

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

*Sviluppo e implementazione di tecnologie per aumentare
la sicurezza in reattori di pre-polimerizzazione*



Relatori

Prof. Davide Fissore

Prof.ssa Micaela Demichela

Candidato

Isabella Miniotti

Ottobre 2020

1_INDICE

1.	Indice	1
2.	Introduzione	3
	a. Scopo della tesi	3
	b. Concetto sicurezza industriale	3
3.	Chimica del poliuretano	11
	a. Storia del poliuretano	11
	b. Isocianati	11
	c. Polioli	15
	d. Additivi	17
	e. Applicazioni del poliuretano	18
4.	Processo produttivo	23
	a. Stabilimento di Villanova	23
	b. Reparti	23
	c. Processo produttivo	27
5.	Il sistema di automazione	29
6.	Sicurezza industriale in BASF	33
	a. Sicurezza nel processo poliuretano	33
	b. Procedure BASF e visualizzazione del problema	39
	c. Categorizzazione delle ricette polimeriche	44
	d. Calcolo dell'acidità dell'ambiente di reazione	48
	e. Adeguamento al nuovo Prepolymer Safety Concept	51
	f. Identificazione degli obiettivi	52
	i. SIL1 e SIL2 per CAT1	53
	ii. SIL 1 e SIL2 PER CAT2	54
	iii. Predisposizione SIL2 per cat3	55
	iv. Studio possibilità eliminazione miscele polioliche	55
7.	Ricerca Sensori e misuratori	57
	a. Volume	57
	b. Pressione	60
	c. Temperatura	62
	d. Portata	64
	e. Sensori di giri	71
	f. Possibili soluzioni e non	72
8.	Installazione	77
	a. Dimensionamento misuratori	77
	i. Perdite di carico	79
	ii. Errore percentuale sulla portata misurata	79
	iii. Aderenza a Standard list Basf	79
	iv. Scelta	79
	b. Problematiche	82
	i. Economiche	82
	ii. Impiantistiche	83
	c. Soluzioni proposte	86
9.	Risultati	91
	a. Scelta della soluzione più adatta	91
	i. Massici	91
	ii. Sensore di giri	96
	b. Soluzioni per l'installazione in campo	96
10.	Conclusioni	99
11.	Lista dei simboli	103
12.	Riferimenti bibliografici	105
13.	Appendice	107
14.	Ringraziamenti	123

2_ INTRODUZIONE

2.a_ SCOPO DELLA TESI

La sicurezza impiantistica è fondamentale per proteggere da infortuni ed incidenti il personale, l'ambiente e per evitare danni economici all'interno di uno stabilimento; per questi motivi le norme di sicurezza nazionali ed internazionali devono essere rispettate. Oltre a queste, l'azienda BASF, presso la quale è stato condotto il lavoro alla base di questa Tesi di Laurea, con lo scopo di ridurre ulteriormente il rischio di incidenti, richiede, tramite apposite procedure, l'adeguamento dei vari stabilimenti alle misure di sicurezza interne sempre più stringenti. Lo scopo di questa Tesi è quindi trovare soluzioni per l'adeguamento dell'impianto di Villanova d'Asti alle misure descritte nel Global Process Safety Concept "Polyurethane Prepolymer Production" redatto dalla sezione di Sicurezza della casa madre di BASF nel 2019.

Si discuterà nel seguito dei possibili e specifici pericoli derivanti dal processo di prepolimerizzazione del poliuretano. Saranno inoltre descritte quali misure di sicurezza (esistenti e nuove), in accordo con il "New Prepolymer Safety Concept", sono richieste e come implementarle nell'impianto già esistente ed in quello in fase di costruzione.

In particolare, si è partiti con la lettura e la comprensione del Global Process Safety Concept "Polyurethane Prepolymer Production" in cui viene modificato il concetto di sicurezza dello stabilimento rispetto alla precedente procedura (2003): variano le specifiche per la suddivisione delle ricette nelle tre categorie previste (CAT1 intrinsecamente sicura, CAT2 e CAT3 pericolose) in base al calcolo sul calore di reazione e varia, oltretutto, anche la temperatura massima consentita per rientrare nella categoria sicura; successivamente si procede con la lettura della Matrice di Rischio BASF e i relativi livelli di rischio, implementando adeguate misure di sicurezza, quali protezione e prevenzione. In seguito, avendo ottenuto una categorizzazione delle ricette e un'indicazione sui livelli di rischio da ridurre, si è redatta una Gap Analysis, utile per ottenere informazioni su quali contromisure sono già presenti sull'impianto e quali invece occorre implementare: tra quest'ultime è richiesto l'aggiornamento delle quantità di acidificante da aggiungere alle ricette, l'aggiornamento del calcolo del calore di reazione e l'implementazione di dispositivi di sicurezza sulle linee delle materie prime di ricette definite "pericolose". Una volta inquadrati i "Gap" dell'analisi, si è eseguita una scrupolosa ricerca di questi dispositivi che ha portato alla scelta di utilizzare dei misuratori di portata ad effetto Coriolis sulle linee delle materie prime, mentre per garantire il monitoraggio dell'uniformità di miscelazione della massa reagente si è scelto di utilizzare un sensore di giri, definito come sensore induttivo di prossimità. Infine, avendo ben chiara la scelta dei dispositivi da utilizzare e ben note le problematiche derivanti da essi, si è studiata (e scelta) la più adeguata modalità d'installazione per massimizzare non solo la precisione di misura, ma anche la loro affidabilità nel tempo.

2.b_ CONCETTO DI SICUREZZA INDUSTRIALE

"La sicurezza industriale è la condizione o qualità di un sistema produttivo esente da evidenti pericoli".^[1] È determinata dal controllo di pericoli che possano in qualsiasi modo alterare l'integrità fisica, psichica e psicologica del lavoratore e della comunità. Un impianto è definito "sicuro" solo quando l'intero complesso industriale offre protezione contro gli infortuni, le malattie da lavoro e gli altri agenti potenzialmente in grado di minacciare il naturale equilibrio del modo di vivere del lavoratore.^[1]

La definizione di pericolo ricopre quindi un ruolo fondamentale nell'ambito della sicurezza. Con pericolo si intende la proprietà intrinseca di un oggetto (che può essere un materiale, una macchina, o un impianto nel suo complesso) di procurare danno alle persone, alle cose e/o all'ambiente. In un'attività industriale, ad esempio, i pericoli possono essere suddivisi nelle seguenti categorie:

pericoli connessi all'esposizione prolungata a fenomeni di bassa intensità con conseguenti effetti cronici e pericoli connessi a una breve esposizione a fenomeni di elevata intensità con conseguenti effetti acuti^[2].

La definizione di rischio riveste anch'essa un ruolo fondamentale nell'ambito della sicurezza, la quale deve essere esaminata assieme ai pericoli ad essa connessi e riguardanti una specifica attività industriale. Ad esempio, alla presenza dell'olio diatermico per il riscaldamento è intrinsecamente annesso il pericolo di ustioni, in quanto avendo una temperatura (solitamente) di 80°C potrebbe recare bruciature alla pelle se si venisse a contatto con esso. Si è scritto "intrinsecamente": ciò significa che il pericolo o è presente o è assente, dunque può essere eliminato ma non ridotto. Al contrario, un rischio può essere ridotto, ma non eliminato (ovvero si può ridurre ad un valore minimo ma non azzerato)^[2].

Si possono identificare conseguenze pratiche con diverse funzioni quando si è di fronte ad un pericolo in un insediamento industriale:

- la probabilità che il pericolo si verifichi o no in un evento indesiderato;
- l'entità del danno in funzione dell'intensità del fenomeno generato dall'evento indesiderato e definisce la magnitudo delle conseguenze (termine comunemente adoperato nell'ambito della sicurezza industriale)^[2].

Il concetto di rischio può essere visto come una funzione di due variabili indipendenti (**Equazione 2.1**) e spesso si applica un operatore moltiplicativo (**Equazione 2.2**): la probabilità o frequenza di accadimento dell'evento indesiderato (indicata con P , cioè un numero adimensionale compreso tra 0 e 1, dove 0 rappresenta un evento impossibile e 1 un evento certo) e l'entità del danno atteso o magnitudo delle conseguenze dell'evento indesiderato (indicata con M , rappresentante la severità delle conseguenze che può essere espressa in funzione della sicurezza dei lavoratori, dell'ambiente o anche in funzione della qualità dei prodotti)^[2]:

$$R = f(P, M) \tag{2.1}$$

$$R = P \times M \tag{2.2}$$

Applicando la relazione precedentemente citata (2.2), è possibile rappresentare le curve isorischio (**Figura 2.1**), che assumono la classica forma a ramo di iperbole. Unicamente nel caso in cui sia possibile definire un valore di rischio "accettabile", la curva isorischio divide il piano cartesiano in due regioni, quella sopra e quella sotto la curva. La regione inferiore rappresenta le situazioni "sicure", ovvero con un livello di sicurezza adeguato, perché in questa regione il rischio è minore di quello accettabile; la regione superiore rappresenta situazioni con un livello di sicurezza non adeguato, in quanto è caratterizzata da valori di rischio maggiori di quello accettabile^[2].

