

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Monitoraggio della fase di pre-polimerizzazione di un
processo per la produzione di poliuretano



Relatori

Prof. Antonello Barresi

Prof. Davide Fissore

Candidato

Tamara Sergi

Luglio 2019

Indice

1.	Introduzione	1
2.	La chimica dei poliuretani	3
2.1	Cenni storici	3
2.2	Isocianati	4
2.3	Polioli	8
2.4	Additivi	10
3.	L'impianto produttivo	13
3.1	Cenni storici.....	13
3.2	Stabilimento di Villanova d'Asti.....	13
3.2.1	Reparto A- Polioli	14
3.2.2	Reparto B- Prepolimeri	15
4.	Gestione dell'impianto	17
4.1	Sistema di automazione.....	17
4.2	Process Control System - PCS 7	18
5.	Monitoraggio dell'impianto	21
5.1	Calore di reazione on line.....	21
5.2	Osservatore di Luenberger.....	22
5.3	Approccio statistico.....	23
6.	Algoritmi per l'implementazione del modello online	25
6.1	Calore di reazione online.....	25
6.2	Approccio modellistico.....	26
6.2.1	Caratteristiche del modello implementato.....	26
6.2.2	Miglioramento del modello implementato.....	27
6.2.2.1	Stima dei coefficienti di scambio.....	28
6.2.2.2	Stima del calore di reazione.....	29
6.2.2.3	Applicazione osservatore di Luenberger.....	30
6.2.3	Significato fisico dei parametri k.....	32
6.2.4	Implementazione del modello nel sistema di automazione.....	33
6.2.5	Calcolo del fingerprint.....	36
6.3	Approccio statistico	37
6.3.1	Determinazione delle Normal Operating Conditions (NOC).....	38

6.3.2	Analisi off line.....	41
6.3.3	Monitoraggio on line.....	43
7.	Risultati	45
7.1	Calcolo del calore di reazione online.....	45
7.2	Calcolo del calore di reazione mediante l'utilizzo dell'osservatore.....	50
7.3	Calcolo del calore di reazione con metodo statistico.....	54
7.3.1	Applicazione nel monitoraggio di una produzione.....	59
8.	Conclusioni.....	61
9.	Lista dei Simboli	63
10.	Bibliografia.....	67
11.	Sitografia	69
	Appendice A.....	71
	Appendice B.....	75
	Appendice C.....	83
	Appendice D.....	87
	Ringraziamenti	93

1. Introduzione

La sede di BASF Italia S.p.A. a Villanova d'Asti, dove è stato condotto il presente lavoro di Tesi, è un'azienda specializzata nella produzione di sistemi poliuretanici. In particolare, viene prodotto in batch un intermedio di reazione, il prepolimero, generatosi dalla reazione esotermica di isocianati con polioli (a base poliестere o poliетere).

I processi discontinui generalmente presentano da una produzione all'altra alcune variazioni, le quali si manifestano a causa della presenza di deviazioni delle variabili di processo rispetto ai valori desiderati, errori nel carico dei componenti della ricetta e disturbi derivati dalla presenza di impurità. Le condizioni anomale che si sviluppano durante le operazioni batch possono condurre alla produzione di almeno un batch, o una sequenza di batch, con prodotti di qualità scadente, da cui deriva l'importanza di rilevare immediatamente le incongruenze rispetto alle condizioni desiderate, e porre rimedio il più velocemente possibile.

In funzione del tipo di poliolo, la cinetica di reazione differisce considerevolmente e di conseguenza il calore di reazione sviluppato varia. Tra i diversi impianti di BASF che producono poliuretani, questo è l'unico sito il quale, al fine di migliorare il sistema di monitoraggio del processo, realizza uno specifico tipo di controllo, che si basa sul calcolo del calore di reazione on-line all'interno dei reattori di prepolimerizzazione.

La stima istante per istante della quantità di calore generata dalla reazione permette di determinare se la composizione delle materie prime è conforme alle specifiche di progetto fin dal momento del carico dei reagenti stessi. Precedenti studi (Van Gysel et al., 2011) infatti hanno individuato la possibilità di reazioni fuggitive, nel caso in cui i reagenti introdotti contengano tracce del catalizzatore alcalino utilizzato nella produzione delle materie prime stesse.

Grazie alle tecnologie disponibili, è possibile avere accesso ad una notevole quantità di informazioni riguardo le produzioni eseguite negli ultimi 10 anni. È possibile quindi utilizzare tali dati, in modo da migliorare le conoscenze del processo e così facendo ottimizzare le prestazioni dei controllori impiegati. In Figura 1.1 è schematizzato il processo che è necessario eseguire al fine di utilizzare al meglio la notevole quantità di dati; in particolare, al fine di ottenere informazioni utili, è necessario selezionare le variabili di interesse e tenere in considerazione unicamente i valori rilevanti al fine dell'analisi.

Per fare ciò, è necessario avere una conoscenza approfondita del processo e delle operazioni eseguite durante la produzione, in modo da ottenere un modello che descriva la fisica del processo e che sia capace di predire l'evoluzione del sistema. Quindi, avendo a disposizione il valore di tutte le variabili più importanti e delle equazioni di bilancio che le mette in relazione, è possibile trovare il valore delle variabili che ottimizzano il processo (sia in termini economici, che in funzione delle esigenze operative). Dopodiché, è necessario implementare un modello per il monitoraggio online, allo scopo di regolare le variabili durante tutta la produzione e controllare che rimangano entro il range stabilito con il processo di ottimizzazione dapprima effettuato.

Generalmente, nonostante i vantaggi di un monitoraggio online, la maggior parte delle produzioni discontinue sono effettuate senza una vera e propria forma di monitoraggio in tempo reale, che permette di verificare che la produzione avanzi in modo tale da ottenere un prodotto che rispetti le specifiche o che indichi la presenza di errori che potrebbero essere corretti prima del termine della produzione. Quindi, nella maggior parte dei casi, il monitoraggio del processo si basa unicamente sul mantenimento della corretta sequenza operativa e sull'automazione della maggior parte degli stadi che costituiscono un determinato processo.

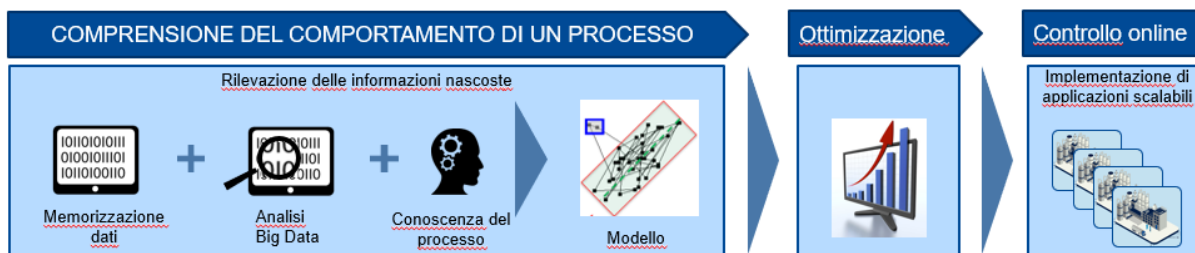


Figura 1.1. Utilizzo di big data per l'ottimizzazione di un processo (Reis e Gins, 2017)

Nel caso esaminato, i dati riguardanti temperature, portate ed aperture delle valvole, sono registrate ogni minuto e memorizzate all'interno dei server, quindi è stata eseguita una cernita in modo da lavorare unicamente con i valori più significativi per il calcolo del calore di reazione offline. Dopodiché è stato necessario elaborare un modello che mettesse in relazione questi valori e implementarlo online. In particolare, il modello trovato può tenere in considerazione la fisica del sistema se si basa su bilanci di materia ed energia coinvolti nel processo oppure può essere un modello di tipo statistico, il quale si basa sui profili delle variabili misurate e trova una correlazione tra gli scostamenti rispetto ai valori medi nel tempo.

Nel primo caso, l'obiettivo è quello di calcolare il calore di reazione on-line; quindi all'interno del sistema di controllo dell'azienda si è implementato un modello matematico per la predizione dello sviluppo di tale calore durante il processo. Purtroppo, nello sviluppo del modello sono presenti alcune semplificazioni che rendono impreciso l'utilizzo dello stesso in tutte le produzioni.

Nel caso del controllo statistico di un processo produttivo, lo scopo è quello di individuare il più velocemente possibile il verificarsi di condizioni che sono distanti da quelle in cui si assume che il funzionamento del processo sia corretto: quanto più veloce è l'individuazione delle cause, tanto prima potranno essere avviate azioni di correzione, così da evitare la produzione di molti prodotti di qualità non accettabile. Infatti, negli archivi dell'azienda sono stati raccolti i dati relativi alle condizioni di processo di diversi anni di produzione e questi sono stati organizzati ed analizzati in modo tale da costruire delle funzioni predittive. In questo caso, le carte di controllo sono lo strumento principale: esse vengono usate per monitorare i parametri di un processo. Mediante il controllo statistico di un processo è possibile eliminare la variabilità all'interno del processo stesso: per quanto non sia possibile eliminarla completamente, le carte di controllo costituiscono un efficace strumento per ridurla il più possibile.

Per tale motivo, la presente Tesi ha come duplice obiettivo quello di migliorare il modello matematico per il calcolo on line del calore di reazione già implementato, correggendo le incertezze legate alle ipotesi formulate durante la scrittura dei bilanci, e quello di valutare la possibilità di sperimentare un approccio di tipo statistico in alternativa a quello modellistico per ottimizzare il monitoraggio di processo.

La Tesi è strutturata in modo tale da presentare dapprima le nozioni fondamentali riguardanti la chimica del poliuretano e si descriverà brevemente il sistema di automazione ed il software utilizzato per il calcolo del calore di reazione online. Nel capitolo 5 vengono esposte le nozioni teoriche principali riguardo ai modelli utilizzati, mentre nel capitolo 6 si propongono le equazioni utilizzate. I risultati principali ed ulteriori miglioramenti possibili sono invece discussi nel capitolo 7 ed 8.

2. La chimica dei poliuretani

2.1 Cenni storici

Il primo uretano è stato sintetizzato nel 1849 da Wurtz, mentre il Poliuretano (PU) venne per la prima volta prodotto nel 1937 da O. Bayer, il quale fece reagire un diisocianato ed un poliolo poliesteri mediante una poliaddizione (Gama et al., 2017) (Figura 2.1).

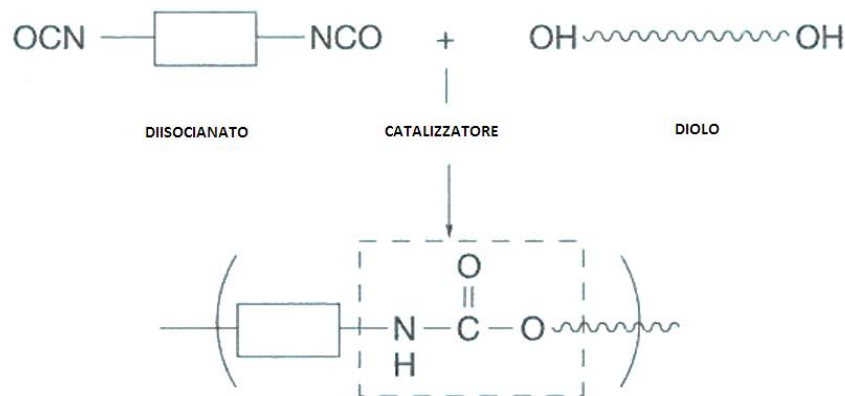


Figura 2.1. Schema reazione della sintesi del poliuretano

Fino a quel momento, per la produzione della plastica venivano utilizzati altri due metodi: la polimerizzazione e la policondensazione. Nel primo caso, monomeri olefinici venivano fatti reagire fino a produrre macromolecole lineari. Nel secondo caso, era necessario lavorare in condizioni di vuoto ad elevate temperature, per permettere la rimozione dell'acqua. Al contrario, la poliaddizione catalizzata procede in condizioni non estreme e senza la formazione di sottoprodotti.

Negli anni 40 i poliuretani trovarono applicazione nel settore dei trasporti come adesivi e nell'industria manifatturiera come isolanti. Solo all'inizio degli anni 50 vennero prodotte le prime gomme, che trovarono da subito utilizzo nel settore calzaturiero.

Nel 1957 la Wyandotte Chemical Co. (attuale BASF Wyandotte) introdusse l'utilizzo dei polioli polieteri, più economici dei poliesteri e con cui era possibile produrre schiume flessibili con un ampio spettro di caratteristiche, tali da renderle adatte a molteplici applicazioni. Successivamente, grazie all'utilizzo di diversi agenti espandenti, polioli polieteri e polimeri isocianici, la tecnologia si è sviluppata nella produzione di schiume rigide.

Negli anni, la semplicità di produzione data dalla ridotta gamma di reagenti ha fatto sì che l'interesse verso il PU crescesse. Inoltre, era interessante come il prodotto potesse avere svariate proprietà, in funzione degli additivi introdotti.

I poliuretani si distinguono per il tipo di catena (lineare, ramificata o reticolata) e per l'ordine sterico; possono essere infatti amorfi o parzialmente cristallini. Di conseguenza, con il termine poliuretani attualmente si distinguono prodotti assai diversi per il tipo di utilizzo e per le tecniche di lavorazione. In Figura 2.2 sono riportate le tipologie di prodotti poliuretanicamente globalmente fabbricati nel 2016.

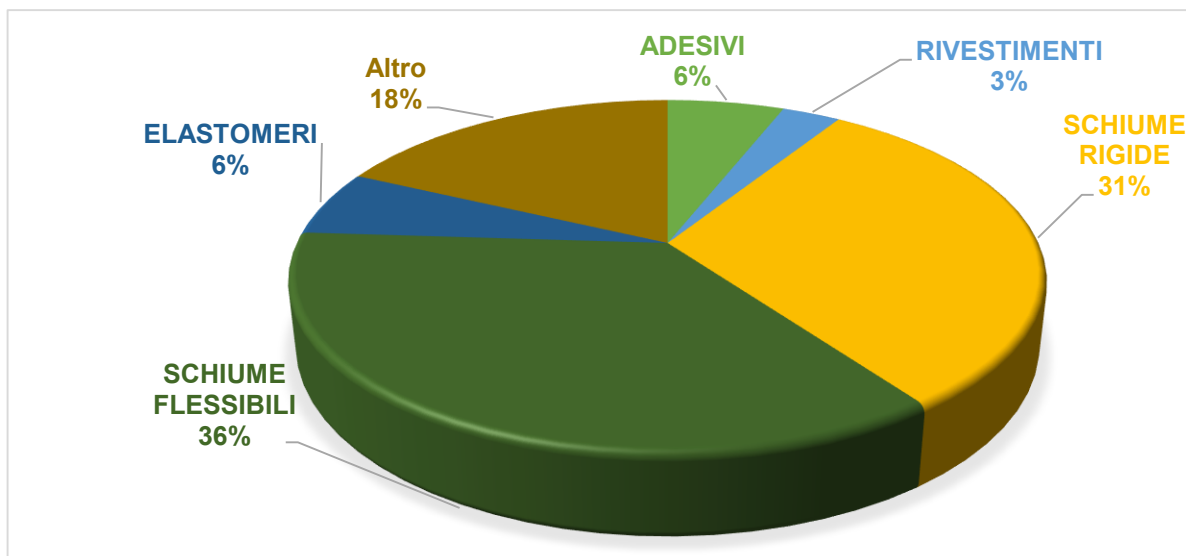


Figura 2.2. Consumo globale di poliuretano nel 2016 (www.polyurethanes.org [online]).

Ma prima di descrivere brevemente la vasta gamma di prodotti poliuretanicici che è possibile ottenere, si presentano nei seguenti paragrafi gli elementi chiave nella reazione di poliaddizione per la sintesi del poliuretano.

2.2 Isocianati

Il reagente essenziale per la sintesi del poliuretano è l'isocianato, caratterizzato dal gruppo $-N=C=O$, particolarmente reattivo. Questa sua caratteristica è dovuta principalmente alla parziale carica positiva sull'atomo di carbonio, stabilizzata per risonanza, che lo rende adatto ad essere attaccato da un nucleofilo.

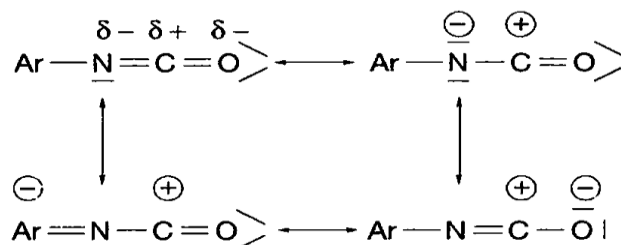


Figura 2.3. Distribuzione cariche su gruppo isocianato

La reazione di sintesi degli isocianati è stata scoperta nel 1884 da Hentschel e consiste in due stadi: nel primo step una ammina primaria reagisce con il fosgene, mentre nel secondo step di reazione l'acido cloridrico viene separato mediante una eliminazione per riscaldamento (Figura 2.4).

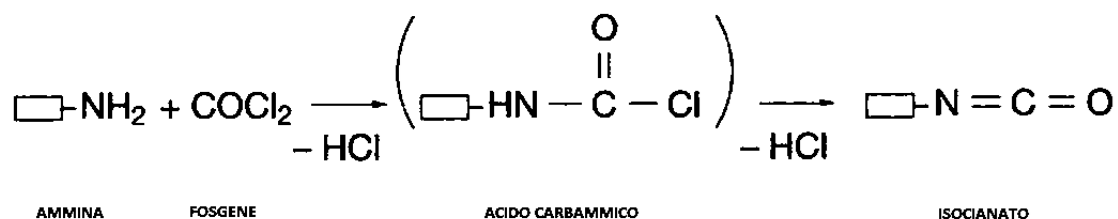


Figura 2.4 Schema della reazione di sintesi dell'isocianato

In funzione delle specie legate al gruppo isocianato, gli isocianati possono essere alifatici, cicloalifatici, policiclici o aromatici. Nell'attacco all'isocianato, i gruppi più elettronegativi aumentano la reattività, quindi gli isocianati alifatici sono meno reattivi di quelli aromatici. I due isocianati aromatici più utilizzati sono il toluene diisocianato (TDI) ed 1-isocianato-4-[(4-fenilisocianato)metil]benzene (MDI), infatti la produzione del 95% di tutti i poliuretani utilizza TDI, MDI e loro miscele isomeriche e polimeriche. In funzione del tipo di isocianato usato per la produzione di PU, esso avrà determinate proprietà e caratteristiche finali. La scelta dell'isocianato per la produzione di PU è determinata dalle proprietà richieste e dall'utilizzo finale del prodotto.

I principali isocianati disponibili sul mercato sono elencati in Tabella 2.1 ed in Figura 2.5.

Tabella 2.1 Gli isocianati normalmente usati per la sintesi di poliuretano con pesi molecolari e temperature di fusione (Sharmin & Zafar, 2012)

Composto	Formula Chimica	Peso Molecolare, kg/kmol	Temperatura di Fusione, °C
2,4-Toluene diisocianato (TDI)	$C_9H_6O_2N_2$	174.2	21.8
Di-fenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	250.3	39.5
Esametilene diisocianato (HDI)	$C_8H_{12}O_2N_2$	168.2	-67
Naftalene di-isocianato (NDI)	$C_{12}H_6O_2N_2$	210.2	127

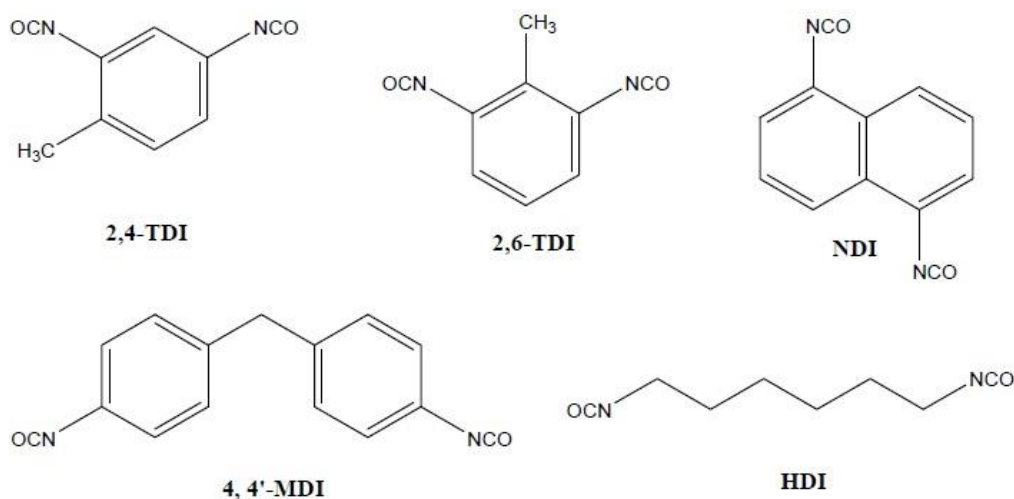


Figura 2.5. Struttura molecolare degli isocianati principalmente utilizzati nella produzione di poliuretano (Sharmin & Zafar, 2012)

La miscela di MDI prodotta mediante fosgenazione di poliammine aromatiche è costituita da due prodotti: l'MDI monomerico (MMDI) purificato e l'MDI polimerico (PMDI). Il primo, separato per distillazione, è il difenilmetan-4,4'-diisocianato, solido cristallino a temperatura ambiente. Questa specie ha una forte tendenza a dimerizzare se stoccato a

temperature superiori a 40°C; per tale ragione, sono stati sintetizzati degli MDI puri modificati, liquidi a temperatura ambiente, che non dimerizzano. Per ridurre la temperatura di fusione del 4,4'MDI, è sufficiente alimentare un diolo alifatico a basso peso molecolare, i quali reagiscono generando di-uretani solubili nella miscela. Utilizzando Le l'MMDI vengono prodotti prepolimeri utili per la realizzazione di schiume flessibili, suole di scarpe e polimeri termoplastici (TPU).

L'MDI polimerico è una miscela di isocianati con due o più anelli aromatici e gruppi isocianato che si ritrovano sul fondo della colonna di distillazione come residuo. Il PMDI è un liquido caratterizzato dalla viscosità e dal contenuto di gruppi isocianici reattivi.

Il TDI è un liquido con bassa viscosità a temperatura ambiente prodotto utilizzando la toluen diammina come reagente. Solitamente si trova come miscela di due isomeri, 2,4-TDI e 2,6-TDI, in rapporto 80:20 o 65:35.

Nonostante il processo per la sintesi dell'MDI sia più complesso, esso viene di solito preferito rispetto al TDI, in quanto è possibile ottenere una vasta gamma di prodotti, dipendentemente dalla funzionalità ed inoltre è meno pericoloso da utilizzare, data la minore volatilità.

Il gruppo isocianico reagisce con specie chimiche contenenti idrogeno attivo, in modo da generare composti uretanici stabili tramite reazioni esotermiche.

- Reazioni con gruppi ossidrilici catalizzate da composti organometallici (Figura 2.6).

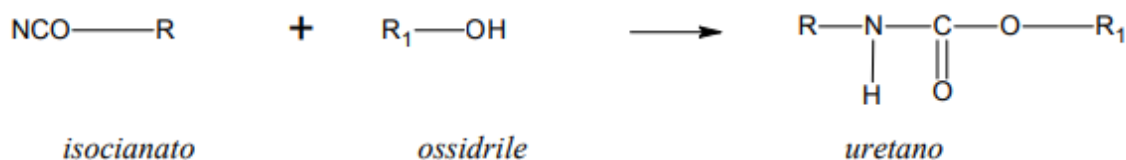


Figura 2.6. Schema di reazione di addizione tra gruppo isocianico ed ossidrile

La reazione è un'addizione esotermica ($\Delta H \approx -100$ kJ/mole-NCO) con energia di attivazione $E_a = 42$ kJ/mole. I gruppi ossidrilici primari reagiscono più velocemente dei secondari e questi, a loro volta, reagiscono più velocemente dei terziari.

- Reazioni con gruppi amminici, le quali producono gruppi urea disostituiti (Figura 2.7).

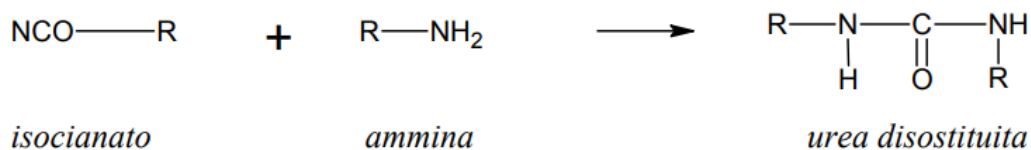


Figura 2.7 Schema di reazione di addizione tra gruppo isocianico ed amminico

La reazione è esotermica e la cinetica aumenta al crescere della basicità delle ammine: le ammine alifatiche reagiscono più velocemente di quelle aromatiche.

- Reazioni con l'acqua, sono lente in assenza di catalisi ed a temperatura inferiore a 50 °C tuttavia, aumentando la temperatura, possono rischiare di diventare violente. Con l'acqua gli isocianati reagiscono secondo due meccanismi: il primo prevede la generazione di un intermedio come gli acidi carbammici, i quali, essendo instabili, reagiscono ulteriormente generando ammine ed anidride carbonica (Figura 2.8):

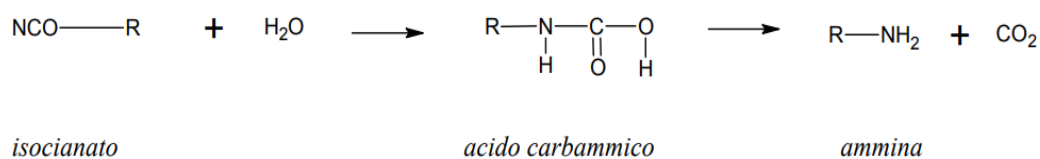


Figura 2.8. Schema di reazione di addizione tra gruppo isocianico ed acqua (meccanismo 1)

Tale reazione di idrolisi, nel caso in cui si abbia un eccesso di isocianato, è seguita da un secondo, che prevede la reazione dell'ammina con il gruppo isocianico di un'altra molecola. Tale reazione risulta nella produzione di uree insolubili variamente sostituite (Figura 2.9):

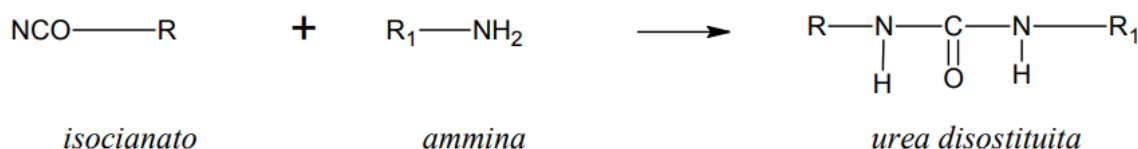


Figura 2.9. Schema di reazione di addizione tra gruppo isocianico ed acqua (meccanismo 2)

- Reazioni con gruppi carbossilici sono piuttosto lente, esotermiche ed avvengono con sviluppo di anidride carbonica (Figura 2.10):

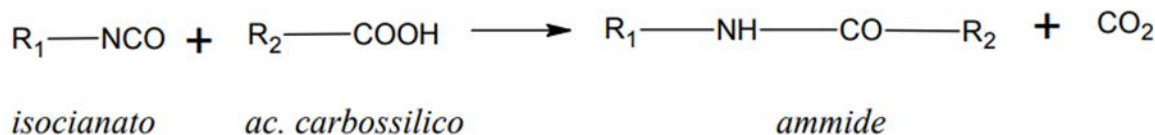


Figura 2.10. Schema di reazione di addizione tra gruppo isocianico ed acido carbossilico

- Reazioni con urea che producono gruppi biureto, e con gruppi uretanici per dare allofanati. Nella sintesi dei prodotti poliuretanic, la presenza di alcoli o acqua (i quali sono nucleofili più forti) competono con queste reazioni, rallentandole.
- Reazioni tra isocianati aromatici con conseguente produzione di dimeri e trimeri (Figura 2.11). Normalmente, tali fenomeni sono indesiderati in quanto portano a una diminuzione della qualità dell'isocianato disponibile. MMDI dimerizza facilmente anche in fase di stoccaggio, secondo la reazione in Figura 2.11. La velocità di dimerizzazione è bassa per temperature inferiori a 0°C e temperature comprese tra 40 e 45°C. Si può quindi scegliere di conservare il prodotto allo stato solido oppure allo stato liquido in serbatoi mantenuti a temperature comprese tra 40 e 44°C. Infatti, oltre i 45°C si ha un progressivo incremento del fenomeno di dimerizzazione dovuto all'esotermia della reazione (Figura 2.12).

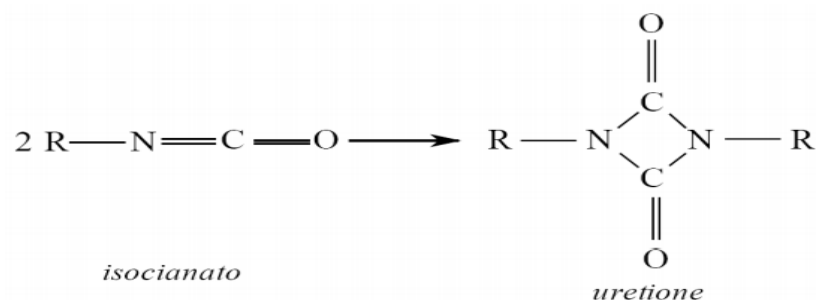


Figura 2.11. Schema di reazione tra gruppi isocianati

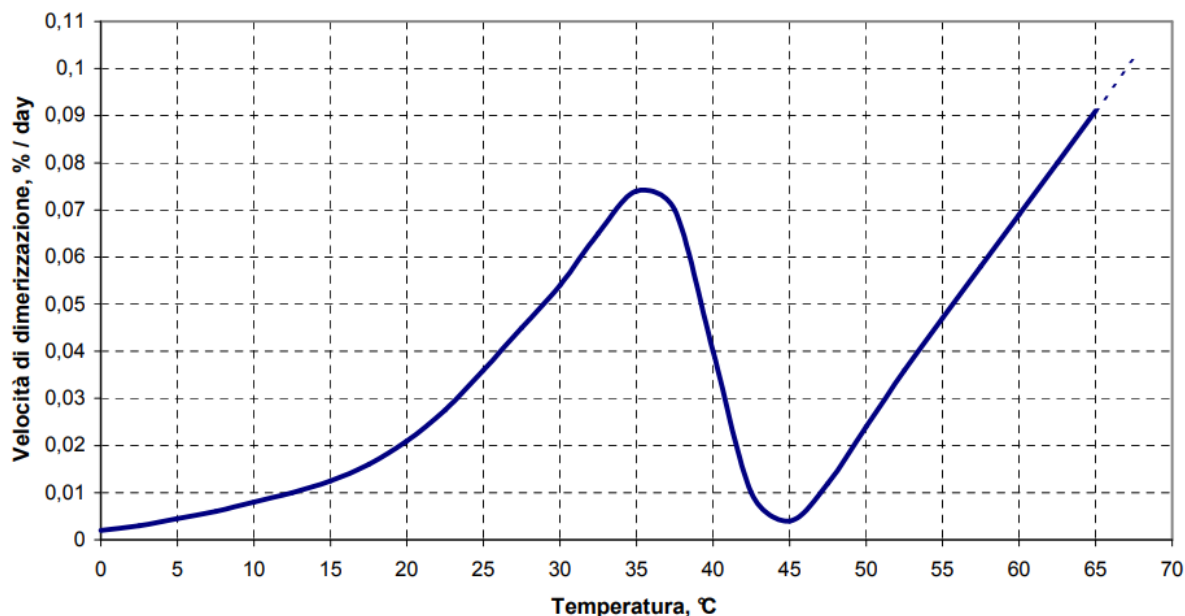


Figura 2.12. Velocità di formazione del dimero in funzione della temperatura di stoccaggio (Van Gysel et al. 2011)

2.3 Polioli

Per la produzione dei poliuretani, gli isocianati sono fatti reagire con prodotti poliossidrilici con peso molecolare compreso tra 400 e 6000 g/mol e con funzionalità compresa tra 2 e 8. Queste due caratteristiche, insieme alla struttura del poliolo, sono fondamentali nel caratterizzare il grado di reticolazione e le caratteristiche finali del polimero poliuretano. Esistono vari tipi di polioli, ma quelli più comunemente usati sono di tipo polietere e poliesteri.

In Tabella 2.2 sono presentate le caratteristiche fondamentali dei polioli, in funzione del prodotto finale desiderato.

Un ulteriore parametro rilevante è la quantità di gruppi ossidrilici in grado di reagire con l'isocianato per unità di massa del poliolo. Tale parametro viene indicato come numero OH.

Tabella 2.2 Proprietà principali dei polioli usati nella sintesi del PU (tratta da Sharmin & Zafar, 2012, adattato)

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

$$\text{Numero OH} = \frac{56.1 \times \text{Funzionalità}}{\text{Peso Molecolare}} \times 1000 \left(\frac{\text{gKOH}}{\text{kg}} \right) \quad (2.1)$$

I polioli polieteri (PETP) sono quelli maggiormente utilizzati e derivano dalla reazione di addizione di ossidi di etilene e propilene, in presenza di un catalizzatore acido o basico. Come iniziatori possono essere usati alcoli o ammine. La struttura dei polioli può essere controllata selezionando in modo idoneo anche la funzionalità delle specie iniziatrici. Per ottenere schiume flessibili si può usare il glicerolo, mentre per le schiume rigide, composti ossidrilici come gli zuccheri sono ideali.

