}\frac{dT}{dt}$$
(5.1.3.4)

si ottiene dunque l'equazione seguente:

$$\dot{Q}_r = mC_p \frac{dT}{dt} - \dot{Q}_{cam} \tag{5.1.3.5}$$

Discretizzando l'Eq. (5.1.3.5) con uno schema alle differenze finite del primo ordine si ha che il calore di reazione può essere calcolato nel modo seguente:

$$\dot{Q}_{r,i} = m_{i+1}C_p \frac{T_{i+1} - T_i}{t_{i+1} - t_i} - \dot{Q}_{cam,i}$$
(5.1.3.6)

#### 5.2 Calore di Reazione Massimo e Minimo

Il calcolo esatto del calore di reazione in linea come presentato nel capitolo 5 ha diversi inconvenienti dovuti al fatto che il sistema presenta delle deviazioni rispetto alle ipotesi fatte.

Per superare queste divergenze tra il modello matematico e il comportamento reale del sistema viene considerato accettabile un errore sul calore calcolato che si basa sul calore che complessivamente può essere sviluppato durante la reazione di prepolimerizzazione.

Supponendo che il calore che può essere sviluppato durante la reazione chimica dipenda solo dal numero di gruppi OH del poliolo, il calore teorico può essere espresso come:

$$\dot{Q}_{r,teorico} = \Delta \tilde{H}_r \dot{n}_{OH} \tag{5.2.1}$$

dove la portata molare di gruppi ossidrile in ingresso al reattore può essere scritta in funzione della portata massica come:

$$\dot{n}_{OH} = \dot{m}_e N_{OH} \tag{5.2.2}$$

Questa ipotesi è basata sul fatto che le procedure di sicurezza prevedono diversi gradi di pericolosità del processo in funzione del numero di OH e che il calore sviluppato dipenda solamente da questo parametro (van Gysel, et al., 2011), anche se, durante lo svolgimento di questa tesi, sono stati trovati prodotti che non rispecchiano questo comportamento.

Il calore teorico viene calcolato dall'algoritmo considerando la reazione istantanea, ovvero considerando la conversione immediata dei polioli che sono alimentati al reattore.

Il calore teorico aumentato e diminuito del 10% rappresenta rispettivamente il calore teorico massimo e minimo.

$$\dot{Q}_{r,teorico\ max} = (1+0,1)\dot{Q}_{r,teorico}$$

$$\dot{Q}_{r,teorico\ min} = (1-0,1)\dot{Q}_{r,teorico}$$
(5.2.3)

Si pone come margine di errore sul calcolo del calore integrale di reazione on-line, ovvero della sommatoria del calore teorico calcolato minuto per minuto, uno scostamento del  $\pm 10\%$ . Ovvero si pone una tolleranza sul calcolo del calore di reazione pari rispettivamente alla sommatoria del calore teorico massimo integrale e calore teorico minimo integrale.

$$\sum \dot{Q}_{r,teorico\ min} < \sum \dot{Q}_r < \sum \dot{Q}_{r,teorico\ max}$$
(5.2.4)

Il valore massimo e minimo verranno dunque anche essi calcolati on-line e rappresentati in formato grafico in modo tale da avere una visione immediata dell'andamento del batch.

L'obiettivo finale dell'azienda è infatti quello di far rientrare il calore integrale calcolato all'interno di una banda di tolleranza, rappresentata appunto dai calori integrali massimo e minimo, per ogni tipo di ricetta e imporre delle condizioni di sicurezza nel caso in cui il calcolo sforasse da essa. A questo proposito è di particolare interesse il calore integrale massimo in quanto si potrebbero prevenire, o almeno limitare prendendo adeguate precauzioni, situazioni in cui si sta per verificare una reazione di tipo run-away oppure evitare l'eccessiva conversione dei reagenti in prodotti il che potrebbe portare a formazioni di poliuretano solido e fermare la produzione sul reattore per diversi mesi, recando un grave danno di tipo economico.

#### 5.3 Calore Scambiato tra Olio Diatermico e Prodotto

In tutte le fasi del batch compare sempre nel bilancio di energia il calore scambiato tra camicia e prodotto all'interno del reattore. Dalla descrizione del sistema di controllo della temperatura del prodotto al capitolo 3.2.3 si può supporre che il calore scambiato sia diviso in due contributi.

Il primo contributo, dovuto allo scambio di energia tra fondo del reattore e prodotto, è assimilabile a quello che ha luogo in una camicia dove è plausibile supporre la perfetta miscelazione dell'olio all'interno del fondo. Infatti, il fondo della camicia è a contatto con una superficie ridotta del reattore, dove si suppone, non potendo usufruire di misure in tempo reale della temperatura della corrente in uscita dal fondo, che la temperatura dell'olio non vari significativamente tra ingresso ed uscita da questa zona. La forza motrice al trasporto di calore in questo caso è dunque assunta teoricamente come la differenza di temperatura tra olio in ingresso al fondo della camicia e prodotto.

Il secondo contributo è dovuto allo scambio tra il prodotto e il semitubo avvolto attorno al reattore. In questo caso viene assunta come forza motrice la differenza di temperatura tra la temperatura media tra ingresso ed uscita dell'olio e la temperatura del prodotto.

Il calore complessivamente scambiato può quindi essere scritto come:

$$Q_{cam} = Q_f + Q_t = (UA)_f \left( T_f - T \right) + (UA)_t \left( \frac{T_{o,in} + T_{o,out}}{2} - T \right)$$
(5.3.1)

dove i coefficienti di scambio moltiplicati per l'area di scambio, sono variabili nel tempo a causa della variazione dell'area di scambio con il riempimento del reattore e devono essere stimati per ogni reattore.

Questo è stato fatto ottimizzando il coefficiente di scambio moltiplicato per l'area di scambio massima e moltiplicandoli per il grado di riempimento del reattore rispettivamente di fondo e tubo, ovvero:

$$(UA)_{f} = (UA_{max})_{f} \xi_{f}$$
(5.3.2)  
$$(UA)_{t} = (UA_{max})_{t} \xi_{t}$$
(5.3.3)

Il grado di riempimento rappresenta quindi il rapporto tra l'area di scambio istantanea e l'area di scambio massima.

L'ottimizzazione dei coefficienti di scambio moltiplicati per l'area di scambio massima è stata fatta on-line modificando i parametri durante le fasi RZN con un contenuto di massa all'interno del reattore vicino al valore massimo contenibile. In questa fase del processo la reazione è praticamente terminata e si ha che il calore di reazione è quasi nullo. Si sono variati dunque i parametri in maniera tale da avere un calore di reazione il più possibile vicino al valore zero.

# 6. Implementazione dell'Algoritmo nel Sistema di Automazione

In questo capitolo viene presentata la logica inserita nel software del PLC, vengono spiegate le principali connessioni interne alle CFC e il modo in cui le chart continue interagiscano e vengono gestite dalle funzioni automatiche sequenziali.

Le CFC vengono riportate in ordine di esecuzione di calcolo da parte del sistema di automazione, ovvero nell'ordine in cui queste vengono eseguite dal run editor, in modo tale che sia chiaro il corretto ordine cronologico degli eventi di calcolo.

Le varie CFC e la logica sequenziale del calcolo possono essere consultate nell'Allegato 1.

#### 6.1 CFC

#### 6.1.1 Dati Iniziali

All'interno della CFC *Init* vengono inseriti alcuni valori statici che possono poi essere trasmessi come ingressi all'interno di blocchi appartenenti ad altre CFC per eseguire calcoli che necessitano di questi valori. Ad esempio, sono presenti quantità fisse, come la massa del reattore e il calore specifico del materiale con la quale il reattore è costruito, che viene considerato costante nell'intervallo di temperatura nella quale le operazioni vengono svolte. Inoltre, sono presenti in questa chart i valori assegnati ai coefficienti di scambio termico moltiplicati per l'area di scambio massima

Vengono inoltre richiamati dalle CFC per la gestione delle ricette il numero assegnato al tipo di step (carico da tubi, reazione-miscelazione, carico da pompa, etc.) e il codice identificativo del prodotto nel momento del carico per una migliore chiarezza sia dell'algoritmo corrente sia delle chart dalla quale provengono queste informazioni.