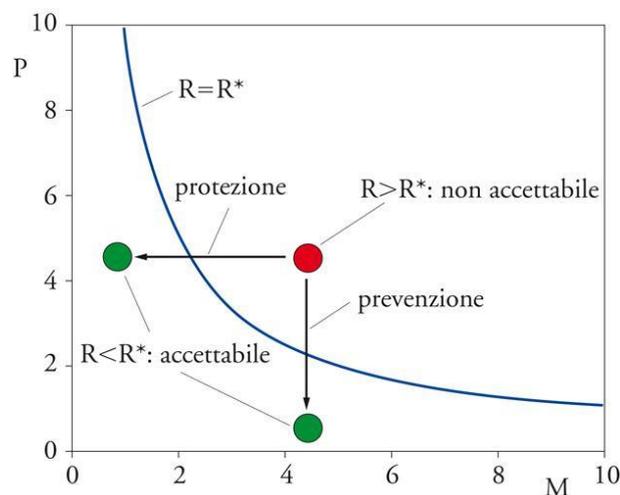


Figura 2.1: Curva isorischio con andamento a ramo di iperbole e modalità di riduzione del rischio non accettabile a valori accettabili tramite prevenzione o protezione. Figura tratta da [2]

Questo rende possibile un appropriato confronto tra i diversi pericoli così da poter scegliere su quali intervenire per ridurre efficacemente il rischio. Si vanno quindi ad attuare opportune modifiche alla situazione esistente aumentando la sicurezza dell'impianto industriale.

Sempre facendo riferimento al diagramma della **Figura 2.1**, si possono osservare due modalità diverse di riduzione del rischio: attraverso la prevenzione si attua una diminuzione della probabilità di accadimento dell'evento; mentre attraverso dispositivi di protezione si può ridurre la magnitudo. Ovviamente, quando è possibile, sarebbe ideale implementare contemporaneamente misure di prevenzione e di protezione ^[2].

Risulta quindi necessaria una corretta gestione del rischio, in quanto presente in ogni attività, garantendo così, un adeguato livello di sicurezza. Per riassumere, le modalità di gestione del rischio possono essere sintetizzate nei seguenti step sequenziali ^[2]:

- identificazione del contesto in cui il rischio si presenta;
- identificazione dei pericoli;
- analisi qualitativa di rischio;
- analisi di rischio quantitativa;
- pianificazione delle misure di protezione e prevenzione;
- monitoraggio e il controllo del rischio.

Per rientrare sotto la definizione di sicurezza industriale, l'azienda deve mettere in atto un sistema di gestione il cui obiettivo è attuare diverse operazioni in modo continuo e controllato. Per la gestione della sicurezza all'interno di un'azienda viene utilizzato il sistema proattivo, finalizzato alla programmazione della prevenzione, attraverso la messa in atto di sistemi di gestione strutturati e grazie ai quali l'azienda garantisce la minimizzazione dei rischi. Un sistema di gestione strutturato è organizzato in 4 classi:

1. La politica, attraverso la quale vengono definite le buone intenzioni dell'azienda;
2. Il manuale, nel quale vengono descritti i compiti e i lavori da eseguire;
3. Le procedure, con le quali si entra nel dettaglio della messa in atto delle azioni da compiere;
4. I documenti di registrazione e le istruzioni, dove tutte le attività vengono registrate e conservate.

Per attuare il miglioramento continuo di un sistema di gestione sono necessari i seguenti strumenti:

- Gestione delle non conformità
- Gestione delle azioni correttive
- Gestione delle azioni preventive
- Verifiche ispettive interne
- Riesame della direzione

Negli impianti moderni, la sicurezza di processo si basa sul principio degli strati (o livelli) di protezione multipli (raffigurati nella **Figura 2.3** e **Figura 2.4**): ogni livello di protezione consiste in un raggruppamento di apparecchiature e/o azioni umane organizzate in ordine di attivazione (o intervento), volte al fine di minimizzare il rischio di incidente.

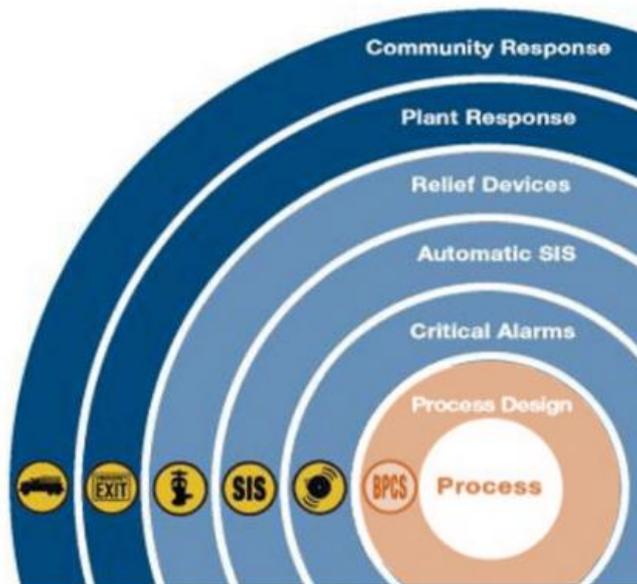


Figura 2.3: Schema del sistema di organizzazione della sicurezza tramite livelli multipli di protezione (ed indipendenti l'un l'altro). Figura tratta da [11].

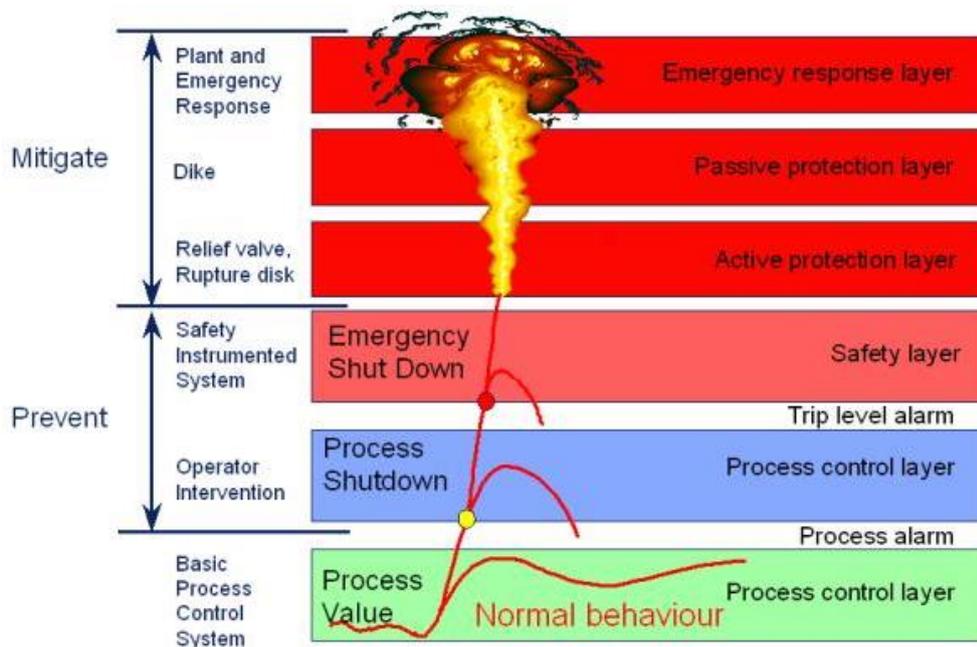


Figura 2.4: Tipici livelli multipli di protezione in un moderno impianto chimico. Si possono notare anche le tipologie di allarmi e l'andamento della deviazione (curva rossa). Figura tratta da [12].

Fondamentale è precisare che tutti i livelli devono essere indipendenti l'uno dall'altro e possono essere ordinati come segue:

- BPCS (Basic Process Control System) è utilizzato per il controllo di base del processo, dunque non rientra come livello di sicurezza;
- Allarmi automatici, supervisioni e interventi manuali da parte degli operatori;
- SIS (Safety Interlock System) spesso riferito al safety instrumented system o al shutdown d'emergenza (ESD). Il SIS intraprende automaticamente un'azione correttiva quando il BPCS non è in grado di gestire una deviazione dalle normali condizioni di processo;
- Sistemi di protezione fisica, dapprima attraverso strumenti attivi come le valvole di sicurezza, successivamente con gli strumenti passivi come i dischi di rottura, entrambi in grado di sfiatare un gas o vapore in caso di sovra pressurizzazione (anche torce per combustibili).

In particolare, il SIS è un sistema automatico (strumentale) attivo di protezione, ovvero nel momento in cui una (o più) variabile supera il set-point o la soglia, il sistema automatico interviene per ridurre tale deviazione e riportare i valori negli intervalli di progetto. Il sistema SIS deve funzionare indipendentemente dal BPCS, quindi sono fisicamente separati, con sensori, logiche e attuatori differenti. All'interno del sistema automatico si ritrovano altre due sigle interessanti: SIF e SIL.

La SIF è la safety integrity function, parte della sicurezza complessiva che si occupa dell'attuare la corretta risposta del sistema protettivo in funzione degli input ricevuti; dunque rileva una potenziale condizione pericolosa che possa far attivare correttamente una protezione, dispositivo o meccanismo per prevenire un incidente o fornire una mitigazione delle conseguenze di un evento che potrebbe portare a un incidente o una conseguenza indesiderata; in altri termini, la SIF è una funzione che al ricevere di input dagli allarmi, fa intervenire i sistemi di sicurezza attivi, come le valvole, portando automaticamente il processo a uno stato sicuro in risposta a specifici eventi di pericolo.

I sistemi di sicurezza sono ottenuti mettendo insieme più funzioni (SIF), ad ognuna delle quali si assegna un livello di sicurezza SIL (Safety Integrity Level); dunque, SIL è il livello di integrità della sicurezza di una specifica funzione SIF che viene implementata da un sistema SIS. Tramite la **Figura 2.5** è possibile rappresentare graficamente quanto appena descritto, per facilitarne la comprensione.

I SIL rappresentano una misura della riduzione del rischio fornita da uno specifico SIF.