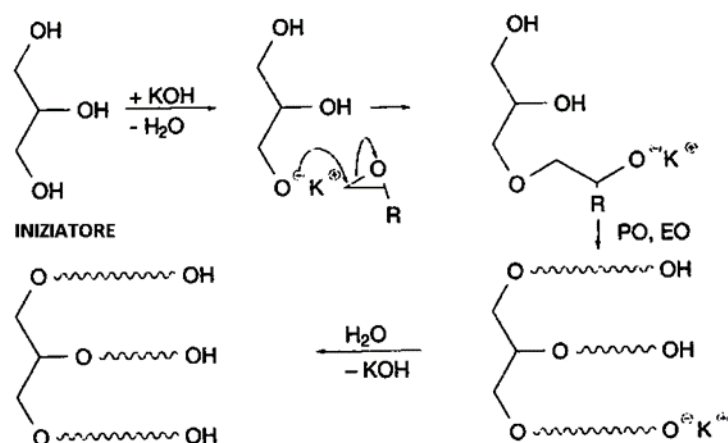


Figura 2.14. Reazione di sintesi di un poliolo di tipo etere

I polioli poliesteri (PEP) sono ottenuti mediante la policondensazione tra di- o polialcoli e acidi di- o policarbossilici. Data la viscosità maggiore rispetto al tipo precedente, risulta più dispendiosa movimentare. Inoltre, questa specie chimica tende maggiormente a deteriorarsi, data la minore resistenza all'idrolisi. Tale problematica è risolvibile alimentando una quantità limitata di carbodiimmidi (R-N=C=N-R). Al contrario, i PETP tendono a resistere maggiormente all'idrolisi, tuttavia sono maggiormente soggetti all'ossidazione.

Se il prodotto desiderato è un PU rigido, con alta stabilità termica e resistenza chimica, è necessario usare nella miscela reagente un PEP molto ramificato, al contrario, se la caratteristica finale voluta è una buona flessibilità a discapito di una minore resistenza chimica, viene alimentato un PEP meno ramificato (Figura 2.15).

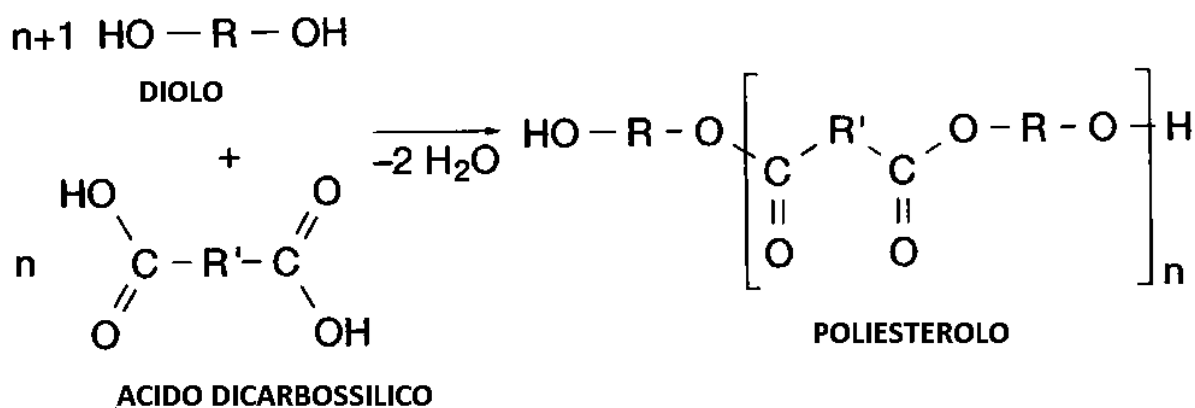


Figura 2.15. Reazione di sintesi di un poliolo di tipo estere

2.4 Additivi

Al fine di ottenere particolari caratteristiche, spesso vengono aggiunte delle specie chimiche alla miscela reagente. Questi composti possono agire come catalizzatori, reticolanti, estensori di catena, intercettatori di umidità, tensioattivi, coloranti o ritardanti di fiamma.

Fondamentali sono i catalizzatori, i quali accelerano la poliaddizione ed inibiscono le reazioni secondarie. Tra i composti utilizzabili, si ritrovano basi organiche (ammine terziarie) e composti organometallici a base di stagno. Solitamente, data la bassa volatilità dei catalizzatori metallici, si preferiscono questi ai catalizzatori amminici. Le ammine terziarie non hanno la possibilità di reagire con i composti isocianici, a causa dell'assenza di atomi di idrogeno attivo, tuttavia possono velocizzare le reazioni del gruppo isocianico con l'acqua e degli isocianati con i gruppi ossidrilici. Tale effetto catalitico è dato dalla formazione con i gruppi isocianici di complessi, i quali reagiscono più facilmente con composti contenenti atomi di idrogeno attivo.

Gli estensori di catena più usati sono polioli e poliammine a basso peso molecolare, che reagiscono con il di-isocianato in modo tale da generare segmenti di poliuretano o poliurea nel polimero poliuretano. Lo scopo principale è quello di aumentare il modulo elastico e la temperatura di transizione vetrosa del poliuretano. I reticolanti più comuni invece sono costituiti da polioli e poliammine con funzionalità maggiore uguale a 3, i quali permettono di incrementare il livello di legami covalenti nelle schiume rigide e semi-rigide.

Molto importante per la stabilità e la lunga durata del prodotto finito è la presenza di intercettatori, con il compito di rallentare le reazioni di idrolisi.

Le strutture cellulari caratteristiche delle schiume sono generate mediante l'utilizzo di agenti espandenti, che producono gas attraverso due meccanismi differenti. Nel caso del meccanismo di tipo chimico, l'agente espandente è l'anidride carbonica, generata dalla reazione dell'isocianato con acqua o acidi carbossilici. Nel caso del meccanismo di tipo fisico, si ha l'evaporazione degli agenti espandenti di tipo fisico, a causa del calore di reazione sviluppato durante la miscelazione dei reagenti. Tra gli agenti espandenti di tipo fisico ci sono i composti organici fluorurati basso bollenti.

Grazie all'utilizzo dei tensioattivi nella miscela reagente, è possibile miscelare componenti che non sarebbero compatibili tra loro ed è reso più facile il controllo del grado di apertura delle celle nella produzione di schiume flessibili.

A causa della loro natura, i poliuretani, possono dare luogo a fenomeni di combustione, nel caso in cui intervengano le condizioni ideali. Per evitare ciò, soprattutto nei materiali usati nell'edilizia, si possono aggiungere i ritardanti di fiamma.

Riempitivi di tipo organico od inorganico possono essere utilizzati per particolari applicazioni. Infatti, la loro presenza influenza varie caratteristiche del prodotto finale, come l'uniformità della struttura cellulare, la resistenza a trazione del poliuretano e le sue proprietà meccaniche.

Altri additivi che possono essere aggiunti sono: inibitori di ossidazione, stabilizzanti UV e coloranti.

3. L'impianto produttivo

3.1 Cenni storici

La storia del sito produttivo di Villanova d'Asti inizia nel 1964, quando venne fondata l'azienda Elastollan Italiana S.p.A. (ELIT) per la produzione di granulato termoplastico, utilizzato nell'industria calzaturiera. Dal 1969 l'attività si concentra sulla produzione di sistemi poliuretani per applicazioni in vari settori, dall'edilizia all'arredamento.

A partire dal 1975, l'azienda fa parte del gruppo BASF, essendo stata acquisita in quell'anno dalla Elastogran GmbH. Nel 1981 l'attività dell'azienda si accresce, coinvolgendo anche la commercializzazione di materie prime nel settore dei poliuretani, fatto che rende necessario un ampliamento del sito.

Ripercorrendo la storia dell'azienda, il 1987 risulta un anno fondamentale per lo sviluppo della stessa nel settore calzaturiero; infatti data la notevole quantità di poliesteri necessario, viene acquistata la Resines Synthetiques Routtand S.p.A. di Zingonia di Verdellino presso Bergamo, la cui attività si focalizza nella produzione di resine poliesteri.

Grazie alla fusione dei due siti produttivi, l'azienda si impone rispetto alla concorrenza andando a commercializzare le materie prime ed i propri sistemi poliuretani anche in Medio Oriente ed in Nord Africa. Tra i prodotti finiti che vengono venduti, hanno particolare importanza il marchio Cellasto, che rappresenta un elastomero poliuretano utilizzato nel settore automobilistico date le alte proprietà meccaniche e dei sistemi poliuretani in granuli (TPU) usati nello stampaggio per iniezione, estrusione e soffiaggio.

A conferma della crescente importanza dell'azienda, nel 1996 ottiene il certificato di competenza a livello europeo per la produzione di sistemi poliuretani a base poliesteri per il settore calzaturiero.

Attualmente, la produzione dello stabilimento di Villanova d'Asti è impiegata dall'industria automobilistica, al settore della refrigerazione fino a quello dell'arredamento, mantenendo una posizione leader nel settore calzaturiero.

3.2 Stabilimento di Villanova d'Asti

La sintesi dei poliuretani può essere realizzata mediante un processo monostadio oppure tramite un processo con prepolimero. Nel primo caso, i reagenti vengono miscelati direttamente con eventuali additivi e catalizzatori in un unico step, mentre con la seconda tipologia si produce un intermedio di poliaddizione tra isocianati e polioli, che è soggetto ad una successiva reazione per l'allungamento di catena.

Quest'ultima metodologia è quella maggiormente utilizzata in quanto la reazione è meglio controllata. Infatti, passando attraverso la formazione del prepolimero, le caratteristiche del prodotto finale possono essere manipolate più semplicemente. Inoltre, con questa metodologia reazioni secondarie che possono ridurre la produttività dell'impianto, quali cristallizzazione e dimerizzazione, vengono rallentate. Infine, l'intermedio di reazione ha un peso molecolare più elevato, il che ne limita le perdite per evaporazione.

Il prepolimero è prodotto in reattori con volume compreso tra i 5 ed i 20 m³, andando a miscelare un eccesso di isocianati con i polioli. Questo intermedio poliuretano è designato come componente B che il cliente avrà il compito di miscelare con una soluzione di polioli, indicata con il nome di Componente A, in modo da ottenere il poliuretano desiderato.

Nella miscela sono presenti polioli, additivi, ritardanti di fiamma in funzione del particolare tipo di applicazione del prodotto finale. La produzione del componente A avviene in un reparto dedicato nel quale sono presenti diversi miscelatori, all'interno dei quali non avvengono reazioni chimiche. Essi hanno caratteristiche differenti in funzione del tipo di miscela di polioli e additivi alimentata. Infatti, se nella miscela la quantità di solidi presente è elevata, il miscelatore necessita di particolari tipi di agitatori, sistemi di carico delle polveri, apparecchiature ausiliarie (quali raschiatori) e pompe a membrana.

Nei paragrafi seguenti è descritto in modo più dettagliato il sistema di produzione.

3.2.1 Reparto A – Polioli

In quest'area dell'impianto sono presenti 19 serbatoi che fungono da miscelatori costruiti in acciaio inox. Tramite degli agitatori meccanici a pale avviene la miscelazione dei polioli, coloranti, agenti espandenti e catalizzatori. Su ciascun vessel sono presenti un imbuto ed un boccaporto per l'alimentazione di piccole quantità di materiale. I polioli sono alimentati direttamente dai serbatoi di stoccaggio o possono essere prelevati tramite pompe da fusti metallici o cisternette in polietilene. Per applicazioni particolari è necessario l'utilizzo di agenti espandenti che, a causa della ridotta solubilità nei polioli, vengono fatti passare attraverso un miscelatore statico.

Sebbene le operazioni avvengano a pressione atmosferica, è possibile la presenza di una sovrappressione in caso di emergenza; per tale motivo i miscelatori sono dotati di valvole di sicurezza collegate al servizio di blow-down. Al fine di garantire il raggiungimento della temperatura desiderata, si adopera un sistema di termostatazione. Questo prevede l'utilizzo di una camicia all'interno della quale passa dell'acqua, la cui temperatura è regolata mediante due scambiatori a piastre, che utilizzano rispettivamente acqua glicolata e olio diatermico come utility. I miscelatori sono coibentati con lana di roccia, in modo da mantenere la temperatura desiderata (solitamente nel range 20-40 °C). La regolazione della temperatura è importante per garantire lo stato liquido della soluzione ed una viscosità tale da garantirne la movimentazione.

Lo schema della termostatazione di un miscelatore è riportato nella Figura 3.1.

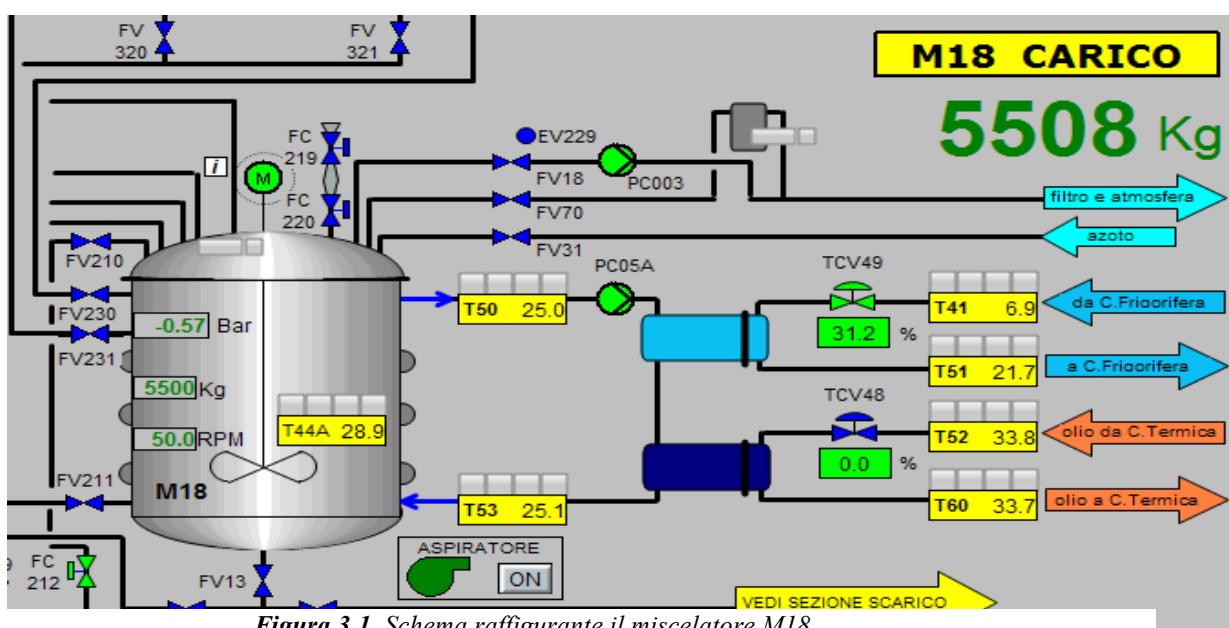


Figura 3.1. Schema raffigurante il miscelatore M18

Le operazioni in cui si suddivide il processo di produzione del componente A sono:

- Controllo di qualità delle materie prime e stoccaggio.
- Dosaggio delle specie, secondo i set point riportati in ricetta.
- Raggiungimento della temperatura desiderata.
- Inizio miscelazione meccanica.
- Controllo di qualità del prodotto ottenuto.
- Confezionamento in fusti e stoccaggio del componente A in magazzino.

Le tubazioni collegate ai serbatoi di stoccaggio permettono l'alimentazione degli isocianati. Solitamente, al fine di evitare l'ingiallimento del prodotto, è necessario alimentare da boccaporto una determinata quantità di antiossidante, mentre si può introdurre l'acidificante per scongiurare reazioni secondarie non desiderate.

3.2.2 Reparto B – Prepolimeri

Per la produzione dell'intermedio di reazione sono preposti 4 reattori; in aggiunta, è presente un reattore pilota di capacità meno elevata per l'analisi di nuove produzioni. Essi sono costituiti in acciaio inox e coibentati con lana di roccia. Il processo avviene in modo discontinuo ed una tipica ricetta consiste nei seguenti step:

- Carico isocianato dal serbatoio di stoccaggio.
- Raggiungimento temperatura richiesta.
- Carico di acidi e antiossidanti da boccaporto o imbuto.
- Carico polioli.
- Preriscaldamento reagenti.
- Mantenimento della temperatura necessaria alla reazione (attorno ai 70-90°C).
- Controllo di qualità del prodotto ottenuto.
- Confezionamento in fusti e stoccaggio del componente B in magazzino.

Gli isocianati alimentati sono tutti a base di 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI). Il carico di polioli avviene mediante tubo, ma le linee sono distinte in base a quale tipo di poliolo si sta caricando per evitare problemi di purezza del prodotto.

Un ambiente acido è necessario per inibire la reazione di formazione di isocianurati (ottenuta tramite la trimerizzazione di isocianati): per tale motivo vengono alimentati anche piccole quantità di acidificante, in modo da garantire il pH adeguato in ogni momento della reazione. Sempre in piccole quantità è necessaria la presenza di antiossidante, in modo tale da evitare l'ingiallimento del prodotto finale.

I polioli di tipo polietere e poliestere sono alimentate da linee di carico differenti, per evitare contaminazioni del prodotto. Per il medesimo motivo, se avvengono due produzioni consecutive con polioli di tipo differente, viene eseguito un lavaggio del reattore con isocianato. Al fine di conferire al prepolimero le caratteristiche opportune, è necessario mantenere la temperatura di set point per un determinato tempo, che varia in base alla produzione tra i 30 ed i 120 minuti.

Per la movimentazione della massa reagente si utilizza un agitatore meccanico con pale disposte su più livelli, in modo da garantire una miscelazione per lo più omogenea in tutto il volume. I parametri più critici per l'ottenimento delle caratteristiche di progetto sono il tempo di reazione e la temperatura. Per monitorare il secondo parametro si utilizzano delle sonde posizionate a differenti livelli del reattore e grazie alle misure ottenute il controllore regola l'apertura di due valvole a tre vie (TCV48 e TCV49) ed una valvola a due vie (TCV 50),

rappresentate in Figura 3.2. Modificando l'apertura di queste valvole si regola la portata di olio diatermico che arriva da centrale, la portata di ricircolo dell'olio stesso, e la percentuale della stessa utility che entra nello scambiatore di calore. Infatti, nel caso di queste apparecchiature in camicia fluisce l'olio diatermico che agisce da mezzo riscaldante o mezzo raffreddante in funzione della necessità specifica della produzione.

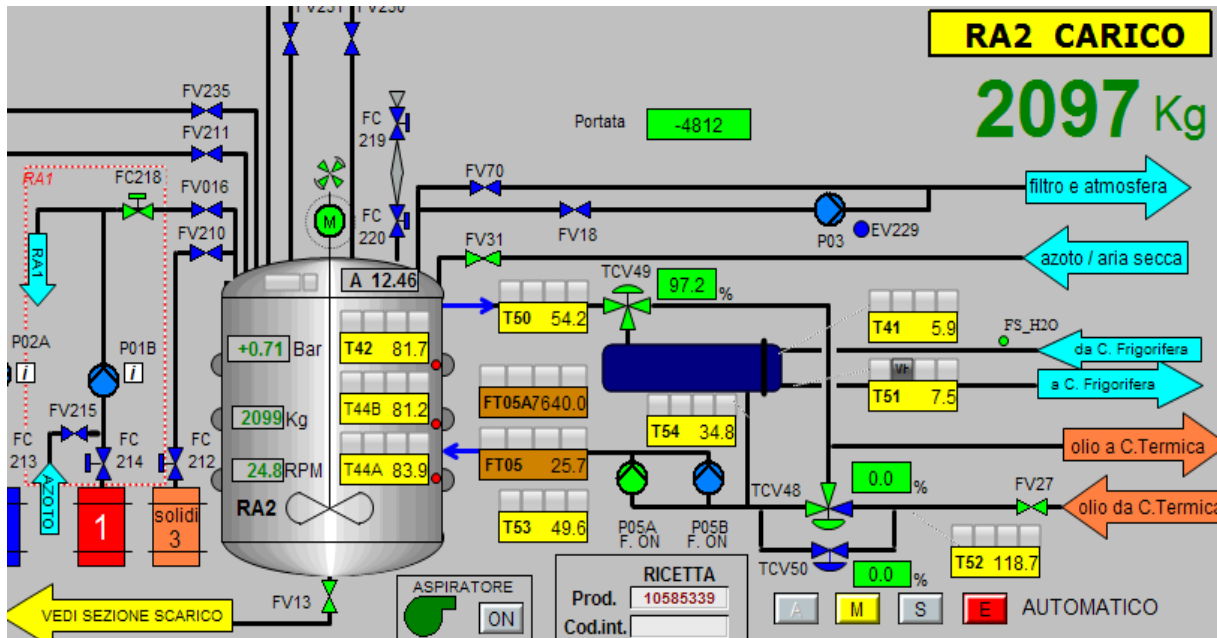


Figura 3.2 Schema raffigurante reattore RA2

Nel caso del reattore più piccolo, la regolazione della temperatura può avvenire mediante il ricircolo attraverso uno scambiatore esterno della massa reagente durante la reazione stessa (Figura 3.3). Una tecnica simile non è adoperabile nel caso degli altri reattori che hanno capacità maggiore. Al contrario dei miscelatori, nel caso dei reattori sono presenti due dischi di rottura per ciascun vessel. Infatti, gli isocianati potrebbero produrre delle specie solide che ostruirebbero le eventuali valvole di sicurezza. Per lo stesso motivo, vengono utilizzate delle pompe volumetriche, che risentono in modo minore di eventuali incrostazioni.

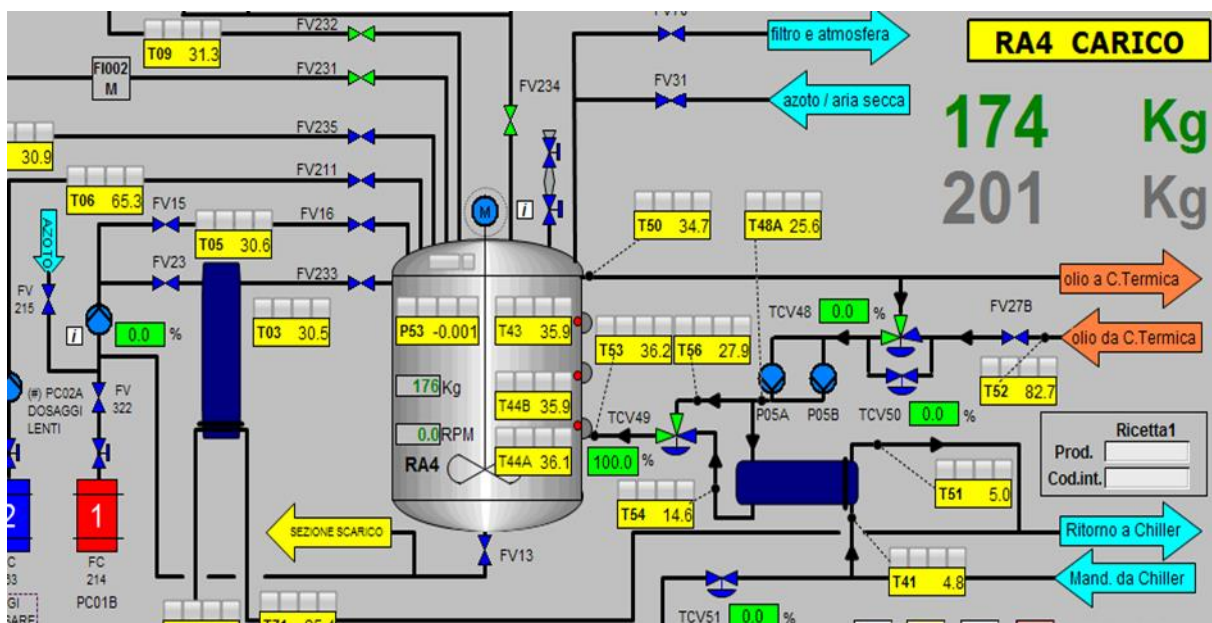


Figura 3.3 Schema raffigurante reattore RA4

4. Gestione dell'impianto

4.1 Sistema di automazione

Dal momento che un cliente effettua un ordine, la produzione viene gestita su tre diversi livelli (riportati schematicamente in Figura 4.1).

Dapprima, l'ordine viene caricato secondo un numero di batch sul software di gestione aziendale (SAP). Dopodiché, l'ordine viene ricevuto dal middleware (PUR-MES), su cui sono inserite le ricette da seguire per ciascun prodotto. Esso assegna a ciascun batch la propria ricetta, che deve essere controllata e confermata dall'ufficio produzione e dal laboratorio per la qualità. Infatti, devono essere validati sia i parametri del processo, sia la disponibilità delle materie prime, ma anche la compatibilità con le produzioni eseguite sulla stessa apparecchiatura. Infatti, se il prodotto finale può essere inquinato da impurezze dovute alle produzioni precedenti, è necessario eseguire un lavaggio dell'apparecchiatura (solitamente con isocianato). Infine, per il controllo delle operazioni che costituiscono ciascuna fase del processo si utilizza il terzo livello di software, il Distributed Control System (DCS).

Nel DCS sono presenti le interfacce verso il campo, costituite dalle schede elettroniche di acquisizione (ingressi) e comando (uscite), e le interfacce di comunicazione per i bus di campo, mediante i quali vengono scambiate le informazioni con trasmettitori ed attuatori. Grazie ai bus di campo i valori degli ingressi e delle uscite sono trasmessi ai controllori. Infatti, su ogni reattore e miscelatore è predisposto un PLC (Programmable Logic Controller), un computer industriale programmabile che, in base ai segnali provenienti dai sensori, esegue le istruzioni dei programmi in esso memorizzati e agisce sugli attuatori installati in impianto.



Figura 4.1. Schema gestione dell'impianto

Di conseguenza, ad eccezione di alcune azioni manuali, la maggior parte delle operazioni viene gestita automaticamente dal PLC e dai clients locati in produzione: in sala automazione e sala controllo è possibile visualizzare lo stato dei componenti in campo. Il PLC ha anche lo scopo di avvertire mediante un segnale acustico ed un messaggio sul computer l'operatore nel caso in cui si verificano condizioni anomale. In funzione del tipo di inconveniente riscontrato, l'operatore potrà decidere l'azione da compiere per il proseguimento dell'operazione. Le misure

trasmesse dai sensori, oltre ad essere utilizzate dal PLC, vengono archiviate dal sistema e possono essere utilizzate in seguito per risalire ai parametri del processo.

In azienda, il DCS si suddivide in PLC Siemens per il controllo del processo e PLC Hitachi per il controllo delle utilities.

4.2 Process Control System - PCS 7

L'ambiente di sviluppo utilizzato è Simatic PCS 7, con cui è possibile realizzare dalla stazione di ingegneria (ES) un progetto mediante l'utilizzo delle seguenti applicazioni:

- SIMATIC Manager, applicazione da cui è possibile accedere a tutte le funzioni disponibili.
- Hardware Configuration, la configurazione hardware di tutto il sistema (CPU, processori per la comunicazione ed alimentazione elettrica).
- CFC / SFC Editor, usati per creare le Continuous Function Charts (CFC) e le Sequential Function Charts (SFC).
- WinCC, editor grafico per la modifica delle pagine necessarie a gestire gli impianti (HMI: Human Machine Interface).

Dal SIMATIC Manager è possibile avere informazioni riguardo a tutti gli elementi inseriti, disposti secondo un ordine diverso in funzione della vista selezionata (Siemens, 2003). È possibile infatti scegliere fino a tre viste:

- La Component View, mediante la quale gli oggetti sono ordinati secondo il luogo fisico della memoria dove sono stati salvati. Quindi è conveniente utilizzarla quando si ha necessità di vedere a quali PLC sono associati determinati blocchi e charts.
- La Plant View, nella quale è possibile vedere l'impianto nelle varie sottosezioni o unità.
- La Process Object View, che mostra i dettagli dei singoli elementi dell'impianto. Risulta ideale se si vuole interconnettere un gran numero di oggetti assegnando loro un certo parametro.

Il processo viene rappresentato all'interno del software mediante l'implementazione di funzioni logiche. In particolare, ogni progetto deve obbligatoriamente includere le informazioni riguardo:

- Configurazione hardware
- Continuous Function Blocks (CFB)
- CFC e SFC

Le operazioni di cui si compone un processo possono essere rappresentate mediante una logica descritta da processi continui e processi sequenziali, i quali sono implementati nel software mediante l'utilizzo di CFC ed SFC. Le CFC sono costituite da una serie di blocchi, scelti da una libreria in base alla funzione che deve essere svolta; in generale, il loro compito è quello di controllare il processo o monitorare variabili (Figura 4.2). Mediante il CFC Editor si ha la possibilità di connettere tra loro gli input ed output dei diversi blocchi, in modo da ricevere dei dati numerici e svolgere operazioni aritmetiche tra loro, confrontare un ingresso con determinati valori (numerici o caratteri testuali), selezionare, in funzione di determinati input, un'opzione specifica tra un insieme di azioni possibili, aggiungere dei ritardi nell'esecuzione di altri blocchi appartenenti alla stessa CFC; in pratica, consente di svolgere la maggioranza delle funzioni logiche per la programmazione del sistema.

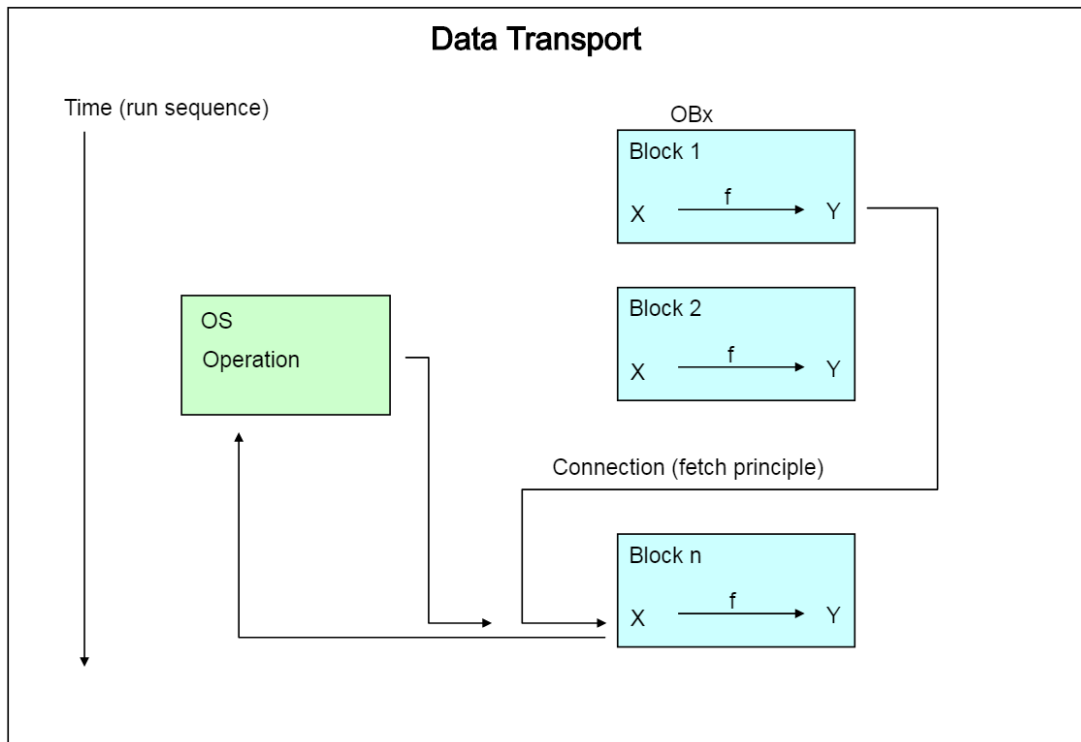


Figura 4.2. Esempio di organizzazione di una CFC

All'interno di ogni blocco è inserita la descrizione della sua funzione; inoltre, dal lato sinistro arrivano i collegamenti per assegnare i valori di input. Questi possono essere valori inseriti manualmente dall'utilizzatore, possono derivare da blocchi presenti in CFC differenti oppure possono essere dati letti da una SFC. Esistono blocchi che pur eseguendo i medesimi calcoli, si differenziano per la tipologia di dato accettato in ingresso. In particolare, possono essere necessari valori di tipo booleano (BO), intero (I), reale (R) o di tipo stringa (SR).

Sulla parte destra sono presenti le varie uscite calcolate dal blocco con i rispettivi collegamenti necessari per l'esecuzione delle CFC dipendenti. Nella parte superiore, è riportata la posizione del blocco all'interno del run editor mentre il riquadro giallo, se presente, indica che il blocco è azionato da una sequenza.