Il codice identificativo del prodotto viene utilizzato nella chart *cod5 carico pompa* che confronta, attraverso una serie di blocchi comparatori di stringhe, il codice prodotto del componente in ingresso al reattore nel momento del carico con il codice identificativo dei componenti caricati da pompa. Quando i codici combaciano l'uscita del blocco è pari ad 1 mentre è 0 altrimenti. Oltre ai blocchi per i prodotti caricati da pompa è presente un ulteriore blocco utilizzato nel caso in cui il codice del prodotto non è noto oppure, nella maggior parte dei casi, quando il componente caricato è lo stesso prodotto presente all'interno del reattore. Questo avviene ad esempio nel momento in cui viene ricircolato parte del prodotto al fine di pulire la linea per lo scarico manuale. La chart *cod5 carico pompa* viene utilizzata per la selezione del calore specifico e per il calcolo del calore teorico di reazione dei prodotti caricati da pompa.

#### 6.1.2 Memo Stato 0, Memo Stato Temp, Memo Stato 1

Nelle CFC *memo stato 0, memo stato temp e memo stato 1* sono presenti i blocchi che contengono le informazioni sulle variabili misurate in campo che servono per il calcolo del calore di reazione. Sono presenti, ad esempio, i valori misurati dalle sonde di temperatura, sia quelle che misurano la temperatura del reattore, sia quelle che misurano la temperatura del reattore, sia quelle che misurano la temperatura del reattore.

Inoltre, viene rilevata la massa del prodotto all'interno del reattore proveniente dalla CFC *peso compensato* che tiene conto della variazione della densità dell'olio diatermico della

camicia e della quantità di gas presente all'interno del reattore che gravano sulle celle di carico.

Nella Figura 6.1.2.1 viene schematizzato il metodo con la quale vengono trasferiti i valori da una CFC ad un'altra. I valori mediati, attraverso media mobile su 10 valori, delle variabili vengono scritti, con l'ausilio della sequenza utilizzata per il calcolo del calore di reazione, all'interno di *memo stato temp e memo stato 1* mentre, durante il normale funzionamento dell'algoritmo, i valori contenuti in *memo stato 0* sono scritti da *memo stato temp*.



Figura 6.1.2.1 Flusso dei dati misurati in tempo reale all'interno dei blocchi presenti nelle CFC memo stato 0, temp e 1

Inoltre, all'inizio di ogni batch viene tarato il peso compensato sul valore zero scrivendo sull'ingresso del blocco *TARA* il valore istantaneo della massa solo nel momento in cui la sequenza viene inizializzata. Nella pagina 4 di memo stato 0 e memo stato 1 è implementato un algoritmo che permette di mantenere la massa del prodotto fissa durante le fasi di CDB, CDI ed RZN, in quanto le frequenti e asimmetriche variazioni di massa per lunghi periodi dovute a vari fattori quali la sensibilità delle celle di carico o le variazioni di velocità dell'agitatore sono di disturbo matematico non indifferente per il corretto funzionamento dell'algoritmo. Questo viene fatto mediante un blocco selettore che durante queste fasi pone la massa di *memo stato 0* pari alla massa di *memo stato 1*.

#### 6.1.3 Calore Specifico

Il calore specifico di ogni reagente è stato stimato nel corso di lavori interni precedenti svolti all'interno dell'azienda o è stato stimato andando a cercare il miglior accordo tra i valori misurati sperimentalmente di temperatura del reattore e quelli calcolati con il modello matematico durante lo svolgimento di questa Tesi.

In particolare, il calore specifico degli isocianati utilizzati è noto da documenti interni e risulta essere in media pari a  $0.34 \frac{\text{kcal}}{\text{kg K}}$ , mentre sono stati stimati i valori assegnati ai polioli presenti all'interno dei diversi serbatoi di stoccaggio.

A seconda del tipo di step e del tipo di serbatoio dal quale viene caricato il reagente vengono inizializzate chart sequenziali differenti che assicurano la corretta logica operativa dell'impianto.

All'interno di queste funzioni automatiche è presente un passo nella quale viene scritto all'interno dei blocchi  $CP_1$ ,  $CP_2$  e  $CP_3$ , che si trovano in pagina A1, il numero intero che dà, come uscita del multiplexer, il valore del calore specifico per il reagente caricato all'interno del reattore.

Per valutare il calore specifico del prodotto nell'istante generico j-esimo all'interno del reattore si utilizza una media ponderata discreta calcolata minuto per minuto, che può essere scritta come:

$$C_{p,j} = \frac{\sum_{i}^{J} \Delta m_{i} C_{p,ei}}{m_{j}} = \frac{\Delta m_{1} C_{p,e1} + \Delta m_{2} C_{p,e2} + \dots + \Delta m_{j} C_{p,ej}}{m_{j}}$$
(6.1.3.1)

Nella pagina A2 si registra la variazione di massa all'interno del reattore e la si moltiplica per il calore specifico del reagente in ingresso del reattore (uscita della pag. 1 dello stesso schema). Inoltre, si sommano all'interno del blocco *MASSA TOTALE* in maniera ricorsiva discreta le variazioni di massa, in modo tale da avere come output la massa totale contenuta all'interno del reattore al tempo j-esimo.

In pagina A5 vengono sommati i contributi dati al calore specifico del prodotto di ogni ingresso e divisi per la massa totale. I blocchi MASSA FISSA SCAR ed annessi servono a mantenere il calore specifico del prodotto costante durante la fase di scarico del prodotto. Nelle partizioni della chart B e C è gestito il caso in cui il reagente viene caricato da pompa. In particolare, la partizione B ha come uscita in pagina 6 il calore specifico del reagente se questo viene caricato dalla pompa per materiali che non reagiscono con l'isocianato, mentre la partizione C ha come uscita in pagina 6 il calore specifico del reagente se questo viene caricato dalla pompa per materiali che reagiscono con l'isocianato, in quanto questi materiali vengono, ovviamente, caricati da pompe diverse. La logica delle partizioni B e C è simile, ma la partizione dedicata al carico dei componenti compatibile con gli isocianati è leggermente più complicata perché gestisce anche il ricircolo del prodotto. Riferendosi dunque alla partizione B si ha nelle pagine B1, B2, B3, dei selettori che restituiscono il valore del calore specifico del componente solo nel momento in cui questo viene caricato, servendosi delle uscite della chart cod5 carico pompa. In pagina B4 è presente il blocco per il carico dello stesso prodotto che è presente all'interno del reattore. In pagina B5 viene utilizzato un blocco che svolge la funzione logica or per riconoscere il carico di un componente noto da pompa. Ogni qual volta viene caricato un componente da pompa che non sia il prodotto contenuto nel reattore, questo blocco ha in uscita il valore booleano 1. Questo valore attiva la somma dei vari calori specifici dei componenti caricati da pompa nei blocchi AUX CP CP1, CP2, CP3 in pagina B6, dove in ingresso, al massimo solo uno dei valori sarà diverso da 0, corrispondente al calore specifico del componente effettivamente caricato in quel momento. L'ultimo selettore, CP CP1, è in grado di distinguere se si sta effettuando un ricircolo del prodotto o se il componente caricato è un altro.

#### 6.1.4 Calore Camicia

Per il calcolo del calore scambiato tra camicia e prodotto, come descritto nel capitolo 5.3, è necessario conoscere due differenze di temperatura. La prima è la differenza di temperatura tra il fondo della camicia e il prodotto nel reattore, mentre la seconda è la differenza di temperatura tra la media di temperatura dell'olio rispettivamente in ingresso e in uscita e la temperatura del prodotto. Nella pagina 4 della chart *calore camicia* sono calcolate queste forze motrici.

Essendo il processo discontinuo, il grado di riempimento del reattore varia nel tempo e con esso l'area di scambio disponibile per lo scambio termico. All'interno della pagina 5 vengono effettuati due tipi di calcolo. Nei tre blocchi in alto si selezionano correttamente i parametri per il coefficiente di scambio moltiplicati per l'area di scambio massima, a seconda che il fluido diatermico stia raffreddando o riscaldando il reattore, mentre nella parte inferiore della pagina viene calcolato il grado di riempimento del reattore.

Dato che il rapporto tra l'area occupata ad ogni istante e l'area occupata massima è pari al rapporto tra la massa presente nel reattore in quell'istante e la massa massima che il reattore può contenere, il calcolo viene fatto, per semplicità, utilizzando il rapporto tra le masse.

Il fondo della camicia ricopre circa un decimo della massa totale del reattore. Effettuando due comparazioni tra la massa effettivamente contenuta e la massa contenibile a contatto con il fondo del reattore, si può calcolare il grado di riempimento relativo, sia del fondo sia del semi-tubo avvolto.

In pagina 6 vengono calcolati i calori scambiati rispettivamente dal fondo e dal tubo avvolto con il prodotto, e poi successivamente sommati per fornire il calore scambiato totale.