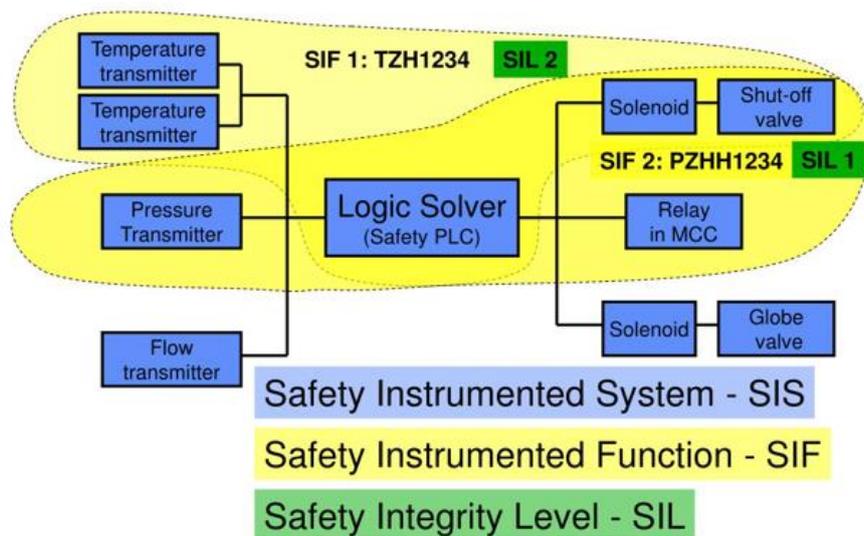


Figura 2.5: Esempio di rappresentazione dell'architettura SIL: gli strumenti in campo rappresentano i SIS, l'insieme (in giallo) di più strumenti rappresenta la SIF con livello di sicurezza SIL1 o SIL2. Figura tratta da [12].

Si è definito che i SIL sono una misura del livello di sicurezza di una funzione: vengono quindi definiti 4 livelli di sicurezza e ad ognuno viene associata una diversa disponibilità, come mostra la **Figura 2.6**.

SIL	Availability	PFD _{avg}	Risk Reduction	Qualitative Consequence
4	>99.99%	10 ⁻⁶ to <10 ⁻⁴	100,000 to 10,000	Potential for fatalities in the community
3	99.9%	10 ⁻⁴ to <10 ⁻³	10,000 to 1,000	Potential for multiple on-site fatalities
2	99 to 99.9%	10 ⁻³ to <10 ⁻²	1,000 to 100	Potential for major on-site injuries or a fatality
1	90 to 99%	10 ⁻² to <10 ⁻¹	100 to 10	Potential for minor on-site injuries

SIL: Safety Integrity Level.

AVAILABILITY: The probability that equipment will perform its task.

PFD_{avg}: The average PFD used in calculating safety system reliability. (PFD: Probability of Failure on Demand is the probability of a system failing to respond to a demand for action arising from a potentially hazardous condition.)

* Both IEC and ANSI/ISA standards utilize similar tables covering the same range of PFD values. ANSI/ISA, however, does not show a SIL 4. No standard process controls have yet been defined and tested for SIL 4.

Figura 2.6: Tabella riassuntiva delle caratteristiche dei quattro livelli SIL esistenti e correlazione con le possibili conseguenze incidentali. Figura tratta da [12].

La colonna numero 3 della **Figura 2.6** definisce la PFD_{avg} che corrisponde alla probabilità di un sistema di protezione di fallire, anche chiamata indisponibilità. Le PFD_{avg} sono specifiche per ogni strumento o macchinario; si deve porre attenzione, però, al guasto pericoloso, ovvero quel guasto non rilevato o nascosto: in questo caso, nel calcolo della PFD_{avg} occorre adottare un'approssimazione prendendo come valore la metà del tasso di guasto. L'architettura per raggiungere il livello SIL desiderato dipende dal valore PFD_{avg} dello strumento, ovvero, se lo strumento avesse un'alta affidabilità allora potrebbe già rientrare, singolarmente, nei livelli SIL2 e 3; il problema, però, è che le valvole ed i sensori singolarmente che potrebbero essere garantiti con livelli SIL2 e SIL3, una volta collegati in serie, il loop creato (la SIF) non raggiunge più il grado di affidabilità SIL desiderato. Quindi, per poter rientrare in livelli SIL elevati, occorre ridondare lo strumento e raggiungere un PFD_{avg} molto basso.

A titolo d'esempio, facendo riferimento ai valori dei tassi di guasto che si possono trovare nelle trattazioni teoriche e prendendo, ad esempio, le due architetture in **Figura 2.7** e **Figura 2.8**, si possono calcolare le relative PFD_{avg} e i corrispondenti livelli SIL attesi (per i calcoli si rimanda all'appendice D) [12]:

- SIL1 corrisponde ad un loop ottenuto collegando un attuatore, una logica ed un sensore, con valore di PFD_{avg} calcolato di 0.055 (**Figura 2.7**);
- SIL2 corrisponde ad un loop ottenuto ridondando l'attuatore ed il sensore, ottenendo così una PFD_{avg} pari a 0.003 (**Figura 2.8**);
- SIL3 si ridonda ulteriormente gli strumenti con tasso di guasto più alto rispetto i restanti oppure si potrebbe diminuire il tempo intercorrente fra un test e quello successivo (ad esempio, basterebbe effettuare i test ogni 3 mesi);
- SIL4 si complica ancora di più l'architettura o si eseguono i test più frequentemente per avere un'ulteriore riduzione del rischio.

L'architettura SIL4 è richiesta unicamente ad impianti con elevato rischio di generare incidenti che possono avere un impatto sulla comunità esterna all'azienda.

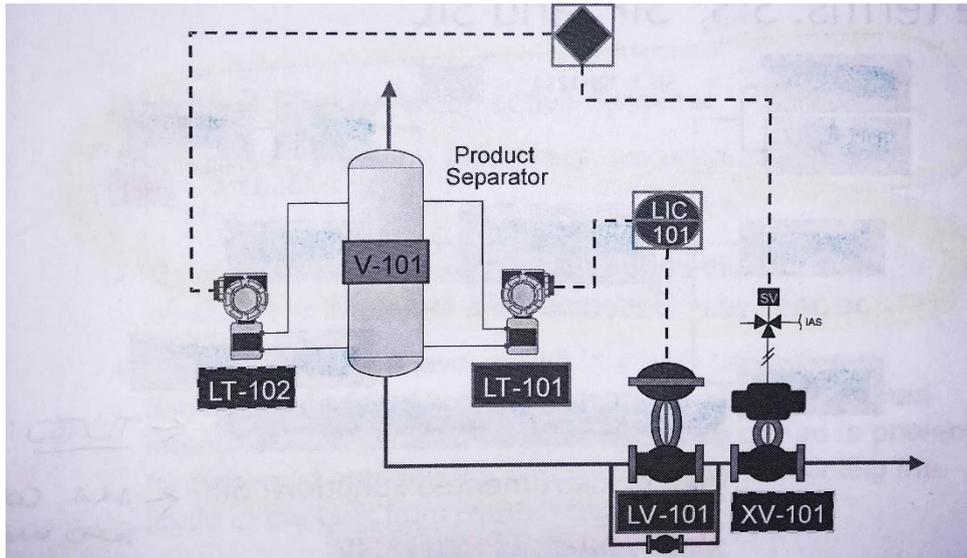


Figura 2.7: Schema di un loop di controllo e di sicurezza con architettura SIL1: un sensore, una logica ed un attuatore. Figura tratta da [12]

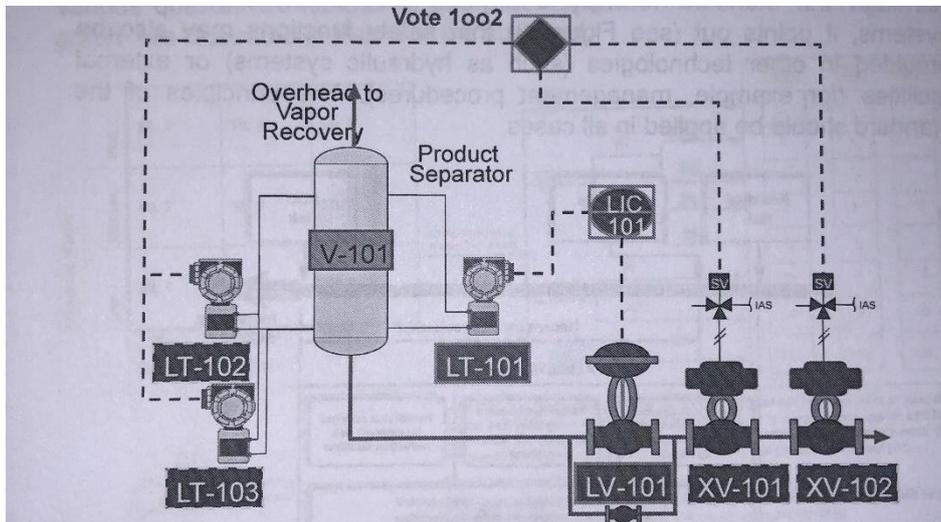


Figura 2.8: Schema di un loop di controllo e di sicurezza con architettura SIL2: due sensori, una logica e due attuatori. Figura tratta da [12]

3_CHIMICA DEL POLIURETANO

Il poliuretano è un prodotto molto versatile, usato in molteplici applicazioni: è un materiale plastico molto studiato ed ottenuto attraverso complessi processi. La formazione del gruppo uretanico è ottenuta facendo reagire il gruppo isocianico con quello ossidrilico con una reazione di addizione.