5. Monitoraggio del processo

Le reazioni che avvengono nell'impianto di riferimento sono esotermiche e risulta importante sia ai fini del controllo di temperatura, che per mantenere una determinata qualità del prodotto, ma anche per la sicurezza dell'impianto, monitorare il modo in cui il sistema evolve nel tempo, valutando il calore di reazione in tempo reale (Ubrich et al., 2001). Esistono a tale scopo due metodologie che si possono applicare: la prima prevede l'utilizzo di bilanci di energia valutati on line, mentre una seconda tecnica si basa su un approccio di tipo statistico.

Le equazioni del primo metodo si basano principalmente sulle proprietà fisiche del sistema, facili da individuare ed interpretare. Lo svantaggio principale di questo approccio è la necessità di valutare i parametri fisici non noti, la loro variazione nel tempo (data la temperatura non costante), e la propagazione degli errori di misura sulle variabili utilizzate all'interno dei bilanci. Questi svantaggi possono essere ridotti nel caso in cui si consideri l'uso di un osservatore dello stato. Il risultato di tale procedimento è l'individuazione del profilo del calore generato dalla reazione nel tempo all'interno del reattore. Avendo a disposizione molti dati storici riguardanti produzioni passate è possibile quindi identificare un *fingerprint* caratteristico per ciascuna reazione, allo scopo di confrontarlo successivamente con le produzioni in corso e poter così valutare l'idoneità della produzione che si sta eseguendo in un preciso momento.

Una seconda tecnica che può essere usata è quella che prevede l'elaborazione di un modello statistico a partire dalle variabili misurate durante l'arco della produzione. Risultato di tale tecnica è l'individuazione di grafici per il controllo statistico, i cui parametri fondamentali possono essere valutati online, in modo da stabilire la bontà della produzione in esecuzione.

In questo capitolo verranno quindi presentate le nozioni teoriche riguardo tali procedimenti.

5.1 Calore di reazione on line

Al fine di risolvere i bilanci di energia si devono valutare i vari termini di entalpia in gioco durante il processo, stimati mediante l'utilizzo di sensori di portata, temperatura e pressione locati nel reattore e nella camicia. La problematica principale riguarda l'inerzia dei trasmettitori e gli inevitabili errori di misurazione. In particolare, poiché il processo di riferimento è discontinuo, sono presenti dei termini di accumulo e, quindi, nelle equazioni ci sono delle derivate da risolvere numericamente (MacGregor, 1987). Il bilancio di energia fino ad ora implementato riguarda unicamente il prodotto contenuto all'interno del reattore. Tuttavia, si rende necessario individuare la variazione del profilo di temperatura dell'olio diatermico in camicia e del guscio metallico, i quali sono stati ignorati in analisi precedenti. Così facendo, sono considerati anche gli effetti dell'inerzia termica dell'olio e del metallo nei bilanci di energia, e non solo del prodotto contenuto all'interno del reattore e, di conseguenza, l'analisi risulta più completa ed accurata.

5.2 Osservatore di Luenberger

Per ovviare al problema dovuto agli strumenti di misura e la conoscenza non accurata di alcuni parametri è possibile utilizzare uno stimatore che prevede la correzione del modello in modo tale che segua il più fedelmente possibile l'andamento del processo (Schuler et al., 1992). Questo sistema di tipo dinamico, che riceve in input i segnali di ingresso ed uscita di un sistema, ha la capacità di dare una stima dello stato del sistema stesso.

L'osservatore dello stato è un sistema dinamico con lo scopo di stimare l'evoluzione di stato di un sistema da osservare. Viene impiegato in tutte le applicazioni in cui lo stato del sistema non è completamente accessibile, o di dimensione troppo elevata per predisporre altrettanti sensori. Inoltre, il suo utilizzo risulta utile quando è necessario valutare grandezze non misurabili direttamente, il cui valore deve essere valutato tramite l'elaborazione di un modello matematico e la misura di altre grandezze accessibili (Luenberger, 1971). In tale caso, gli scostamenti dovuti all'imprecisione del modello vengono compensati con l'osservatore. Date le informazioni sugli ingressi u e sulle uscite y , l'osservatore fornisce una stima \hat{x} dello stato x del sistema. Una rappresentazione di come l'osservatore funzioni è mostrata in Figura 5.1.

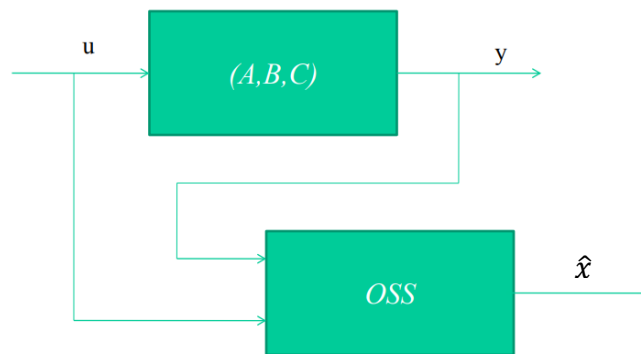


Figura 5.1. Schema dell'utilizzo di un osservatore dello stato di un sistema

Dato il sistema:

$$\begin{cases} x(k+1) = A x(k) + B u(k) \\ y(k) = C x(k) \end{cases} \quad (5.1)$$

Se il sistema è osservabile, l'uscita $y(k)$ può essere utilizzata per stimare lo stato del sistema stesso, $x(k)$, il quale è funzione del tempo. Se si definiscono con \hat{x} e \hat{y} le variabili del sistema stimate dall'osservatore, si può comprendere dal sistema 5.2 che l'osservatore utilizza una matrice L (matrice di guadagno) che moltiplica la differenza tra l'uscita del sistema $y(k)$ e la stima dell'uscita del \hat{y} . Tale termine viene inserito nelle equazioni dello stato dell'osservatore ottenendo il sistema 5.2.

$$\begin{cases} \hat{x}(k+1) = A \hat{x}(k) + L[y(k) - \hat{y}(k)] + B u(k) \\ \hat{y}(k) = C \hat{x}(k) \end{cases} \quad (5.2)$$

Si definisce l'osservatore asintoticamente stabile quando:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} e(k) = \lim_{k \rightarrow \infty} x(k) - \hat{x}(k) = 0 \quad (5.3)$$

Per un osservatore di Luenberger, l'errore è valutato tramite l'equazione 5.4.

$$e(k+1) = (A-LC) e(k) \quad (5.4)$$

Esso è dunque asintoticamente stabile quando tutti gli autovalori della matrice $A-LC$ sono inclusi all'interno del cerchio di raggio unitario.

5.3 *Approccio statistico*

L'analisi di tipo statistico multi variabile ha come fine quello di trovare una correlazione di tipo statistico tra le variabili misurate e di confrontare due set di dati differenti, arrivando ad affermare se le differenze che tra essi si riscontrano sono legate a "fluttuazioni statistiche" o meno. Per fare ciò si utilizzano delle tabelle di controllo statistico, che si basano sul Multiway Principal Component Analysis (MPCA) che è una tecnica di riduzione di dimensione di un sistema multivariato. Tale metodo ha come scopo quello di estrarre le informazioni dai dati, proiettandoli in uno spazio di dimensioni ridotte definito dalle componenti principali. Infatti, MPCA rimuove le informazioni ridondanti, generate dall'interdipendenza tra le variabili. Il nuovo insieme di variabili non correlate tra loro è costituito dalle componenti principali (Nomikos e MacGregor, 1994).

Questo approccio semplifica l'analisi di problemi operativi e di controllo di qualità su produzioni passate e permette la costruzione di carte di controllo statistico, grazie alle quali è possibile monitorare l'andamento delle nuove produzioni e predire eventuali scostamenti.

Infatti, le misurazioni delle variabili di processo seguono un certo profilo riproducibile di produzione in produzione e la raccolta delle traiettorie di tutte le variabili durante un batch fornisce un *fingerprint* per ogni produzione, da cui è possibile costruire un modello empirico capace di caratterizzare le produzioni andate a buon fine (Nomikos e McGregor 1995b). Utilizzando il sistema di automazione una grande quantità di dati (riguardanti temperatura, pressione, portate) sono raccolti e salvati ogni minuto e la complessità deriva dalla manipolazione di tutte le variabili misurate, dalla loro variazione nel tempo (generalmente non lineare) e l'intercorrelazione tra le variabili.

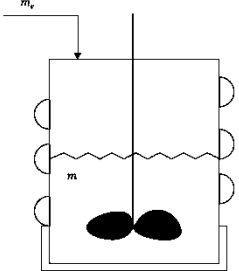
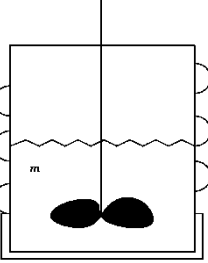
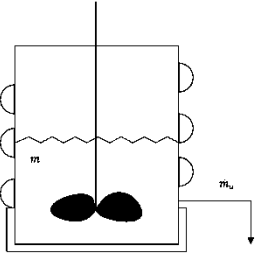
Le suddette carte di controllo presentano in modo facilmente interpretabile sia le correlazioni tra le variabili, che le loro traiettorie nel tempo. Le produzioni successive all'implementazione on line del modello statistico presenteranno un comportamento il quale sarà confrontato con la distribuzione di riferimento al fine di verificare che le misure eseguite online seguano una traiettoria definita entro limiti ammissibili. Tali limiti delle variabili rappresentate nelle carte di controllo sono valutati utilizzando le informazioni di produzioni passate considerate andate a buon fine (Kourti e MacGregor 1995).

6. Algoritmi per l'implementazione del modello

6.1 Calore di reazione online

Obiettivo di un lavoro di Tesi precedentemente svolto presso l'azienda è stato quello di implementare all'interno del sistema di automazione un modello che potesse valutare il calore di reazione online. Per lo sviluppo del modello si è partiti dal bilancio di energia per il reattore nelle varie fasi di cui si compone il processo, dopodiché queste equazioni sono state discretizzate con il metodo delle differenze finite del primo ordine. Fare riferimento a Tabella 6.1 per le equazioni del modello e la formulazione discreta.

Tabella 6.1. Equazioni di bilancio modello precedentemente implementato in forma continua e formadiscreta

Equazioni di bilancio	Fase
$\dot{Q}_r = m_R c_{p,R} \frac{dT_R}{dt} + \dot{m}_e c_{p,e} (T_R - T_e) - \dot{Q}_{cam}$ $\dot{Q}_{ri} = \frac{[(m_R c_{p,R} T_R)_{i+1} - (m_R c_{p,R} T_R)_i]}{t_{i+1} - t_i} - \frac{m_{i+1} - m_i}{t_{i+1} - t_i} c_{p,e} T_{e_i} - \dot{Q}_{cam_i}$	<p>Carico dei reagenti</p> 
$\dot{Q}_r = m_R c_{p,R} \frac{dT_R}{dt} - \dot{Q}_{cam}$ $\dot{Q}_{ri} = m_{R,i} c_{p,R} i \frac{[T_{R,i+1} - T_{R,i}]}{t_{i+1} - t_i} - \dot{Q}_{cam_i}$	<p>Reazione</p> 
$\dot{Q}_r = m_R c_{p,R} \frac{dT_R}{dt} - \dot{Q}_{cam}$ $\dot{Q}_{ri} = m_{R,i} c_{p,R} i \frac{[T_{R,i+1} - T_{R,i}]}{t_{i+1} - t_i} - \dot{Q}_{cam_i}$	<p>Scarico del prodotto</p> 

Il calore scambiato attraverso la camicia di termostatazione è calcolato prendendo in considerazione separatamente il fondo del reattore ed il semitubo che avvolge il reattore stesso.

$$\dot{Q}_{cam} = \dot{Q}_f + \dot{Q}_t = (UA)_f(T_f - T_R) + (UA)_t \left(\frac{T_{oil,in} + T_{oil,out}}{2} - T_R \right) \quad (6.1)$$

6.2 Approccio modellistico

6.2.1 Caratteristiche del modello implementato

Nella formulazione del modello sono state fatte alcune semplificazioni. Prima di tutto, il modello prende in considerazione un reattore perfettamente miscelato. Date le notevoli dimensioni del reattore, questa assunzione è poco plausibile. Si può infatti fare un'analisi sulle temperature delle due sonde poste all'interno dello stesso reattore ma a diversa altezza (TT 44A/B in testa e TT 42 al fondo del reattore). Come si evince dalla Figura 6.1, le temperature coincidono solo in alcuni momenti della produzione. In particolare, nel transitorio iniziale, cioè quando si introduce il secondo reagente ed il modello considera l'istantanea miscelazione e l'avvio della reazione, le temperature differiscono maggiormente.

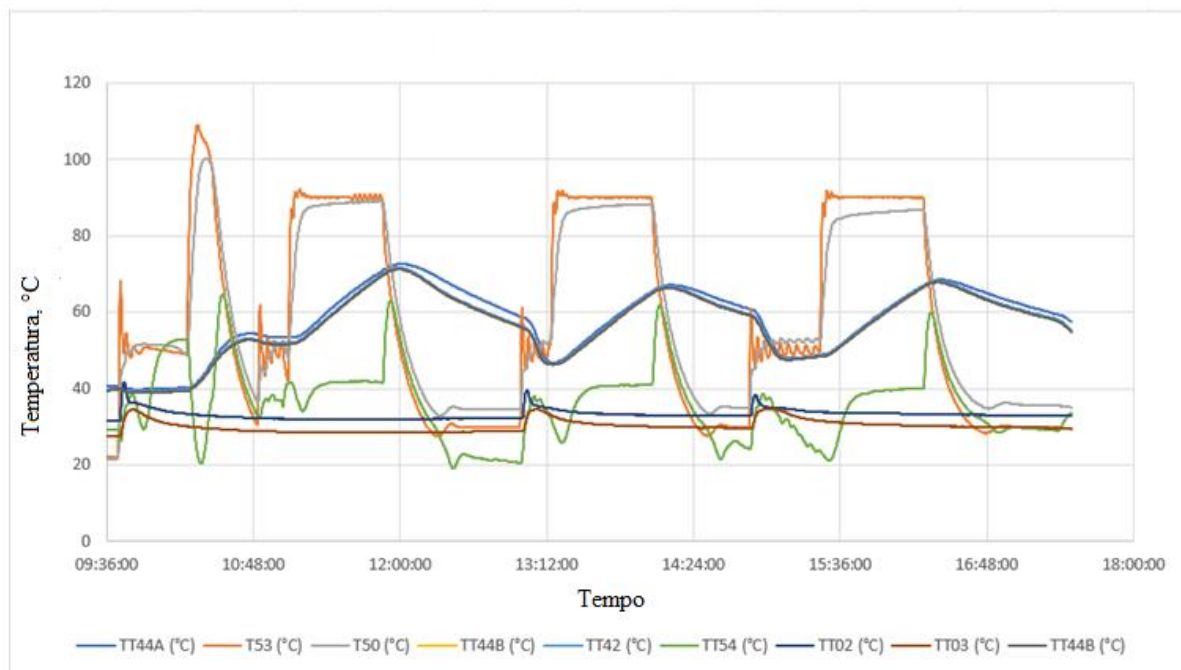


Figura 6.1. Profili di temperatura

Ricordando che:

- TT 44A/B e TT 42 = trasmettitori della temperatura del prodotto;
- TT 53 = trasmettitore della temperatura dell'olio diatermico in ingresso;
- TT 50 = trasmettitore della temperatura dell'olio diatermico in uscita;
- TT 54 = trasmettitore della temperatura dell'olio in uscita dallo scambiatore HE-03;
- TT 02 e TT 03= trasmettitore della temperatura dell'isocianato in ingresso.

Un altro parametro che incide sull'efficacia del modello analizzato è sicuramente il calore specifico, fondamentale per un'analisi degli effetti termici della reazione. Fino ad ora si è utilizzato un valore costante per l'isocianato (pari a $0.34 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ed un valore unico e

costante per i differenti tipi di poliolo (pari a $0.5 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Ovviamente, un'analisi più approfondita dovrebbe tenere in considerazione la variazione del calore specifico in funzione della temperatura e sarebbe utile valutare per ogni poliolo usato il calore specifico corretto. A tale scopo sono state eseguite delle analisi con il calorimetro differenziale a scansione in modo che si eseguissero i calcoli con i valori più corretti possibile.

Infine, il prodotto della reazione, cioè il prepolimero, ha un calore specifico non identificato, quindi, fino a questo momento, si è deciso di utilizzare un valore calcolato come la media ponderata tra quello dei polioli e dell'isocianato. Anche in questo caso, per evitare di ripetere gli eventuali errori derivanti da questa assunzione, sono stati analizzati dei campioni di prepolimero con l'analisi differenziale a scansione all'interno dei laboratori di BASF di Pontecchio Marconi.

Un'altra ipotesi semplificativa è stata quella di trascurare l'effetto termico legato alla dissipazione viscosa. In realtà, la viscosità del prepolimero è un valore che è noto essere maggiore di quello dei reagenti; di conseguenza, pare plausibile che l'agitazione possa essere un fattore non del tutto trascurabile rispetto all'aumento di temperatura nel reattore.

Un ulteriore termine che non è stato preso in considerazione nel modello implementato nel software dell'azienda è l'inerzia termica del reattore, sebbene sia nota la capacità termica del vessel.

Infine, un altro dato che non era possibile avere nel precedente studio è quello sulla portata di olio diatermico introdotto in camicia. A tal proposito, è stato introdotto in impianto un elemento di misura della portata, in modo da poter includere in tale analisi questo valore.

Quindi, sebbene fossero note le temperature di ingresso ed uscita dell'olio, era di difficile valutazione il calore complessivamente scambiato dal mezzo refrigerante. Per tale motivo, è stata utilizzata la formula 6.1, che però utilizza dei dati empirici che non riescono a predire in maniera esaustiva il comportamento del sistema nell'intero range delle condizioni operative.

Queste ipotesi semplificative risultano in una non perfetta corrispondenza del calore calcolato con il modello con la quantità di calore di reazione teorico, quindi dai trend online si possono notare come alcune produzioni non rientrino nel range definito in modo teorico (per il calcolo del quale si rimanda al paragrafo 6.6). Soprattutto, per quanto riguarda i polieteri, il modello ipotizzato non rappresenta in modo esaustivo il calore di reazione valutato teoricamente.

6.2.2 Miglioramento del modello implementato

Come spiegato, il modello precedentemente utilizzato all'interno del sistema di automazione dell'Azienda prende in considerazione il bilancio sul prodotto contenuto all'interno del reattore. Al fine di migliorare il modello, si è valutata anche la necessità di considerare l'inerzia termica della camicia e quindi risulta necessario aggiungere un'ulteriore equazione, la quale descriva il bilancio sull'olio diatermico. Poiché non era presente un misuratore di portata per l'olio, infatti, dapprima non era possibile conoscere il valore della portata di olio. Il modello che ne deriva è costituito dalle seguenti equazioni di bilancio ed è in seguito richiamato con il nome di modello 1, per differenziarlo dal modello precedentemente usato.

$$\left\{ \begin{array}{l} m_R c_{p,R} \frac{dT_R}{dt} = \dot{m}_e c_{p,e} (T_e - T_R) + \dot{Q}_r + \dot{Q}_{oil} \end{array} \right. \quad (6.2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{oil} c_{p,oil} \frac{dT_{oil}}{dt} = \dot{m}_{oil} c_{p,oil} (T_{oil,in} - T_{oil,out}) - \dot{Q}_{oil} \end{array} \right. \quad (6.3)$$

Con

$$\dot{Q}_{oil} = (UA)_{oil}(T_{oil} - T_R) \quad (6.4)$$

$$T_{oil} = \frac{(T_{oil,in} + T_{oil,out})}{2} \quad (6.5)$$

Inoltre, si è considerata la possibilità di aggiungere un'altra equazione al sistema, che tenesse in conto il bilancio di energia al guscio metallico. In definitiva, le equazioni di bilancio che costituiscono il modello 2 sono:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_R c_{p,R} \frac{dT_R}{dt} = \dot{m}_e c_{p,e} (T_e - T_R) + \dot{Q}_r + \dot{Q}_{cam,1} \\ m_{oil} c_{p,oil} \frac{dT_{oil}}{dt} = \dot{m}_{oil} c_{p,oil} (T_{oil,in} - T_{oil,out}) - \dot{Q}_{cam2} \\ m_{Rm} c_{p,Rm} \frac{dT_{Rm}}{dt} = \dot{Q}_{cam2} - \dot{Q}_{cam1} \end{array} \right. \quad (6.6)$$

Con

$$\dot{Q}_{cam1} = (UA)(T_{Rm} - T_R) \quad (6.9)$$

$$\dot{Q}_{cam2} = (UA)'(T_{oil} - T_{Rm}) \quad (6.10)$$

$$T_{oil} = \frac{(T_{oil,in} + T_{oil,out})}{2} \quad (6.5)$$

6.2.2.1. Stima dei coefficienti di scambio

Per poter utilizzare il modello 2 e valutare l'energia sviluppata dalla reazione nell'unità di tempo \dot{Q}_r , è necessario conoscere i parametri UA ed UA' . Allo scopo di valutare empiricamente i coefficienti di scambio, sono state eseguite alcune prove di termoregolazione; in particolare, si è introdotta una certa quantità di isocianato, si è operato in condizioni adiabatiche e si sono osservate le variazioni di temperatura all'interno del reattore e dell'olio conseguenti. Per predire le variazioni di temperatura si è considerato il modello 2 con le seguenti semplificazioni:

- $\dot{m}_e = 0$, poiché si considera il momento iniziale la fase in cui la massa di isocianato è già all'interno del reattore e non varia più.
- $\dot{Q}_r = 0$, in quanto il solo isocianato non reagisce in assenza di poliolo.

Quindi le equazioni del modello 2 diventano:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_R c_{p,R} \frac{dT_R}{dt} = \dot{Q}_{cam,1} \\ m_{oil} c_{p,oil} \frac{dT_{oil}}{dt} = \dot{m}_{oil} c_{p,oil} (T_{oil,in} - T_{oil,out}) - \dot{Q}_{cam2} \\ m_{Rm} c_{p,Rm} \frac{dT_{Rm}}{dt} = \dot{Q}_{cam2} - \dot{Q}_{cam1} \end{array} \right. \quad (6.11)$$

A questo punto si sono stimati i valori dei coefficienti di scambio UA ed UA' andando a minimizzare la differenza tra la temperatura nel reattore (T_R) e la temperatura dell'olio in uscita dalla camicia ($T_{oil, out}$) valutate con il modello e quelle misurate in campo. In particolare, si sono

presi singolarmente i tre step della prova di termoregolazione e la stima è stata migliorata ad ogni step. Per esempio, per il primo stadio, il coefficiente stimato permette di valutare la temperatura nel reattore in modo più accurato del modello precedentemente usato, tuttavia rieseguendo la stima per gli stadi successivi, la precisione migliora.

6.2.2.2 Stima del calore di reazione

Come è stato presentato nel paragrafo precedente, fino ad ora si è valutato il calore di reazione esplicitando il termine incognito dal bilancio di energia:

$$\dot{Q}_r = m_R c_{p,R} \frac{dT_R}{dt} + \dot{m}_e c_{p,e} (T_R - T_e) - \dot{Q}_{cam} \quad (6.12)$$

Di conseguenza, dati i valori in ingresso ed uscita dal sistema trasmessi dai trasmettitori di temperatura, veniva calcolato il calore di reazione (procedimento schematizzato in Figura 6.2). Questo approccio indica la necessità di approssimare numericamente il termine $\frac{dT_R}{dt}$ utilizzando i valori misurati; ciò può risultare in possibili errori numerici che rendono il modello non sempre affidabile, in quanto particolarmente sensibile al rumore delle misurazioni.



Figura 6.2. Schema rappresentativo del modello precedente

Di conseguenza, per rendere il modello più robusto ed ovviare al rumore intrinseco nelle misure si è deciso di stimare il calore di reazione dapprima integrando le equazioni del modello 2 considerando \dot{Q}_r pari a zero, dopodiché si è usato un best fit per valutare il calore di reazione. Ponendo il calore di reazione pari a zero nelle equazioni del modello 2, si ricava il grafico in Figura 6.3, dove si osserva l'andamento della temperatura misurata all'interno del reattore e l'andamento della temperatura calcolata con i bilanci. A questo punto si è potuto valutare \dot{Q}_r , come il valore tale per cui le due curve coincidono. In particolare, l'algoritmo utilizzato è:

$$\frac{d\dot{Q}_r}{dt} = k_5 (T_R - T_{R,mis}) + k_6 (T_{oil,out} - T_{oil out,mis}) \quad (6.13)$$

Quindi il best fit è stato eseguito andando ad aggiungere un termine correttivo al calore di reazione. I parametri k_5 e k_6 sono stati determinati utilizzando il software CENIT, un pacchetto utilizzato per implementare Non Linear Model Control e basato su un modello fisico-chimico. Il modello riceve i dati dal sistema DCS e/o PLS e prima performa uno step per aggiornare i parametri del modello e poi "predice" l'evoluzione del sistema nel futuro. L'evoluzione del processo è poi ottimizzata nel futuro affinché rimanga all'interno dei limiti di processo ed ottimizzi la produzione e/o la qualità.

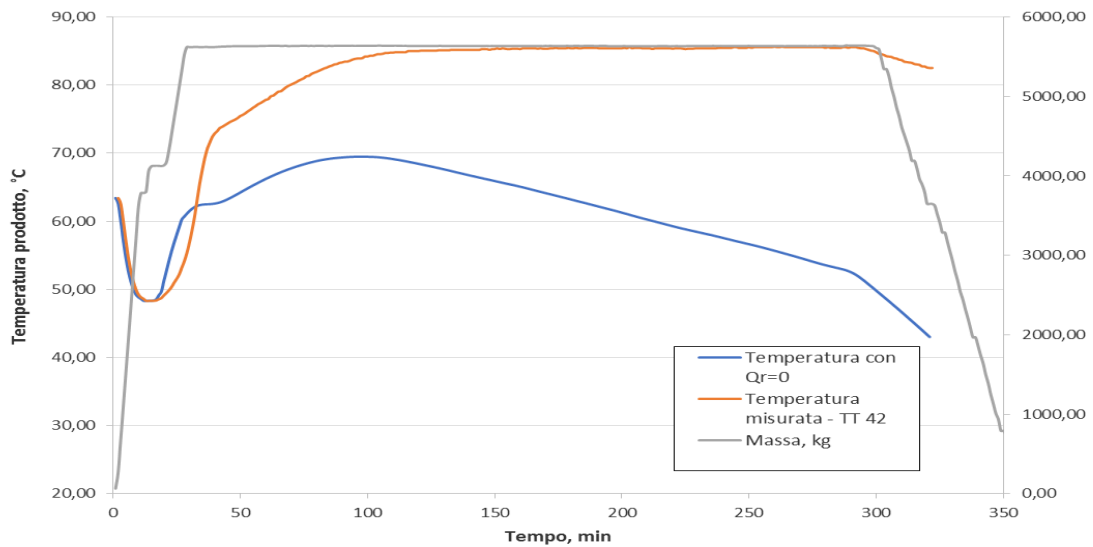


Figura 6.3. Profilo della temperatura con calore di reazione nullo

6.2.2.3 Applicazione osservatore di Luenberger

Finora l'analisi è stata eseguita considerando i parametri del modello noti e corretti. Ciò non sempre è il caso, di conseguenza, al fine di compensare eventuali scostamenti dalla realtà si utilizza uno stimatore. Lo schema del processo con l'osservatore è illustrato in Figura 6.4.

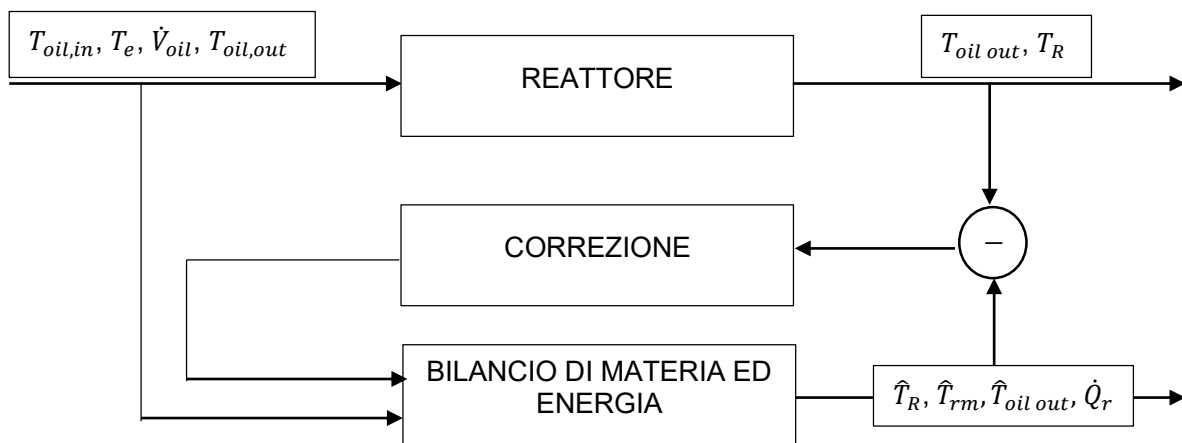


Figura 6.4. Schema del modello 2 con termine correttivo

Di conseguenza, è necessario aggiungere dei parametri correttivi, determinati sempre con il software CENIT in modo tale da minimizzare la differenza tra la temperatura del modello e la temperatura del processo, evitando rapide oscillazioni sulla variabile di interesse. In definitiva, il modello risultante si compone delle seguenti equazioni:

Bilancio di massa:

$$\dot{m}_e = \frac{dm_R}{dt} \quad (6.14)$$

Bilancio di energia:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_R}{dt} = \frac{1}{m_R c_{p,R}} [\dot{m}_e c_{p,e} (T_e - T_R) + \dot{Q}_r + \dot{Q}_{cam1}] + k_1 (T_R - T_{R, mis}) \end{array} \right. \quad (6.15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_{oil}}{dt} = \frac{1}{m_{oil} c_{p,oil}} [\dot{m}_{oil} c_{p,oil} (T_{oil,in} - T_{oil,out}) - \dot{Q}_{cam2}] + \\ + k_2 (T_{oil out} - T_{oil out, mis}) \end{array} \right. \quad (6.16)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_{Rm}}{dt} = \frac{1}{m_{Rm} c_{p,Rm}} [\dot{Q}_{cam2} - \dot{Q}_{cam1}] + k_3 (T_R - T_{R, mis}) + \\ + k_4 (T_{oil out} - T_{oil out, mis}) \end{array} \right. \quad (6.17)$$

$$\frac{d\dot{Q}_r}{dt} = k_5 (T_R - T_{R, mis}) + k_6 (T_{oil,out} - T_{oil out, mis}) \quad (6.13)$$

$$\dot{Q}_{cam1} = (UA)(T_{Rm} - T_R) \quad (6.9)$$

$$\dot{Q}_{cam2} = (UA)'(T_{oil} - T_{Rm}) \quad (6.10)$$

$$T_{oil} = \frac{(T_{oil,in} + T_{oil,out})}{2} \quad (6.5)$$

I valori dei parametri trovati con il software CENIT sono riportati in Tabella 6.2.

Tabella 6.2. Valori numerici dei parametri k

Parametro	Valore	Unità di misura
k₁	0.01	s ⁻¹
k₂	0.001	s ⁻¹
k₃	0.024	s ⁻¹
k₄	0.824	s ⁻¹
k₅	2013.188	W/Ks
k₆	267.928	W/Ks

6.2.3 Significato fisico dei parametri k

I valori dei coefficienti k sono determinati in modo tale da correggere eventuali errori di valutazione delle variabili. Per esempio, il calore specifico è stato confermato da esperimenti effettuati mediante la calorimetria differenziale a scansione, eseguiti presso il laboratorio della BASF di Pontecchio Marconi. Inoltre, le misure anche di variabili come i coefficienti di scambio sono stati valutati in certi range e se durante la produzione questi limiti non venissero rispettati, si potrebbero presentare scostamenti anomali. Quindi i parametri k_1, k_2, k_3 e k_4 possono essere visti come valori di correzione per il calore specifico ed i coefficienti di scambio UA ed UA' . Discretizzando il modello 2 con il metodo di Eulero esplicito e ponendo l'intervallo di integrazione pari $\Delta t = 10$ s si ritrova il sistema di seguito riportato.