#### 6.1.5 Entalpia Iniziale, Entrante e Finale

Nella pagina 1 della chart *entalpia iniziale* si hanno i blocchi necessari per assegnare alla corrente entrante nel reattore il valore rilevato dalla sonda di temperatura apposita. Il blocco SEL TT AUX01 riceve dalla sequenza che viene eseguita durante il carico il valore corretto da assegnare in ingresso ai diversi multiplexer. Viene poi eseguita una media tra le temperature che verrà utilizzata per calcolare l'entalpia della corrente entrante.

Nella pagina 2 viene moltiplicata la massa per la temperatura del prodotto nello stato 0 e la variazione di massa tra stato 1 e stato 0 per la temperatura del reagente in ingresso. Il blocco *EQ TERMICO INIZ* viene utilizzato per garantire l'equilibrio termico tra la temperatura misurata dalla sonda all'interno del reattore e la sonda posta sul collettore di carico durante il primo carico del batch, ovvero quello dell'isocianato. Questo viene fatto in quanto le sonde di temperatura, probabilmente quelle immerse nel prodotto dal fondo del reattore, hanno un transitorio termico molto lento, e non riescono a giungere ad uno stazionario tra la fine di un batch e l'inizio di quello successivo.

Si può notare dalla Figura 6.5.1.1 che nel caso in cui il reattore non sia stato operativo per un lungo periodo di tempo, quando viene caricato l'isocianato che è solitamente ad una temperatura nell'intorno dei 45°C, e quindi superiore alla temperatura ambiente, la sonda di temperatura posta all'interno del reattore impiega un lungo periodo di tempo prima di raggiungere questa temperatura.

Questo non compromette la validità del modello in quanto, imponendo questa condizione solamente per il primo carico del batch, sicuramente non si ha reazione e quindi sviluppo di calore.

In pagina 5 il prodotto massa per temperatura del prodotto viene moltiplicato per il corrispondente calore specifico, risultato in uscita della chart *cp* pagina 5, mentre l'entalpia entrante viene calcolata moltiplicando il prodotto tra la variazione di massa e la temperatura entrante per il calore specifico del reagente alimentato. All'entalpia iniziale del prodotto viene sommata l'entalpia entrante e l'entalpia del corpo reattore.

Il calcolo dell'entalpia finale è identico al calcolo dell'entalpia iniziale, ma prendendo come riferimento lo stato 1 invece che lo stato 0. Come per l'entalpia iniziale è necessario imporre l'equilibrio termico all'inizio del batch in modo da migliorare e rendere più realistico l'andamento dei trend.



**Figura 6.5.1.1** Transitorio della temperatura del prodotto durante il primo carico di isocianato. In nero è tracciata la massa di prodotto mentre la sua temperatura è in verde. La temperatura del fluido diatermico in ingresso alla camicia è in rosso mentre la temperatura del reagente in ingresso è in arancione.

#### 6.1.6 Variazione Entalpia Prodotto Scarico

Durante lo scarico il bilancio di energia assume una forma leggermente diversa rispetto alle altre fasi del batch ed è più conveniente scrivere una chart a se stante che entri in funzione durante gli step interessati, piuttosto che modificare gli altri algoritmi.

In questo caso, per il calcolo del calore di reazione è necessario calcolare la variazione di entalpia del sistema tra un'iterazione e quella successiva. Questo è ottenuto calcolando il prodotto tra la massa del contenuto nel reattore e il calore specifico e moltiplicando questi per la variazione di temperatura registrata.

#### 6.1.8 Calore Reazione

Nella chart che calcola il calore di reazione vengono sommati i diversi contributi, calcolati nelle chart precedentemente discusse, che compaiono nei bilanci di energia. Nel caso in cui non sia in corso una fase di scarico, viene eseguita la sottrazione tra il blocco *ENTALPIA FINALE* e il blocco *ENTALPIA INIZIALE*, che in realtà consiste nella somma di entalpia nello stato 0 ed entalpia della corrente in ingresso se questa è presente, e si somma a queste il calore scambiato tra prodotto e camicia. Durante la fase di scarico vengono attivati i blocchi per il calcolo della variazione di entalpia, come discusso al capitolo 6.1.6. Nella pagina 4 di questa CFC è presente un selettore che in base al valore di K seleziona come output il calore di reazione calcolato correttamente. Il valore letto da sequenza del blocco *Q REAZ* viene utilizzato per calcolare il calore integrale di reazione nella chart apposita.

#### 6.1.9 Calore Reazione Teorico, Massimo e Minimo

Per il calcolo del calore di reazione teorico è innanzitutto necessario conoscere il numero OH di tutti i polioli che vengono alimentati al reattore.

Il metodo seguito per il calcolo si differenzia nel caso in cui il poliolo provenga da serbatoio o se è contenuto all'interno di cubi o fusti e venga quindi caricato mediante pompa da un operatore.

Nella partizione A della chart *q teor polioli*, per ogni serbatoio viene utilizzato un blocco in cui si effettua la divisione tra il numero OH del poliolo contenuto nel serbatoio stesso, e il peso molecolare dell'idrossido di potassio (definizione OH capitolo 2.3).

L'output di questi blocchi è collegato come input ad un blocco con funzione di selettore il quale restituisce in uscita il numero di moli di OH per kg di poliolo a seconda del numero scritto nell'ingresso K. Il numero K viene automaticamente assegnato quando la sequenza di carico del poliolo passa attraverso un determinato passo che dipende dal serbatoio di provenienza del poliolo. Se, ad esempio, il carico dovesse essere effettuato dal serbatoio \$57, nella funzione automatica che gestisce le operazioni di carico da questo serbatoio è presente un passo in cui viene impostato come valore K del multiplexer AUX SELEZIONE 02 il numero 7. In questo modo l'uscita del selettore restituirà il numero di moli di gruppi ossidrile per chilogrammo di poliolo contenuto in \$57.

Essendo disponibili solamente 8 input per ogni multiplexer, per coprire la totalità dei serbatoi che contengono un poliolo che alimentano il reattore considerato possono essere necessari più multiplexer del tipo appena descritto. In questo caso bisogna assicurarsi che venga assegnato il valore 0 nell'ingresso K dei multiplexer che in ingresso raccolgono i valori del numero OH dei serbatoi non utilizzati, e assegnare il valore del multiplexer utilizzato come ingresso K del multiplexer che raccoglie le uscite di questi.

Nel caso in cui il componente caricato da pompa sia reattivo con l'isocianato questo viene considerato nella partizione B della chart *q teor polioli*. Come per il calcolo del calore specifico dei componenti caricati da pompa, la partizione contiene una serie di blocchi selettori che restituiscono, in questo caso, il numero OH del poliolo alimentato.

Per calcolare il calore teorico viene moltiplicata l'uscita del blocco Q POLIOLO contenente il numero di moli per kg di poliolo alimentato al reattore per la variazione di peso registrata nell'intervallo considerato e il  $\Delta \tilde{H}_r$ , considerato costante per tutti i reagenti. Questo valore aumentato e diminuito del 10% rappresenta rispettivamente il calore teorico massimo e minimo sviluppato dalla reazione e dunque il margine di errore che viene consentito all'algoritmo di calcolo.

Questi valori vengono letti da sequenza in quanto sono utilizzati nel calcolo del calore integrale massimo e minimo.

#### 6.1.7 Calore Integrale, Massimo e Minimo

Il calore integrale consiste nella sommatoria, minuto per minuto, del calore di reazione.

Nella partizione A della chart calore integrale si hanno i blocchi che in uscita forniscono il calore integrale, il calore integrale massimo e il calore integrale minimo. Si può notare che mentre il calcolo per il calore integrale e calore integrale massimo consiste semplicemente nella somma ricorsiva, gestita da sequenza per garantire che l'esecuzione del calcolo venga effettuata solamente una volta al minuto dei relativi calori di reazione, per il calcolo del calore integrale minimo la procedura è più complicata.

Infatti, se si effettuasse il calcolo del calore integrale minimo semplicemente addizionando il calore teorico minimo si avrebbe che in una prima fase, quando il poliolo è all'interno del reattore, ma la reazione non è ancora iniziata a causa di molteplici fattori (ad esempio il reattore ha una temperatura troppo bassa per far avvenire la reazione ad una velocità apprezzabile o non si è ancora giunti ad uno stato di miscelazione adeguato) che il calore integrale minimo sia maggiore del calore integrale. Si è imposto dunque che il calore integrale minimo venga calcolato con un ritardo, scelto pari a 1000 secondi, rispetto al carico del poliolo.

Questo calcolo è stato implementato nella partizione B della chart calore integrale. Nella prima pagina della chart B sono presenti i blocchi necessari ad abilitare il calcolo del calore integrale minimo.