3.a_STORIA DEL POLIURETANO

Germania, 1937: il chimico Otto Bayer portò avanti alcuni studi sulle prime molecole poliuretaniche presso i laboratori della IG Farben (Interessen-Gemeinschaft Farben Industrie). Egli, grazie alla collaborazione con il personale, riuscì a produrre le prime molecole di poliuretano tramite la reazione di poliaddizione ^[3].

Seconda Guerra Mondiale: i primi utilizzi del poliuretano furono i rivestimenti degli aerei e gli isolanti termici dei serbatoi delle navi ^[4].

Stati Uniti d'America, 1950: l'azienda chimica Du Pont svolse ulteriori ricerche nella produzione industriale dei poliuretani e ne iniziò la commercializzazione ^[9]. Dopo il 1950 si videro i primi impieghi del poliuretano termoplastico, come le fibre nell'industria tessile (si ricorda il prodotto Lycra[®], una fibra elastica), nei tubi flessibili e nei dispositivi medici.

Studi, ricerche e prove sperimentali hanno permesso al poliuretano di trovare applicazioni in molteplici settori, grazie alla notevole variabilità delle sue proprietà finali: dal 1960 si videro le prime produzioni di schiume flessibili e le prime schiume rigide, questo grazie alla scoperta di materiali come isocianati monomerici (MDI), polioli polieteri (PEOL) e specifici agenti espandenti.

La sequenza di reazione, visibile in **Figura 3.1**, mostra le operazioni fondamentali per ottenere una schiuma poliuretanicca; essa si compone in dosaggio, miscelazione, reazione (polimerizzazione) ed espansione. I poliuretani sono utilizzati per la produzione di innumerevoli oggetti, di cui si discuterà più avanti.



Figura 3.1: Sequenza di reazione fra isocianato e poliolo con produzione di schiuma poliuretanicca. Figura tratta da [13].

3.b_ISOCIANATI

Gli isocianati sono caratterizzati dal gruppo $-N=C=O$, interessante perché contiene due doppi legami e, quindi, si hanno due legami reattivi. In secondo luogo è interessante menzionare la distribuzione delle cariche sul gruppo isocianico: avendo una carica parziale negativa sull'atomo di ossigeno congiunte alla parziale carica positiva del carbonio centrale, conferisce alla molecola la capacità di addizionarsi con se stessa (reazione di oligomerizzazione), formando carbodiimidi,

uretdioni (dimeri) e isocianurati (trimeri stabili, solidi e rigidi). Le caratteristiche finali del poliuretano dipendono non solo dalla funzionalità (ovvero quanti gruppi isocianici sono presenti in una molecola), ma anche dalla tipologia di radicale: alifatico, aromatico, lineare, ramificato e ciclico. Si può però affermare che la maggior parte degli isocianati utilizzati per questi scopi è aromatica con due o più anelli fenilici.

Senza dilungarsi troppo sul processo di produzione, si possono descrivere in generale le molecole iniziatrici, in quanto proprio dalla quantità di una o dell'altra si avranno isocianati di diversa tipologia. Nella sintesi di molecole aromatiche, ovvero il difenilmetano diisocianato monomero e polimerico (MMDI e PMDI, che rappresentano i due composti maggiormente utilizzati presso il sito produttivo di Villanova), si fa reagire l'aldeide formica con l'anilina in presenza di HCl, avviene una sostituzione elettrofila aromatica e si forma una molecola con due anelli. La reazione non si arresta, ma procede andando ad aggiungere N anelli alla molecola. Per trasformare queste poliammidi aromatiche in isocianati, si fanno reagire con il Fosgene (COCl₂) ottenendo così una miscela di molecole con diverso numero di anelli. A questo punto, per separare le diverse molecole in base al loro peso, si esegue una distillazione frazionata: in testa (distillato) si avrà MMDI purificato, leggermente più in basso si distilla la miscela 2,4'-MDI e 4,4'-MDI (un mix fra para e orto-MDI), mentre sul fondo si otterrà un residuo, costituito da una miscela di PMDI e MDI.

Esistono altre molecole di isocianato come il toluene diisocianato (TDI), 1,6-hexamethylene diisocianato (HDI) e isoforone diisocianato (IPDI), ma non vengono utilizzate nella sede di Villanova, per cui non si approfondisce la loro derivazione ^[13].

Dunque, gli isocianati maggiormente utilizzati presso lo stabilimento sono l'MMDI, la miscela 2,4'-MDI - 4,4'-MDI e il PMDI (nei capitoli seguenti chiameremo MMDI-0X i primi due e PMDI-0X, MP-0X e MM-0X i vari composti isocianici utilizzati). Le loro caratteristiche verranno esaminate in dettaglio nel seguito, stante il loro ruolo nel presente lavoro di Tesi.

MMDI – MDI MONOMERICO – ISOCIANATI CHIARI

All'interno di questo gruppo ritroviamo gli isocianati con due anelli fenilici e con funzionalità pari a 2, entrambi di colore chiaro e per questo motivo definiti "isocianati chiari": il 4,4'-MDI e la miscela 4,4'-MDI + 2,4'-MDI, le cui rispettive formule di struttura sono riportate in **Figura 3.2**.

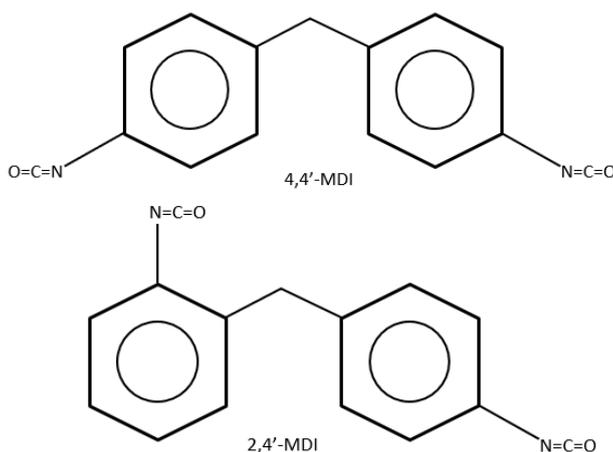


Figura 3.2: Struttura molecolare dell'isocianato monomero 4,4'-MDI e la miscela 4,4'-MDI + 2,4'-MDI: si può osservare la diversa distribuzione del gruppo isocianico presente sull'anello a sinistra.

Il 4,4'-MDI, a temperatura ambiente, è un solido cristallino di colore bianco con temperatura di fusione pari a 38,5°C; questo grazie alla simmetria dei 2 gruppi isocianici in posizione para. Inoltre, è una molecola con tendenza a dimerizzare. Viene utilizzato allo stato liquido, quindi è necessario

mantenerlo a 40-45°C e in questo modo assume un aspetto simile all'acqua: incolore, poco viscoso e molto mobile.

Oltre al 4,4'-MDI puro, esso viene anche utilizzato in miscela con il 2,4'-MDI in cui è presente un gruppo isocianico non in posizione para, bensì in posizione orto rispetto al metile. Questa miscela, a temperatura ambiente, sarà liquida di colore giallo in quanto l'asimmetria del 2,4'-MDI disturba l'ordine cristallino ^[13].

PMDI – MDI POLIMERICICO – ISOCIANATO SCURO

Come indicato in precedenza, questo isocianato in realtà è una miscela residua, concentrata sul fondo della colonna di distillazione, costituita da MMDI e da termini polimerici, caratterizzati da più anelli aromatici e gruppi isocianici, fattore che conferisce alla miscela una funzionalità maggiore di 2. In particolare, nello stabilimento di Villanova si utilizza un PMDI con funzionalità pari a 2,6, liquido e di colore giallo-bruno/caffè, per questo motivo chiamato "isocianato scuro". Il numero di anelli nelle molecole finali dipenderà dalla quantità di anilina aggiunta inizialmente ^[13].

Il PMDI viene utilizzato per formare un pre-polimero, oppure venduto tal quale.

MM-01 – SERIE A 6 ANELLI FENILICI

Infine, anche se in percentuali minori, viene utilizzata una modificazione uretonimica dell'MMDI, liquida e di colore che varia dal giallo all'arancio, contenente 6 anelli fenilici e 3 gruppi isocianici. La molecola iniziatrice è l'MDI che, in presenza di un ambiente e catalizzatore idoneo, reagisce con sé stessa per formazione di carbodiimide + CO₂: i catalizzatori sono dei fosfori ossidi, mentre la carbodiimide reagisce ulteriormente con un'altra molecola di MDI per formare uretoniimina. La sostanza MM non è composta dal 100% di uretoniimina, bensì da una miscela di questo (25%) e MMDI (75%) ^[13]. La uretoniimina, essendo una molecola molto ingombrante, ostacola la cristallizzazione della miscela, per cui rimane liquida anche a basse temperature; per questo motivo, in base alla % di MM utilizzata il pre-polimero (prodotto finale) sarà liquido a quella specifica temperatura di lavorazione, ovvero, per suo tramite abbasso la temperatura di solidificazione del prodotto finale.

La scelta dell'isocianato per la produzione di poliuretano è determinata dalla tipologia e dalle caratteristiche del prodotto finito che si vuole ottenere.

Le reazioni che coinvolgono l'isocianato sono divise in due classi: reazioni di addizione (primarie e secondarie) e reazioni di oligomerizzazione o auto-addizione ^[4].

REAZIONI DI ADDIZIONE

Le reazioni più importanti riguardano composti in cui si trova l'idrogeno attivo (gruppo ossidrilico, amminico, ecc), che quindi interessano composti come acqua, alcol e polialcoli (anche detti polioli), ammine e acidi carbossilici. La reazione più interessante per la produzione di poliuretano è quella tra isocianati e polioli, che vedremo nella sezione 4.c, mentre le altre reazioni possono essere considerate come secondarie e/o indesiderate. In alternativa, possono anche essere utilizzate dal cliente finale come la reazione con l'acqua per espandere il polimero.