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{R,i+1} = T_{R,i} + \left\{ \frac{1}{m_R c_{p,R}} [\dot{m}_e c_{p,e} (T_e - T_{R,i}) + \dot{Q}_{r,i} + \dot{Q}_{cam1,i}] \right. \\ \left. + k_1 (T_{R,i} - T_{R,mis}) \right\} \Delta t \end{array} \right. \quad (6.18)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{oil\ out,i+1} = T_{oil\ out,i} + \\ + \left\{ \frac{1}{m_{oil} c_{p,oil}} [\dot{m}_{oil} c_{p,oil} (T_{oil\ in} - T_{oil\ out,i}) - \dot{Q}_{cam2,i}] \right. \\ \left. + k_2 (T_{oil\ out,i} - T_{oil\ out,mis}) \right\} \Delta t \end{array} \right. \quad (6.19)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{Rm,i+1} = T_{Rm,i} + \\ + \left\{ \frac{1}{m_{Rm} c_{p,Rm}} [\dot{Q}_{cam2,i} - \dot{Q}_{cam1,i}] + k_3 (T_{R,i} - T_{R,mis}) \right. \\ \left. + k_4 (T_{oil\ out,i} - T_{oil\ out,mis}) \right\} \Delta t \end{array} \right. \quad (6.20)$$

$$\dot{Q}_{r,i+1} = \dot{Q}_{r,i} + \{ k_5 (T_{R,i} - T_{R,mis}) + k_6 (T_{oil\ out,i} - T_{oil\ out,mis}) \} \Delta t \quad (6.21)$$

$$\dot{Q}_{cam1} = (UA)(T_{Rm} - T_R) \quad (6.9)$$

$$\dot{Q}_{cam2} = (UA)'(T_{oil} - T_{Rm}) \quad (6.10)$$

$$T_{oil} = \frac{(T_{oil,in} + T_{oil,out})}{2} \quad (6.5)$$

Le condizioni iniziali impostate sono:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{R,0} = TT\ 44A - \text{Temperatura del prodotto} \\ T_{oil\ out,0} = TT\ 50 - \text{Temperatura dell'olio diatermico in uscita} \\ T_{Rm,0} = TT\ 50 - \text{Temperatura dell'olio diatermico in uscita} \\ \dot{Q}_{r,0} = 0 - \text{Calore di reazione nullo fino a quando non si alimenta la carica poliolica} \end{array} \right.$$

Riformulando le prime tre equazioni del sistema, si possono ottenere informazioni riguardo al significato fisico dei parametri. Per quanto riguarda k_1 si prende come riferimento il bilancio sul contenuto del reattore.

$$\frac{m_R c_{p,R} (T_{R,i+1} - T_{R,i})}{\Delta t} = \dot{m}_e c_{p,e} [T_e - T_{R,i} (1 + k_1^*)] + \dot{Q}_{r,i} \quad (6.22)$$

$$k_1^* = \frac{k_1}{\dot{m}_e c_{p,e}} - \frac{k_1}{\dot{m}_e c_{p,e}} \frac{T_{R,mis}}{T_{R,i}} + \frac{(UA)}{\dot{m}_e c_{p,e}} \frac{T_{Rm,i}}{T_{R,i}} - \frac{(UA)}{\dot{m}_e c_{p,e}} \quad (6.23)$$

Considerando invece la temperatura dell'olio diatermico, si valuta il significato fisico del parametro k_2 .

$$\frac{\dot{m}_{oil} c_{p,oil} (T_{oil out,i+1} - T_{oil out,i})}{\Delta t} = \dot{m}_{oil} c_{p,oil} [T_{oil in} - T_{oil out,i} (1 + k_2^*)] \quad (6.24)$$

$$k_2^* = (UA)' \frac{T_{oil in}}{2} - \frac{(UA)'}{2} - (UA)' T_{Rm,i} - k_2 + \frac{k_2 T_{oil out,mis}}{T_{oil out,i}} \quad (6.25)$$

La temperatura del guscio metallico viene presa in considerazione per individuare il significato fisico dei parametri k_3 e k_4 .

$$\begin{aligned} \frac{\dot{m}_{Rm} c_{p,Rm} (T_{Rm,i+1} - T_{Rm,i})}{\Delta t} &= (UA) T_{R,i} [1 + k_3^*] \\ &+ \frac{(UA)'}{2} \left[\frac{T_{oil in}}{2} - T_{oil out,i} (1 + k_4^*) \right] - T_{Rm,i} [(UA)' + (UA)] \end{aligned} \quad (6.26)$$

$$k_3^* = \frac{k_3}{(UA)} - \frac{k_3 T_{R,mis}}{T_{R,i}} \quad (6.27)$$

$$k_4^* = \frac{k_4}{(UA)'} - \frac{k_4 T_{oil out,mis}}{(UA)' T_{oil out,i}} \quad (6.28)$$

6.2.4 Implementazione del modello nel sistema di automazione

Al fine di eseguire un'analisi offline, e quindi valutare il calore di reazione con il nuovo modello sui batch già terminati, è necessario scrivere un codice Matlab (riportato in Appendice B) che elabori i dati memorizzati all'interno dei server. Al contrario, per monitorare le produzioni online, è necessario realizzare un programma su PCS 7, in modo da calcolare il calore di reazione durante la produzione stessa ed osservare eventuali reazioni fuggitive.

In questo paragrafo è presentata la logica implementata nel software del PLC e sono spiegate le principali connessioni tra i diversi blocchi. Le CFC vengono descritte in ordine di esecuzione di calcolo da parte del sistema di automazione, ovvero nello stesso ordine in cui vengono elaborate dal run editor, in modo tale che sia compreso l'ordine cronologico degli eventi di calcolo. In Appendice C sono riportate le CFC più significative. Data l'interdipendenza tra le equazioni del modello, è di fondamentale importanza avere chiara la sequenza e l'ordine di esecuzione degli step necessari. In particolare, sono state create cartelle di lavoro da consultare nell'ordine suggerito, in modo da avere la migliore comprensione.

• PARAMETRI

Nel primo folder sono stati introdotti i dati iniziali costanti, i quali possono essere trasmessi come ingressi all'interno di blocchi appartenenti ad altre CFC, in modo da effettuare i calcoli che necessitano di questi valori. Dopodiché, è stato fatto in modo che tali parametri fossero visualizzabili e modificabili da WinCC. Infatti, questi valori possono essere variati in caso di successive ottimizzazioni del modello. Inoltre, se il modello funzionasse correttamente, sarebbe possibile andare a visualizzare e modificare immediatamente le varie costanti, necessarie per l'implementazione sugli altri reattori. In allegato A, sono stati

riportati i parametri introdotti e le funzioni che necessitano di tali valori. Ad esempio, sono presenti misure costanti, come ad esempio il peso del reattore e il calore specifico del materiale con la quale il reattore è costruito, la cui dipendenza con la temperatura viene trascurata. Inoltre, sono presenti in questo blocco i valori usati per i coefficienti di scambio termico.

- **CLOCK GENERATOR**

Tale funzione è necessaria per eseguire un ciclo di una durata arbitrariamente determinata. In particolare, nel caso in questione, ogni 10 secondi viene dato l'input in modo tale da memorizzare il valore delle variabili misurate ed utilizzare quei dati per l'intero intervallo di tempo. Ovviamente, questo è il tempo di campionamento che può essere modificato in base alle esigenze o comodità. Il segnale in uscita da tale blocco è usato come input in diverse altre CFC, in funzione della variabile necessaria. In particolare, sono state create delle singole CFC per il peso, la temperatura del reattore, la temperatura dell'olio in ingresso ed in uscita dalla camicia e la portata dell'olio diatermico.

- **STARTER**

È stato generato un blocco nominato STARTER poiché, al fine di implementare le equazioni nella prima iterazione, sono necessari i dati delle misure. Al contrario, dalla seconda iterazione in avanti, si usano i valori calcolati con il modello nell'istante precedente. A tale scopo vengono implementate le funzioni starter che inviano ai blocchi del modello dapprima i valori delle variabili misurate, dopodiché usano i valori che derivano dal modello nell'iterazione precedente. Il valore di ciascuna variabile calcolata dal modello viene preso solo fino a quando non si raggiunge il termine di una certa produzione e non si ha nuovamente l'acquisizione dei valori misurati.

- **MEASURES SELECTION**

Questa è una funzione ausiliaria del blocco precedente e viene implementata diversamente per ciascuna variabile. Ad esempio, il calcolo sulla temperatura del reattore T_R non viene eseguito fino a quando la massa all'interno del reattore stesso non supera i 500 kg, in modo da evitare errori numerici; infatti, nell'equazione del calcolo di tale temperatura la massa è al denominatore e si rischia di avere una temperatura troppo elevata calcolata. Al contrario, per la temperatura del guscio metallico e dell'olio in uscita dalla camicia, tale vincolo non è necessario. Per quanto riguarda il calore di reazione, il calcolo viene eseguito solo dal momento in cui la corrente poliolica viene caricata fino a quando la massa nel reattore non diminuisce al di sotto del valore di 500 kg. Quando tali condizioni non sono soddisfatte, Q_r viene imposto pari a zero.

- **AREA DI SCAMBIO**

Si calcola la superficie attraverso la quale avviene lo scambio di calore. Per tale calcolo è necessaria la misura del peso all'interno del reattore, acquisita ogni 10 secondi. Dopodiché si implementa la funzione che descrive la variazione dell'area di scambio, considerato il volume occupato dalla quantità di prodotto introdotta all'interno del reattore. In Figura 6.5 è possibile osservare il profilo del livello in funzione del volume occupato dal prodotto, da cui si ricava la superficie di scambio. Data la densità, è possibile ricavare l'equazione 6.29.

$$A = 0.0114m_R^5 - 0.1997m_R^4 + 1.3206m_R^3 - 4.092m_R^2 + 7.4184m_R \quad (6.29)$$

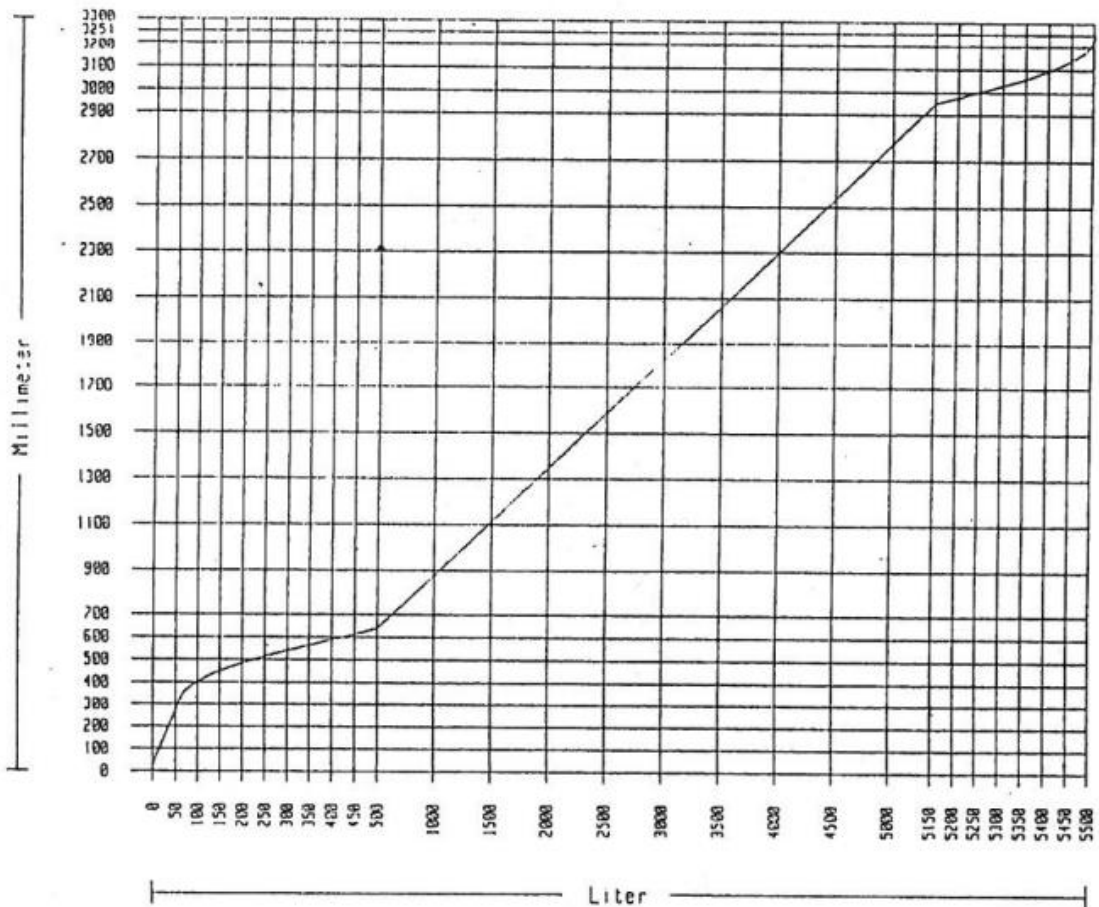


Figura 6.5. Variazione del livello in funzione del riempimento del reattore RA2

- **SCAMBIO DI CALORE CON CAMICIA**

Si valutano \dot{Q}_{cam1} e \dot{Q}_{cam2} che sono rispettivamente il calore scambiato tra il prodotto ed il guscio metallico ed il calore scambiato tra il guscio metallico e l'olio all'interno della camicia. Come coefficienti di scambio si usano dei valori empirici, mentre per le temperature si usano dapprima le temperature misurate e, dopo la prima iterazione, le temperature calcolate. Si deve fare attenzione che, non avendo una misura della temperatura del guscio metallico, come misura per la prima iterazione si prende il valore della temperatura dell'olio diatermico in uscita.

- **SCAMBIO DI CALORE TRA INGRESSO ED USCITA DALLA CAMICIA**

Si calcolano le proprietà dell'olio diatermico alla temperatura media tra ingresso ed uscita dalla camicia. I profili della densità e del calore specifico in funzione della temperatura sono indicati dal fornitore. Si valuta il calore scambiato con l'olio, implementando la formula:

$$\dot{Q}_{ex,oil} = \dot{V}_{oil} \rho_{oil} c_{p,oil} (T_{oil,in} - T_{oil,out}) \quad (6.30)$$

- **CALCOLO CALORE DI MISCELAZIONE**

Si calcola il calore di miscelazione, prendendo in considerazione la portata di isocianato e quella di poliolo in ingresso e la differenza della temperatura misurata dai trasmettitori di temperatura all'interno delle tubazioni corrispondenti e la temperatura all'interno del reattore. Osservando una certa inerzia del trasmettitore, prima di raggiungere la temperatura effettiva della carica alimentata, si è scelto di impostare la temperatura rilevata dal trasmettitore di temperatura locato all'interno del serbatoio di stoccaggio. Per tale motivo, si è reso necessario predisporre dei canali di comunicazione nello spazio di memoria per utilizzare i valori di temperatura rilevati dai trasmettitori posti nei serbatoi.

- **ESECUZIONE ITERAZIONI**

Si valuta la temperatura del reattore, del guscio metallico, dell'uscita dell'olio e del calore di reazione. Per evitare le propagazioni degli errori nelle varie iterazioni, si valuta il risultato rispetto a dei limiti minimi e massimi, in modo tale da mantenere il risultato di ciascuna iterazione entro un determinato range.

- **VALUTAZIONE CALORE INTEGRALE GENERATO**

Il calore totale prodotto è calcolato sommando il calore calcolato moltiplicato per l'intervallo di tempo di 2 secondi. Viene eseguita una conversione da W a kcal e viene diviso il valore per la quantità di poliolo complessivamente alimentata, in modo da trovare il valore dell'energia specifica in kcal/kg pol.

6.2.5 Calcolo del fingerprint

Grazie all'implementazione descritta nel paragrafo precedente è possibile valutare il calore di reazione online delle produzioni. Per poter valutare il calore di reazione delle produzioni precedenti alla messa in funzione del modello è stato scritto un codice Matlab. Grazie a questo codice è stato possibile valutare il comportamento di vari prodotti, eseguendo l'analisi per molti batch. Così facendo, si può evidenziare un andamento comune dei diversi prepolimeri, che è possibile utilizzare come *fingerprint*. Questo *fingerprint* ha lo scopo di predire come il calore evolve in funzione della quantità di poliolo introdotta e grazie a ciò si possono valutare dei limiti entro i quali il calore complessivamente generato rimarrà se niente di anomalo accade.

Obiettivo di un lavoro di Tesi precedentemente svolto presso l'azienda era quello di implementare all'interno del sistema di automazione un modello che potesse valutare il calore di reazione online. Inoltre, è stato valutato un limite superiore ed uno minimo in modo da avere un range di massima all'interno del quale il calore dovrebbe rimanere. Questo calcolo è stato fatto considerando la quantità di calore massima che può essere rilasciata dalla reazione.

$$\dot{Q}_{r,teorico} = \Delta\tilde{H}_r \cdot \dot{n}_{OH} \quad (6.31)$$

$$\dot{Q}_{r,teorico,max} = (1 + 0.1) \dot{Q}_{r,teorico} \quad (6.32)$$

$$\dot{Q}_{r,teorico,min} = (1 - 0.1) \dot{Q}_{r,teorico} \quad (6.33)$$

Tuttavia, risulta conveniente valutare un range non troppo ampio, in modo tale che sia efficace il monitoraggio delle produzioni. A tale scopo, una volta eseguita l'analisi su più produzioni, è possibile calcolare il limite superiore ed inferiore mediante lo scarto quadratico medio.

Di conseguenza, ad ogni minuto si valuta la media del calore di reazione calcolato nelle diverse produzioni:

$$\overline{Q_r} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Q_{r,i} \quad (6.34)$$

Dopodiché, si valuta la deviazione standard:

$$\sigma_Q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Q_{r,i} - \overline{Q_r})^2}{N-1}} \quad (6.35)$$

Infine, si valutano i limiti minimo e massimo con le equazioni 6.57 e 6.58:

$$\dot{Q}_{r, \max} = \overline{Q_r} + 3 \sigma_Q \quad (6.36)$$

$$\dot{Q}_{r, \min} = \overline{Q_r} - 3 \sigma_Q \quad (6.37)$$

L'implementazione all'interno del software di gestione dell'impianto viene eseguita mediante un'altra cartella a blocchi. Questa prende in ingresso il codice prodotto ed il codice del reagente poliolicco utile a produrre uno specifico prepolimero. Se entrambe queste due condizioni sono soddisfatte il calcolo del *fingerprint* viene inizializzato. Essendo che i limiti massimi e minimi sono calcolati offline quando si ha a disposizione un numero di produzioni sufficientemente elevato, i valori devono essere inseriti all'interno di un blocco dati. Quindi si costruiscono tanti blocchi dati quanti sono i prodotti per i quali si è calcolato il *fingerprint*. Dopodiché, si costruisce un blocco dati vuoto, all'interno del quale verranno scritti i valori del *fingerprint* corrispondenti al prodotto che si sta producendo in uno specifico momento. Un clock generato che gira una volta al minuto fa in modo che si prenda dal blocco dati il valore del *fingerprint* corrispondente al minuto di riferimento. Un blocco per il reset deve essere inserito in modo da partire ad ogni produzione con il clock. La quantità di poliolo inserita da ricetta è moltiplicata per la quantità di energia e si inviano i valori a WinCC per vederli sul trend.

6.3 Approccio Statistico

In alternativa al miglioramento del modello matematico ed alla valutazione del *fingerprint* di ciascun prodotto, è possibile studiare un metodo alternativo di tipo statistico, in modo da confrontare i risultati ottenuti con i due diversi approcci. Si prendono come esempio per la descrizione del metodo 60 produzioni del prodotto poliestere 1, con misure prese ogni minuto per un arco di tempo pari a 30 minuti, a partire dall'ingresso della corrente poliolica. Infatti, si è osservato che essendo i poliesteri molto reattivi, la maggior parte del calore di reazione viene sviluppato in un tempo limitato. Per una prima analisi si considerano solo 4 variabili: la temperatura dell'alimentazione del poliolo, la temperatura del reattore, il peso misurato dalla cella di carico e la temperatura in ingresso dell'olio diatermico. Questa scelta è arbitraria ed uno studio più esaustivo dovrebbe andare a considerare tutte le variabili misurate, anche quelle

che non sono direttamente correlabili con il calore generato (come la pressione). Allo stesso tempo si deve considerare che il metodo MPCA funziona nel caso in cui le variabili siano dipendenti tra loro; questa osservazione deve essere ricordata nel caso in cui in futuro vengano aggiunte ulteriori grandezze nell'analisi. Si riporta in Allegato D il codice Matlab utilizzato per l'analisi di cui si tratta nei seguenti paragrafi.

6.3.1 Determinazione *Normal Operating Conditions* (NOC)

Al fine di trovare le condizioni nominali, prima di tutto si deve considerare di allineare i dati. Infatti nei 30 minuti dell'analisi, deve essere assicurata l'alimentazione dell'intera carica poliolicca, in tutti i batch analizzati. Considerando la matrice $60 \times 4 \times 30$ \underline{X} , essa raccoglie tutte le informazioni relative ai 60 batch dello stesso prodotto (poliestere 1) analizzati:

$$\underline{X} = [I \times J \times K] \quad (6.38)$$

I = numero di produzioni

J = numero di variabili considerate

K = intervalli di tempo

Essendo una matrice tridimensionale, essa viene prima di tutto dispiegata, in modo tale da ottenere una matrice bidimensionale e poter applicare il metodo PCA. Per ottenere un tale riarrangiamento, esistono 6 metodi, ognuno dei quali corrisponde a considerare un diverso tipo di variabilità.

- Batch \times variabili ad ogni tempo (dispiegamento per tempo);
- Variabili \times tempo per ogni batch (dispiegamento per batch);
- Batch \times tempo per ogni variabile (dispiegamento per variabile).

Il primo metodo è utile per analizzare la variabilità tra i vari campioni. Il secondo approccio semplifica l'analisi della variabilità tra i vari batch riassumendo l'informazione relativa alle variabili misurate e alle loro variazioni nel tempo. L'ultimo procedimento può essere usato per ottenere informazioni riguardo la variabilità tra le differenti variabili di processo. Al fine di monitorare i processi batch, il metodo più significativo è quello mostrato in Figura 6.6 dove le sezioni verticali ($I \times J$) sono affiancate le une alle altre lateralmente, cosicché sulla verticale siano rappresentate tutte le produzioni in analisi, mentre lungo la direzione orizzontale si trovano tutte le variabili delle produzioni in un preciso intervallo.

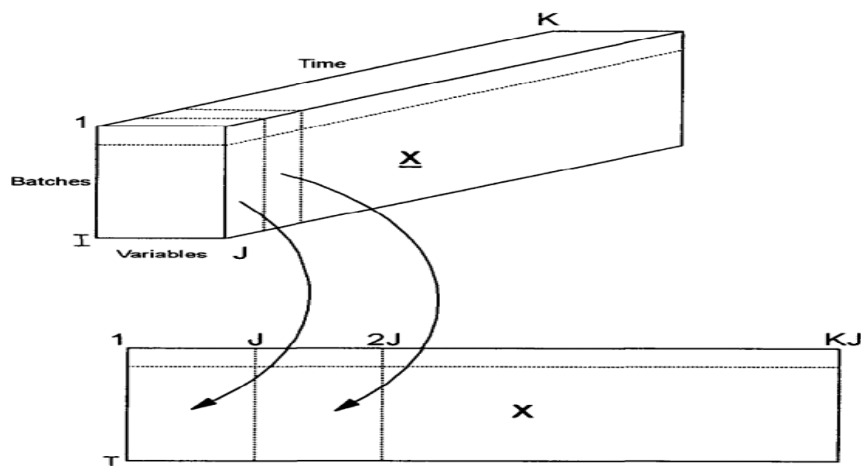


Figura 6.6. Trasformazione della matrice X tridimensionale alla corrispondente matrice X bidimensionale (Nomikos e MacGregor, 1995a).

Le variabili della matrice X ($I \times JK$) così costruita sono dapprima centrate rispetto alla media e scalate. Questo corrisponde ad una normalizzazione, cioè a sottrarre la traiettoria media per ciascuna variabile e rimuovere la parte dinamica e non lineare dai dati.

Il metodo PCA implementato su questi dati normalizzati, permette di studiare la variazione tempo di ogni variabile in tutte le produzioni rispetto alla media delle traiettorie. Dopodiché la varianza di ciascuna colonna di X è scalata all'unità, dividendo per la deviazione standard, in modo da dare lo stesso peso a ciascuna variabile ad ogni intervallo di tempo. Tuttavia, in caso fosse desiderato, è possibile dare un peso maggiore/minore a qualche variabile o qualche intervallo preciso.

Si esegue l'analisi MPCA in modo tale da scomporre la matrice X in due matrici ortogonali T e P . Se si definisce con R il numero delle componenti principali, la matrice P ($J \times R$) è conosciuta come matrice dei loadings e contiene i valori dei pesi applicati a ciascuna variabile ad ogni intervallo di tempo in un certo batch; mentre la matrice T ($I \times R$) è la matrice degli scores contiene i dati originali in un sistema di riferimento ruotato (spazio ridotto). La Figura 6.7 rappresenta la decomposizione di X tra gli scores, i loadings ed E , che costituisce la matrice dei residui, descrive la variazione associata con le componenti principali.

$$X = \sum_{r=1}^R \mathbf{t}_r \mathbf{p}'_r + E \quad (6.39)$$

I vettori \mathbf{t} sono ortogonali, mentre i vettori \mathbf{p} sono ortonormali. Ogni elemento del vettore \mathbf{t} corrisponde ad un singolo batch e descrive la totale variabilità di questo batch rispetto alle altre produzioni lungo tutta la durata del batch stesso. I vettori \mathbf{p} forniscono le direzioni della massima variabilità e riassumono la variazione nel tempo delle variabili misurate rispetto ai profili medi. Un vantaggio del metodo MPCA è proprio quello di utilizzare la matrice della covarianza delle deviazioni di ciascuna variabile rispetto al profilo medio. Di conseguenza, utilizza non solo la magnitudo della deviazione di ciascuna variabile rispetto alla traiettoria media, ma anche l'intercorrelazione di tutte le variabili su tutto l'arco temporale della produzione (Kourti e MacGregor, 1995).

La matrice dei loading P trasforma la matrice dei dati originale X nella matrice degli scores T tramite l'equazione:

$$T = XP \quad (6.40)$$

Infine, la matrice dei residui è calcolata come:

$$E = X - TP^T \quad (6.41)$$

Quindi, si ritrova lo spazio dei dati originali:

$$X = TP^T + E \quad (6.42)$$

Dove TP^T rappresenta la variabilità nel processo ed E descrive la variabilità corrispondente al rumore di processo.

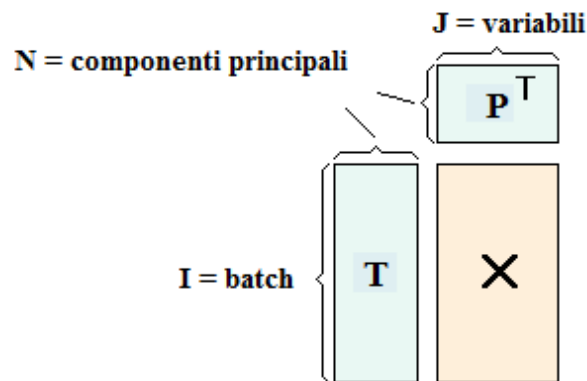


Figura 6.7. Trasformazione matrice X in loadings e scores
(www.statistics4u.org [online])

L'efficacia del metodo qui descritto aumenta al crescere del numero delle componenti principali, tuttavia per determinare il numero delle componenti principali ideale MPCA si possono utilizzare diversi metodi (Yoo et al., 2004). Solitamente un numero limitato di componenti principali risulta sufficiente per rappresentare la maggior parte della variabilità dei dati quando le variabili sono molto intercorrelate tra loro.

- Metodo SCREE: è un procedimento di tipo grafico, dove gli autovalori di XX^T sono rappresentati in ordine decrescente e si identifica il ginocchio della curva. Il numero dei componenti tra il massimo autovalore ed il ginocchio è il numero totale di componenti principali.
- Approccio della varianza cumulativa percentuale (CPV): è una misura della varianza percentuale coperta dai primi a componenti principali. 90% è il valore tipicamente usato per CPV.

$$CPV = \frac{\sum_{i=1}^a \lambda_i}{traccia(C)} \times 100 \quad (6.44)$$

λ è l'autovalore, C è la matrice della covarianza dei dati in ingresso in X , $traccia(C)$ è la traccia di C pari alla somma degli autovalori.

Nel presente lavoro di Tesi è stato deciso di utilizzare il primo metodo.

In ogni caso, la prima componente principale è la direzione che ha una maggiore variabilità nei dati. La seconda componente principale è la direzione successiva avente la maggiore variabilità ed ortogonale alla precedente.

Si valuta dapprima la matrice della covarianza, con la formula:

$$C = \frac{1}{I-1} X^T X \quad (6.45)$$

Di essa si calcolano gli autovalori ed autovettori, eseguendo la scomposizione:

$$C = V S V^T \quad (6.46)$$

S contiene sulla diagonale gli autovalori disposti in ordine decrescente. Le colonne della matrice V sono gli autovettori della matrice C e costituiscono le colonne della matrice P , corrispondenti agli R autovalori.

Gli R autovalori posti sulla diagonale di una matrice costituiscono i loadings, mentre gli autovettori corrispondenti rappresentano gli scores.

Con il modello MPCA è possibile ricavare due grafici, i quali rappresentano la proiezione di ciascun batch nello spazio ridotto definito dalle componenti principali. Inoltre, le produzioni possono essere comparate tra loro valutando la somma degli errori quadratici:

$$Q_i = \sum_{c=1}^{KJ} e_{i,c}^2 \quad (6.47)$$

Il Q plot rappresenta la distanza quadratica di ciascun batch perpendicolare al piano definito dalle componenti principali.

Mediante tali grafici è possibile evidenziare la presenza di batch anomali, che verranno esclusi. È ottimale eseguire la verifica sia usando i scores plot che il Q plot in quanto i vettori \mathbf{t} e i residui sono complementari; di conseguenza, ogni variazione che non può essere spiegata dalle componenti principali è contenuta nei residui. I batch che sono considerati nella norma, verranno utilizzati per trovare le *Normal Operating Conditions* (Alvarez et al., 2010).

6.3.2 Analisi off line

Allo scopo di costruire delle tabelle di controllo di tipo statistico, è necessario avere i dati relativi alle produzioni passate che rientrano nelle *Normal Operating Conditions*, in modo da avere un riferimento con cui confrontare le produzioni successive. Quindi ovviamente tutte le produzioni dove sono state riscontrate anomalie, che in futuro è necessario notificare con un eventuale allarme devono essere omesse. Data l'analisi precedentemente effettuata sono stati selezionati 55 batch (I) come data base di riferimento.

I due parametri che si utilizzano per evidenziare anomalie sono il T quadrato di Hotelling (T^2) ed il Squared Prediction Error (SPE). Quindi, durante una nuova produzione, minuto per minuto, si valuteranno questi due parametri; nel caso in cui essi rientrino nei limiti valutati, il nuovo batch sarà allineato con le produzioni precedenti ritenute ottimali (Nomikos e MacGregor, 1995b).

$$Q_i = \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i^T = \sum_{c=1}^{KJ} E(i,c)^2 = \mathbf{x}_i (\mathbf{I} - \mathbf{p}_k \mathbf{p}_k^T) \mathbf{x}_i^T \quad (6.48)$$

\mathbf{p}_k è la k-esima colonna della matrice dei loadings P.

\mathbf{x}_i è l'i-esimo vettore della matrice di input X

\mathbf{e}_i rappresenta l'i-esimo vettore della matrice degli errori E.

$$T^2 = \mathbf{X}^T \mathbf{P} \mathbf{C}^{-1} \mathbf{P}^T \mathbf{X} = \mathbf{t}_i^T \mathbf{C}^{-1} \mathbf{t}_i \quad (6.49)$$

\mathbf{t}_i = i-esima colonna della matrice T.

P = matrice dei loading.

C = matrice diagonale delle varianze associate con le componenti principali, costituita dagli R autovalori posizionati in ordine decrescente lungo la diagonale.

T^2 è la distanza di Mahalanobis tra i nuovi dati ed il centro dei dati delle produzioni andate a buon fine nello spazio ridotto.

Il profilo dei residui è monitorato usando Q_i , che rappresenta la somma del quadrato degli errori di predizione (SPE). T^2 monitora le variazioni sistematiche nel sottospazio definito dalle componenti principali, mentre Q_i rappresenta le variazioni non illustrate dalle componenti principali (rumore casuale nei dati). Di conseguenza, le produzioni dove ci sono delle correlazioni anomale tra le variabili risultano in una variazione irregolare di T^2 mentre delle alterazioni che violano il modello PCA risultano in un'irregolarità nel grafico di Q_i .

Il processo viene considerato sotto controllo per un certo livello di significatività α se:

$$T^2 \leq T_\alpha^2 = \frac{R(I^2 - 1)}{I(I - R)} F_{R, I-R} \quad (6.50)$$

dove $F_{R, I-R}$ è il valore critico della distribuzione di Fisher Snedecor con I e $I-R$ gradi di libertà ed un livello di significatività pari ad α (con valori da 90% a 95%). T^2 si basa sui primi R componenti principali cosicché rileverà un problema se la variazione delle variabili è maggiore della variazione misurata rispetto alle cause comuni.

Allo stesso fine si valuta Q_α , che è il valore scalare che misura la bontà del modello nel rappresentare il batch. Una produzione, per essere considerata buona, deve soddisfare:

$$Q \leq Q_\alpha = \theta_1 \left[\frac{h_0 \sqrt{2\theta_2}}{\theta_1} + 1 + \frac{\theta_2 h_0 (h_0 - 1)}{\theta_1^2} \right]^{\frac{1}{h_0}} \quad (6.51)$$

$$\theta_i = \sum \lambda^i \quad (6.52)$$

$$h_0 = 1 - \frac{2\theta_1\theta_3}{3\theta_2^2} \quad (6.53)$$

Se si considera l'andamento nel tempo di uno tra i batch considerati anomali nella prima fase dell'analisi, si notano degli scostamenti rispetto al profilo di uno dei batch appartenente alle *normal operating conditions*.