Quando viene effettuato il carico del primo poliolo del batch il blocco *POLIOLO IN CDT* ha come uscita il valore 1 che attiva il timer impostato su *on delay with memory* (MODE 3). Questo tipo di timer restituisce come valore in uscita 1 una volta passato il tempo TIME0 inserito nel secondo input del blocco e viene nuovamente azzerato solamente quando il timer viene resettato scrivendo 1 nel quarto ingresso. In questo caso viene scritto da sequenza alla fine del batch.

Nella pagina 5 sono presenti i blocchi che permettono di aumentare il calore integrale minimo con il ritardo prescelto. Nel blocco *Q MIN PERSO* viene accumulato come valore di uscita il calore di reazione minimo da dover reintegrare alla fine del ritardo. Questo viene calcolato semplicemente sommando ricorsivamente il calore di reazione minimo, ovvero nello stesso modo in cui vengono calcolati il calore integrale e integrale massimo. Si è scelto di svolgere la reintegrazione utilizzando come calore teorico minimo una media del calore integrale minimo accumulato durante la fase di ritardo. Questo è possibile implementando un contatore che conta le volte che il calcolo iterativo viene svolto, ovvero che la sequenza di run completa un ciclo durante la fase di carico del poliolo. La media è ottenuta dividendo il calore integrale minimo perso per il numero di volte che viene effettuato il calcolo. Una volta che il calcolo viene abilitato, l'algoritmo sottrae la media del calore perso, ovvero il valore in uscita dal blocco *Q MIN MEDIO*, al calore accumulato fino al momento dell'attivazione utilizzando i blocchi *Q DA REINT*. Quando il valore del blocco Q DA REINT risulta minore di 0, il blocco logico *and* disabilita l'ulteriore somma del calore integrale minimo.

#### 6.2 SFC

La sequenza creata per il calcolo del calore di reazione on-line permette di risolvere il bilancio di energia in forma discretizzata. Questo viene fatto registrando le variabili necessarie nelle tre CFC MEMO STATO 0, MEMO STATO TEMP, MEMO STATO 1 in cui viene memorizzato lo stato fisico dell'impianto in due istanti successivi separati da un periodo di un minuto.

#### 6.2.1 CFC che inizializza e termina la SFC

Per inizializzare la sequenza che permette il calcolo del calore di reazione viene utilizzata una chart continua in cui è presente un multiplexer con ingressi booleani statici posti uguali ad 1 nel caso in cui si voglia che il calcolo venga effettuato durante uno specifico step del processo. Se ad esempio allo step di reazione e miscelazione è stato assegnato il numero 10, impostando il decimo ingresso al valore 1, il calcolo verrà eseguito durante questa fase del batch.

Il calcolo è abilitato per tutti gli step del batch e una volta inizializzato continua ad eseguire la sequenza fin quando non si ha come ingresso AF del multiplexer *START STOP* un numero che dia in uscita il valore 0, ovvero fin quando la ricetta non è finita. I timer utilizzati restituiscono valore in uscita 1 nel momento in cui si ha una variazione dell'ingresso da 0 ad 1 e attivano e disattivano rispettivamente la sequenza tramite il passaggio da un blocco apposito.

#### 6.2.2 Inizializzazione

Nel momento in cui si attiva la funzione automatica per il calcolo del calore di reazione viene eseguita una sola volta la sequenza di inizializzazione. In questa sequenza si impone che le CFC che registrano lo stato del sistema vengano impostate tutte sullo stato attuale in modo tale che, se il calcolo venisse eseguito, non vi siano variabili memorizzate che in realtà risalgono alla produzione precedente. Una volta terminata questa semplice sequenza, automaticamente viene eseguita la run sequence.

#### 6.2.3 Run Sequence

Il primo passo della sequenza, denominato *LABEL*, è utilizzato come destinazione alla fine della sequenza stessa in modo tale da eseguire ciclicamente la run sequence fintantoché non venga eseguito il comando di stop dalla CFC che termina la SFC.

Vengono successivamente disabilitati, attraverso passi in parallelo, i calcoli relativi alle quantità termodinamiche che rientrano nel bilancio di energia e i calcoli per il calore integrale di reazione. Ad esempio viene disattivata la cartella del run editor che esegue il calcolo dell'entalpia iniziale o la cartella che esegue il calcolo del calore specifico del prodotto. Questo significa che fintantoché queste cartelle non vengono riattivate i blocchi presenti nelle CFC delle cartelle disattivate non eseguono calcoli.

Nel passo *MEMO STATO 0* vengono memorizzate le variabili presenti nei blocchi di *memo stato temp* nei blocchi di *memo stato 0*. La sequenza rimane ferma in questo passo per 45 secondi, ovvero il tempo necessario a far completare un ciclo della sequenza in un minuto.

Trascorsi i 45 secondi vengono scritti all'interno delle CFC *memo stato 1* e *memo stato temp* i valori aggiornati in tempo reale in uscita dalle diverse sonde poste in campo.

Si trovano poi una serie di transizioni e passi in parallelo. All'interno di ogni transizione sono presenti condizioni specifiche che devono essere rispettate per ogni tipo di step, ad esempio la tolleranza sulla variazione di massa del reattore durante un carico da tubo, per assicurarsi che il carico sia effettivamente iniziato. Il calcolo viene sempre eseguito con tutte le variabili completamente aggiornate nel momento in cui si passa da uno step a quello successivo per garantire che non venga persa informazione sullo step precedente mentre viene fissata la massa del reattore prima di eseguire il calcolo nel caso in cui nessuna delle transizioni viene completamente soddisfatta.

Stabiliti i termini e il criterio di calcolo sono riattivate le CFC che permettono il calcolo dei termini che rientrano nel bilancio di energia. Passato un tempo sufficiente per l'esecuzione di queste CFC esse sono nuovamente disabilitate.

Nei passi *INTEGRALE IN02 e IN01* sono assegnati il secondo e il primo ingresso dei blocchi per il calcolo del calore integrale di reazione, ovvero in IN01 rispettivamente il calore di reazione, massimo e minimo mentre in IN02 viene preso il valore in uscita del blocco relativo per svolgere il calcolo ricorsivo. Vengono poi abilitate e successivamente disabilitate le cartelle del run editor per il calcolo del calore integrale di reazione.

Una volta conclusi tutti i passaggi, i valori delle variabili di interesse vengono mandate all'interfaccia grafica del sistema di controllo dove vengono aggiornati i trend in tempo reale. Questo è svolto nel passo *VISUAL ON*.

Tramite la transizione *ALWAYS OFF*, che non permette il passaggio della sequenza attraverso il passo *END*, e il salto sulla destra che rimanda al passo *LABEL*, la sequenza di run viene ripetuta fin quando non viene comandata l'esecuzione della stop sequence.

#### **6.2.4 Stop Sequence**

La stop sequence ha il compito principale di azzerare, tra un batch e l'altro, tutte quelle variabili che devono avere valore nullo all'inizio del batch successivo come, ad esempio, il calore integrale di reazione, o alcuni blocchi per il calcolo del calore specifico del prodotto. All'inizio della sequenza vengono ancora una volta abilitate tutte le cartelle del run editor in modo tale che, quando vengono impostati pari a zero le variabili dei blocchi interessati nei passi *RST INTEGRALE e RST Cp,prod*, queste possano trasmettere l'informazione ai blocchi a valle, dopo di che sono bloccate le CFC e disattivata la visualizzazione dei trend sul software di interfaccia grafica. L'ultimo passaggio consiste nel fare il reset dei blocchi per l'abilitazione del calcolo del calore integrale minimo.

# 7. Risultati

In Tabella 7.1 è presente la legenda delle quantità rappresentate nei trend che sono riportati in questo capitolo con le relative unità di misura e colore utilizzato.

Legenda:	Unità di Misura	Colore
Massa	kg	
Temperatura Prodotto	°C	
Temperatura Olio in Ingresso alla		
Camicia	°C	
Temperatura Olio in Uscita dalla		
Camicia	°C	
Calore di Reazione	kcal/min	
Calore di Reazione Integrale	kcal	
Calore di Reazione Integrale Massimo	kcal	
Calore di Reazione Integrale Minimo	kcal	

Tabel	la 7.1	Legenda p	er lettura	dei trend
-------	--------	-----------	------------	-----------

Nella Figura 7.1 viene rappresentato l'andamento del calore e calore integrale di reazione nel caso in cui la reazione tra polioli e isocianato risultasse istantanea.