Reazione con l'acqua

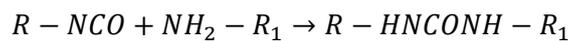
L'isocianato è poco solubile in acqua, reagisce molto velocemente solo in presenza di alte temperature, mentre a temperatura ambiente e in assenza di catalizzatore la reazione è molto lenta. La reazione, favorita da temperature adeguate, potrebbe evolvere in una reazione violenta. Tale reazione può avvenire mediante due meccanismi, il più importante viene utilizzato come metodo per espandere le schiume poliuretaniche ed è rappresentato dai seguenti step di reazione:



L'anidride carbonica rilasciata rappresenta proprio l'agente espandente, però il meccanismo viene utilizzato unicamente dal cliente finale e non dallo stabilimento di Villanova, per questo motivo essa rappresenta una reazione indesiderata nel nostro caso.

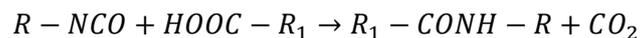
Reazione con gruppi amminici

La funzione principale delle diammine selezionate è di incrementare la reattività della miscela, mentre i segmenti di poliurea aumentano l'affinità con gli isocianati così da formare legami di reticolazione primari (covalenti) e secondari, come i legami idrogeno. A temperatura ambiente e in assenza di catalizzatori, la reattività degli isocianati con le ammine (tranne quelle terziarie) è 2 o 3 ordini di grandezza superiore rispetto alle reazioni con gli OH primari. Le ammine terziarie, invece, non contenendo atomi di idrogeno attivo, non reagiscono con gli isocianati, ma svolgono il ruolo di catalizzatori.



Reazione con gruppi carbossilici

Nell'impianto di Villanova rappresenta anch'essa una reazione indesiderata, in quanto è esotermica e avviene con sviluppo di gas; tuttavia, non è una reazione veloce, quindi gestibile:



REAZIONI DI AUTO-ADDIZIONE O OLIGOMERIZZAZIONE

Alcuni isocianati (4,4'-MDI) in errate condizioni di conservazione possono dimerizzare tramite reazione di auto-addizione, mentre in presenza di opportuni catalizzatori, in condizioni di ambiente alcalino e a specifiche temperature, possono formare trimeri.

In **Figura 3.3** è possibile osservare la velocità di formazione del dimero a partire dal 4,4'-MDI in funzione della temperatura di stoccaggio. Una nota importante sono le temperature in cui si verifica la minima velocità di dimerizzazione, ovvero a temperatura inferiore a 15°C e ad una temperatura compresa fra 40°C e 50°C. Per temperature intermedie (come la temperatura ambiente di 25°C) e superiori a 55°C si può avere una formazione del dimero, ovvero un solido^[14].

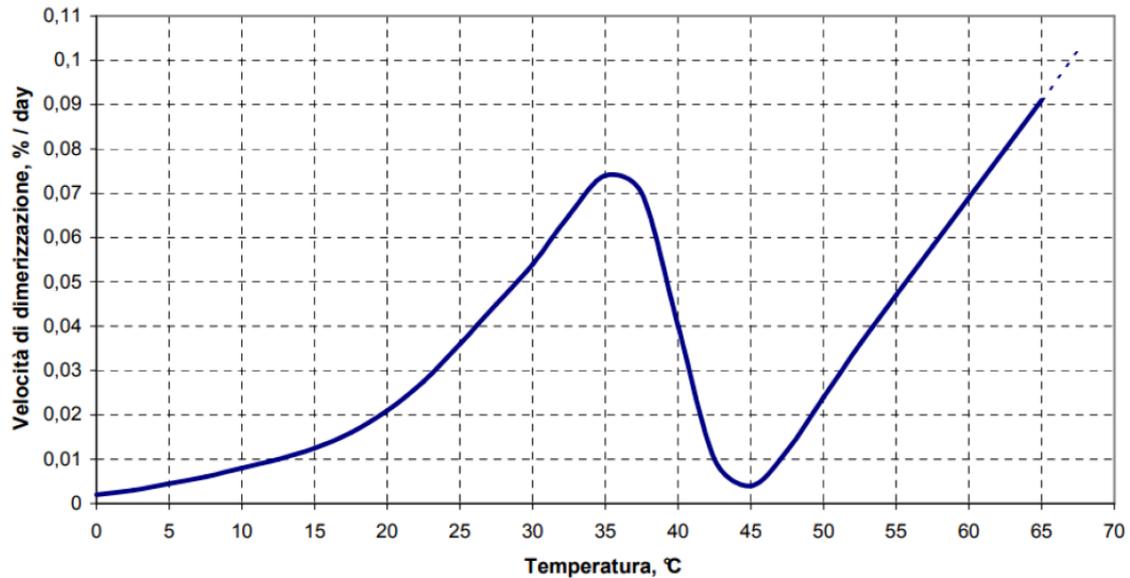


Figura 3.3: Velocità di dimerizzazione in funzione della temperatura di stoccaggio. Figura tratta da [14].

Gli isocianurati (trimerizzazione) si possono formare a partire dall'MDI: la reazione è accelerata da un ambiente basico, da specifici catalizzatori (ad esempio l'acetato di potassio) e da alte temperature. La reazione di trimerizzazione ha come risultato un composto solido molto stabile, insolubile e irreversibile.

Invece, in presenza di un particolare tipo di catalizzatore (fosfori ossidi), gli isocianati possono condensare per formare carbodiimmidi e anidride carbonica.

Questi prodotti di auto addizione in alcuni casi sono intenzionalmente prodotti ed in altri rappresentano situazioni indesiderate, anche piuttosto gravi, ad esempio, se avvenisse una trimerizzazione indesiderata nel reattore da 20 T, oltre a dover buttare un'ingente quantità di sostanze, la pulizia dell'intero reattore richiederebbe diversi giorni, con danni economici non trascurabili. Inoltre, tale reazione è molto esotermica, con produzione di anidride carbonica ed un conseguente aumento di volume, fino ad un possibile versamento di prodotto dalla testa del reattore. Per questo motivo è necessario mantenere l'MDI alla temperatura di 40-50°C grazie alla bassa velocità di dimerizzazione. Più precisamente, nel caso in cui l'MDI non venisse conservato nell'intervallo di temperatura ideale, avverrebbe un lento processo di dimerizzazione con, inizialmente, la formazione di piccoli cristalli di dimero e, nell'arco di mesi, l'intera massa diverrebbe solida a causa della trasformazione in dimeri. Mentre, la trimerizzazione può avvenire solo in presenza di ambiente alcalino e specifici catalizzatori.

Nel caso di produzione desiderata, i trimeri possono essere incorporati all'interno della struttura polimerica (grazie alla loro elevata stabilità termica), al fine di migliorare il ritardo di fiamma di schiume rigide e per aumentarne la reticolazione. Le carbodiimmidi sono invece utili per prevenire fenomeni di idrolisi.

3.c_POLIOLI

I principali partner di reazione delle molecole isocianiche per ottenere il legame uretanico sono i composti polioidrossilici, caratterizzati dal gruppo idrossile -OH.

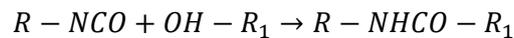
La velocità di polimerizzazione dell'uretano dipende dalla struttura dell'isocianato e da quella del poliolo. I polioli alifatici con gruppi ossidrilici in posizione primaria reagiscono molto più velocemente rispetto i gruppi ossidrilici secondari. La reazione tra un gruppo isocianico e un gruppo ossidrilico è

esotermica con sviluppo di calore pari a $\tilde{H}_r \approx -100 \text{ kJ/molOH}$ e con energia di attivazione $E_a \approx 42 \text{ kJ/mole}^{[5]}$.

Il numero OH (indicato anche con OHv) rappresenta la misura della concentrazione dei gruppi ossidrilici che sono in grado di reagire con l'isocianato per unità di massa del poliolo (**Equazione 3.1**)^[5]:

$$OHv = \frac{56.1 \times \text{Funzionalità}}{\text{Peso Molecolare}} \times 1000 \left(\frac{\text{mgKOH}}{\text{mg}} \right) \quad (3.1)$$

La reazione a temperatura ambiente e senza l'ausilio di catalizzatori è molto lenta, quasi impercettibile e penalizzata dalla presenza di altre molecole più reattive. Per questo motivo deve essere condotta una reazione catalizzata, comunemente utilizzando composti organometallici o da ammine terziarie e condotta a temperature tra i 50°C e 80 °C. La reazione viene definita come un'addizione con spostamento di idrogeno:



Esiste una grande varietà di famiglie di polialcoli, ma quelle più utilizzate e di nostro interesse sono i Polioli Poliesteri (PESOL) e i Polioli Polieteri (PEOL), quest'ultimi in particolare rappresentano l'80% dell'insieme di polioli utilizzati nel processo poliuretano. Gran parte dei polioli utilizzati dallo stabilimento di Villanova d'Asti, sono prodotti da un altro stabilimento BASF, ovvero quello di Zingonia (BG). Il processo di produzione delle due tipologie di polialcoli è completamente differente ed è proprio questo che determinerà la differenza fra i polioli polieteri (leggermente alcalini) e i polioli poliesteri (leggermente acidi).

PEOL – POLIETEROLI

I polioli polieteri sono prodotti attraverso un processo di polimerizzazione con catalizzazione alcalina; in particolare, si utilizza una molecola iniziatrice chiamata "starter", solitamente un alcol con funzionalità pari a quella che si desidera ottenere alla fine e in base alla struttura finale: ad esempio, se voglio ottenere un PEOL lineare e bifunzionale, dovrò partire con uno starter alcolico o amminico con funzionalità pari a due e di basso PM, solitamente il glicole etilenico ^[5].