6.3.3 Monitoraggio online

Per eseguire il monitoraggio in tempo reale delle produzioni, la problematica maggiore è la conoscenza unicamente dei valori dall'inizio all'ultima istante in cui si è eseguita la misurazione. Tuttavia, allo scopo di non lasciare vuota la matrice delle misure è necessario predire i dati del batch completo, prima del termine della produzione stessa. Sono tre i metodi che si possono utilizzare per il completamento della matrice.

1. Deviazione nulla.
2. Deviazione attuale.
3. Metodo della proiezione a componenti principali.

La scelta dell'approccio più adeguato dipende dal caso specifico studiato e dalle sue caratteristiche, tuttavia solitamente si utilizza il secondo o il terzo metodo (Kourti e MacGregor, 1995).

In conclusione, il metodo da eseguire per il monitoraggio online ad ogni istante k , è dato dai seguenti passaggi (Alvarez et al., 2004).

- Prendere le misure della cella di carico (WT-01), della temperatura del reattore (TT-44A), della temperatura della miscela poliolicca entrante (TT-01) e la temperatura dell'olio diatermico entrante (TT-53).
- Sottrarre la media e dividere per la deviazione standard.

- A partire dall'intervallo di tempo k (da cui non si hanno più le misure), imporre le righe uguali alla deviazione standard.
- Eseguire i calcoli matriciali ad ogni intervallo k del batch i:

$$\mathbf{t}_{k,r} = X_{\text{new}} \mathbf{P}_r \quad (6.57)$$

$$\mathbf{E} = X_{\text{new}} - \sum_{r=1}^R \mathbf{t}_{r,k} \mathbf{P}_r^T \quad (6.58)$$

$$SPE(k) = \sum_{j=1}^J \left(\mathbf{e}_j(\mathbf{k}) \right)^2 = \sum_{c=(k-1)J+1}^{Jk} \mathbf{e}_c^T \mathbf{e}_c \quad (6.59)$$

$$T^2(k) = (\mathbf{t}^T)_k \mathbf{C}^{-1} (\mathbf{t})_k \frac{R(I^2-1)}{I(I-R)} \sim F_{R,I-R} \quad (6.60)$$

Con

X_{new} pari alla matrice $[K \times J]$ con i dati riguardanti la produzione in corso fino all'intervallo k , ovvero l'istante in cui è eseguita l'analisi online.

\mathbf{P}_r la matrice dei loading $[J \times R]$ trovata con l'analisi offline precedentemente eseguita.

I limiti di confidenza per SPE possono essere approssimati con:

$$SPE_{k,\alpha} = \left(v_k / 2m_k \right) \chi_{2m_k^2 / v_{k,\alpha}}^2 \quad (6.61)$$

Dove m_k e v_k sono rispettivamente la media e la varianza di SPE ottenuto con l'insieme di dati usati per lo sviluppo del modello all'istante k e $\chi_{2m_k^2 / v_{k,\alpha}}^2$ è il valore critico di χ^2 con $2m_k^2$ gradi di libertà e un livello di confidenza pari ad α (Yoo et al., 2004).

7. Risultati

Nel presente capitolo si presentano i risultati principali dell'analisi effettuata secondo il metodo descritto nel capitolo precedente.

7.1. Calcolo calore di reazione online

Come precedentemente spiegato, per il calcolo del calore di reazione online è necessaria una prima stima di parametri non noti, come i coefficienti di scambio. A tal proposito, si è eseguita una sperimentazione dove è stata variata la massa all'interno del reattore tre volte e si sono valutati i parametri da inserire nel modello, i quali potessero descrivere nel migliore modo possibile il profilo della temperatura. In Figura 7.1 e Figura 7.2 vengono riportati i dati ottenuti dalle misurazioni durante la sperimentazione.

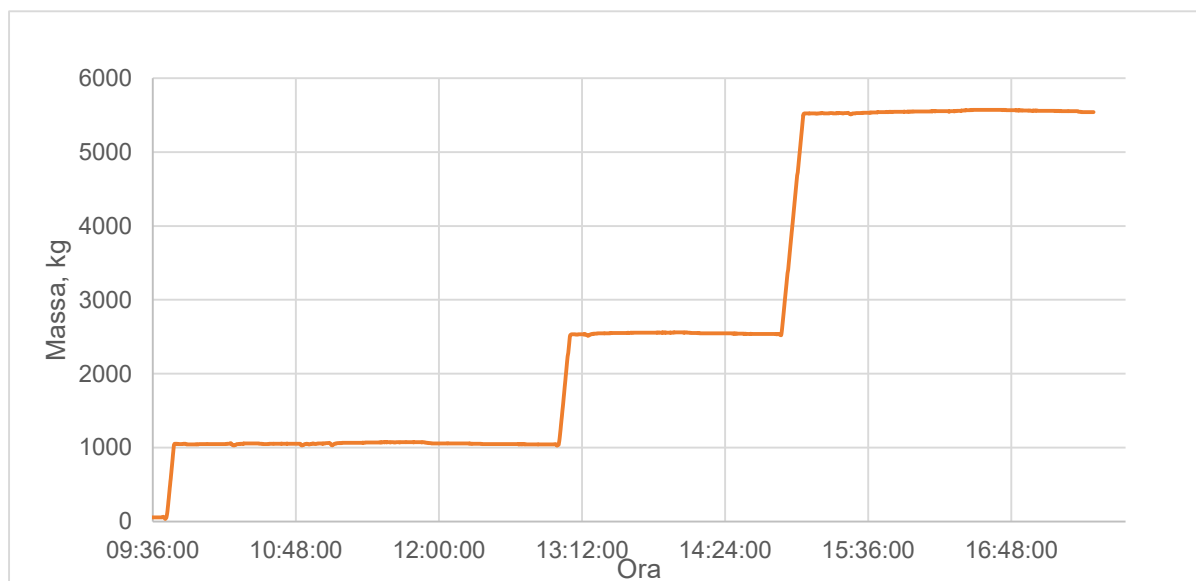


Figura 7.1. Profilo della massa all'interno del reattore

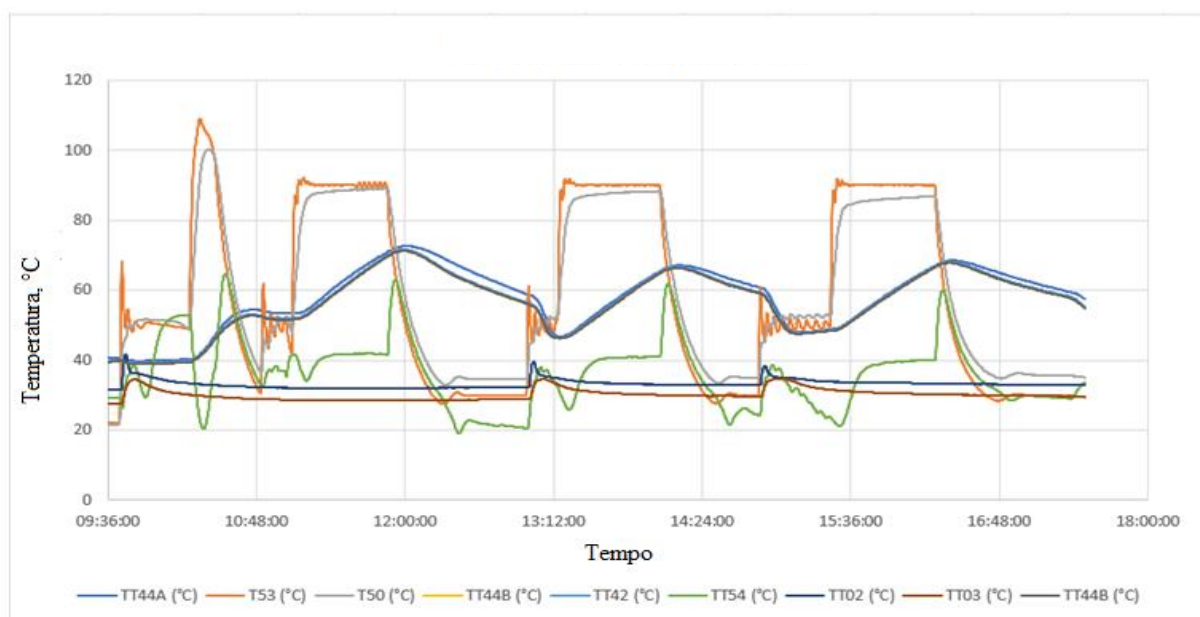


Figura 7.2. Profilo della temperatura nel reattore ed in camicia

Ricordando che:

- TT 44A/B e TT 42 = trasmettitori della temperatura del prodotto;
- TT 53 = trasmettitore della temperatura dell'olio diatermico in ingresso;
- TT 50 = trasmettitore della temperatura dell'olio diatermico in uscita;
- TT 54 = trasmettitore della temperatura dell'olio in uscita dallo scambiatore HE-03;
- TT 02 e TT03 = trasmettitore della temperatura dell'isocianato in ingresso.

Analizzando dapprima il primo step dell'esperimento (Figura 7.3), si sono valutati quali fossero i valori dei coefficienti (UA) ed (UA)' da utilizzare affinché i profili della temperatura del prodotto nel reattore e dell'olio diatermico in uscita dalla camicia fossero il più simili possibili a quelli trasmessi dai trasmettitori (TT 44A e TT 50). I risultati ottenuti sono osservabili in Figura 7.4 e Figura 7.5.

Il profilo di temperatura ottenuto non è solo confrontato con il valore del trasmettitore di temperatura, ma risulta opportuno anche valutare come cambiano i risultati usando il modello fino ad ora utilizzato e quello nuovo. Questo confronto, in particolare, può essere eseguito solo in funzione della temperatura del prodotto nel reattore in quanto il precedente modello non stima la temperatura dell'olio diatermico in uscita dalla camicia. In Figura 7.4 quindi possibile osservare come il profilo di temperatura misurato è rappresentato in modo migliore dal nuovo modello rispetto a quello precedente.

Questo risultato comunque può essere migliorato, in quanto nelle produzioni eseguite sul reattore, la massa è solitamente sui 5400 kg. È quindi migliore, andare a valutare i due parametri UA ed (UA)' nel terzo stadio dell'esperimento di termoregolazione (Figura 7.6).

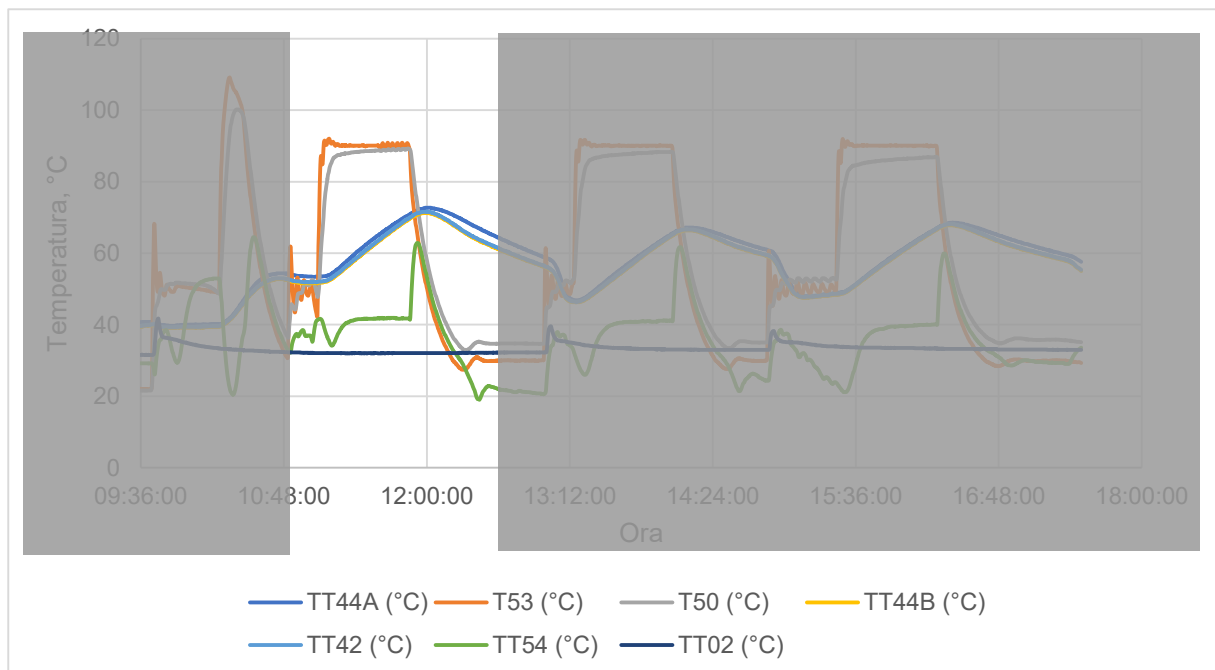


Figura 7.3. Profilo della temperatura nel primo step dell'esperimento di termoregolazione

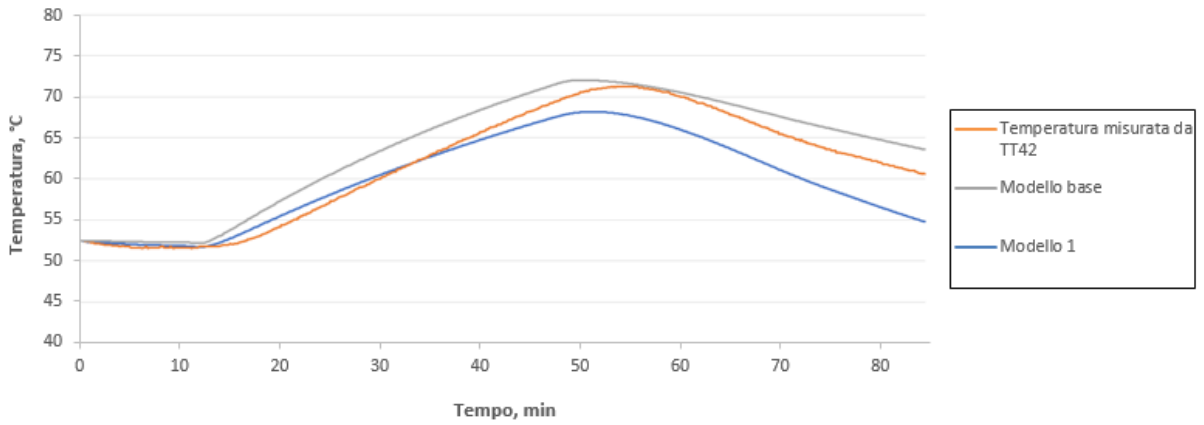


Figura 7.4. Confronto della temperatura misurata mediante TT 42 e la temperatura calcolata con il precedente modello e la temperatura valutata con il nuovo modello (primo step)

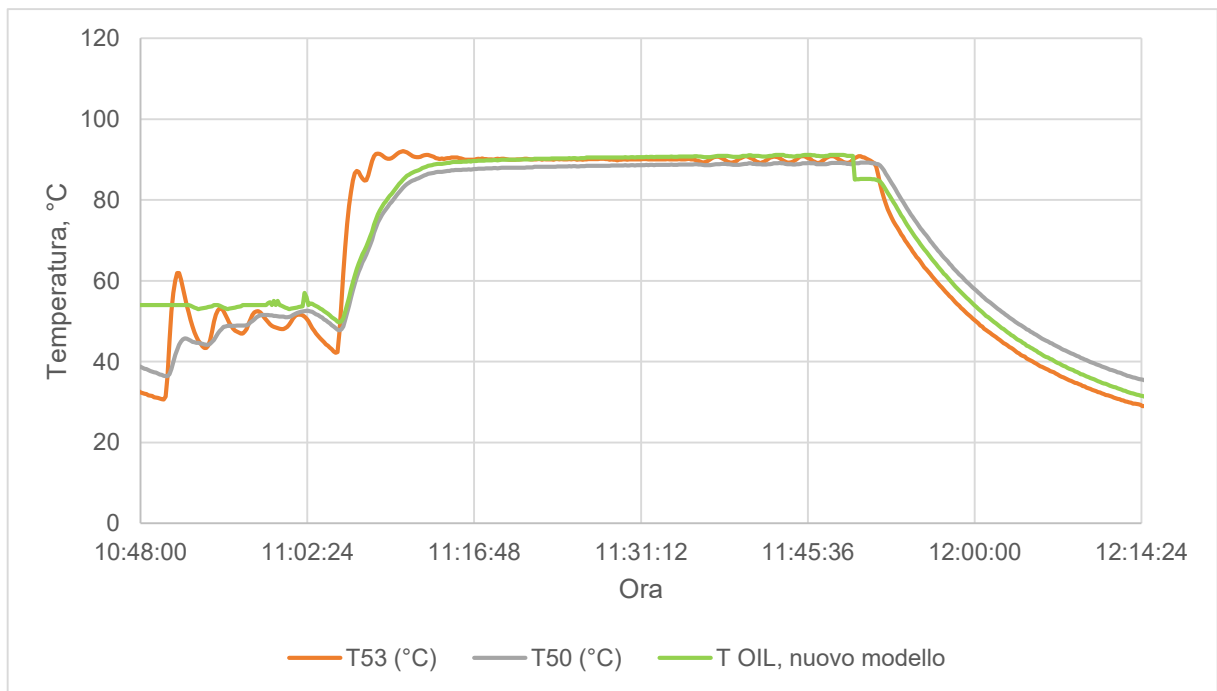


Figura 7.5 Confronto della temperatura dell'olio in uscita dalla camicia predetta dal modello e misurata dalla sonda TT 50 (primo step)

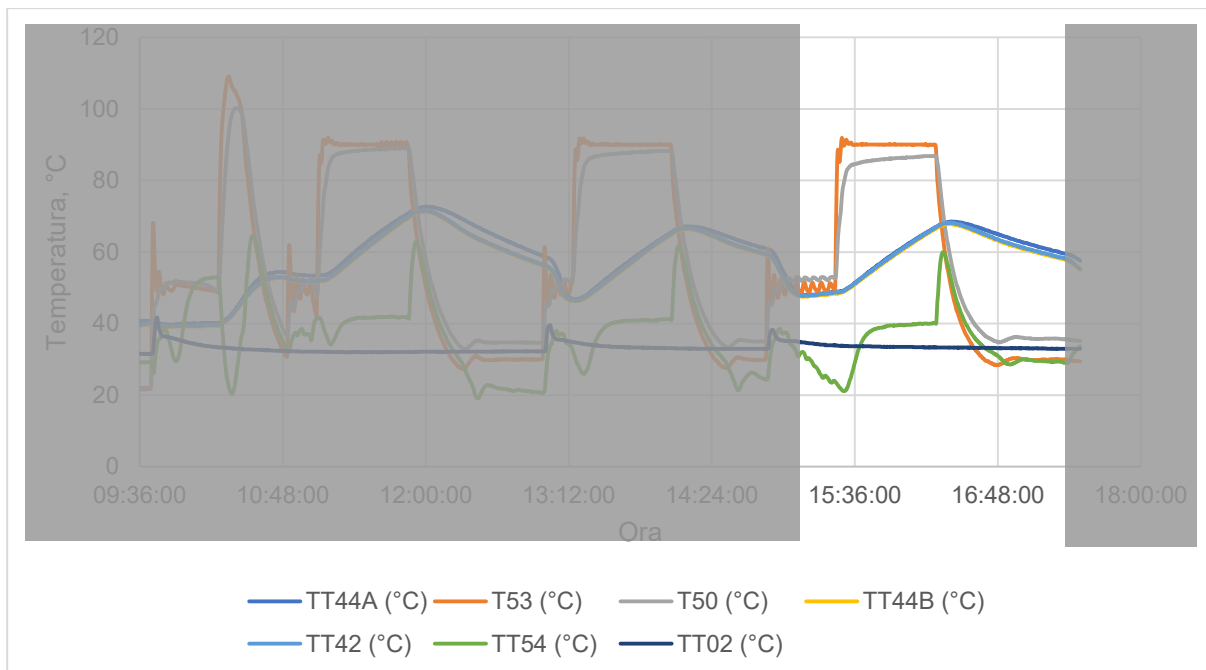


Figura 7.6. Profilo della temperatura nel terzo step dell'esperimento di termoregolazione

Si riportano in Figura 7.7 e 7.8 le analisi effettuate con la stima dei parametri nel terzo step. Come si evince dalla Figura 7.7 i risultati con il nuovo modello migliorano ulteriormente rispetto al modello usato precedentemente.

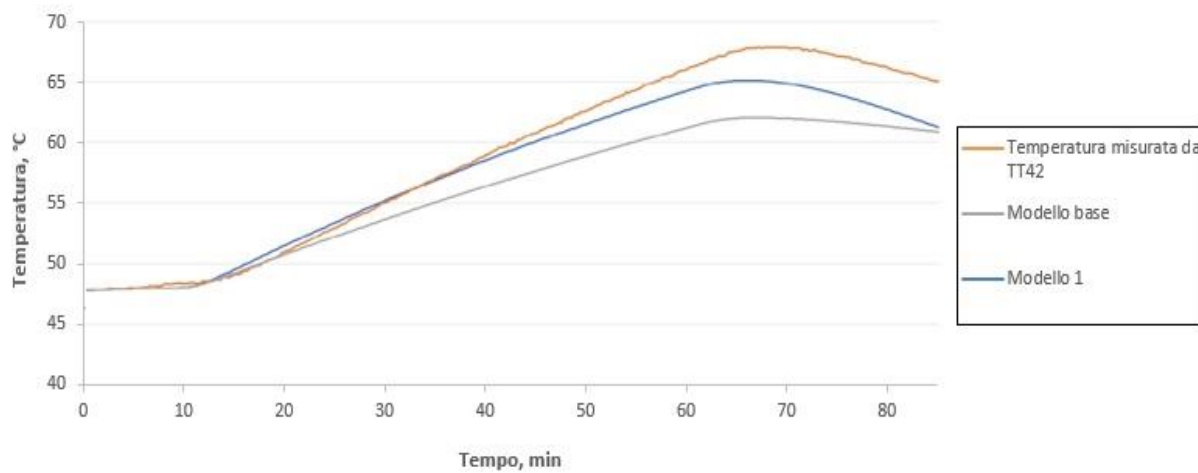


Figura 7.7. Confronto della temperatura calcolata con il precedente modello e con il nuovo modello (terzo step)

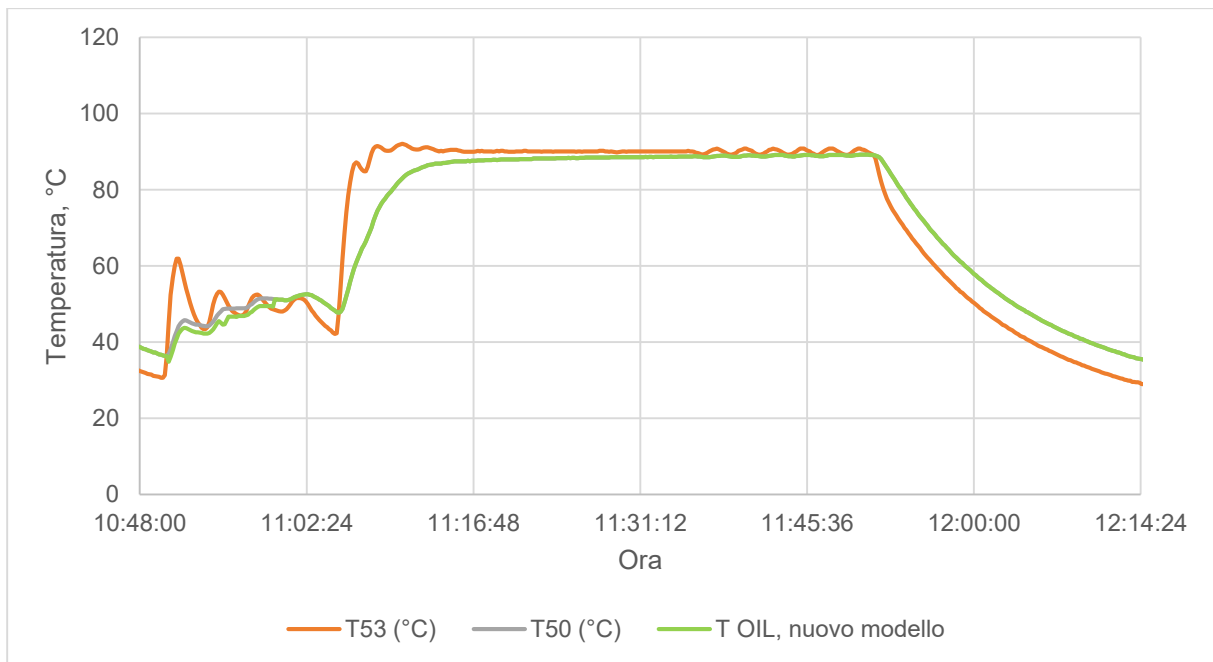


Figura 7.8. Confronto della temperatura dell'olio in uscita dalla camicia predetta dal modello e misurata dalla sonda TT 50

Come si osserva in Figura 7.7, il massimo della curva che rappresenta il profilo della temperatura del prodotto predetta dal modello è traslato rispetto al massimo della curva che descrive l'andamento della temperatura misurata dal trasmettitore del prodotto. In particolare, si è valutato un ritardo di circa 5 minuti. Per ovviare al problema si è valutata l'opportunità di considerare anche l'inerzia del metallo del reattore. A tal proposito al modello si è aggiunta l'equazione che rappresenta il bilancio del guscio metallico. I risultati di tale operazione dopo la stima effettuata nel primo step sono rappresentati in Figura 7.9.

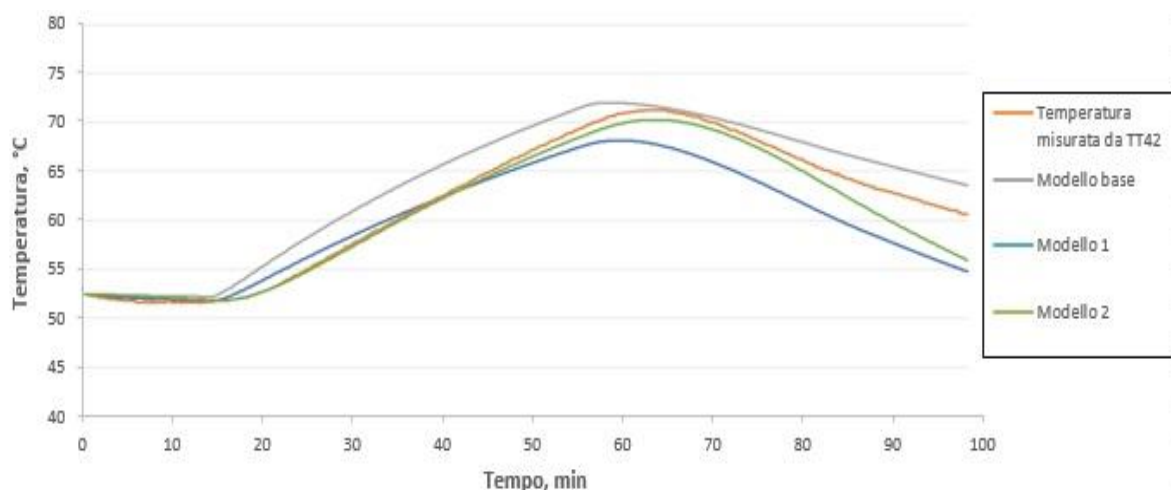


Figura 7.9. Confronto della temperatura calcolata con il precedente modello e con il nuovo modello (primo step)

In Figura 7.10 sono invece osservabili i risultati ottenuti effettuando la stima considerando il terzo step dell'esperienza di termoregolazione.

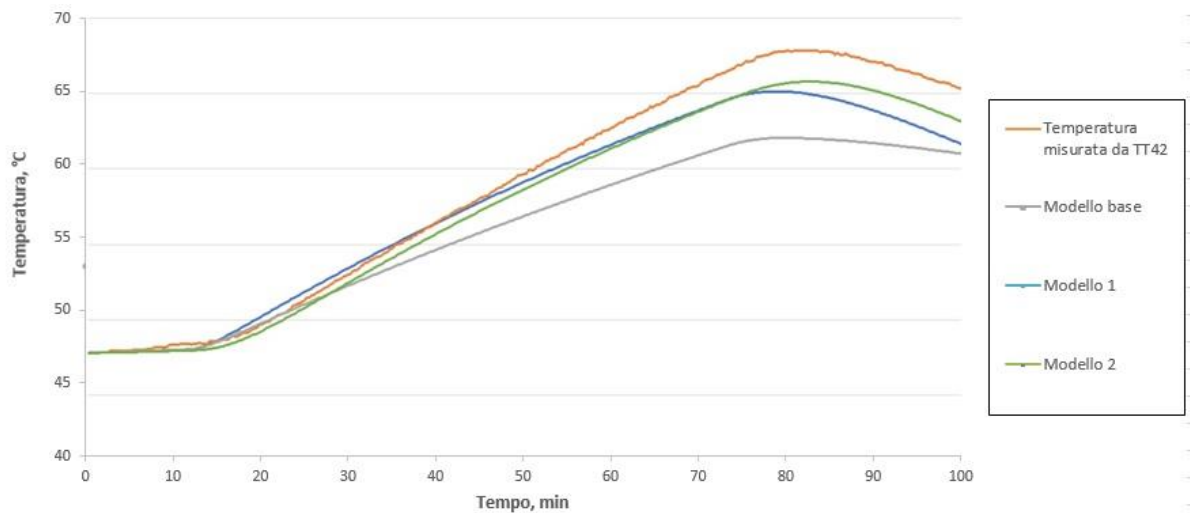


Figura 7.10. Confronto della temperatura calcolata con il precedente modello e con il nuovo modello (terzo step)

Si può notare come il modello con l'aggiunta del bilancio sul guscio metallico coincide con le misurazioni anche in corrispondenza del massimo di temperatura, di conseguenza, è possibile affermare che il modello completo delle tre equazioni sia quello più idoneo a rappresentare il sistema.

7.2 Calcolo del calore di reazione mediante l'osservatore

Per la valutazione del calore di reazione descritta nel paragrafo 5.3.2 si è calcolata la temperatura all'interno del reattore senza considerare il calore di reazione. In tale modo si ritrova la curva blu in Figura 7.11, il cui andamento è differente rispetto a quello misurato dal trasmettitore TT 42 proprio in ragione del contributo della reazione posto pari a zero.

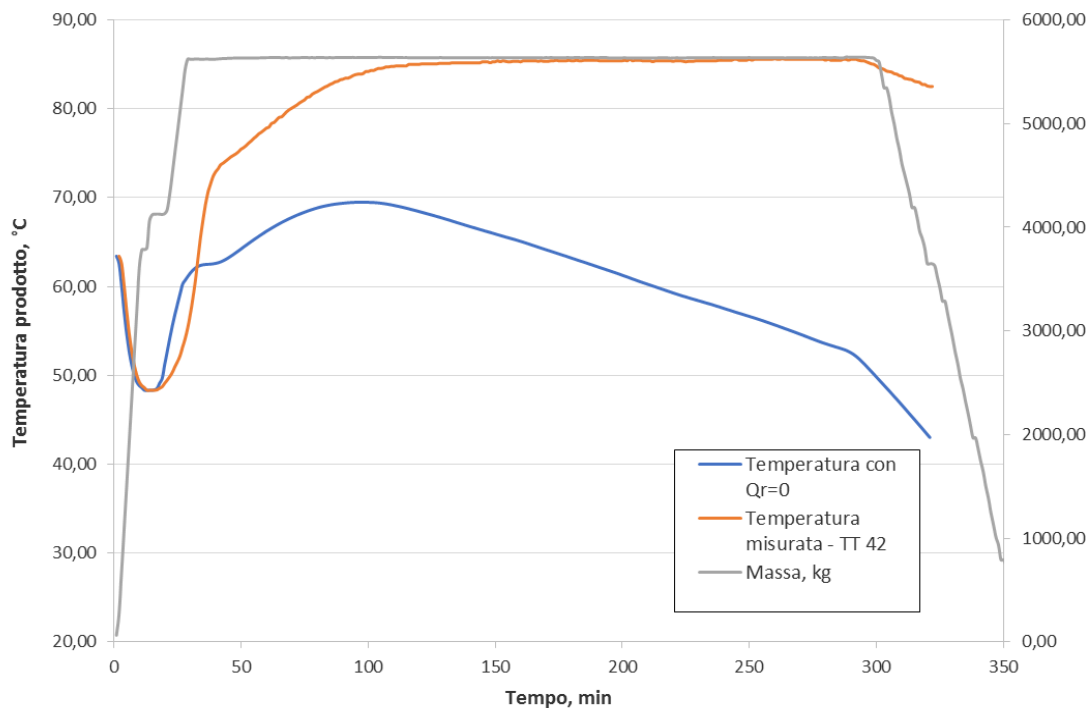


Figura 7.11. Profilo della temperatura con calore di reazione nullo

In Figura 7.12 invece le curve coincidono in quanto si aggiunge al bilancio il termine di calore di reazione, necessario affinché i profili di temperatura siano uguali. Tale processo equivale ad eseguire un curve fitting per la stima del calore non noto a priori.