Figura 7.1 Andamento del calore di reazione e del calore integrale di reazione nel caso di reazione istantanea tra isocianato e poliolo

La Figura 7.1 è stata ricavata considerando una produzione effettuata con i seguenti passaggi

- 1) Carico degli isocianati
- 2) Carico dei polioli
- 3) Miscelazione del prodotto
- 4) Scarico del prodotto

e supponendo che la reazione tra isocianati e polioli sia istantanea, ovvero che i reagenti poliolici reagiscano con l'isocianato non appena vengano alimentati al reattore.

Come si può notare, nel caso di reazione istantanea tra isocianati e polioli, il calore di reazione è sviluppato completamente durante la fase di carico del poliolo e risulta nullo durante le fasi di carico dell'isocianato, miscelazione e scarico del prodotto. Infatti gli isocianati tra loro non reagiscono e la reazione avviene solamente nel momento in cui viene alimentato del poliolo al reattore.

Di conseguenza, il calore integrale di reazione aumenta linearmente con pendenza che dipende dalla portata e dal numero OH del poliolo durante la fase di carico. Questo è il tipo di andamento che si presenta per il calore integrale massimo e minimo utilizzati rispettivamente come limite superiore ed inferiore del calore integrale. Infatti, nel momento in cui il poliolo viene caricato con portata costante, il calore teorico, calcolato come descritto nel capitolo 5.2, risulta essere costante e il calore integrale avere un andamento lineare.

Nel caso in cui la reazione non sia istantanea, ma abbia velocità finita, il profilo assume la forma della Figura7.2.



Figura 7.2. Profilo nel caso di velocità finita della reazione di polimerizzazione.

Ciò che si vorrebbe ottenere dall'algoritmo per il calcolo del calore di reazione è dunque un andamento simile a quello mostrato in Figura 7.2, in cui il calore di reazione è rilasciato prevalentemente durante la fase di carico del poliolo e solo una piccola parte della reazione avviene durante la fase di miscelazione del prodotto. In figura 7.3 è riportato un trend, preso da una produzione su RA2, in cui l'andamento è molto simile a quello riportato in Figura 7.2. Nel trend sono rappresentati il calore di reazione calcolato mediante i bilanci discreti di energia ricavati nel capitolo 5.1 e implementati nel PLC come descritto nel capitolo 6; il calore di reazione integrale, calcolato in linea come sommatoria del calore di reazione e i calori di reazione integrali massimo e minimo calcolati, come descritto nel capitolo 5.2, come sommatoria del calore integrale teorico aumentato e diminuito rispettivamente del 10%.



Figura 7.3 Profili reali del calore di reazione. In giallo è rappresentato il calore integrale massimo mentre in viola il calore integrale minimo.

Le divergenze più significanti riscontrate nel funzionamento dell'algoritmo rispetto al profilo della Figura 7.2 si presentano in quei momenti in cui non avviene la reazione chimica. Infatti durante queste fasi far eguagliare i termini del bilancio energetico in assenza di reazione in maniera esatta è compito assai arduo.

Prendiamo, a titolo di esempio, il batch di Figura 7.4 dove si possono vedere alcuni comportamenti caratteristici discussi nel seguito. Si ricorda di consultare la Tabella 7.1 per la legenda delle diverse curve.



Figura 7.4 Trend di un batch effettuato su RA2, preso come esempio per la discussione di alcuni comportamenti caratteristici

La conoscenza imperfetta dei parametri termodinamici dei reagenti e l'impossibilità di determinare con elevata accuratezza i coefficienti di scambio termico e come questi variano con la temperatura, ha fatto sì che il calore di reazione avesse delle oscillazioni, in media dell'ordine delle centinaia di kcal/min rispetto allo zero.

Tuttavia spesso queste oscillazioni in positivo e in negativo si compensano dando un andamento generale del trend in linea con quello mostrato in Figura 7.2.

Come si può notare in Figura 7.5, nella quale è rappresentata una parte della produzione di Figura 7.4 che comprende una parte di miscelazione, in cui la massa è costante, e lo scarico del prodotto, durante la quale la reazione è ragionevolmente terminata, si hanno delle oscillazioni del calore di reazione dell'ordine delle centinaia di kcal/min.



Figura 7.5 Oscillazioni del calore di reazione durante le fasi in cui non avviene reazione chimica

Dalla Figura 7.4 si nota che nello stesso periodo di tempo il calore integrale di reazione è pressoché costante, questo significa che le oscillazioni del calore di reazione sono, nella media, all'incirca nulle.

Durante la fase di carico dei polioli e reazione l'algoritmo funziona meglio in quanto le oscillazioni, che come appena detto sono dell'ordine delle centinaia di kcal/min, vengono mascherate dall'elevato calore di reazione che è invece dell'ordine delle migliaia di kcal/min. Questo è visibile nella Figura 7.6 in cui è presente l'ingrandimento del trend di Figura 7.4 nella zona in cui viene caricato il poliolo.



Figura 7.6 Calore di reazione nel momento del carico del poliolo

Quello calcolato tramite l'algoritmo implementato sul PLC è quindi un calore di reazione apparente, in cui sono presenti errori dovuti alle oscillazioni sulle misure di campo e incertezze legate alla conoscenza esatta dei parametri che rientrano nel bilancio entalpico.

Nel seguito si commentano alcune divergenze mostrate tra il comportamento di Figura 7.2 e il comportamento derivante dal calcolo del calore di reazione apparente in linea.

In particolare le differenze più rilevanti notate su alcuni batch riguardano i seguenti comportamenti del trend del calore integrale di reazione:

- Gradino positivo o negativo tra la fine del primo carico di isocianato e il carico successivo

Come spiegato nel capitolo 6.1.5 è stato necessario inserire all'interno dell'algoritmo, al fine di migliorarne il funzionamento, un blocco logico che considerasse la temperatura del prodotto durante il primo carico, pari a quella del primo reagente caricato, ovvero dell'isocianato che solitamente è stoccato a temperatura nell'intorno dei 45°C.

Alla fine del primo carico, una volta che non viene più imposto lo stesso valore di temperatura tra il valore reale del contenuto nel reattore e il valore di temperatura segnalato dalla sonda posta all'interno del reattore, che presenta un transitorio eccessivamente lungo, il calore di reazione apparente assume valori solo positivi o negativi, a seconda che la sonda segnasse prima del carico un valore maggiore o minore della temperatura del reagente caricato, per un certo periodo di tempo fin tanto che la sonda di temperatura non segnali la reale temperatura del prodotto. In Figura 7.6 è rappresentata una produzione nella quale si è verificato questo comportamento tra primo e secondo carico di isocianato.



Figura 7.6 Discontinuità nel calore integrale, in azzurro, dovuto alla discontinuità di temperatura tra il primo carico e il secondo carico.

In Figura 7.7 si può notare che le temperature del prodotto e dell'isocianato caricato differiscono per la produzione di Figura 7.6 e che la temperatura del prodotto esibisce un transitorio piuttosto lento mentre dovrebbe portarsi alla temperatura dell'isocianato caricato nel giro di qualche secondo. Questo influisce sul calcolo del calore di reazione in quanto, durante il carico di isocianato, in cui il calore di reazione dovrebbe essere nullo, considerando il bilancio (5.1.1.8)

$$\dot{Q}_{r_{i}} = \frac{\left[\left(mC_{p}T\right)_{i+1} - (mC_{p}T)_{i}\right]}{t_{i+1} - t_{i}} - \frac{m_{i+1} - m_{i}}{t_{i+1} - t_{i}}C_{pe_{i}}T_{e_{i}} - \dot{Q}_{cam_{i}}$$
(5.1.1.8)

affinché il calore di reazione sia effettivamente nullo è necessario che la temperatura all'interno del reattore sia pari alla temperatura della corrente entrante a meno della differenza dovuta al calore scambiato attraverso la camicia.



**Figura 7.7** Temperature del prodotto (in verde) e della corrente di isocianati entranti tra primo e secondo carico (in arancione)

- Aumento continuo durante fase di miscelazione

Si nota che spesso, dopo che è stato caricato il poliolo nel reattore, il calore integrale di reazione presenta un andamento crescente continuo come mostrato in Figura 7.8. Dai valori di temperatura misurata mostrati in Figura 7.9 si può osservare che questo aumento monotono è effettivamente dovuto alla reazione chimica. Infatti, a causa della reazione chimica esotermica, la temperatura del prodotto aumenta anche nei momenti in cui lo scambio termico con la camicia asporta calore da esso.



Figura 7.8 Aumento continuo del calore integrale durante la fase di miscelazione



Figura 7.9 Ingrandimento dell'immagine 7.8 nella zona in cui la temperatura del prodotto aumenta mentre la camicia asporta calore.