Esso da solo è poco reattivo, dunque viene aggiunto il KOH per formare un sale glicerolato attivo; dopodiché, questo addotto glicerolato potassico viene fatto reagire con un epossido, in questo caso ossido di propilene PO, dunque si tratta di una reazione di propossilazione. L'ossido di propilene dà luogo a una reazione di sostituzione nucleofila e tramite il meccanismo di poliaddizione di N molecole di questo composto si ottiene un polipropilene glicole, come mostrato nella **Figura 3.4** ^[5].

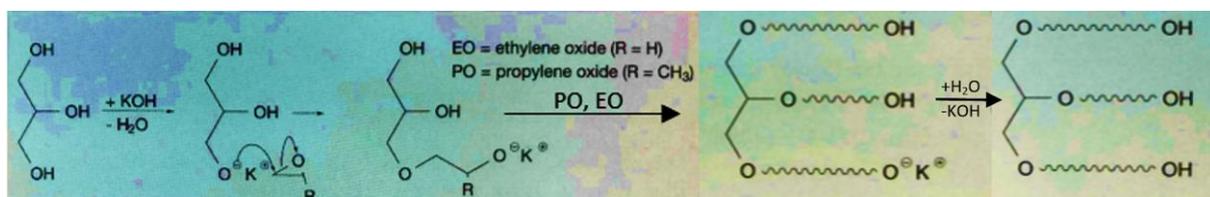


Figura 3.4: Reazione di sintesi di un poliolo polietero partendo da una molecola di glicerolo. Figura tratta da [5] con modifiche.

Come si nota dall'immagine, la prima parte raffigura la creazione dell'addotto, poi vi si aggiungono N molecole PO, e anche l'ossido di etilene, facendo prima una propossilazione e poi una etossilazione. Questo perché dalla propossilazione si ottiene un glicole polietilenico con gruppi ossidrilici in posizione secondaria, a causa dell'ingombro sterico del carbonio meno sostituito su cui si attacca l'ossi-di-one. Il

problema di avere l'ossidrile secondario è la sua bassa reattività rispetto all'ossidrile primario, dunque per "spostarlo" nella posizione primaria si fa reagire con l'ossido di etilene.

PESOL – POLIESTEROLI

Questa tipologia di polioli viene creata attraverso una reazione di policondensazione, partendo da un acido bicarbossilico (ad esempio l'acido adipico) e uno o più glicoli; trattasi dunque della reazione di esterificazione con produzione di PESOL e acqua. Come ben noto nella chimica, la reazione di esterificazione è una reazione di equilibrio (in quanto ha un ΔH di reazione prossimo a zero), dunque per ottenere una resa significativa si deve spostare l'equilibrio verso destra (secondo il principio di Le Chatelier): occorre rimuovere un prodotto, in questo caso l'acqua, man mano che la reazione procede. Per rimuovere l'acqua, dapprima si esegue una distillazione a pressione atmosferica e in seguito, quando la quantità rimanente è molto bassa, si esegue una distillazione sottovuoto. Ovviamente, la rimozione non raggiungerà il 100% dell'acqua presente inizialmente e quindi l'equilibrio non si troverà completamente spostato a destra, rimarranno così dei residui di acido adipico nel prodotto finale, ed è proprio questa molecola che rende leggermente acido il PESOL prodotto (10,20,50 ppm) ^[13].

Lo stabilimento di Zingonia si occupa della produzione di questa tipologia di polioli.

I PESOL dunque risultano già pronti per il loro utilizzo, in quanto sono leggermente acidi e contengono piccole quantità residue di acqua, che non rappresenta un problema nell'impiego per prepolimeri poliuretanic; invece, nei PEOL, dopo il loro processo produttivo, la quantità di KOH presente è molto alta e questo non permette il loro utilizzo in processi poliuretanic. Per questo motivo è necessaria la rimozione tramite l'utilizzo di sostanze acide, come l'anidride carbonica (si forma il carbonato di potassio, insolubile e quindi precipita) oppure l'acido cloridrico (si forma acqua e cloruro di potassio disciolto nell'acqua formatasi, dunque sarà necessario strappare l'acqua stessa). A seguito di queste operazioni il KOH residuo è nell'ordine di ppm, quindi i PEOL sono caratterizzati da un leggero carattere basico che, per poter essere utilizzati nelle ricette poliuretanic, dev'essere neutralizzato tramite altre sostanze acidificanti.

3.d_ADDITIVI

Un'ulteriore aggiunta alla ricetta di produzione di poliuretano è rappresentata dagli additivi: sostanze chimiche di diversa natura utilizzate al fine di migliorare o di ottenere particolari caratteristiche del prodotto poliuretanic finale, oppure al fine del controllo della reazione e della sicurezza. Sotto il nome di additivi rientrano i catalizzatori, per aumentare la velocità di reazione a temperature più basse (rispetto a quelle richieste senza l'ausilio di catalizzatori), tensioattivi per poter miscelare composti non prettamente compatibili nella miscela di reazione, estensori di catena, reticolanti, coloranti, stabilizzanti UV e agenti espandenti, utilizzati per ottenere caratteristiche specifiche del prodotto finale, come schiume rigide, elastomeri, schiume espanse, ecc, infine possono essere aggiunti, a livello di sicurezza, i ritardanti di fiamma e delle molecole acidificanti (quest'ultimi verranno approfonditi nei prossimi capitoli).

3.e_APPLICAZIONI DEL POLIURETANO

I poliuretani sono molecole polimeriche derivanti dalla reazione di poliaddizione tra gruppo isocianico e gruppo ossidrilico. Combinando in modo differente le numerose tipologie di isocianati e polioli (e solitamente aggiungendo anche gli additivi), si possono ottenere poliuretani con proprietà completamente differenti fra loro: polimeri termoplastici, termoindurenti, flessibili, rigidi, solidi e schiume espanse.

Le proprietà e la struttura finale del poliuretano dipendono dalle caratteristiche dei reagenti:

- Per quanto riguarda gli isocianati, quelli utilizzati nel processo poliuretanico non sono molti e la scelta ricade fra MMDI, PMDI e TDI (anche se quest'ultimo non viene utilizzato nel sito produttivo di Villanova). L'MMDI darà un polimero termoplastico, in quanto è poco vincolato grazie alla bassa ramificazione: le catene sono tenute unite tramite interazioni dipolari e/o di Van der Waals, quindi al riscaldamento del polimero le molecole vengono allontanate e il poliuretano passa dallo stato solido a quello liquido: questa proprietà permette alle industrie di poter stampare, iniettare, estendere il polimero a caldo e successivamente raffreddarlo per solidificare la struttura nella forma desiderata. Al contrario, con il PMDI si ottiene un polimero reticolato e termoindurente, in quanto si forma un legame a ponte fra le catene, di tipo covalente, con formazione di maglie con dimensioni più o meno grandi relativamente alla lunghezza delle catene iniziali. A causa di questi ponti si creano dei vincoli e i gradi di libertà di movimento diminuiscono, quindi, nel momento che si va a scaldare il polimero non accade nulla fino a quando non si ha la rottura dei legami covalenti (degradazione del polimero) e successiva carbonizzazione. Si parla dunque di resine poliuretaniche termoindurenti, molto più stabili e rigide rispetto al precedente polimero e con applicazioni del tutto differenti, ottenute grazie alla funzionalità maggiore del PMDI rispetto l'MDI ($f=2,6$) ed al peso molecolare di molto inferiore rispetto ai lineari ^[13].
- La scelta dei polioli, invece, è molto più ampia: si sono già descritte le due classi principali (PESOL e PEOL), ma all'interno di queste vi sono molteplici tipologie; occorre sempre conoscere l'utilizzo finale del polimero e le caratteristiche desiderate, in questo modo si può giocare sull'addizione di uno o più polioli con funzionalità e pesi molecolari diversi. Se si desiderano polimeri termoplastici, si dovranno utilizzare polioli lineari e quindi con funzionalità bassa ($f=2$), viceversa per ottenere i termoindurenti ($f=4, f=5, f=6$) ^[13].

Prodotti poliuretanici compatti od espansi

Il poliuretano è un prodotto molto versatile anche dal punto di vista della densità: si possono definire poliuretani espansi (le schiume flessibili, rigide e semi-rigide) o compatti (prodotti caricati). I primi, già precedentemente descritti, hanno densità basse rispetto al loro volume (pannelli isolanti per frigoriferi) e vengono utilizzati agenti espandenti come anidride carbonica, acqua e HFC (idrofluorocarburi, ma oggi giorno sono stati sostituiti da idrocarburi come isopentano e ciclopentano), mentre i secondi sono prodotti con densità molto elevate, dove si utilizzano polioli con elevato numero di OH, è l'esempio delle colle e adesivi.

Esistono, però, anche prodotti con proprietà intermedie, i mediamente compatti, utilizzati, ad esempio, per le soles delle scarpe ^[5].

Poliuretano flessibile

Ad esempio, se si volesse ottenere un polimero poliuretanico flessibile, come le schiume per materassi e cuscini (il famoso Memory foam, **Figura 3.5**), schienali e sedili per auto, servirebbe una struttura con

un grado di reticolazione parziale e leggera, ottenibile con l'utilizzo di poco isocianato scuro PMDI e polioli con funzionalità specifica di 2,6^[5].