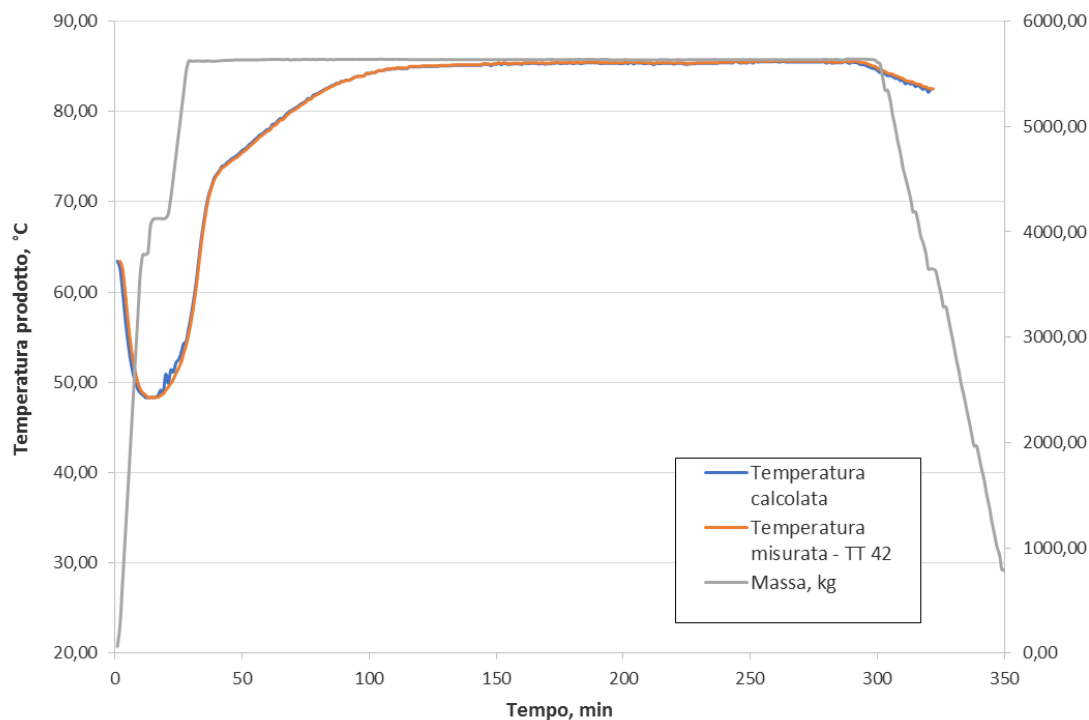


Figura 7.12. Profilo della temperatura con best fit

Come si osserva in Figura 7.13, la curva che rappresenta il calore di reazione valutato con il curve fitting è rappresentata in arancione e risulta piuttosto sensibile ai rumori di misura. Inoltre, come spiegato nel capitolo precedente, si prevede l'utilizzo di un osservatore di stato per compensare gli errori sui parametri. Di conseguenza, grazie all'utilizzo dei parametri k di correzione, si stima il calore di reazione (curva blu).

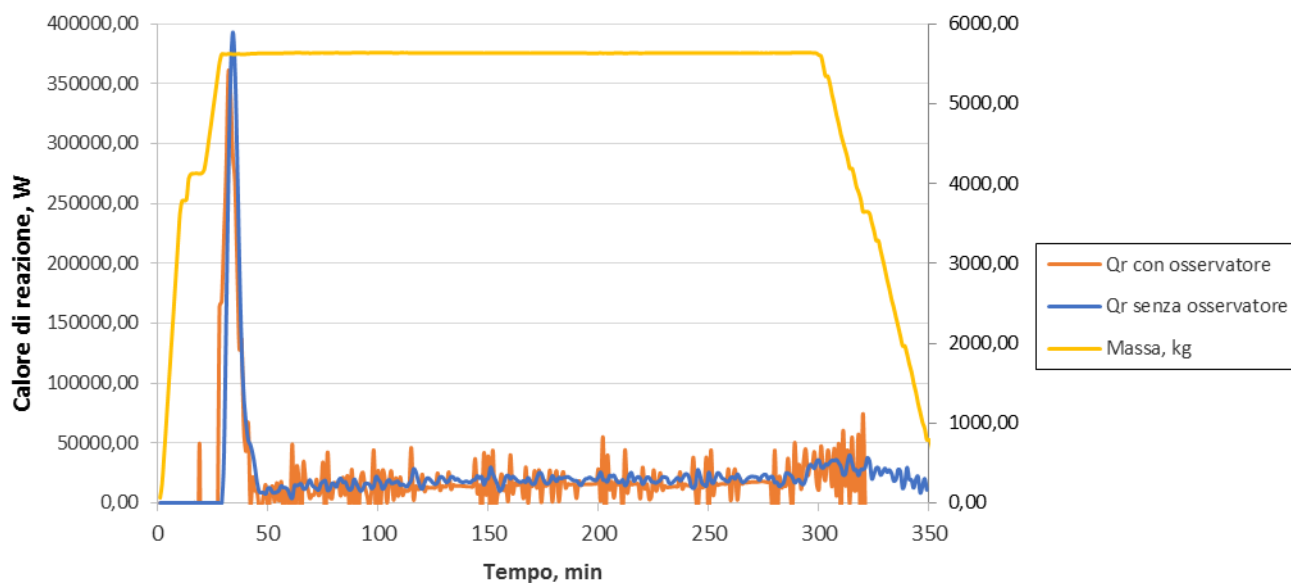


Figura 7.13. Profilo calore di reazione

Di conseguenza, il calore di reazione viene stimato istantaneamente mediante lo stimatore in modo da rispettare il bilancio di energia e per ottenere esattamente il profilo di temperatura misurato dalle sonde in campo. Tale operazione è stata eseguita in 14 batch dello stesso prodotto e l'andamento del calore di reazione viene raffigurato in Figura 7.14. Fatta eccezione per quattro produzioni (Batch 08, Batch 09, Batch 11 e Batch 13), i risultati sembrano abbastanza riproducibili. Dopo aver eseguito l'analisi offline su produzioni precedenti dello stesso prodotto, si è concluso che il nuovo modello risulta più accurato del precedente. Infatti, come si osserva in Figura 7.14, in media il calore di reazione valutato è di 21.75 kcal/kg rispetto a quello medio del modello precedente (21.5 kcal/kg) è più vicino al calore di reazione teorico, pari a 21.7 kcal/kg.

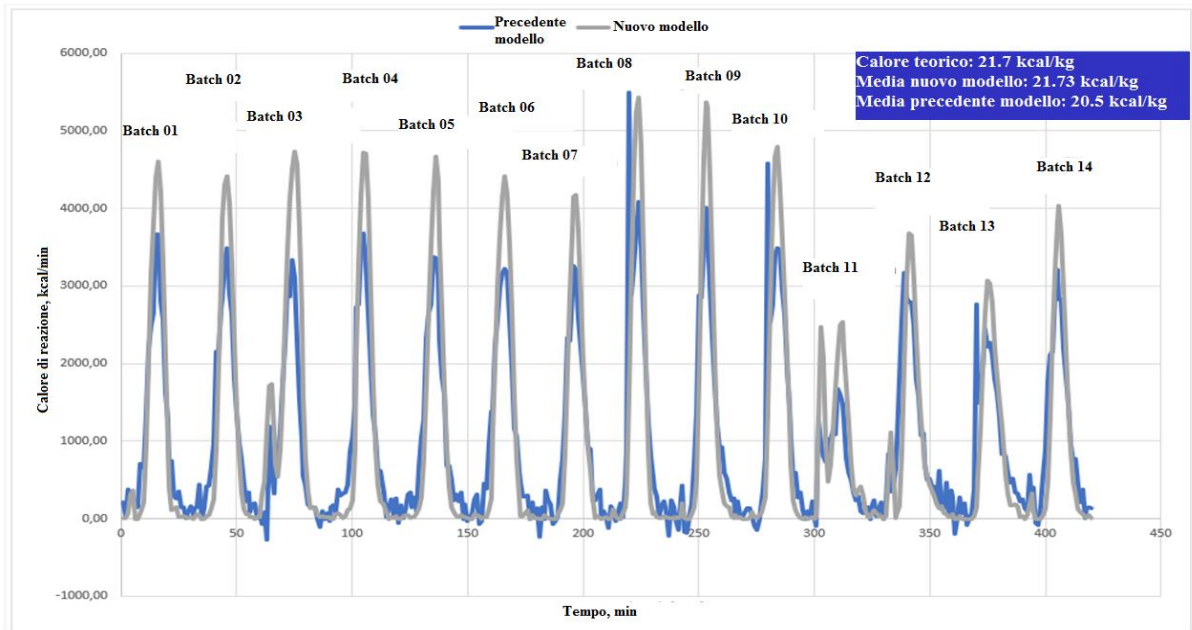


Figura 7.14. Calore di reazione calcolato con i due modelli

Una volta appurato che il nuovo modello migliora l'accuratezza dei risultati ottenuti, è possibile utilizzare il codice Matlab per l'analisi offline ed il software di Siemens per il monitoraggio online, in modo da calcolare il calore di reazione integrale sviluppato lungo la fase iniziale di carico dei polioli e reazione. Ciò viene eseguito per più reazioni dello stesso prodotto, in modo da avere un *fingerprint* di reazione e poter calcolare il limite massimo e minimo.

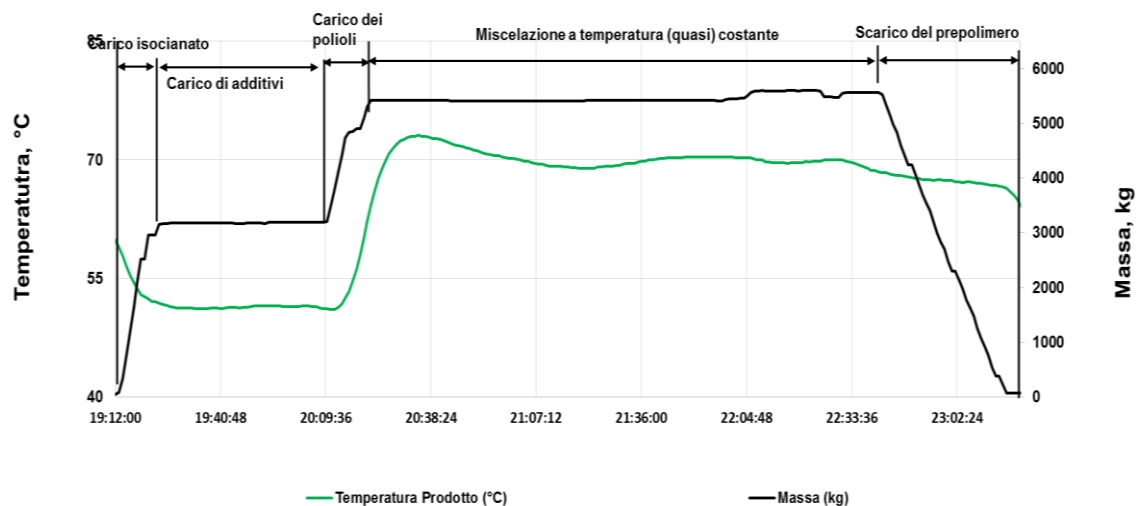


Figura 7.15 Fasi del processo produttivo

In Figura 7.16 e Figura 7.17 sono stati confrontati i *fingerprint* ottenuti con i due modelli, dopo aver analizzato sette batch dello stesso prodotto (poliestere 1).

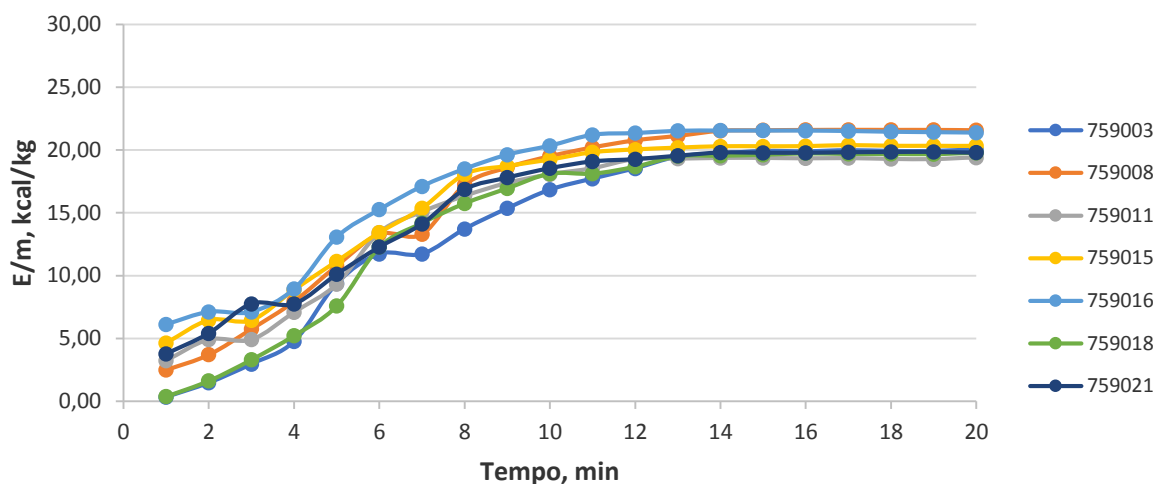


Figura 7.16. Profilo del calore di reazione di diversi batch (modello precedente)

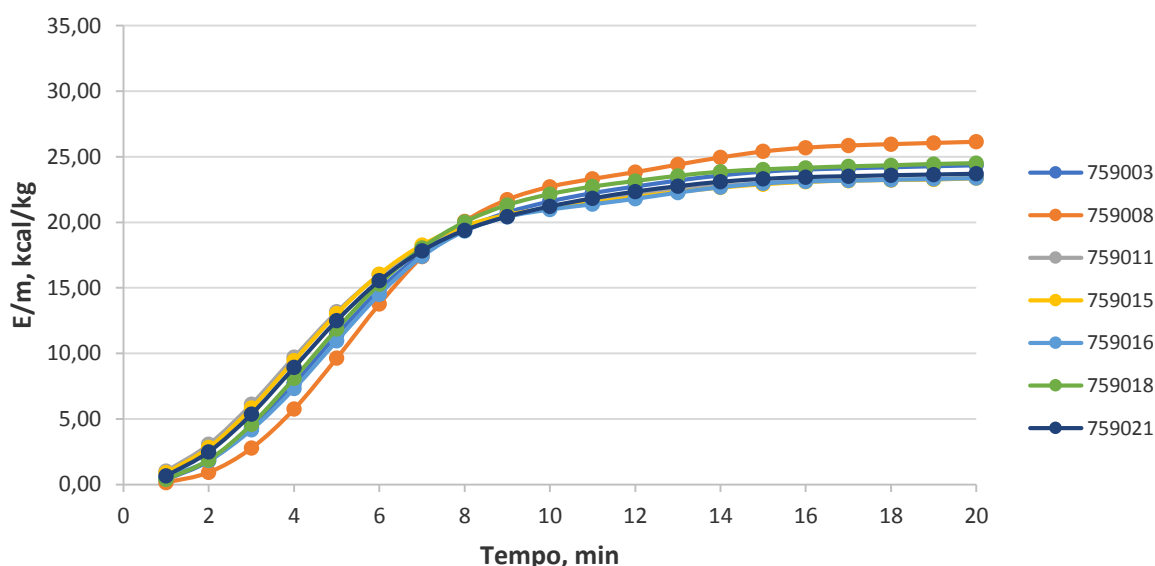


Figura 7.17 Profilo del calore di reazione di diversi batch (nuovo modello)

Come si evince dalle Figura 7.16 e 7.17, il nuovo modello permette di ottenere un profilo con variazioni meno distribuite rispetto al precedente e ciò risulta in una maggiore facilità nel riscontrare eventuali deviazioni durante una produzione anomala. Dopo aver valutato il *fingerprint*, si è calcolato lo scarto quadratico medio, in modo da stimare i limiti superiore ed inferiore e poterli così confrontare con i limiti fino ad ora utilizzati ($Q_{r, teorico, max}$ e $Q_{r, teorico, min}$). In Figura 7.18 si osserva come il calore teorico minimo verso la fine della produzione è molto vicino al profilo medio, il che risulta in una forte probabilità che il calore di reazione reale fuoriesca dal limite, generando un allarme che non sia necessariamente dovuto a problemi della produzione, ma solo ad un piccolo scostamento dalle condizioni medie. Al contrario, valutando il range mediante la deviazione standard esso risulta più uniforme rispetto al profilo del calore di reazione medio.

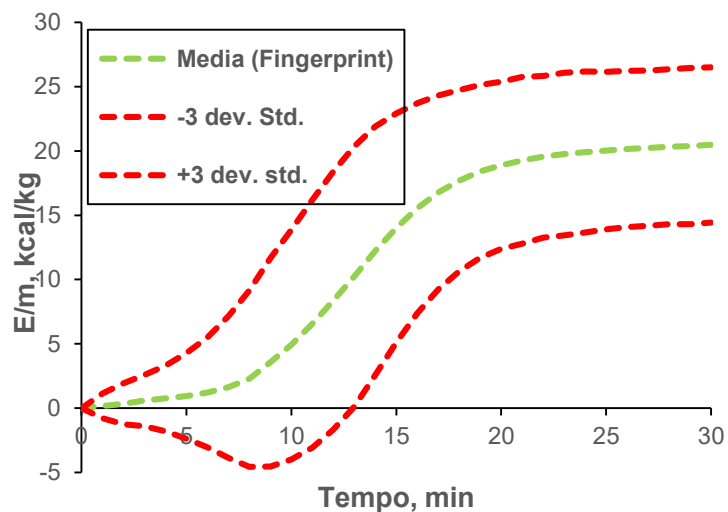


Figura 7.18 Confronto tra il range limite valutato mediante il calore di reazione teorico ed il fingerprint.

7.3 Calcolo del calore di reazione con metodo statistico

Per quanto riguarda il metodo statistico, come è stato spiegato nel capitolo precedente, è necessario dapprima analizzare 60 batch dello stesso prodotto, in modo da trovare il sottoinsieme costituito dalle produzioni considerate buone. Utilizzando il codice Matlab riportato in Allegato C, dapprima si normalizzano i dati (Figura 7.19), dopodiché si ritrova il numero delle componenti principali.

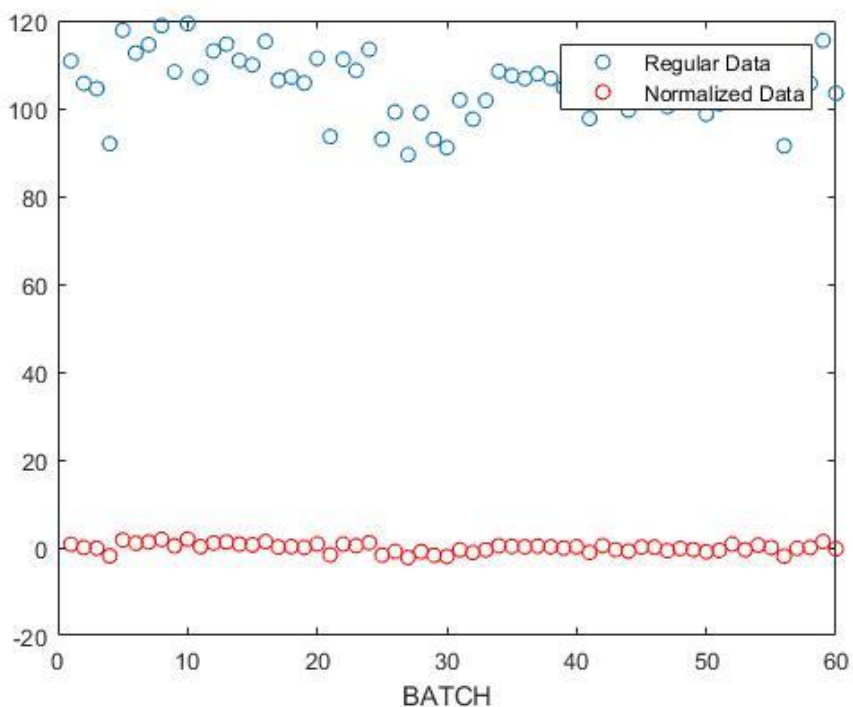


Figura 7.19 Normalizzazione dei dati per ciascun batch

A tale scopo, si identificano gli autovalori e vengono posizionati in un grafico avente come ascissa il batch, in modo da valutare quando si ritrova il ginocchio nel profilo. Nel caso particolare, il numero delle componenti principali è 3 (Figura 7.20). Dopo questa analisi, è possibile valutare gli score plots, presentati in Figura 7.21 e Figura 7.22.

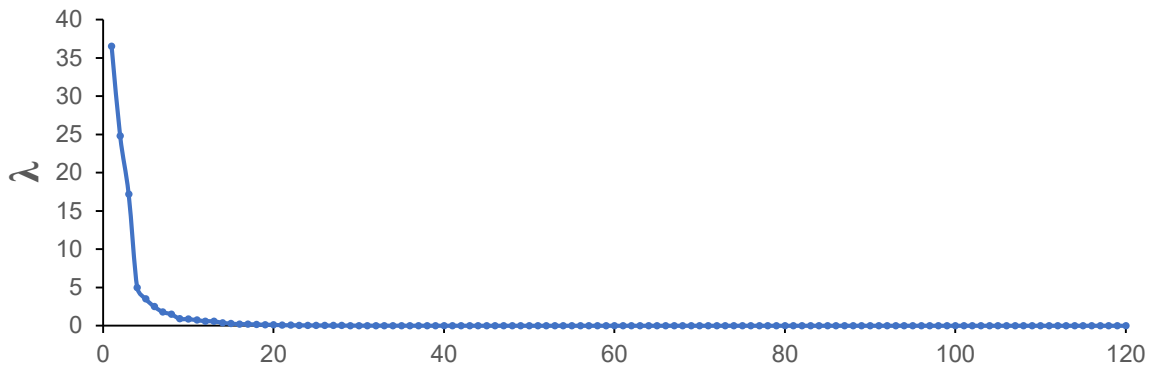


Figura 7.20 Valore degli autovalori

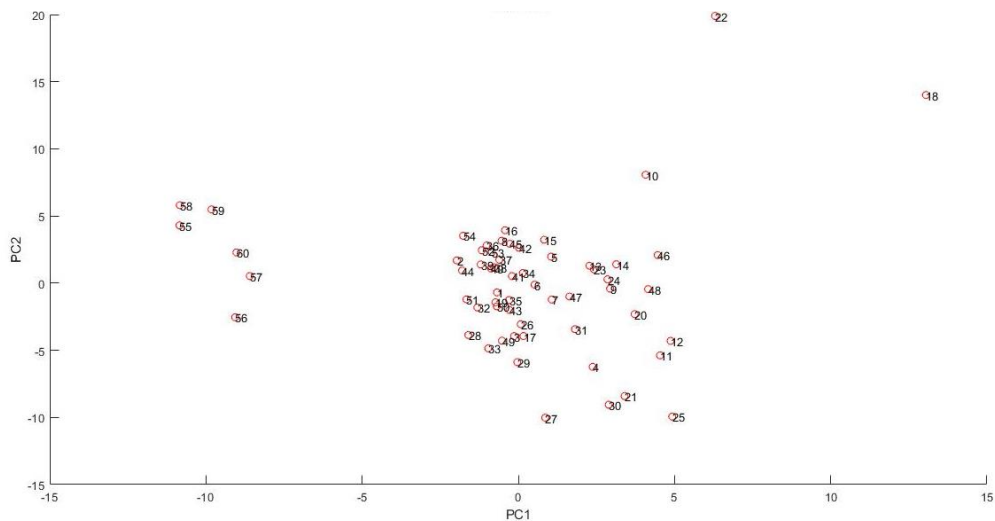


Figura 7.21 Score plot PC1 – PC2

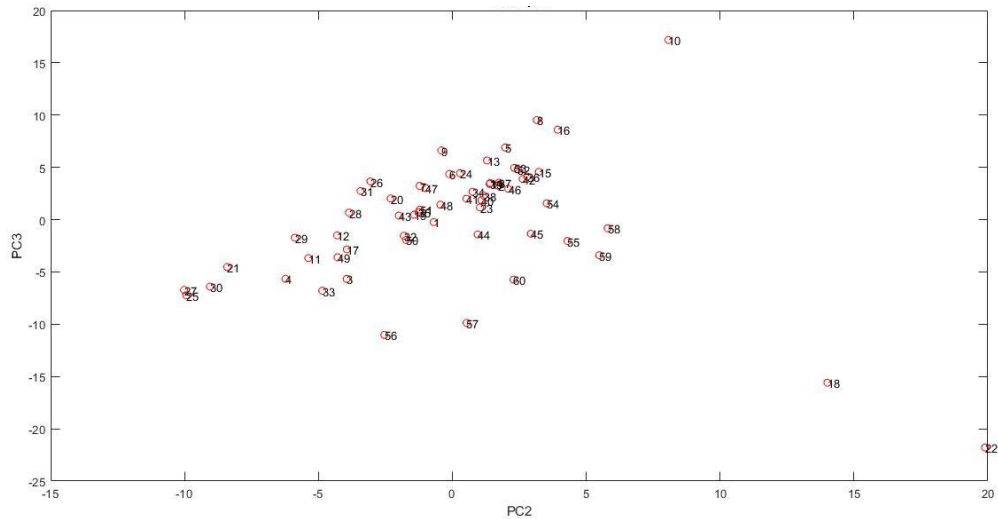


Figura 7.22 Score plot PC2 – PC3

In Figura 7.23 è illustrato come un'osservazione avente un elevato T^2 risulta al di fuori del piano e corrisponde alle variazioni presenti prima del modello e dopo la proiezione nel modello stesso. Un'osservazione con un elevato valore di Q è locata al di sopra o al di sotto del piano e corrisponde alle variazioni tra un'osservazione e la sua proiezione nelle componenti principali. I limiti di confidenza di T^2 e Q sono calcolati per l'insieme di riferimento e sono usati per il monitoraggio online delle produzioni successive.

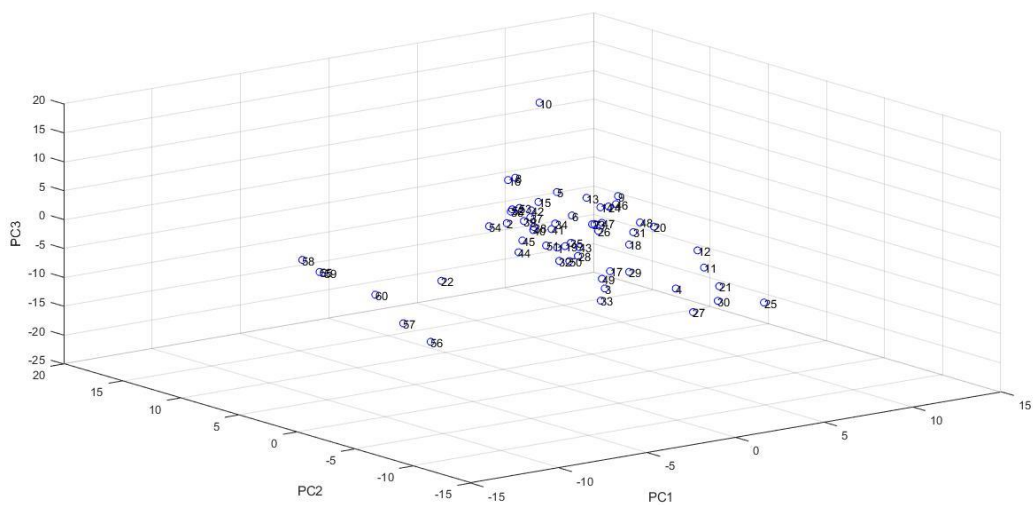


Figura 7.23 Score plot PC1-PC2-PC3

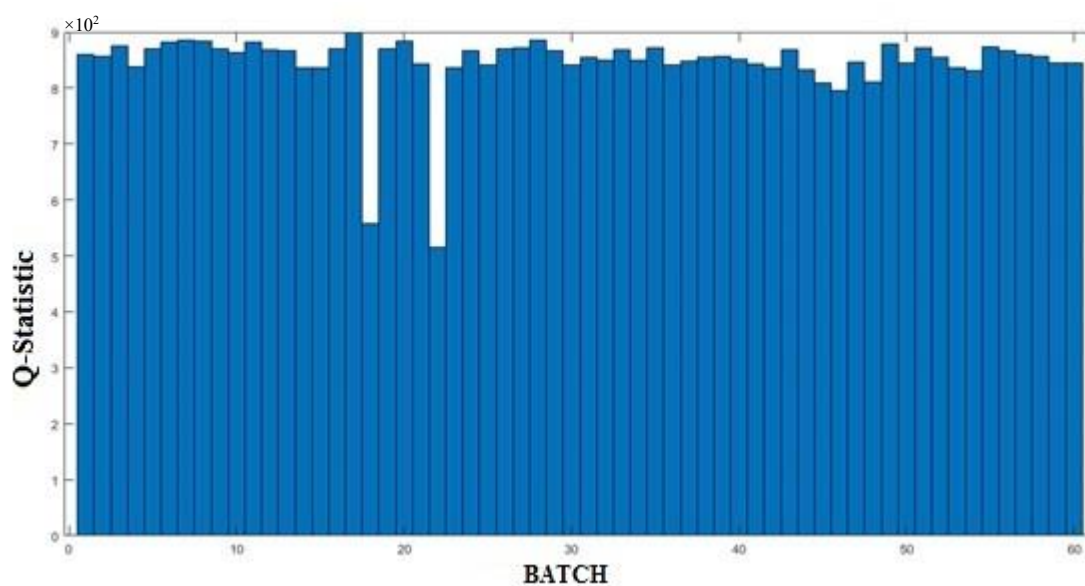


Figura 7.24 Q-plot

Si può eseguire nuovamente l'analisi, rimuovendo dall'analisi i batch numero 10, 18, 22, 55, 56, 57, 58, 59 e 60, così ottenendo gli score plots in Figura 7.25 ed in Figura 7.26.

Come si osserva, eliminando dall'analisi i batch non considerati andati a buon fine, le produzioni residue si pongono in una zona ristretta degli score plots. È così determinabile l'insieme delle *Normal Operating Conditions*.

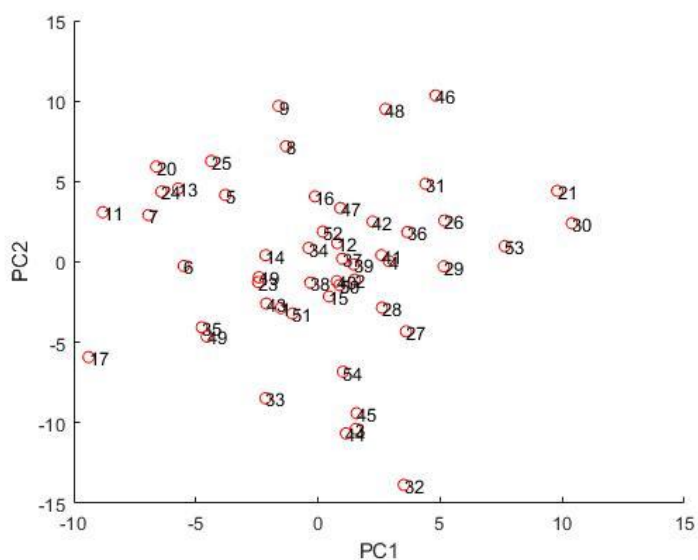


Figura 7.25 Score plot PC1-PC2

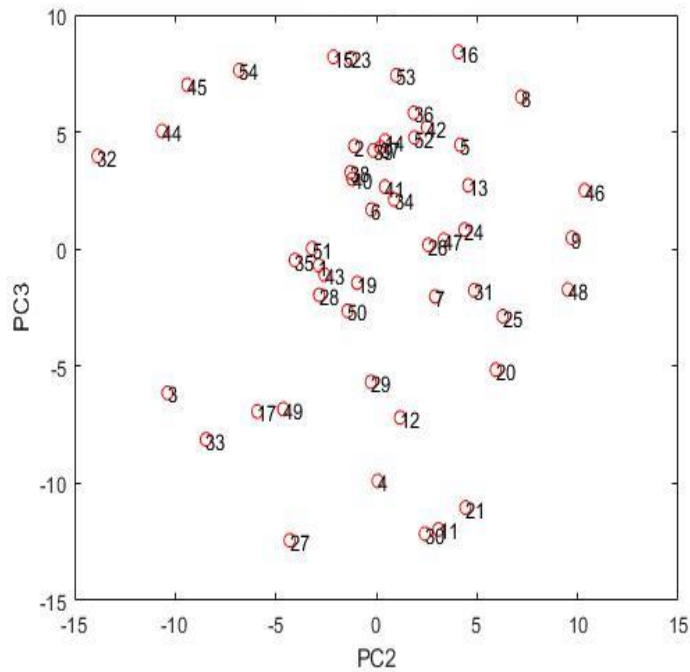


Figura 7.26. Score plot PC2-PC3

Vengono riportati i grafici relativi al Q ed al T^2 in Figura 7.27 e Figura 7.28 al fine di confermare che i batch utilizzati rientrano nei limiti di affidabilità al 95% (linea rossa tratteggiata) e 99% (linea rossa continua).