Aumento o diminuzione localizzata durante il carico di un componente a temperatura diversa da quella del prodotto

Durante le fasi di carico in cui la temperatura del componente caricato è diversa dalla temperatura interna al reattore, si può notare che, a causa di un ritardo nella miscelazione e omogeneizzazione del prodotto, il bilancio di energia non restituisce un calore di reazione nullo come dovrebbe essere nel caso in cui vengano caricati componenti non reattivi.

La Figura 7.10 mostra i trend relativi ad una produzione in cui è stato recuperato un prodotto di avanzo da una produzione precedente caricandolo con una pompa di carico.



**Figura 7.10** Trend di una produzione in cui si ha un aumento localizzato del calore integrale di reazione

Si può osservare che, in corrispondenza del carico, è presente un aumento localizzato del calore di reazione integrale, ovvero si ha lo sviluppo di un calore di reazione apparente.

Questo può essere spiegato considerando il bilancio di energia (5.1.1.6):

$$\dot{Q}_r = mC_p \frac{dT}{dt} + \dot{m}_e C_{p,e} (T - T_e) - \dot{Q}_{cam}$$
(5.1.1.6)

Considerando trascurabile il calore scambiato con la camicia rispetto agli altri due termini il bilancio si riduce a:

$$\dot{Q}_r = mC_p \frac{dT}{dt} + \dot{m}_e C_{p,e} (T - T_e)$$
(7.1)

Nel caso in cui non avvenga reazione chimica e quindi il calore di reazione sia nullo, la temperatura di equilibrio del prodotto, ovvero la temperatura alla quale si porterebbe il prodotto se ci fosse la sola miscelazione della massa entrante con quella del prodotto, è stimabile attraverso la relazione:

$$T_{pm|t} = T_e - \left(T_e - T_{|t_0}\right) \left(\frac{m_{|t_0}}{m_{|t}}\right)^{c_{p,e}/c_p}$$
(7.2)

ricavata attraverso i passaggi mostrati in Appendice B.

Questa sarebbe la temperatura che, se il reattore fosse perfettamente miscelato, si raggiungerebbe istantaneamente nel momento in cui viene caricata massa non reattiva.

Invece, la temperatura del prodotto nel momento in cui viene effettuato il carico rimane pressoché costante e non viene inizialmente influenzata dal fatto che si sta caricando un prodotto ad una temperatura diversa.

Nel seguito verranno discussi i primi due gradini del calcolo del calore di reazione apparente, identificati in Figura 7.11 e 7.12 dai tratti 0-1 e 1-2, ovvero quelli che causano l'aumento localizzato del calore apparente integrale, cercando di dare una spiegazione mediante le argomentazioni presentate precedentemente.



Le Figure 7.11 e 7.12 sono inoltre i grafici dalla quale sono stati estrapolati i dati riportati nelle Tabelle da 7.2 a 7.5.

Figura 7.11 Ingrandimento nella zona del carico. La curva in rosso rappresenta l'entalpia istantanea del prodotto mentre quella in blu l'entalpia nell'istante precedente aumentata dell'entalpia della corrente entrante



Figura 7.12 Ingrandimento nella zona del carico. In arancione è rappresentata la temperatura della corrente entrante

m(0)	5342,700	(kg)	Ср(0)	0,324	(kcal/(kg*K))	T(0)	70,0	(°C)
m(1)	5407,000	(kg)	Ср(1)	0,324	(kcal/(kg*K))	T(1)	70,0	(°C)
me	64,300	(kg)	Cpe(1)	0,324	(kcal/(kg*K))	Te(1)	22,2	(°C)

Tabella 7.2 Dati utilizzati per calcolare le funzioni di stato che rientrano nel calcolo de	l calore di
reazione	

	Tubena 7.5				
	PCS7	Calcolata	Formula utilizzato per il Calcolo:		
<i>H</i> i (kcal)	121175	121175	$(mC_pT)_i$		
$H_f$ (kcal)	122594,5	122594,5	$(mC_pT)_{i+1}$		
$H_e$ (kcal)	462,2	462,2	$\dot{m}_e(C_{p,e}T_e)_i$		
H <sub>i</sub> +H <sub>e</sub> (kcal)	121637,2	121637,2	$(mC_pT)_i + \dot{m}_e(C_{p,e}T_e)_i$		
Q (kcal/min)	957,3	957,3	$(mC_pT)_{i+1} - [(mC_pT)_i + \dot{m}_e(C_{p,e}T_e)_{i+1}]$		
<i>Q<sub>cam</sub></i> (kcal/min)	-71,1	-71,1			
<i>Q<sub>r,app</sub></i> (kcal/min)	1028,4	1028,4	$Q - Q_{cam}$		
$C_{p,e}/C_p$		1			
m(0)/m(1)		0,99			
T <sub>pm</sub> (1) (°C)		69,4	$T_{eq t=1} = T_e - (T_e - T_{ t=0}) \left(\frac{m_{ t=0}}{m_{ t=1}}\right)^{C_{p,e}/C_p}$		
Qraff (kcal/min)		995,7	$\left(mC_p\right)_{i+1}\left(T_{i+1} - T_{eq t=1}\right)$		

#### Tabella 7.3

 Tabella 7.4 Dati utilizzati per calcolare le funzioni di stato che rientrano nel calcolo del calore di reazione

m(1)	5407,0	(kg)	<i>C</i> <sub>p</sub> (1)	0,324	(kcal/(kg*K))	T(1)	70,0	(°C)
m(2)	5520,4	(kg)	C <sub>p</sub> (2)	0,324	(kcal/(kg*K))	T(2)	70,0	(°C)
m <sub>e</sub>	113,4	(kg)	C <sub>pe</sub> (2)	0,324	(kcal/(kg*K))	Te(2)	21,5	(°C)

## Tabella 7.5

	Calcolata	PCS7	Formula utilizzato per il Calcolo:
H <sub>i</sub> (kcal)	122594,5	122594,5	$(mC_pT)_i$
H <sub>f</sub> (kcal)	125273,2	125273,2	$(mC_pT)_{i+1}$
$H_e$ (kcal)	790,3	790,3	$\dot{m}_e(C_{p,e}T_e)_i$
H <sub>i</sub> +H <sub>e</sub> (kcal)	123384,8	123384,8	$(mC_pT)_i + \dot{m}_e(C_{p,e}T_e)_i$
Q (kcal/min)	1888,4	1888,4	$(mC_pT)_{i+1} - [(mC_pT)_i + \dot{m}_e(C_{p,e}T_e)_{i+1}]$
<i>Q<sub>cam</sub></i> (kcal/min)	-90,5	-90,5	
Q <sub>r,app</sub> (kcal/min)	1978,9	1978,9	$Q - Q_{cam}$
$C_{pe}/C_p$	1		
m(1)/m(2)	0,98		
<i>Т<sub>рт</sub>(2)</i> (°С)	68,4		$T_{eq t=2} = T_e - (T_e - T_{eq t=1}) \left(\frac{m_{ t=0}}{m_{ t=1}}\right)^{C_{p,e}/C_p}$
Q <sub>raff</sub> (kcal/min)	1762,2		$\left(mC_p\right)_{i+1}\left(T_{i+1} - T_{eq t=1}\right)$

Consideriamo dapprima il calore apparente calcolato tra lo stato 0 e stato 1. Innanzitutto, dalla Tabella 7.2, si nota che la temperatura del prodotto non varia tra i due istanti successivi. Utilizzando l'equazione 7.2 per stimare quella che sarebbe la temperatura del prodotto all'interno del reattore se la miscelazione della corrente entrante con il prodotto avvenisse come se il reattore fosse perfettamente miscelato si ottiene che la temperatura sarebbe inferiore rispetto a quella misurata, come riportato in Tabella 7.3. Infatti, il carico, come si può notare dalla temperatura del componente entrante, viene fatto a temperatura ambiente mentre il reattore si trova a 70°C. Utilizzando la relazione 7.2 si ottiene che la miscelazione della corrente entrante con la massa contenuta all'interno del reattore dovrebbe passare da 70°C a 69,4°C. Il calore apparente di reazione calcolato può essere visto in questo caso come deviazione delle condizioni della massa reagente da quelle che dovrebbero essere le sue condizioni nel caso in cui questa si portasse istantaneamente nello stato di perfetta miscelazione. Infatti calcolando quella che dovrebbe essere la potenza spesa per raffreddare la massa di prodotto nello stato 1 dalla temperatura reale alla temperatura di perfetta miscelazione, si ha che la potenza Qraff è molto simile al calore apparente di reazione diminuito del calore scambiato dalla termoregolazione.