Figura 3.5: Memory foam con un ritorno elastico lento rispetto alla schiuma elastica. Si noti il caratteristico ingiallimento del poliuretano causato dall'esposizione alla luce. Figura tratta da [15]

Invece, per quei poliuretani flessibili dove si richiede una struttura molto reticolata, diviene necessario l'utilizzo di PMDI e polioli bifunzionali, solitamente vengono utilizzati PESOL in quanto sono tutti bifunzionali grazie al loro meccanismo di produzione, che permette di non avere reazioni competitive collaterali. Al contrario, se si volesse produrre un poliuretano rigido per pannelli isolanti, occorrerebbe utilizzare isocianati scuri, con alto livello di reticolazione e alto peso molecolare e polioli con funzionalità più alte. Questa struttura a celle chiuse e il successivo rigonfiamento a schiuma, conferiscono al polimero proprietà coibentanti, dunque le schiume rigide sono, anche, usate come pannelli per l'isolamento termico di edifici e frigoriferi^[5].

Per prodotti molto flessibili ed elastici, si potrebbe utilizzare un poliolo polietero con proprietà particolari e ricercate: il politetraidrofurano, che viene ottenuto a partire dal tetraidrofurano senza utilizzare KOH. Di contro però, questo poliolo è molto costoso, quindi il suo utilizzo è limitato alla produzione di materiale poliuretano speciale, come le scarpe sportive.

Il poliuretano viene anche utilizzato come rivestimento dei cavi elettrici. La sua funzione è fornire al cavo elettrico resistenza a trazione e alle sollecitazioni, grazie al gruppo uretanico polare che cristallizza bene.

Infine, vi sono i poliuretani semi-rigidi, come l'interno del cruscotto delle auto, con la caratteristica di ammortizzare e distribuire la forza d'impatto, e la cui produzione si basa sull'utilizzo di solo PMDI e quei polioli utilizzati nei materiali flessibili. Alcune volte il sito prevede la vendita di PMDI puro, senza trasformazione in prepolimero, questo verrà poi trasformato in prodotto finale direttamente dal cliente: è l'esempio del finto legno, utilizzato per le cornici, per le zeppe da donna in finto legno o il testile dei mobili; in questo caso il cliente finale immetterà nello stampo il PMDI puro e polioli con funzionalità 4 o 5^[5].

Schiume di Poliuretano integrale

Questo polimero ha una caratteristica particolare che lo differenzia da tutti gli altri poliuretani: possiede la pelle; viene infatti chiamata "finta-pelle" (o erroneamente "eco-pelle", in quanto quest'ultima è pellame animale, ma ottenuto con modalità eco-sostenibili). Esso è una schiuma a bassa

densità a celle aperte al centro della massa dell'oggetto, mentre la superficie possiede una più alta densità e una struttura non cellulare, ed è proprio questo strato esterno che rappresenta la "pelle", ovvero un rivestimento esterno solido e resistente. Per ottenere questa schiuma si utilizzano isocianati scuri e polioli uguali a quelli usati per le schiume flessibili. Esistono poliuretani integrali rigidi o flessibili e trovano applicazione nel settore automotive (volanti, sedili ed interni), calzaturiero, sportivo (barche a vela) e degli infissi ^[5].

Elastomeri

Il poliuretano può assumere altre proprietà particolari, come quelle della elasticità e della viscoelasticità: la prima, a temperatura ambiente, se l'oggetto viene sottoposto ad uno sforzo, si deforma, ma ritorna al suo stato e forma originale in un intervallo di tempo breve una volta rimosso lo sforzo; la viscoelasticità è una caratteristica simile ma le catene del polimero impiegano più tempo per tornare alla forma originale in quanto, quando l'oggetto è sotto lo sforzo, tra le catene si instaura un certo attrito viscoso che rallenta il movimento verso lo stato originale. Un esempio di materiale poliuretano elastico sono le scarpe sportive o le fibre poliuretane come la Lycra, mentre un esempio di poliuretano viscoelastico sono i materassi e i cuscini (Memory foam). Gli elastomeri poliuretani possiedono anche una buona resistenza all'abrasione, elevato indice di allungamento a trazione e resilienza. Al contrario delle schiume, dunque, si deve utilizzare un isocianato chiaro MDI e un poliolo bifunzionale lineare con l'aggiunta di estensori di catena: in tal modo all'interno della catena si ottengono segmenti rigidi, alternati a segmenti flessibili; i primi conferiscono resistenza alla tensione, mentre i secondi permettono l'espansione elastica e le proprietà termoplastiche ^[5].

Gli elastomeri di poliuretano si dividono in termoplastici (TPU) e di stampaggio.

I TPU si ottengono a partire da MDI difunzionali e PESOL: si tratta dunque di catene lineari, tenute assieme da legami a ponte d'idrogeno, per cui al riscaldamento il materiale passa allo stato liquido e assumono proprietà plastiche; vi è però, anche la presenza di una fase rigida rappresentata dall'isocianato, che conferisce al polimero le proprietà meccaniche, come la durezza. La reticolazione con legami allofanato o biureto è prodotta dall'inserimento di un leggero eccesso di isocianato e si esegue un riscaldamento che rompe i legami di reticolazione. Successivamente, grazie all'isocianato in eccesso, avviene una nuova reticolazione grazie ai gruppi =NCO liberi e quelli uretanici. Le applicazioni di TPU possono essere rappresentate dai tubi flessibili, dai film altamente elastici e resistenti alla penetrazione, dall'industria manifatturiera nella produzione di rivestimenti di cavi soggetti ad alte temperature, dall'automotive, come sospensioni, ingranaggi, pannelli, ed infine dal settore sportivo calzaturiero, per la produzione di solette di scarpe sportive e scarponi da sci. La gomma poliuretana è un particolare esempio di TPU, in quanto viene sintetizzata aggiungendo, alla ricetta originale, agenti vulcanizzanti (zolfo e perossidi) e viene utilizzata per oggetti in grado di resistere ad elevati stress meccanici, alle elevate temperature, a lubrificanti e solventi ^[5].

Gli elastomeri per stampaggio, invece, vengono ottenuti con processi di colata e stampaggio, ma esistono due metodologie che si differenziano in base alla temperatura di lavorazione: si parte da sistemi liquidi lavorati a caldo o a freddo (hot-cure cast system e cold-cure cast system). I reagenti di partenza sono polioli e isocianati difunzionali e lineari, la cui durezza dei prodotti poliuretani dev'essere in seguito aggiustata con l'aggiunta di estensori di catena. Questi poliuretani vengono utilizzati nell'industria meccanica nella produzione di guarnizioni, slitte per elevatori, nastri trasportatori, nell'industria automobilistica come molle, parti di ammortizzatori o come rivestimenti nelle pavimentazioni ad uso sportivo, ruote dei rollers, componenti per filtri di dialisi e setacci ^[5].

In **Figura 3.6** è possibile visionare un sommario dell'utilizzo di poliuretano nelle sue diverse forme nel settore automotive.



Figura 3.6: esempio visivo delle possibili applicazioni del poliuretano per gli interni e l'isolamento acustico di un'automobile. Figura tratta da [16] con modifiche.

Fibre poliuretanicche

Come ultimo esempio di tipologia e applicazione del poliuretano, di presentano le fibre poliuretanicche che vengono utilizzate, ad esempio, nell'ambito tessile, come il famoso Spandex (Lycra o Elastam) che conferisce al tessuto un'elasticità elevata. Il meccanismo di produzione passa attraverso due stadi: dopo aver ottenuto il prepolimero liquido viscoso, contenente una percentuale dal 2 al 4% di gruppi isocianici liberi, si deve estendere la catena tramite reazione con una diammina. Viene dunque ottenuto un polimero in soluzione dal quale, attraverso il processo di coagulazione del soluto ed evaporazione del solvente, si riesce ad estrarre la fibra ^[5].

4_PROCESSO PRODUTTIVO

4.a_SITO PRODUTTIVO DI VILLANOVA D'ASTI

Lo stabilimento produttivo di Villanova d'Asti fu fondato con il nome di Elastollan Italiana Spa nel 1964 e iniziò con le prime produzioni di granulato termoplastico, poliuretano stampato e soles di calzature in elastomero espanso.

Divenne sito produttivo della BASF solo 10 anni più tardi quando venne acquistato da Elastogran GmbH. Grazie al notevole sviluppo del settore plastico durante quel periodo, nel 1981 il sito aumentò i volumi prodotti e divenne l'unico operatore in Italia della grande azienda tedesca sia per la vendita di sistemi poliuretanicici, sia per la commercializzazione di materie prime BASF. Il sito di Villanova subì quindi una forte crescita, necessitando l'espansione dello stesso e della capacità produttiva. Alla fine degli anni '80 venne acquisita la Resines Synthetiques Routtand di Zingonia (BG), azienda produttrice di polioli poliesteri, proprio una delle materie prime della produzione di sistemi poliuretanicici: ecco che negli anni '90, grazie alla sinergia dei due stabilimenti, quello di Villanova si impose anche sul mercato estero (europeo e non solo, come il Medio Oriente e Nord Africa) per l'export di materie prime e sistemi per calzature^[13].

Infine, a ridosso del nuovo millennio, riuscendo ad ottenere la posizione di leadership nel settore calzaturiero, il sito BASF di Villanova divenne responsabile dello sviluppo di materie poliuretaniciche a base poliestere, tutto questo a livello europeo e così continuò la sua espansione; ci furono diversi ampliamenti: gli impianti produttivi di prepolimero subirono un notevole ingrandimento, vennero costruiti nuovi magazzini, installati di un nuovi reattori, uno a Zingonia e (recentissimamente) uno a Villanova, su cui questa Tesi si concentrerà in parte.