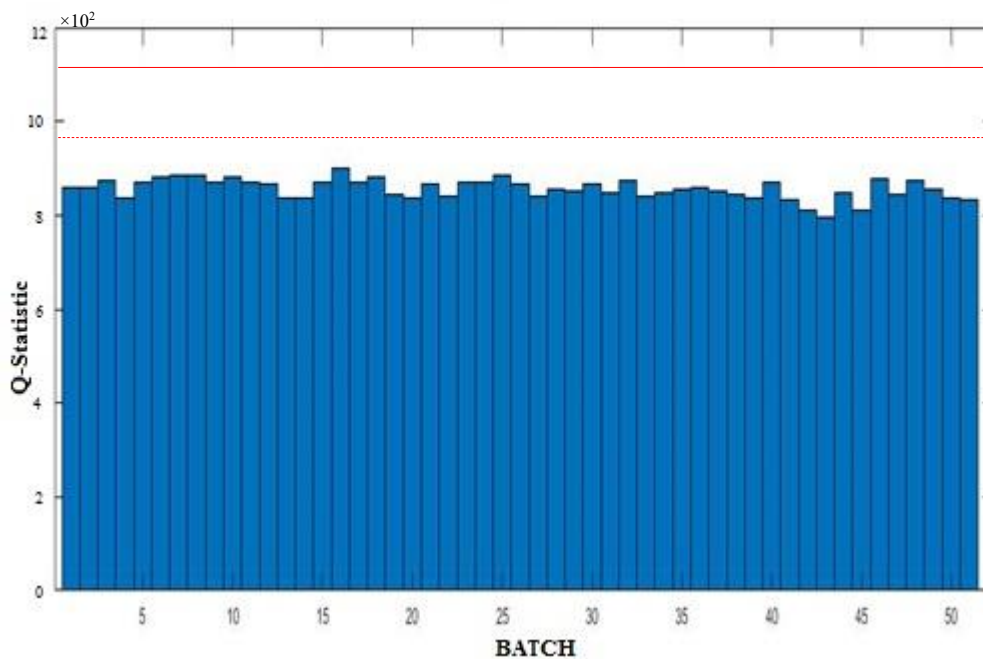


Figura 7.27 Q plot

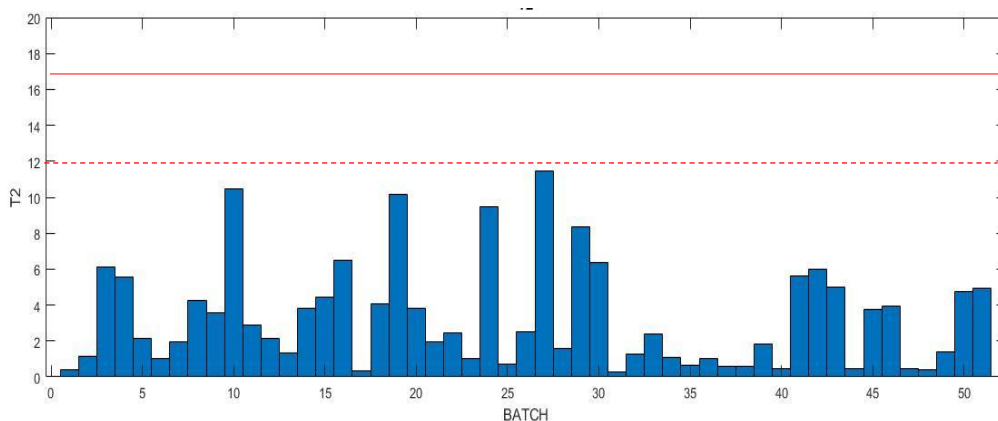


Figura 7.28 T^2 plot

7.3.1 Applicazione nel monitoraggio di una produzione

A titolo di esempio sono stati graficati gli andamenti nel tempo di una produzione che risulta andata a buon fine e quindi rientrante nei limiti di confidenza (batch numero 34) ed una produzione che invece è stata precedentemente scartata dalle *Normal Operation Conditions* (batch numero 56). In particolare, risultano utili i confronti dei score plots (Figura 7.29 e Figura 7.30) e dei due parametri D e SPE (Figura 31 e Figura 32), descritti nel capitolo precedente. L'importanza di questi grafici è quella di identificare se ci sono delle componenti principali che non deviano rispetto ad altre e in quale intervallo di tempo è avvenuto lo scostamento. In questo caso particolare, si può notare come la deviazione nella produzione 56 avviene su tutte e tre le componenti principali da circa metà del tempo analizzato (circa 15-20 minuti).

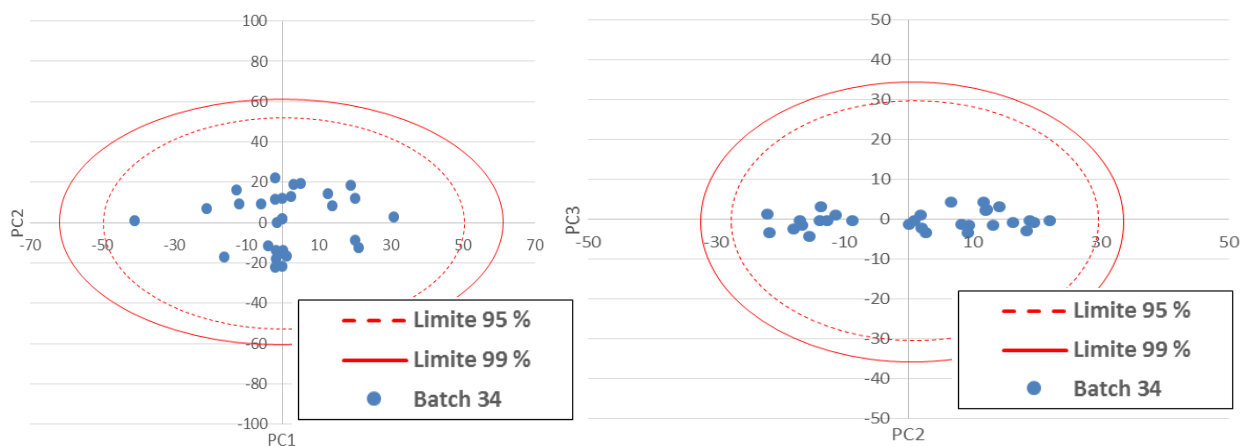


Figura 7.29 Score plots del batch 34

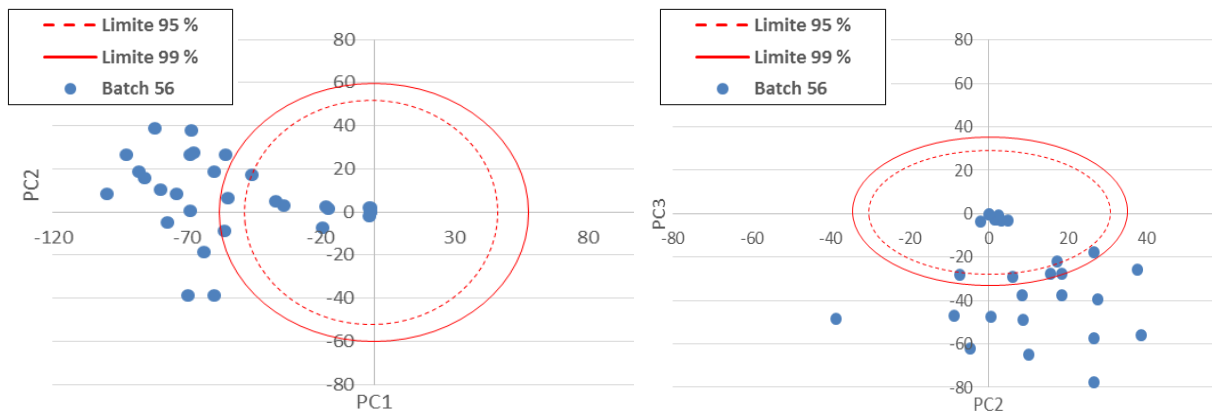


Figura 7.30 Score plots del batch 56

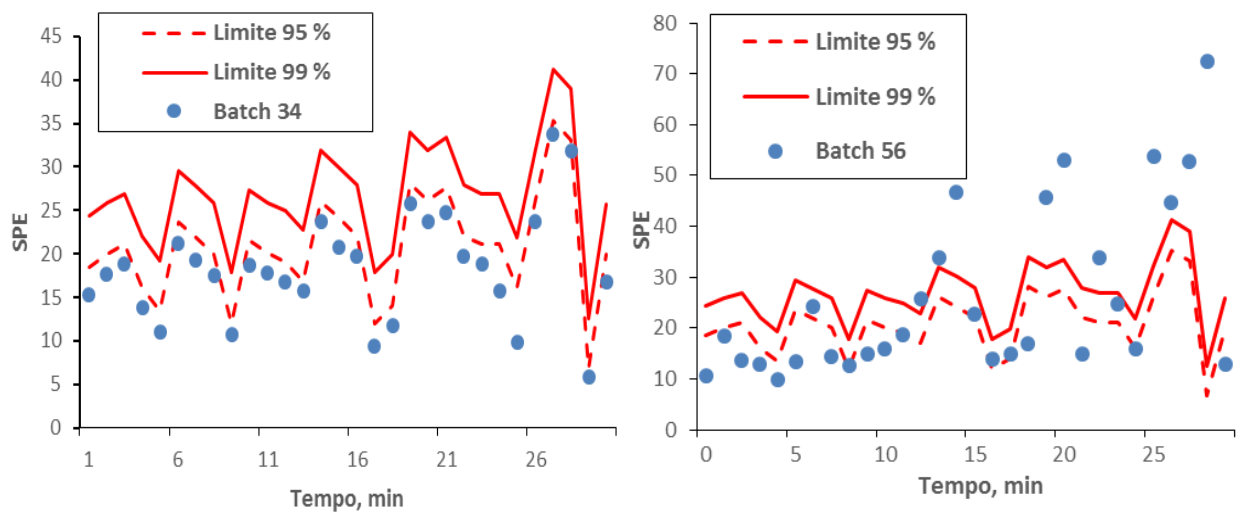


Figura 7.31 Profilo nel tempo del Squared Prediction Error

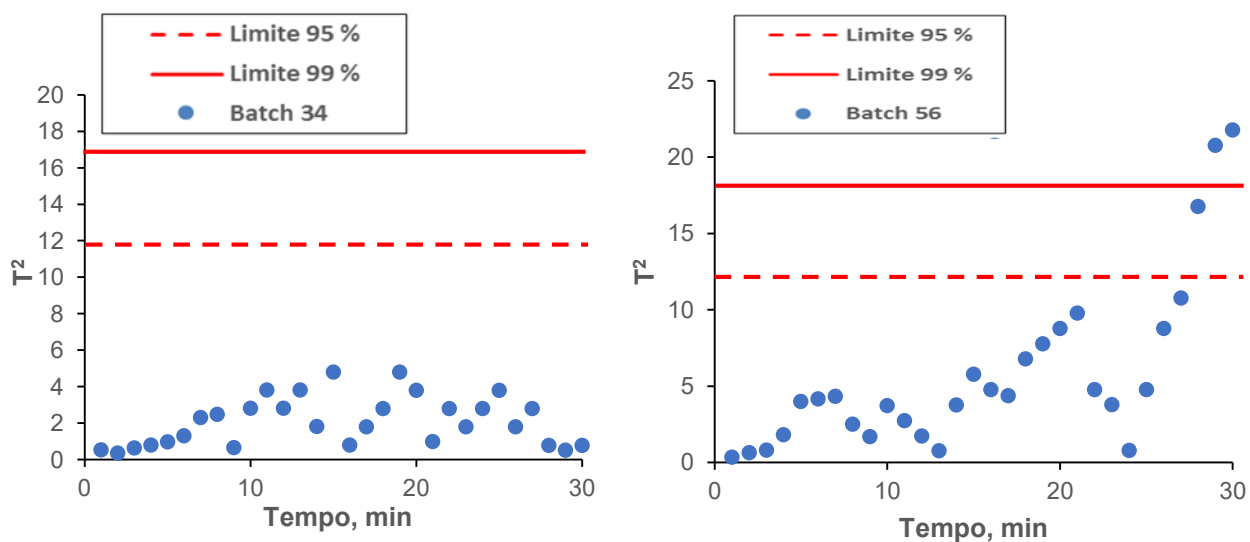


Figura 7.32 Profilo del parametro T^2 nel tempo

8. Conclusioni

Il lavoro eseguito ha permesso di descrivere come il monitoraggio di un processo esotermico può essere eseguito sia con un approccio di tipo modellistico sia con un metodo statistico. Nel primo caso, è stato implementato il modello all'interno del sistema di automazione durante l'attività in Azienda, è così stato possibile monitorare online le produzioni del poliestere 1. Dati i buoni risultati ottenuti, il modello 2 è stato anche usato per valutare il fingerprint di un prepolimero a base polietere. In tale caso, infatti, il modello base che era già implementato nel sistema di automazione, non era in grado di predire efficacemente il calore di reazione online. Il motivo probabilmente deriva da una cinetica di reazione più lenta dei polieteri rispetto ai poliesteri. In seguito, poiché il portfolio di prodotti poliuretanicici della BASF è molto ampio, la stessa procedura descritta deve essere applicata alle altre produzioni, in modo tale da avere un *fingerprint* per ciascun prodotto.

Esula dallo scopo della Tesi il lavoro di implementazione online su PCS 7 del metodo statistico. Il monitoraggio in real time sarebbe utile al fine di eseguire un confronto più efficace dei due modelli presentati. Tuttavia, risulta a prima vista evidente come, sebbene il procedimento statistico sia più complesso dal punto di vista dell'elaborazione dati, abbia buone prospettive. Infatti, grazie a tale approccio, tutte le semplificazioni che derivano dall'analisi modellistica vengono meno ed il risultato finale è più attendibile.

Per migliorare ulteriormente il monitoraggio del processo, si può valutare in modo più efficiente il tipo di controllo di temperatura da effettuare. Infatti ci sono due tipi di controllo possibili: il primo prevede di regolare l'apertura delle valvole modulabili TCV 48 e TCV 49 in modo tale da raggiungere la temperatura di set point dell'olio diatermico in uscita dalla camicia, mentre nel secondo caso si agisce affinché la temperatura all'interno del reattore raggiunga il valore desiderato. Il metodo fino ad ora utilizzato prevede degli sbalzi sulla temperatura dell'olio diatermico (unica variabile regolabile, poiché la portata rimane pressoché costante durante tutto il processo) che rendono poco efficiente la gestione della produzione. Di conseguenza, è opportuno eseguire delle analisi sulle ricette impiegate e valutare possibili modifiche sul controllo di temperatura più adeguato.

9. Lista dei Simboli

Simbolo	Significato	Unità di misura
a	Numero di componenti principali che coprono il 90% della varianza percentuale	
α	Livello di confidenza	
A	Superficie di scambio tra fluido contenuto nel reattore e guscio metallico	m^2
A'	Superficie di scambio guscio metallico ed olio diatermico in camicia	m^2
C	Matrice della covarianza	
$c_{p,e}$	Calore specifico del fluido in ingresso al reattore	$\text{kJ}/\text{kg K}$
$c_{p,oil}$	Calore specifico olio diatermico	$\text{kJ}/\text{kg K}$
$c_{p,R}$	Calore specifico del fluido nel reattore	$\text{kJ}/\text{kg K}$
$c_{p,Rm}$	Calore specifico del guscio metallico	$\text{kJ}/\text{kg K}$
CPV	Varianza cumulativa percentuale	
d	Diametro semitubo avvolto attorno al reattore	m
E	Matrice dei residui	
$F_{R,I-R}$	Distribuzione di Fisher-Snedekor con R e $I-R$ gradi di libertà	
$\Delta\tilde{H}_r$	Variazione di entalpia causata dalla reazione di una mole di gruppi ossidrilici	$\text{kJ}/\text{mol}_{OH}$
J	Numero di variabili considerate nell'analisi statistica	
K	Intervalli di tempo considerati nell'analisi statistica	
k_1	Parametro dell'osservatore	s^{-1}
k_2	Parametro dell'osservatore	s^{-1}
k_3	Parametro dell'osservatore	s^{-1}
k_4	Parametro dell'osservatore	s^{-1}
k_5	Parametro dell'osservatore	W/Ks
k_6	Parametro dell'osservatore	W/Ks
I	Numero di produzioni considerate nell'analisi statistica	
λ	Autovalore	
\dot{m}_e	Portata massica alimentata al reattore	kg/s
m_k	Media di SPE ottenuta con i dati fino all'istante k	
m_{oil}	Massa di olio contenuta all'interno della camicia	kg

\dot{m}_{oil}	Portata di olio diatermico in camicia	kg/s
m_R	Massa contenuta nel reattore	kg
m_{Rm}	Massa del reattore	kg
\dot{m}_u	Portata massica uscente dal reattore	kg/s
N	Numero di produzioni considerate per il calcolo della media del calore di reazione $\overline{Q_r}$ nell'unità di tempo	
\dot{n}_{OH}	Portata molare gruppi ossidrilici	mol _{OH} /s
N_{OH}	Numero OH	$\frac{mol\ KOH}{kg\ POLIOLIO}$
P	Matrice dei loading	
\mathbf{p}_r	Vettore dei loading riferito alla r-esima componente principale	
Q_α	Limite di confidenza del parametro Q con α pari a 95% e 99%	
\dot{Q}_{cam}	Calore scambiato tra fluido diatermico e prodotto all'interno del reattore nell'unità di tempo	kJ/s
\dot{Q}_{cam1}	Calore scambiato tra guscio metallico e prodotto all'interno del reattore nell'unità di tempo	kJ/s
\dot{Q}_{cam2}	Calore scambiato tra fluido diatermico e guscio metallico nell'unità di tempo	kJ/s
$\dot{Q}_{ex,oil}$	Calore scambiato dall'olio diatermico in camicia nell'unità di tempo	kJ/s
\dot{Q}_f	Calore scambiato tra fluido diatermico nel fondo camicia e fluido all'interno del reattore nell'unità di tempo	kJ/s
Q	Somma dei quadrati dei residui	
\dot{Q}_{oil}	Calore scambiato con la camicia nell'unità di tempo	kJ/s
\dot{Q}_r	Calore di reazione nell'unità di tempo	kJ/s
$\overline{Q_r}$	Calore di reazione nell'unità di tempo medio su N produzioni	kJ/s
$\dot{Q}_{r, max}$	Calore di reazione rilasciato massimo	kJ/s
$\dot{Q}_{r, min}$	Calore di reazione rilasciato minimo	kJ/s
\dot{Q}_t	Calore scambiato tra fluido diatermico nel tubo camicia e fluido all'interno del reattore	kJ/s
R	Numero componenti principali	
ρ_{oil}	Densità olio diatermico diatermico	kg/sm ³
σ_Q	Deviazione standard rispetto al valore del calore di reazione per unità di tempo	
S	Matrice contenente gli autovalori sulla diagonale	

T	Matrice degli scores	
T^2	T quadrato di Hotelling	
T^2_α	Limite di confidenza del parametro T^2 con α pari a 95% e 99%	
T_e	Temperatura del fluido in ingresso nel reattore	K
T_f	Temperatura olio diatermico nel semitubo della camicia	K
T_R	Temperatura all'interno del reattore	K
$T_{R,mis}$	Temperatura all'interno del reattore misurata da TT 44A	K
T_{Rm}	Temperatura guscio metallico del reattore	K
T_f	Temperatura olio diatermico nel fondo della camicia	K
T_{oil}	Temperatura media olio diatermico	K
$T_{oil,in}$	Temperatura olio diatermico in ingresso al tubo camicia	K
$T_{oil,out}$	Temperatura olio diatermico in ingresso al tubo camicia	K
$T_{oil out,mis}$	Temperatura dell'olio diatermico in uscita dalla camicia, misurata da TT 50.	K
t	Tempo	s
t_0	Tempo inizio carico	s
\mathbf{t}_r	Vettore degli scores riferito alla r-esima componente principale	
$(UA)_t$	Coefficiente di scambio per l'area nel fondo del reattore	$\text{kJ}/\text{s K}$
$(UA)_f$	Coefficiente di scambio per l'area nel semitubo che avvolge il reattore	kJ/sK
U	Coefficiente di scambio di calore tra guscio metallico e prodotto	$\text{kJ}/\text{s K m}^2$
U'	Coefficiente di scambio di calore tra olio diatermico e guscio metallico	$\text{kJ}/\text{s K m}^2$
v_k	Varianza di SPE ottenuta con i dati fino all'istante k	
V	Matrice contenente gli autovettori della matrice C	
\dot{V}_{oil}	Portata volumetrica di olio diatermico in camicia	m^3/s
X	Matrice bidimensionale dei dati di input	
\underline{X}	Matrice tridimensionale dei dati di input	
χ^2	Distribuzione chi quadrato	
$\chi^2_{2m_k^2/v_k,\alpha}$	valore critico di χ^2 con $2m_k^2$ gradi di libertà e un livello di confidenza pari ad α	

10. Bibliografia

- Alvarez C. R., Brandolin A., Sanchez M. C., 2010, Batch process monitoring in the original measurement's space. *Journal of Process Control*, **20** (6), 716-725. [DOI: [10.1016/j.jprocont.2010.03.006](https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2010.03.006)]
- Ubrich O., Srinivasan B., Lerena P., Bonvin D., Stoessel F., 2001, The use of calorimetry for on-line optimisation of isothermal semi-batch reactors. *Chemical Engineering Science*, **56** (17), 5147-5156. [[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00183-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00183-X)]
- Gama N. V., Ferreira A., Barros-Timmons A., 2017, Polyurethane foams: past, present, and future. *Materials (Basel)*, **11** (10), 1841. [doi: [10.3390/ma11101841](https://doi.org/10.3390/ma11101841)]
- Kourti T., MacGregor, J. F., 1995, Process analysis, monitoring and diagnosis, using multivariate projection methods. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **28** (1), 3-21. [[https://doi.org/10.1016/0169-7439\(95\)80036-9](https://doi.org/10.1016/0169-7439(95)80036-9)]
- Luenberger D. G., 1971, An introduction to observers, *IEEE Transactions on automatic control*, **16** (6), 596-602. [<https://doi.org/10.1109/TAC.1971.1099826>]
- MacGregor, J. F., 1987, On-line reactor energy balances via kalman filtering. *IFAC Proceedings Volumes*, **20** (13), 35-39. [[https://doi.org/10.1016/S1474-6670\(17\)55561-5](https://doi.org/10.1016/S1474-6670(17)55561-5)]
- Nomikos P., MacGregor, J. F., 1994, Monitoring batch processes using multiway principal component analysis. *AIChE Journal*, **40** (8), 1361-1375. [DOI: [10.1002/aic.690400809](https://doi.org/10.1002/aic.690400809)]
- Nomikos P., MacGregor, J. F., 1995a, Multivariate SPC charts for monitoring batch processes. *Technometrics*, **37** (1), 41-59. [DOI: [10.1080/00401706.1995.10485888](https://doi.org/10.1080/00401706.1995.10485888)]
- Nomikos P., MacGregor, J. F., 1995b, Multi-way partial least squares in monitoring batch processes. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **30** (1), 97-108. [[https://doi.org/10.1016/0169-7439\(95\)00043-7](https://doi.org/10.1016/0169-7439(95)00043-7)]

- Reis M. S., Gins G., 2017, Industrial Process Monitoring in the Big Data/Industry 4.0 Era: From Detection, to Diagnosis, to Prognosis. *Processes*, **5** (3), 35. [[doi:10.3390/pr5030035](https://doi.org/10.3390/pr5030035)]
- Schuler H., Schmidt C. U., 1992, Calorimetric state estimators for chemical reactor diagnosis and control review of methods and applications. *Chemical Engineering Science*, **47** (4), 899-915. [[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)80275-H](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)80275-H)]
- Sharmin E., Zafar F., 2012, Polyurethane: an introduction, *Polyurethane*. [<http://dx.doi.org/10.5772/51663>]
- Siemens, 2003, *SIMATIC CFC for S7 Continuous Function Chart. Manual*. Nuernberg: Siemens AG.
- Van Gysel W., Thiele K., Thiemann U., Guffens W., Gutschoven F., Wolff T., 2011, *Prepolymer Safety Concept*. Antwerpen, Lemforde, Ludwigshafen: BASF PU.
- Yoo C. K., Lee J. M., Vanrolleghem P.A., Lee I. B., 2004, On-line monitoring of batch processes using multiway independent component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **71** (2), 151-163. [<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.02.002>]

11. Sitografia

Fondamentals of Statistics. “Relations between Loadings, Scores and Original Data” http://www.statistics4u.com/fundstat_eng/ (ultimo accesso: 15 Maggio 2019).

Polyurethanes. “Science and research on polyurethanes” <http://polyurethanes.org/en/what-is-it/science-research> (ultimo accesso: 28 Aprile 2019).

Appendice A

$$\begin{aligned} \frac{m_R c_{P,R} (T_{R,i+1} - T_{R,i})}{\Delta t} &= \dot{m}_e c_{P,e} (T_e - T_{R,i}) + \dot{Q}_{r,i} + (UA)(T_{Rm,i} - T_{R,i}) \\ &+ k_1 (T_{R,i} - T_{R,mis}) \end{aligned} \quad (A.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{m_R c_{P,R} (T_{R,i+1} - T_{R,i})}{\Delta t} &= \dot{m}_e c_{P,e} T_e - T_{R,i} \left(\dot{m}_e c_{P,e} + k_1 - k_1 \frac{T_{R,mis}}{T_{R,i}} + (UA) \frac{T_{Rm,i}}{T_{R,i}} - (UA) \right) \\ &+ \dot{Q}_{r,i} \end{aligned} \quad (A.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{m_R c_{P,R} (T_{R,i+1} - T_{R,i})}{\Delta t} &= \dot{m}_e c_{P,e} T_e - \dot{m}_e c_{P,e} T_{R,i} \left(1 + \frac{k_1}{\dot{m}_e c_{P,e}} - \frac{k_1}{\dot{m}_e c_{P,e}} \frac{T_{R,mis}}{T_{R,i}} + \frac{(UA)}{\dot{m}_e c_{P,e}} \frac{T_{Rm,i}}{T_{R,i}} - \frac{(UA)}{\dot{m}_e c_{P,e}} \right) \\ &+ \dot{Q}_{r,i} \end{aligned} \quad (A.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{m_R c_{P,R} (T_{R,i+1} - T_{R,i})}{\Delta t} &= \dot{m}_e c_{P,e} [T_e - T_{R,i} \left(1 + \frac{k_1}{\dot{m}_e c_{P,e}} - \frac{k_1}{\dot{m}_e c_{P,e}} \frac{T_{R,mis}}{T_{R,i}} + \frac{(UA)}{\dot{m}_e c_{P,e}} \frac{T_{Rm,i}}{T_{R,i}} - \frac{(UA)}{\dot{m}_e c_{P,e}} \right)] \\ &+ \dot{Q}_{r,i} \end{aligned} \quad (A.4)$$

$\frac{m_R c_{P,R} (T_{R,i+1} - T_{R,i})}{\Delta t} = \dot{m}_e c_{P,e} [T_e - T_{R,i} (1 + k_1^*)] + \dot{Q}_{r,i} \quad (A.5)$
$k_1^* = \frac{k_1}{\dot{m}_e c_{P,e}} - \frac{k_1}{\dot{m}_e c_{P,e}} \frac{T_{R,mis}}{T_{R,i}} + \frac{(UA)}{\dot{m}_e c_{P,e}} \frac{T_{Rm,i}}{T_{R,i}} - \frac{(UA)}{\dot{m}_e c_{P,e}} \quad (A.6)$

Considerando invece la temperatura dell'olio diatermico, si valuta il significato fisico del parametro k_2 .

$$\begin{aligned} \frac{m_{oil} c_{P,oil} (T_{oil\ out,i+1} - T_{oil\ out,i})}{\Delta t} &= \dot{m}_{oil} c_{P,oil} (T_{oil\ in} - T_{oil\ out,i}) - (UA)' \left(\frac{(T_{oil\ in} - T_{oil\ out,i})}{2} - T_{Rm,i} \right) \\ &+ k_2 (T_{R,i} - T_{R,mis}) \end{aligned} \quad (A.7)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{m_{oil}c_{P,oil}(T_{oil\ out,i+1} - T_{oil\ out,i})}{\Delta t} \\
&= \dot{m}_{oil}c_{P,oil}T_{oil\ in} + T_{oil\ out,i}(-\dot{m}_{oil}c_{P,oil} - (UA)'\frac{T_{oil\ in}}{2} + \frac{(UA)'}{2} \\
&+ (UA)'T_{Rm,i} + k_2 - \frac{k_2T_{oil\ out,mis}}{T_{oil\ out,i}})
\end{aligned} \tag{A.8}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{m_{oil}c_{P,oil}(T_{oil\ out,i+1} - T_{oil\ out,i})}{\Delta t} \\
&= \dot{m}_{oil}c_{P,oil}T_{oil\ in} - \dot{m}_{oil}c_{P,oil}T_{oil\ out,i}(1 + (UA)'\frac{T_{oil\ in}}{2} - \frac{(UA)'}{2} - (UA)'T_{Rm,i} \\
&- k_2 + \frac{k_2T_{oil\ out,mis}}{T_{oil\ out,i}})
\end{aligned} \tag{A.9}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{m_{oil}c_{P,oil}(T_{oil\ out,i+1} - T_{oil\ out,i})}{\Delta t} \\
&= \dot{m}_{oil}c_{P,oil}[T_{oil\ in} - T_{oil\ out,i}(1 + (UA)'\frac{T_{oil\ in}}{2} - \frac{(UA)'}{2} - (UA)'T_{Rm,i} - k_2 \\
&+ \frac{k_2T_{oil\ out,mis}}{T_{oil\ out,i}})]
\end{aligned} \tag{A.10}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{m_{oil}c_{P,oil}(T_{oil\ out,i+1} - T_{oil\ out,i})}{\Delta t} \\
&= \dot{m}_{oil}c_{P,oil}[T_{oil\ in} - T_{oil\ out,i}(1 + (UA)'\frac{T_{oil\ in}}{2} - \frac{(UA)'}{2} - (UA)'T_{Rm,i} - k_2 \\
&+ \frac{k_2T_{oil\ out,mis}}{T_{oil\ out,i}})]
\end{aligned} \tag{A.11}$$

$$\frac{m_{oil}c_{P,oil}(T_{oil\ out,i+1} - T_{oil\ out,i})}{\Delta t} = \dot{m}_{oil}c_{P,oil}[T_{oil\ in} - T_{oil\ out,i}(1 + k_2^*)] \tag{A.12}$$

$$k_2^* = (UA)'\frac{T_{oil\ in}}{2} - \frac{(U'A)}{2} - (UA)'T_{Rm,i} - k_2 + \frac{k_2T_{oil\ out,mis}}{T_{oil\ out,i}} \tag{A.13}$$

La temperatura del guscio metallico viene presa in considerazione per individuare il significato fisico dei parametri k_3 e k_4 .

$$\begin{aligned}
& \frac{m_{Rm}c_{P,Rm}(T_{Rm,i+1} - T_{Rm,i})}{\Delta t} \\
&= (UA)'\left(\frac{(T_{oil\ in} - T_{oil\ out,i})}{2} - T_{Rm,i}\right) - (UA)(T_{Rm,i} - T_{R,i}) \\
&+ k_3(T_{R,i} - T_{R,mis}) + k_4(T_{oil\ out,i} - T_{oil\ out,mis})
\end{aligned} \tag{A.14}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{m_{Rm} c_{P,Rm} (T_{Rm,i+1} - T_{Rm,i})}{\Delta t} \\
&= (UA)' \frac{T_{oil\ in}}{2} - (UA)' \frac{T_{oil\ out,i}}{2} - (UA)' T_{Rm,i} - (UA) T_{Rm,i} + (UA) T_{R,i} \\
&+ k_3 T_{R,i} - k_3 T_{R,mis} + k_4 T_{oil\ out,i} - k_4 T_{oil\ out,mis} \tag{A.15}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{m_{Rm} c_{P,Rm} (T_{Rm,i+1} - T_{Rm,i})}{\Delta t} \\
&= (UA)' \frac{T_{oil\ in}}{2} - (UA)' \frac{T_{oil\ out,i}}{2} - (UA)' T_{Rm,i} - (UA) T_{Rm,i} + (UA) T_{R,i} \\
&+ k_3 T_{R,i} - k_3 T_{R,mis} + k_4 T_{oil\ out,i} - k_4 T_{oil\ out,mis} \tag{A.16}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{m_{Rm} c_{P,Rm} (T_{Rm,i+1} - T_{Rm,i})}{\Delta t} \\
&= (UA) T_{R,i} \left[1 + \frac{k_3}{(UA)} - \frac{k_3 T_{R,mis}}{T_{R,i}} \right] \\
&+ \frac{(UA)'}{2} \left[T_{oil\ in} - T_{oil\ out,i} \left(1 + \frac{k_4}{(UA)'} - \frac{k_4 T_{oil\ out,mis}}{(UA)' T_{oil\ out,i}} \right) \right] - T_{Rm,i} [(U'A) \\
&+ (UA)] \tag{A.17}
\end{aligned}$$