Lo stesso ragionamento può essere svolto tra stato 1 e stato 2. La massa del prodotto è fissa mentre dovrebbe essere inferiore a causa dell'alimentazione di una corrente più fredda. In questo caso la potenza  $Q_{raff}$  è valutata a partire, però, da quelle che sarebbero dovute essere le condizioni di perfetta miscelazione nello stato 1.

### 8. Conclusioni

Dai trend delle numerose produzioni viste nei mesi di lavoro per lo sviluppo di questa tesi si nota una grande difficoltà nel calcolare correttamente il calore di reazione online. Questo è dovuto a cause, sia analitiche sia di campo.

- Modello molto semplificato rispetto alla realtà

Le ipotesi modellistiche di maggior rilievo, che contribuiscono in maniera negativa sul funzionamento dell'algoritmo, ma che semplificano notevolmente i calcoli, sono l'ipotesi di perfetta miscelazione del reattore e il modo di descrivere lo scambio termico tra camicia e prodotto.

L'ipotesi di perfetta miscelazione semplifica notevolmente il modello matematico, ma trascura i fenomeni fluidodinamici e, parzialmente, quelli chimici che si verificano all'interno del reattore. Inoltre, il reattore presenta una certa inerzia termica e questo è valutabile soprattutto nel momento in cui vengono effettuati i carichi di reagenti con temperatura molto diversa da quella del prodotto all'interno del reattore o si valuta lo scambio termico con la camicia.

Infatti, nel momento in cui vengono caricati dei reagenti dalla testa del reattore con temperatura diversa dalla temperatura del prodotto all'interno del reattore, inizialmente la miscelazione è, al massimo, parziale. Questo ha un effetto sulla temperatura del prodotto rilevata dalle sonde poste in fondo al reattore, che sarà quella effettiva solo dopo un periodo durante il quale il calcolo del calore di reazione è stato valutato con delle misure che sono diverse da quelle che si avrebbero con la miscelazione istantanea del prodotto.

Una soluzione a questo problema potrebbe essere quella di alimentare i reagenti in prossimità dell'agitatore, in modo tale da avere una dispersione e miscelazione più rapida, ma, in questo momento, la soluzione sembra impraticabile.

La giustificazione principale per l'utilizzo di un modello semplificato è legata all'inserimento di questo all'interno del PLC. Infatti la logica programmabile su un PLC comprende operazioni elementari e non operazioni complicate come quelle che comparirebbero nel caso in cui i bilanci di materia ed energia fossero scritti senza particolari ipotesi semplificative.

Anche lo scambio termico tra camicia e prodotto è descritto in maniera troppo semplificato rispetto alla dinamica reale del fenomeno. In particolare, se lo scambio termico fosse descritto in maniera più inerente alla realtà dei fatti, bisognerebbe considerare come varia la temperatura dell'olio nello spazio e nel tempo a causa dello scambio termico con il prodotto e della variazione delle condizioni al contorno dettate dall'azione di controllo della temperatura del prodotto che agisce sulla temperatura dell'olio in ingresso alla camicia che a loro volta sono una funzione del tempo. Si dovrebbe dunque implementare all'interno del PLC, previa discretizzazione, un'equazione alle derivate parziali del tipo

$$j_{q} = \frac{\rho V C_{po}}{D} \frac{\partial T_{o}}{\partial z} + \frac{\rho \pi D C_{po}}{8} \frac{\partial T_{o}}{\partial t}$$

$$T_{o|z=0} = T_{o}(t, 0)$$

$$T_{o|t=0} = T_{o}(0, z)$$
(8.1)

La derivazione delle Eq. (8.1) è presentata in maggior dettaglio nell'Appendice C.

Oltre al fatto che la portata volumica di olio all'interno del sistema non è misurata e non è dunque nota, si ha un ulteriore complicazione analitica dovuta alla necessità di esplicitare il termine di flusso termico che può essere scritto come:

$$j_q = h(T - T_o) \tag{8.2}$$

dove, se si considera la perfetta miscelazione del reattore, la temperatura del prodotto è una funzione solo del tempo.

Descrivere quindi l'intero scambio termico mediante un coefficiente di scambio moltiplicato per la differenza di temperatura tra camicia e prodotto è riduttivo, considerata la complessità del fenomeno.

#### - Mancanza di conoscenza dei parametri chimico-fisici

Per far in modo che il calcolo del calore di reazione si realizzi in maniera corretta, bisognerebbe sapere con esattezza i parametri termodinamici di tutti i componenti utilizzati durante le produzioni di prepolimero. In particolare, all'interno del bilancio di energia nel caso di reattore perfettamente miscelato, rientra il calore specifico dei reagenti e del prodotto, considerato come media ponderata dei reagenti utilizzati. Questo non è noto per tutti i reagenti utilizzati ed è stato, nel caso in cui non fosse conosciuto, stimato in base al calore specifico dei componenti di cui era noto o in maniera tale da far funzionare in maniera corretta l'algoritmo del calore di reazione. Inoltre non è detto che il calore specifico del prodotto sia la media ponderata dei calori specifici dei reagenti e che questo non vari significativamente con la temperatura. Infatti potrebbero verificarsi fenomeni dovuti alla reazione chimica che facciano deviare quella che è la realtà da queste ipotesi.

Per ovviare questa complicazione bisognerebbe avvalersi di uno strumento da cui si è in grado di stimare questi parametri mediante prove sperimentali, ad esempio tramite DSC (Differential Scanning Calorimetry).

- Sonde di temperatura presentano un transitorio lento

Al fine di migliorare il calcolo del calore di reazione aiuterebbe avere sonde di temperatura che rivelino velocemente, ovvero nel giro di qualche secondo, l'effettiva temperatura del fluido con cui sono poste in contatto. Questo non risolverebbe il problema del carico di fluidi a diversa temperatura del prodotto, ma migliorerebbe in generale il funzionamento dell'algoritmo e ridurrebbe gli errori di calcolo durante le fasi in cui è prevalente lo scambio termico con la camicia. Infatti, essendo lo scambio di calore tra camicia e prodotto descritto mediante differenze di temperatura rilevate, queste non sono sempre la reale forza motrice nel caso in cui i transitori siano lunghi.

## 9. Lista dei Simboli



 $\dot{Q}_t$ : Calore scambiato tra fluido diatermico nel tubo camicia e fluido all'interno del reattore  $\left(\frac{kJ}{c}\right)$ 

 $\rho$ : Densità olio diatermico diatermico  $(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3})$ T: Temperatura nel reattore (K)  $T_e$ : Temperatura del fluido in ingresso nel reattore (K)  $T_f$ : Temperatura olio diatermico nel fondo della camicia (K)  $T_o$ : Temperatura olio diatermico (K)  $T_{o,in}$ : Temperatura olio diatermico in ingresso al tubo camicia (K)  $T_{o,out}$ : Temperatura olio diatermico in uscita al tubo camicia (K)  $T_{pm}$ : Temperatura perfetta miscelazione (K)  $T_{ref}$ : Temperatura di riferimento per le funzioni di stato (K) t: Tempo (s)  $t_0$ : Tempo inizio carico (s)  $(UA_f)$ : Coefficiente di scambio per area di scambio istantanea del fondo camicia  $(\frac{KJ}{SK})$  $(UA_{max})_f$ : Coefficiente di scambio per area di scambio massima fondo camicia  $(\frac{KJ}{c_{k}})$  $(UA)_t$ : Coefficiente di scambio per area di scambio istantanea tubo camicia  $\left(\frac{kJ}{c}\right)$  $(UA_{max})_t$ : Coefficiente di scambio massimo per area di scambio istantanea tubo camicia  $(\frac{kJ}{r})$  $\dot{V}$ : Portata volumica di olio diatermico nella camicia  $\left(\frac{m^3}{s}\right)$  $\xi_f$ : Grado di riempiment della parte di reattore a contatto con il fondo camicia (–)  $\xi_t$ : Grado di riempimento della parte di reattore a contatto con il tubo camicia (–)

## 10. Bibliografia

Leppkes, R. (2012). Polyurethanes. Landsberg am Lech: Süddeneutscher Verlag onpact GmbH.

Siemens. (2003). SIMATIC Process Control System PCS7: Getting Started. Nuernberg: Siemens AG.

- Thomson, T. (2005). *Polyurethanes as Specialty Chemicals: Principles and Applications*. Boca Raton: CRC Press LLC.
- van Gysel, W., Thiele, K., Thiemann, U., Guffens, W., Gutschoven, F., & Wolff, T. (2011). *Prepolymer Safety Concept.* Antwerpen, Lemforde, Ludwigshafen: BASF PU.

Woods, G. (1990). The ICI Polyurethanes Book. New York: Wiley.

Zafar, F., & Sharmin, E. (2012). *Polyurethane: An Introduction*. New Delhi: INTECH Open Access Publisher, 2012.

# **Appendice A**

Applicando l'operatore differenziale all'Eq. (5.1.1.5):

$$C_p = \frac{m_{t_0}C_{p,t_0} + dmC_{p,e}}{m} = \frac{m_{t_0}C_{p,t_0} + \dot{m}_e C_{p,e}dt}{m_{t_0} + \dot{m}_e dt}$$
(5.1.1.5)

rispetto al tempo, si ottiene:

$$\frac{dC_p}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{m_{t_0}C_{p,t_0} + \dot{m}_e C_{p,e} dt}{m_{t_0} + \dot{m}_e dt} \right) = 
= -\frac{m_{t_0}\dot{m}_e C_{p,t_0}}{(m_{t_0} + \dot{m}_e dt)^2} + \frac{\dot{m}_e C_{p,e}}{(m_{t_0} + \dot{m}_e dt)} - \frac{\dot{m}_e^2 C_{p,e} dt}{(m_{t_0} + \dot{m}_e dt)^2} = 
= \frac{\dot{m}_e}{(m_{t_0} + \dot{m}_e dt)} \left( C_{p,e} - \frac{m_{t_0} C_{p,t_0}}{(m_{t_0} + \dot{m}_e dt)} - \frac{\dot{m}_e C_{p,e} dt}{(m_{t_0} + \dot{m}_e dt)} \right)$$
(A.1)

$$\Rightarrow \frac{dc_p}{dt} = \frac{m_{t_0}m_e(c_{p,t_0} - c_{p,e})}{(m_{t_0} + \dot{m}_e dt)^2}$$
(A.2)

Sostituendo le Eq. (5.1.1.5) e (A.2) all'interno del bilancio di energia (5.1.1.4):

$$\dot{m}_{e}C_{p,e}(T_{e} - T_{ref}) + \dot{Q}_{r} + \dot{Q}_{cam} = mC_{p}\frac{dT}{dt} + C_{p}(T - T_{ref})\frac{dm}{dt} + m(T - T_{ref})\frac{dC_{p}}{dt}$$
(5.1.1.4)

l'Eq. (5.1.1.4) può essere riformulata come segue:

$$\begin{split} \dot{m}_{e}C_{p,e}(T_{e} - T_{ref}) + \dot{Q}_{r} + \dot{Q}_{cam} &= \\ &= m \frac{m_{t_{0}}C_{p,t_{0}} + \dot{m}_{e}C_{p,e}dt}{m_{t_{0}} + \dot{m}_{e}dt} \frac{dT}{dt} + \frac{m_{t_{0}}C_{p,t_{0}} + \dot{m}_{e}C_{p,e}dt}{m_{t_{0}} + \dot{m}_{e}dt} (T - T_{ref}) \frac{dm}{dt} + \\ &+ m(T - T_{ref}) \frac{m_{t_{0}}\dot{m}_{e}(C_{p,t_{0}} - C_{p,e})}{(m_{t_{0}} + \dot{m}_{e}dt)^{2}} \end{split}$$
(A.3)

Svolgendo una serie di banali operazioni algebriche, l'Eq. (A.3) può essere ridotta nella forma:

$$\begin{split} \dot{m}_{e}C_{p,e}(T_{e} - T_{ref}) + \dot{Q}_{r} + \dot{Q}_{cam} &= \\ &= m_{t_{0}}C_{p,t_{0}}\frac{dT}{dt} + dmC_{p,e}\frac{dT}{dt} + m_{r}C_{p,r}\frac{dT}{dt} + \dot{m}_{e}C_{p,e}(T - T_{ref}) = \\ &= (m_{t_{0}}C_{p,t_{0}} + dmC_{p,e})\frac{dT}{dt} + \dot{m}_{e}C_{p,e}(T - T_{ref}) \end{split}$$
(A.4)

L'Eq. (A.4) è, una volta raggruppati i termini e svolte le ultime manipolazioni algebriche, identica all'Eq. (5.1.1.6):

$$\dot{Q}_r = mC_p \frac{dT}{dt} + \dot{m}_e C_{p,e} (T - T_e) - \dot{Q}_{cam}$$
(5.1.1.6)

# **Appendice B**

In assenza di reazione chimica, il calore di reazione è nullo e l'Eq. (7.1)

$$\dot{Q}_{r} = mC_{p}\frac{dT}{dt} + \dot{m}_{e}C_{p,e}(T - T_{e})$$
(7.1)

si riduce a:

$$0 = mC_p \frac{dT}{dt} + \dot{m}_e C_{p,e} (T - T_e)$$
(C.1)

Separando le variabili e sostituendo alla portata entrante il bilancio di materia (5.1.1.1a), l'Eq. (C.1) può essere riscritta come:

$$\frac{dT}{(T - T_e)} = -\frac{\dot{m}_e C_{p,e}}{m C_p} dt = -\frac{C_{p,e}}{C_p} \frac{dm}{m}$$

$$T_{|t=0} = T_{|t_0}$$

$$m_{|t} = m_{|t_0}$$
(C.2)

Effettuando l'integrazione con le condizioni al contorno riportate in Eq. (C.2) si ottiene l'Eq. (7.2):

$$T_{|t} = T_e - \left(T_e - T_{|t_0}\right) \left(\frac{m_{|t_0}}{m_{|t}}\right)^{c_{p,e}/c_p}$$
(7.2)

## **Appendice C**

Considerando un tratto del semi-tubo come quello in Figura B1 trascurando la variazione di lunghezza del condotto causato dal raggio di curvatura del tubo stesso, assumendo che il fluido sia incomprimibile e che le variazioni del calore specifico e della densità dell'olio con la temperatura siano trascurabili, il bilancio di energia all'elemento di volume risulta essere:



Figura B1 Rappresentazione schematica del semitubo avvolto attorno al reattore con i termini utili per il bilancio di energia

$$\rho \dot{V} \overline{H}_{|z} = \rho \dot{V} \overline{H}_{|z+\Delta z} + j_{q,r} D \Delta z + \rho \pi \frac{D^2}{8} \Delta z \frac{d\overline{H}}{dt}$$
(B.1)

Rielaborando algebricamente l'Eq. (B.1) e prendendo il limite per  $\Delta z$  che tende a zero, si ottiene:

$$j_{q,r} = \frac{\rho \dot{V}}{D} \frac{\partial \bar{H}}{\partial z} + \rho \pi \frac{D}{8} \frac{\partial \bar{H}}{\partial t}$$
(B.2)

Scrivendo l'entalpia in funzione della temperatura dell'olio, si ha:

$$j_{q,r} = \frac{\rho \dot{V} C_{po}}{D} \frac{\partial T_o}{\partial z} + \frac{\rho \pi D C_{po}}{8} \frac{\partial T_o}{\partial t}$$
(8.1)

Esplicitando infine il flusso termico alla parete in funzione della differenza di temperatura tra prodotto e camicia, l'Eq. (8.1) diventa:

$$h(T_o - T) = \frac{\rho \dot{V} C_{po}}{D} \frac{dT_o}{dz} + \rho \pi \frac{D}{8} \frac{dT_o}{dt}$$
(B.3)

Introducendo le variabili adimensionate:

$$\tilde{z} = \frac{z}{D}$$

$$\tilde{t} = \frac{t}{\tau} = \frac{t}{\left(\frac{8\dot{V}}{\pi D^3}\right)}$$
(B.4)

$$\theta = \frac{T_o - T}{T_o} = 1 - \frac{T}{T_o}$$

L'Eq. (B.3) può essere riscritta come:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tilde{z}} + \frac{\partial \theta}{\partial \tilde{t}} + \frac{hD^2}{\rho \dot{V}C_{po}} \frac{\theta}{1-\theta} = 0 \tag{B.5}$$

# Ringraziamenti

Tengo a ringraziare l'azienda BASF Italia Spa per avermi permesso di svolgere la tesi presso il loro stabilimento. In particolare, vorrei ringraziare l'Ing. Andrea Nasuti e Roberto Brucculeri Giali per il supporto continuo e la pazienza infinita mostrata nei momenti di difficoltà incontrati durante lo svolgimento di questo elaborato.

Desidero inoltre ringraziare i miei familiari, che non hanno mai fatto mancare il loro appoggio, e tutte le persone che hanno contribuito a rendere gli anni passati al Politecnico di Torino una parte indimenticabile della mia vita.