$ \begin{aligned} & \frac{m_{Rm} c_{P,Rm} (T_{Rm,i+1} - T_{Rm,i})}{\Delta t} \\ &= (UA) T_{R,i} [1 + k_3^*] \\ &+ \frac{(UA)'}{2} \left[\frac{T_{oil\ in}}{2} - T_{oil\ out,i} (1 + k_4^*) \right] - T_{Rm,i} [(UA)' + (UA)] \tag{A.18} \end{aligned} $
$k_3^* = \frac{k_3}{(UA)} - \frac{k_3 T_{R,mis}}{T_{R,i}} \tag{A.19}$
$k_4^* = \frac{k_4}{(UA)'} - \frac{k_4 T_{oil\ out,mis}}{(UA)' T_{oil\ out,i}} \tag{A.20}$

Appendice B

In questa sezione viene riportato il codice Matlab del nuovo modello. Dapprima, il file excel che riporta i dati salvati della produzione eseguita vengono convertiti in un file di lettura per matlab (Dataset.mat).

```
close all
clear all
clc
load(Dataset.mat);
xs = tabletoarray(Dataset);
m_PEOL      = xs(1);           % [kg] - Massa di poliolo nel reattore
m_IsoC      = xs(2);           % [kg] - Massa di isocianato nel reattore
T_R         = KelvinToCelsius(xs(3));   % [°C] - Temperatura interna al reattore
T_Rm        = KelvinToCelsius(xs(4));   % [°C] - Temperatura guscio metallico
T_Jout      = KelvinToCelsius(xs(5));   % [°C] - Temperatura olio diatermico
QdotR       = xs(6);           % [W ] - Calore di reazione rilasciato da reazione

% Calcolo della quantità totale di poliolo alimentata al reattore [kg/s]
mdotPEOL = u.mdot_PEOL;

% Calcolo della quantità totale di isocianato alimentata al reattore [kg/s]
mdotIsoC = u.mdot_IsoC; % Modify if u.mdot_IsoC is not in [kg/s]

% Calcolo della temperature media in camicia [°C]
TJav = (u.T_Jin+T_Jout)/2;

% Portata massica dell'olio diatermico[kg/s]
mdot_Oil = densityCoolant(TJav)*u.Vdot_Oil/3600;           % Nota: u.Vdot_KW misurato
in [m3/h]

% Capacità termica dell'olio diatermico [J/(kg.K)]
cp_Oil = cpCoolant(TJav);

% Capacità termica dell'isocianato [J/(kg.K)]
cp_IsoC = cpIsoyanate(T_R);
```

```

% Capacità termica del poliolo [J/(kg.K)]
cp_PEOL = cpPolyol(T_R);

% Superficie di scambio in funzione della quantità alimentata al reattore [m²]
ExArea=HeatExArea(u.mRTotal);

% Calore specific medio della massa interna al reattore [J/(kg.K)]
cpAv = cp_IsoC*m_IsoC+ m_PEOL*cp_PEOL;
if (u.mRTotal>0.0)
    cpAv=cpAv/u.mRTotal;
end

% Calcolo dei contributi di scambio di calore

% Scambio termico tra camicia e guscio metallico – QCAM2 [W]
QdotJRM = P.U_JRM * ExArea * (T_Jav - T_Rm);

% Scambio termico tra guscio metallico e contenuto all'interno del reattore – QCAM1 [W]
QdotRmRc = P.U_RmRc * ExArea * (T_Rm-T_R);

% Calore di miscelazione dovuto all'alimentazione [W]
QdotFeedR = mdotIsoC*cp_IsoC*(44 - T_R)+mdotPEOL*cp_PEOL*(67 - T_R);

% Calore scambiato in camicia [W]
QdotFeedJ = mdot_Oil*cp_Oil*(u.T_Jin-T_Jout);

% Calore di reazione istantaneo
z.RxnHeat = QdotR; % [W]

% Scambio termico tra camicia e guscio metallico – QCAM2 [W]
z.ExHeatJRM = QdotJRM; % [W]

% Scambio termico tra guscio metallico e contenuto all'interno del reattore – QCAM1 [W]
z.ExHeatRmRc = QdotRmRc; % [W]

```



```

% Calore di miscelazione dovuto all'alimentazione [W]
z.HeatFeedR = QdotFeedR; % [W]

% Calore scambiato in camicia [W]
z.HeatFeedJ = QdotFeedJ; % [W]

% Risoluzione equazioni differenziali ordinarie (ODE)
% Massa di poliolo nel reattore
ddt_m_PEOl = mdotPEOL; % [kg/s]

% Massa di isocianato nel reattore
ddt_m_IsoC = mdotIsoC; % [kg/s]

% Bilancio di energia nel reattore
mcp = u.mRTotal*cpAv;
if (u.mRTotal>500.0)
    ddt_T_R = 1/mcp * (QdotFeedR + QdotRmRc + QdotR); % [K/s]
    ddt_T_R = ddt_T_R + P.k1*(y.TRmeas-T_R); % Contributo dell'osservatore
else % Per evitare problemi di tipo numeric quando il reattore è vuoto
    ddt_T_R = 0; % [K/s]
end

% Bilancio di energia nel guscio metallico
mcp = P.mcp_reactor;
ddt_T_Rm = 1/mcp * (QdotJRm - QdotRmRc); % [K/s]
ddt_T_Rm = ddt_T_Rm + P.k2*(y.TJmeas-T_Jout); % Contributo dell'osservatore

% Bilancio di energia in camicia
mcp = P.mOil_jacket*cp_Oil;

```

```

ddt_T_JOut = 1/mcp * (QdotFeedJ - QdotJRM); % [K/s]
ddt_T_JOut = ddt_T_JOut + P.k3*(y.TRmeas-T_R)+P.k4*(y.TJmeas-T_Jout); % Contributo
dell'osservatore

```

```

% Calcolo del calore di reazione

```

```

if ((m_dotPEOL<0.2)&&(~PEOLStarted)) % Alimentazione del poliolo non è ancora
iniziata

```

```

    ddt_QdotR = 0;

```

```

else

```

```

    ddt_QdotR = P.k5*(y.TRmeas-T_R)+P.k6*(y.TJmeas-T_Jout); % Contributo
dell'osservatore

```

```

    PEOLStarted=1;

```

```

end

```

```

dx = [ddt_m_PEOL ddt_m_IsoC ddt_T_R ddt_T_Rm ddt_T_JOut ddt_QdotR]';

```

```

function cp = cpCoolant(T)

```

```

    cp = P.dd1*T + P.dd2; % [J/(kg.K)]

```

```

end

```

```

function density = densityCoolant(T)

```

```

    density = (P.tt1*T + P.tt2); % [kg/m3]

```

```

end

```

```

function cp = cpIsoyanate(T)

```

```

    cp = P.ff1*T + P.ff2; % [J/(kg.K)]

```

```

end

```

```

function cp = cpPolyol(T)

```

```

    cp = P.rr1*T + P.rr2; % [J/(kg.K)]

```

```

end

```

```

function A = HeatExArea(mR)
    mR_local=mR/1000;                                % [t]
    A = P.gg1*mR_local^5 + P.gg2*mR_local^4 + P.gg3*mR_local^3 + ...
    P.gg4*mR_local^2+P.gg5*mR_local; % [m2]
end
xs_old = xs_0;
y_old = [0 0 1 0 0 0;
         0 0 0 1 0 0] * xs_old;                    % Valori delle misurazione al tempo iniziale

t_begin = TimeVec(1);
t_end = TimeVec(end);

n = fix((t_end-t_begin)/P.DT + 0.5);

t=zeros(n+1,1);
t(1,1) = t_begin;
for i=1:n
    t(i+1,1) = t(i,1) + P.DT;
    u(i,:) = ManipulatedVariables(t(i,1),MVs);
    y(i,:) = MeasuredVariables(t(i,1),PVs);
    [z_new xs_new] = EulerIntegration(xs_old,P,u(i,:),y(i,:),t(i,1));
    z(i,:) = z_new;
    xs(i,:) = xs_new;
    xs_old = xs_new;
end
dt = P.DT;
DT_INT = P.DT_INT;

if (dt <= DT_INT)
    [ztemp dxs] = RHS(xs,t,P,u,y, E);
    xs_p = xs + dt*dxs;
    % Condizioni al contorno e stati
    xs_p = boundstates(xs_p,P);

```

```

else
    n = fix(dt/DT_INT + 0.5);
    dtn = dt/n;
    xs_p = xs;
    for k=1:n
        [ztemp dxs] = RHS(xs_p,t,P,u,y);
        xs_p = xs_p + dtn*dxs;

    end
    xs_p = boundstates(xs_p,P);

CreatePlots(t,u,y,xs,z);
    m_PEOl = xs(length(xs),1);
    Calore = xs(:,6)/4186/m_PEOl;
    Int_Calore = zeros(length(xs),1);

    for l=2:length(xs)
        Int_Calore(l,1) = Calore(l,1)*10 + Int_Calore(l-1,1);
    end

figure;
hold all;
d=length(xs);
c=1:10:d*10;
plot(c/3600,Int_Calore(:,1))
xlabel('Time [h]');
ylabel('Energy/ mass of polyol[kcal/kg]');
grid on;
box on;

for j=1:d

Mat(j,counter) = Int_Calore(j,1);
end

```

```

% Cancellare il dataset e preparare il caricamento di quello successivo
clear('MFIOMain');
end
% Tr
figure;
hold all;
plot(t/3600,ymat(1,:),'linewidth',3,'color','r');
plot(t/3600,KelvinToCelsius(x(:,3)),'color','b');
plot(t/3600,KelvinToCelsius(x(:,4)),'color','g');
xlabel('Time [h]');
ylabel('Reactor temperature [°C]');
legend('T_{R,meas}','T_R','T_{Rm}');
grid on;
box on;

% Tj
figure;
hold all;
plot(t/3600,ymat(2,:),'linewidth',3,'color','r');
plot(t/3600,KelvinToCelsius(x(:,5)),'color','b');
xlabel('Time [h]');
ylabel('Jacket outlet temperature [°C]');
legend('T_{J,meas}','T_J');
grid on;
box on;

% Qr
figure;
hold all;
plot(t/3600,x(:,6),'color','b');
xlabel('Time [h]');
ylabel('Estimated heat of reaction [W]');
legend('$\dot{Q}_{R}$','interpreter','latex');
grid on;
box on;

```


Appendice C

Di seguito viene riportata la logica sottoforma di CFC implementata su PCS 7. In particolare, è interessante illustrare alcune funzioni fondamentali che si sono utilizzate per la particolarità del modello.

Clock Generator: rispetto al progetto di tesi precedentemente svolto in azienda, in questo caso si è deciso di non utilizzare le SFC, quindi al fine di regolare l'avanzamento delle CFC, si sono utilizzate delle logiche particolari, che eseguissero un timer, in modo da azionare la funzione desiderata solo quando è trascorso il tempo necessario. In Figura B1 si può osservare come in ingresso al primo blocco viene introdotto l'intervallo di tempo, che è stato arbitrariamente posto a 10 secondi. Esso viene introdotto all'interno di un blocchetto chiamato AUX_TIMER che, insieme al TIMER permette l'invio di un segnale booleano in uscita pari ad 1 ogni 10 secondi. Il MODE è un input della funzione ad impulso, il cui significato è mostrato in Figura B2. Nel caso specifico, il mode assegnato è 1. Il contatore del tempo PTIME è caricato con il valore dato da TIME 0 e diminuisce periodicamente secondo il valore di SAMPLE_T (il cui valore, se non specificato è impostato ad 1 secondo di default). Lo stato in uscita da Q0 cambia in accordo con la modalità di funzionamento impostata in MOD, una volta che il tempo è terminato.

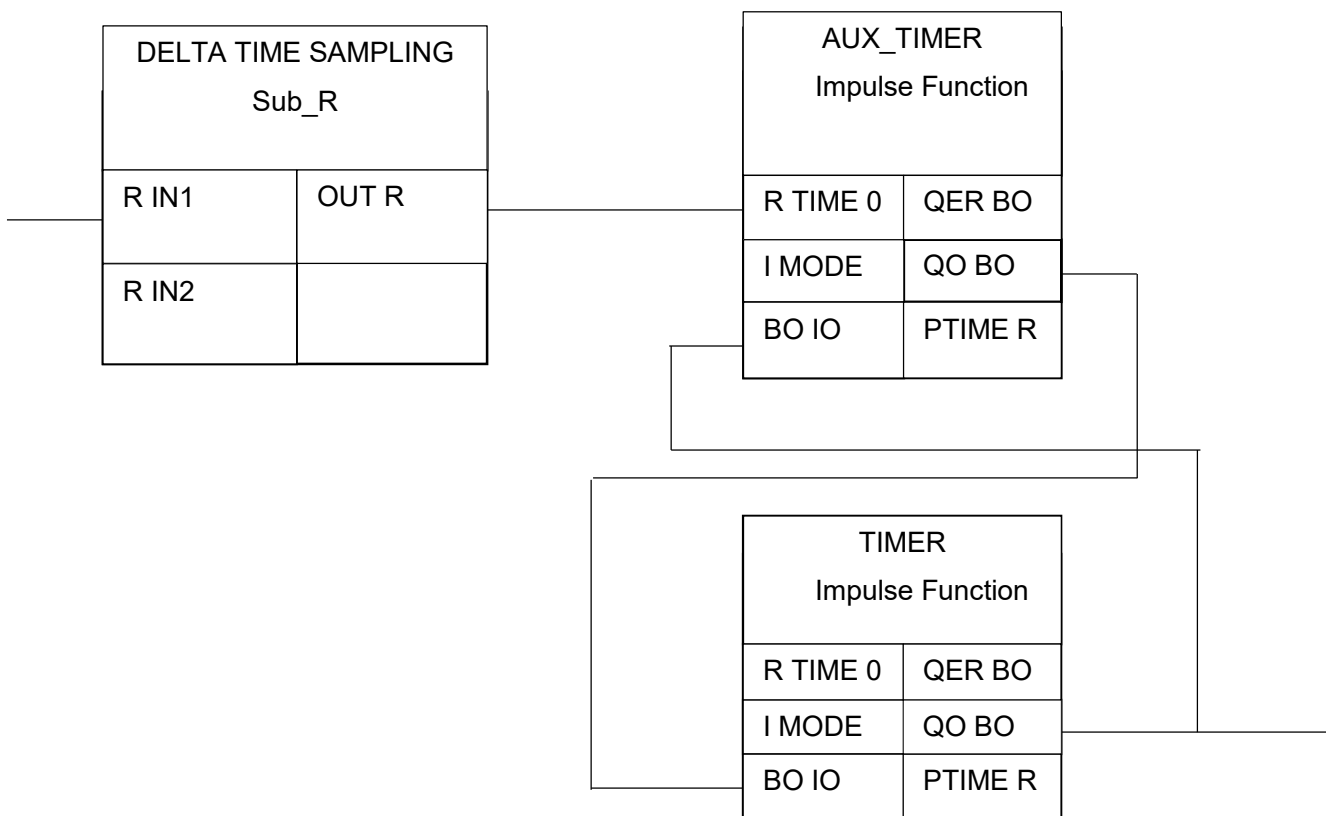
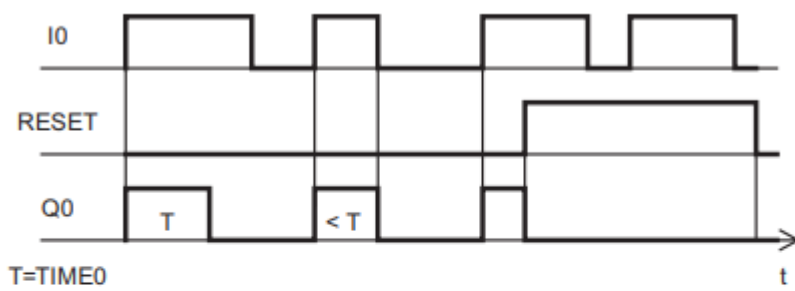
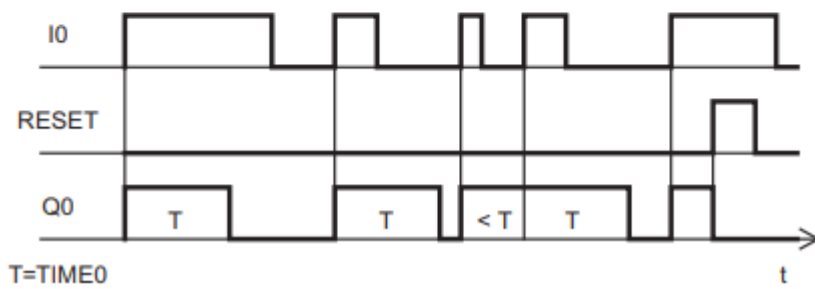


Figura B1. Schema della logica di funzionamento del clock generator

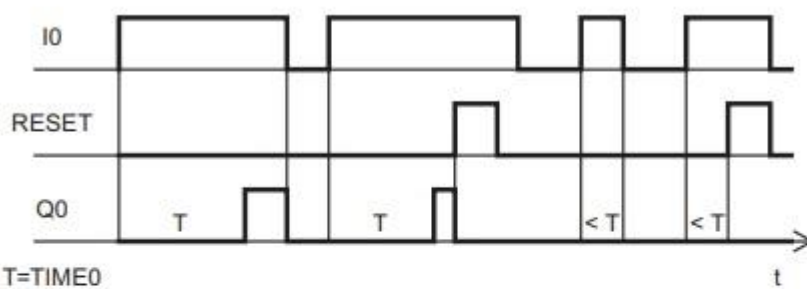
MODE=0 pulse



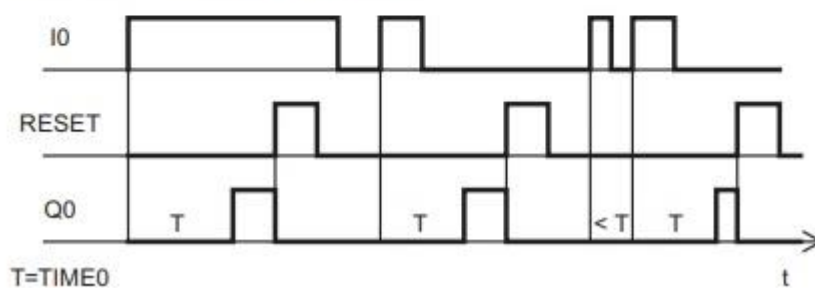
MODE=1 extended pulse



MODE=2 ON delay



MODE=3 ON delay with memory



MODE	Operating mode
0	Start pulse forming timer
1	Start extended pulse timer
2	Start ON delay timer
3	Start ON delay timer with memory
4	Start OFF delay timer

Figura B2. Modalità di funzionamento del blocco timer

Starter: Per il corretto funzionamento della logica measures selection, spiegata nel capitolo 6, è di fondamentale importanza determinare l'inizio del calcolo, il quale deve essere effettuato quando un isocianato viene caricato. Per tale ragione viene come prima cosa confrontato mediante un blocco di comparazione stringa il codice che arriva da ricetta caricata in SAP e la stringa recante il codice dell'isocianato. Se le due stringhe sono uguali, il blocco d in uscita un valore pari ad 1 (Figura B3). Allo stesso modo è importante determinare quando il calcolo deve essere terminato. A tale proposito viene usato un blocco di comparazione di numeri interi dove sono confrontati il numero derivante da ricetta ed indicante il tipo step (carico da tubo, carico da boccaporto, reazione, carico da pompa e scarico). Quando il tipo step è pari a 10, significa che lo scarico è in corso ed è quindi necessario terminare il calcolo. Per tale motivo l'uscita del blocco di comparazione interi, come l'uscita del blocco comparazione stringa, viene inviato ad un blocco Flip Flop, reset dominante, la cui modalità di funzionamento è illustrata in Figura B4. Il valore uscente dal blocco Flip Flop viene inviato alla funzione successiva di measures selection.

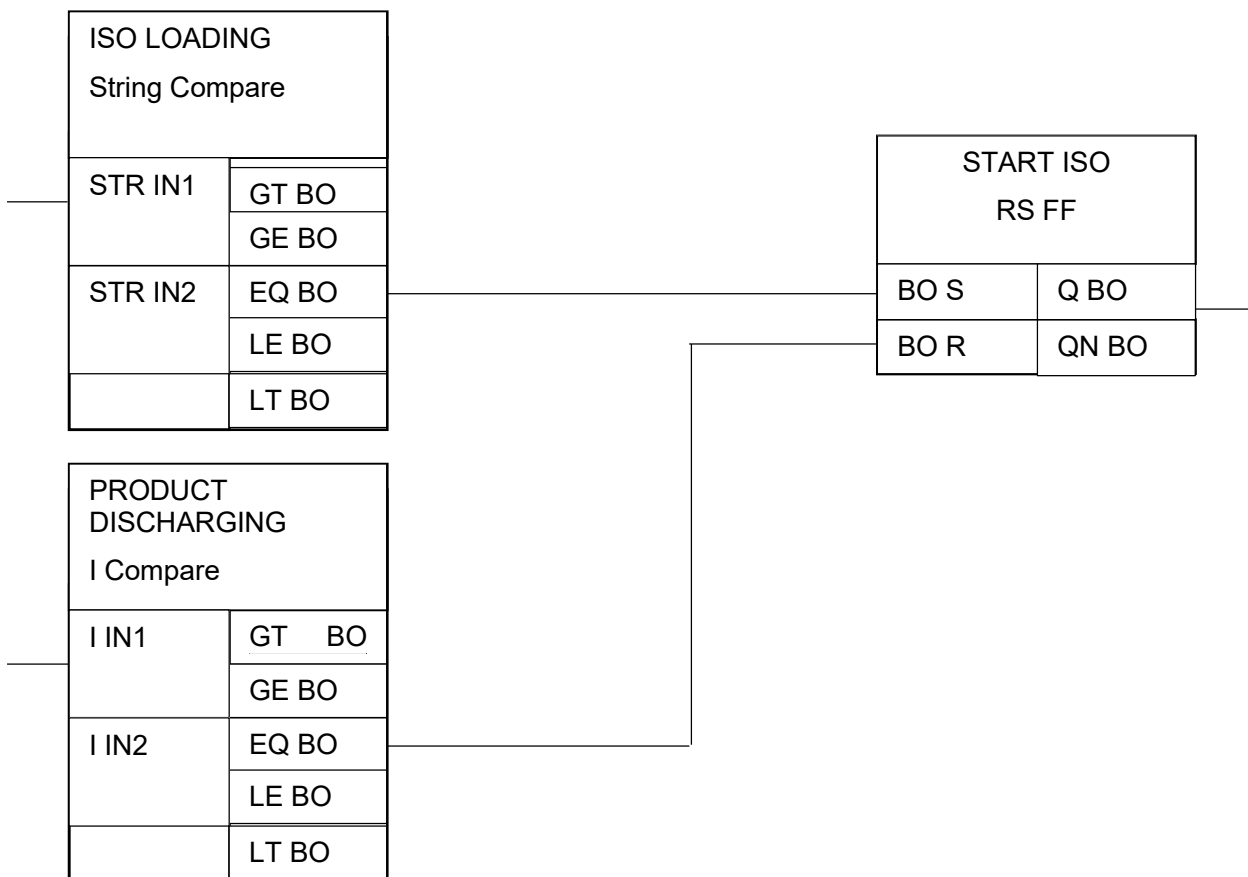


Figura B3. Schema della logica di funzionamento dello starter

In ingresso ai blocchi di confronto vengono inviati due valori (interi o di tipo stringa nel caso presentato), mentre in uscita gli output sono impostati tutti pari a zero, tranne uno (o due) in funzione della situazione, in particolare:

GT = 1 quando $IN1 > IN2$

GE = 1 quando $IN1 \geq IN2$

EQ = 1 quando IN1 = IN2

LE = 1 quando IN1 ≤ IN2

LT = 1 quando IN1 < IN2

R	W	Q_n	\bar{Q}_n
0	0	Q_{n-1}	\bar{Q}_{n-1}
0	1	1	0
1	0	0	1
1	1	0	1

	Name	Data type	Description	Default setting
Inputs	R	BOOL	Reset	0
	W	BOOL	Set	0
Outputs	Q	BOOL	Output	0
	\bar{Q}	BOOL	Inverted output	1

Figura B4. Modalità di funzionamento del blocco Flip Flop reset dominante

Measures selection: Questa funzione è in grado di recepire alla prima iterazione il valore della misura, in modo da avere un valore con cui fare i calcoli fin da subito. Dopodiché, nelle iterazioni successive riceve in ingresso il valore ottenuto dai calcoli delle iterazioni precedenti. Il valore selezionato da questa logica viene utilizzato nei successivi calcoli. In ingresso ha un valore di tipo booleano, uscente dallo starter ed indicante la prima iterazione (effettuata quando l'isocianato inizia ad essere alimentato). In base al valore di questo ingresso, in uscita si avrà o IN1 che è la misura trasmessa dal trasmettitore di riferimento (in funzione di quale variabile si sta facendo l'analisi) o IN2 (che deriva dal calcolo delle iterazioni precedenti). In particolare, risulta IN2 per K = 0 ed IN1 per K = 1. Lo schema di funzionamento del blocco selettore per una variabile generica è rappresentato in Figura B5.

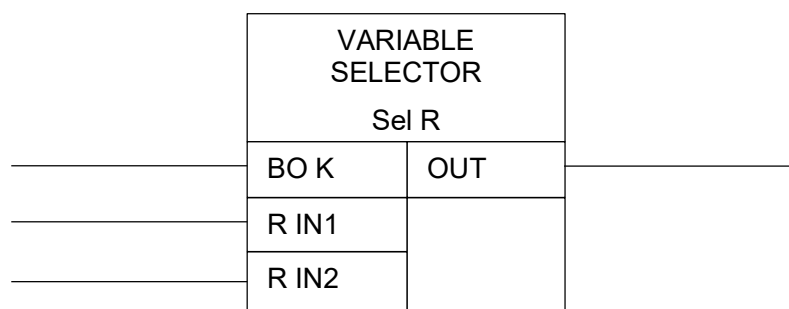


Figura B5. Blocco selettore tra due valori reali

Appendice D

Codice Matlab per l'implementazione del Multiway Principal Component Analysis.

```
clear all
close all
clc
% MPCA genera un nuovo insieme di variabili, tra loro indipendenti, in modo da non avere
informazioni ridondanti. Queste variabili sono chiamate componenti principali e sono una
combinazione lineare delle variabili di partenza.
load('InputData.mat')
W = width(InputData);
N = height(InputData);
A = table2array(InputData); % Data matrix

% Matrice con i valori normalizzati
Y=zeros(N,W);
% Matrice della covarianza
S=zeros(N,W);

R = corr(A); % R= 0 significa che non c'è correlazione tra I dati, R= -1 significa che esiste
un'alta correlazione di segno negativo, R=1 significa che esiste un'alta correlazione di segno
positivo.
% Sottrarre la meadia di ogni colonna dai dati
Y=A-repmat(mean(A),N,1);
%Normalizzare ogni osservazione con la deviazione standard di quella variabile
Y=Y./repmat(std(A,0,1),N,1);

% Plot data - ho tanti punti quante righe (numero produzioni)
figure;
for j=1:W
    plot(A(:,j),'o')
    hold on
    plot(Y(:,j),'or')
    hold off
end
legend('Regular Data', 'Normalized Data')
```

```

xlabel('BATCH')

end

% Calcolo della matrice della covarianza
S = cov(Y);

[V, D] = eig(S); % Gli elementi diagonali di P sono gli autovalori di S, le colonne di T sono gli
autovettori

% Si ha la necessità dell'hermitiana semidefinita positiva

for k = 1:3
    P(:,k) = V(:,W-3+k); % P è la matrice dei loading

end

T = Y*P; %Matrice degli scores, contiene i dati originali in un sistema di coordinate ruotato.
L = P';
X = T*L; % the projection of T back in the original m dimensional space

figure;
hold all
plot(T(:,1),T(:,2), 'or')
xlabel('PC1')
ylabel('PC2')
title('Score plot')
text(T(:,1),T(:,2),Batch(:,1))

figure;
plot(T(:,2),T(:,3), 'or')
xlabel('PC2')
ylabel('PC3')
title('Score plot')
text(T(:,2),T(:,3),Batch(:,1))

figure;
scatter3(T(:,1),T(:,2),T(:,3), 'ob')

```

```

xlabel('PC1')
ylabel('PC2')
zlabel('PC3')
title('Score plot')
text(T(:,1),T(:,2),T(:,3),Batch(:,1))
hold off

```

$E = A - X$; % E è la matrice dei rumori, viene usata per trovare dei comportamenti anomali.
Raccoglie le differenze tra i valori misurati e valori approssimati con MPCA

% L'equazione $X = TP' + E$ descrive la relazione tra i dati ed il modello statistico

```

b=0;
for i = 1:N
    for j = 1:W
        Q(i)= E(i,j)^2 + b;
        b = Q(i);
    end
    b=0;
end
figure;
bar(Q(1,:),1)
xlabel('BATCH')
ylabel('Q-statistic')
title('Q-plot')
hold off

```

```

for i=1:51
    t2(1,i)= T(i,:)*D2*T(i,:);
end
figure;
bar(t2(1,:),1)
xlabel('BATCH')
ylabel('T2')
title('T2')
hold off

```

```

%Valutazione dell'andamento nel tempo di una produzione considerata buona
%batch 34
b = 0;
C = RaccBatchS13; % Matrice della covarianza degli scores sui batch rientranti nelle normal
operating conditions. Matrice diagonale poichè gli scores t delle componenti principali sono
indipendenti tra di loro.
X_good = RaccBatchS7;
P = RaccBatchS8; %matrice dei loading [JxR]
t_good = X_good * P; %Calcolo de vettore degli scores X = [K x J], P = [J x R], t = [K x R]
E_good = X_good - t_good*P'; %[K x J]
for k=1:30
    for j = 1:4
        SPE_good(k) = E_good(k,j)^2/ + b; %[K x 1] Andamento nel tempo del squared prediction
error
        b = SPE_good(k);
    end
end
b=0;
end
T2_good = t_good*inv(C)*t_good' * ((52*(52-3))/(52*(52*52-1))); %[K x 1] andamento nel
tempo del numero di Hotelling
%Valutazione dell'andamento nel tempo di una produzione considerata non
%andata a buon fine
%batch 56
b=0;
X_bad = RaccBatchS12;
t_bad = X_bad * P; %Calcolo de vettore degli scores X = [K x J], P = [J x R], t = [K x R]
E_bad = X_bad - t_bad*P'; %[K x J]
for k=1:30
    for j = 1:4
        SPE_bad(k) = E_bad(k,j)^2 + b; %[K x 1] Andamento nel tempo del squared prediction
error
        b = SPE_bad(k);
    end
end
b=0;
end

```

$T2_bad = t_bad * inv(C) * t_bad * ((52 * (52 - 3)) / (52 * (52 * 52 - 1)))$; % [K x 1] andamento nel tempo del numero di Hotelling

%Calcolare limiti di fidatezza ed aggiungerli nei grafico

```
figure;  
hold all  
plot(t_good(:,1),t_good(:,2), 'or')  
xlabel('PC1')  
ylabel('PC2')  
title('Score plot Batch 34')
```

```
figure;  
hold all  
plot(t_good(:,2),t_good(:,3), 'or')  
xlabel('PC2')  
ylabel('PC3')  
title('Score plot Batch 34')
```

```
figure;  
hold all  
plot(t_bad(:,1),t_bad(:,2), 'or')  
xlabel('PC1')  
ylabel('PC2')  
title('Score plot Batch 56')
```

```
figure;  
hold all  
plot(t_bad(:,2),t_bad(:,3), 'or')  
xlabel('PC2')  
ylabel('PC3')  
title('Score plot Batch 56')
```

```
figure;  
hold all  
plot(SPE_good)
```

```
xlabel('Time, min')
ylabel('SPE')
title('Squared Prediction Error Batch 34')
```

```
figure;
hold all
plot(SPE_bad)
xlabel('Time, min')
ylabel('SPE')
title('Squared Prediction Error Batch 56')
```

```
figure;
hold all
plot(T2_good(1,:))
xlabel('Time, min')
ylabel(' T2')
title(' T2 Batch 34')
```

```
figure;
hold all
plot(T2_bad(1,:))
xlabel('Time, min')
ylabel('T2')
title('T2 Batch 56')
```


Ringraziamenti

Mi sento di ringraziare in maniera calorosa l'intera azienda BASF Italia S.p.A. per avermi concesso questa grande opportunità di crescita professionale e personale. In un momento di passaggio importante, quello dal mondo universitario al mondo del lavoro, sono stata sostenuta, incoraggiata e motivata.

Sono molto grata verso l'Ing. Andrea Nasuti ed il Dott. Martino Carena per aver stimolato la mia curiosità e per il sostegno concessomi, così come un grazie è rivolto a tutti i dipendenti del Sito, che mi hanno sempre accolto con premura ed attenzione.

Ringrazio anche Roberto Brucculeri Giali, consulente della SET, per aver contribuito in modo importante in questo percorso.

Grazie a familiari ed alle persone più vicine, le quali hanno avuto la pazienza di starmi vicino durante tutto il percorso. Hanno compreso quanto fosse importante per me raggiungere questo traguardo e mi hanno appoggiato in tutte le decisioni, anche se per loro difficili da comprendere. Spero di avere la possibilità di ricambiare, dedicando il tempo che ognuno merita.