4.b_REPARTI DELLO STABILIMENTO

REPARTO A – POLIOLI

Il componente A è una miscela di polioli, additivi e, alcune volte, catalizzatori. Per produrre questa miscela si usano appositi miscelatori riscaldati in cui vengono caricati e miscelate le varie sostanze. Si tratta di processo discontinuo ed i miscelatori sono di forma cilindrica, in acciaio inossidabile, dotati di agitatore meccanico a 2 o 4 pale e tutti operanti a pressione atmosferica; sulla testa sono presenti alcuni dispositivi, come un boccaporto, un oblò per ispezioni visive, un imbuto e un bocchello che collega la linea di flussaggio con azoto o aria secca compressa. Come accennato, i miscelatori sono termostatati grazie alla loro coibentazione e ad una camicia a circuito d'acqua, la cui temperatura viene regolata attraverso due scambiatori di calore: nel primo circola acqua glicolata, proveniente dalla centrale frigorifera utilizzata per raffreddare, mentre nel secondo scambiatore circola olio diatermico, proveniente dalla centrale termica ed utilizzato per scaldare. Nella parte bassa dei miscelatori si trova lo scarico per il confezionamento che avviene per leggera sovrappressione con aria compressa o azoto. Nella parte superiore è presente anche il circuito di scarico d'emergenza: sono presenti valvole di sicurezza collegate a loro volta al servizio di abbattimento composti organici volatili e al blow-down.

I carichi avvengono con diverse modalità in base alla sostanza da caricare: i polioli con carico da tubo, vengono caricati attraverso linee (dai serbatoi di stoccaggio) che si congiungono tramite appositi collettori collegati al miscelatore, oppure con carico da pompa da fusti metallici o piccole cisterne plastiche; gli agenti espandenti vengono sempre caricati per ultimi e ponendo particolare attenzione in quanto sono sostanze poco solubili in essi e da cui dipendono molti fattori. Per il carico di

quest'ultimi e quello di altri additivi, trattandosi di piccole quantità da aggiungere, si utilizza manualmente il boccaporto o l'imbuto di cui prima si è accennato.

Il reparto A, però, non ha la sola funzione di preparare la miscela appena descritta, bensì ha anche la funzione di sicurezza industriale: come si approfondirà nei capitoli successivi, le procedure derivanti dalla casa madre BASF descrivono quali sono i meccanismi di produzione da adottare per quelle ricette classificate come "maggiormente pericolose". Verranno definiti in seguito i vari termini, ma si può annunciare che alcune ricette prevedono l'utilizzo di sostanze polioliche con numero di OH elevato e che potrebbe portare a un elevato calore di reazione prodotto e alle successive problematiche di sicurezza. Queste ricette vengono classificate di categoria 2 e 3 e per produrle sono necessari accorgimenti particolari: per quanto riguarda la categoria 2, risulta necessaria una sofisticata e costosa strumentazione aggiuntiva di sicurezza, ragion per cui lo stabilimento per poter produrre tali ricette ha deciso di pre-miscelare i polioli, utilizzando i miscelatori, invece che aggiungerli singolarmente e direttamente nel reattore. In questo modo, si crea una miscela poliolica con numero di OH inferiore e classificabile categoria 1. Un ulteriore obiettivo del lavoro di Tesi riguarda anche questo concetto: eliminare la pre-miscelazione, predisponendo l'impianto con la strumentazione adeguata e richiesta dalle procedure per poter trattare ricette di categoria 2. Eliminando tali pre-miscelazioni si avrebbe un buon risparmio di tempo, oltre a liberare i miscelatori e poterli dunque destinare ad altri utilizzi, ad esempio convertirli in reattori.

REPARTO B – PREPOLIMERI

I prepolimeri poliuretani sono definiti come un intermedio di reazione, venduto insieme al componente A, all'interno del sistema poliuretano. Questi vengono prodotti grazie all'utilizzo di reattori batch, termostatati, in acciaio inox, con capacità produttiva compresa tra i 3 e 20 m³.

Nel reparto B sono presenti 4 reattori: RA1 che vanta la maggior capacità produttiva di tutta la divisione poliuretani mondiale BASF (20 tonnellate), utilizzato solamente per il mercato calzaturiero, dunque al suo interno vengono fatti reagire isocianati polimerici (scuri) e polioli polifunzionali; gli altri tre reattori sono nominati RA2, RA3 ed RA4, con capacità produttive rispettivamente 5.4 m³, 14.5 m³, 3.0 m³. Vi è poi la presenza di altri due reattori, R-PIL e RA5: il primo è un reattore pilota con capacità produttive limitate a 0.3 m³, utilizzato per prove del reparto Tecnicum (laboratorio), mentre il secondo è in fase di costruzione, o meglio, di conversione da miscelatore a reattore (13.6 m³).

A livello costruttivo sono molto simili ai miscelatori appena descritti, se non che la presenza di strumentazione di sicurezza, le linee degli isocianati e la modalità di termostatazione. Per quanto riguarda quest'ultima, i reattori sono pensati per minimizzare il tempo di riscaldamento, potendo ricevere direttamente l'olio caldo da centrale termica. Inoltre, similmente ai miscelatori, sono coibentati e forniti di camicia attorno al corpo e un semitubo avvolto sulla parte superiore. All'interno di questi circola olio diatermico (e non acqua come nei miscelatori), la cui temperatura viene modificata tramite l'utilizzo di un solo scambiatore di calore a fascio tubiero con circolazione di acqua glicolata. Per movimentare la massa reagente viene azionato un agitatore meccanico da 4 a 8 pale disposte su più livelli, in modo da garantire una miscelazione omogenea della stessa.

Volendo ottenere un prodotto dalle caratteristiche più simili a quelle di progetto, oltre al dosaggio e alla omogeneità della massa movimentata, i parametri più critici sono il tempo di reazione e la temperatura. Sono presenti tutti gli strumenti necessari per il controllo e la sicurezza: valvole per il controllo, sonde di temperatura, pressione, celle di carico, valvole di sfiato e dischi di rottura, blow-down, anch'esso presente nei miscelatori. Per monitorare il calore di reazione e, quindi, la temperatura, si utilizzano delle sonde posizionate a differenti altezze del reattore e sulle linee delle materie prime. Le misure ottenute vengono inviate al controllore che regola l'apertura di due valvole a tre vie ed una valvola a due vie. Regolando l'apertura delle valvole appena citate, si modifica la portata di olio diatermico da centrale, la portata di ricircolo dello stesso e la percentuale (sempre di olio) che entra nello scambiatore di calore.

Infine, i reattori sono accessoriati di uno sfiato collegato al sistema di abbattimento dei vapori di isocianato. In **Figura 4.1** e in **Figura 4.2** si possono osservare le differenze tra miscelatore e reattore.

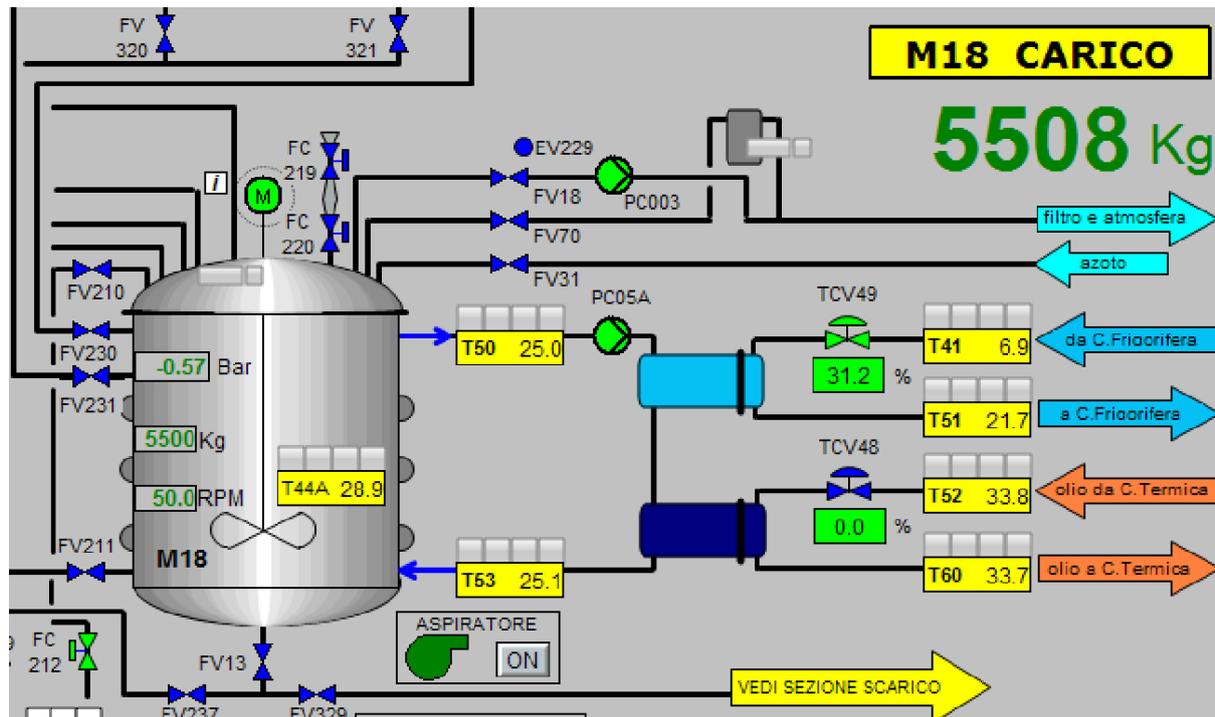


Figura 4.1: Schematizzazione del sistema di controllo di temperatura del prodotto per il miscelatore M18.
Figura tratta da [17]

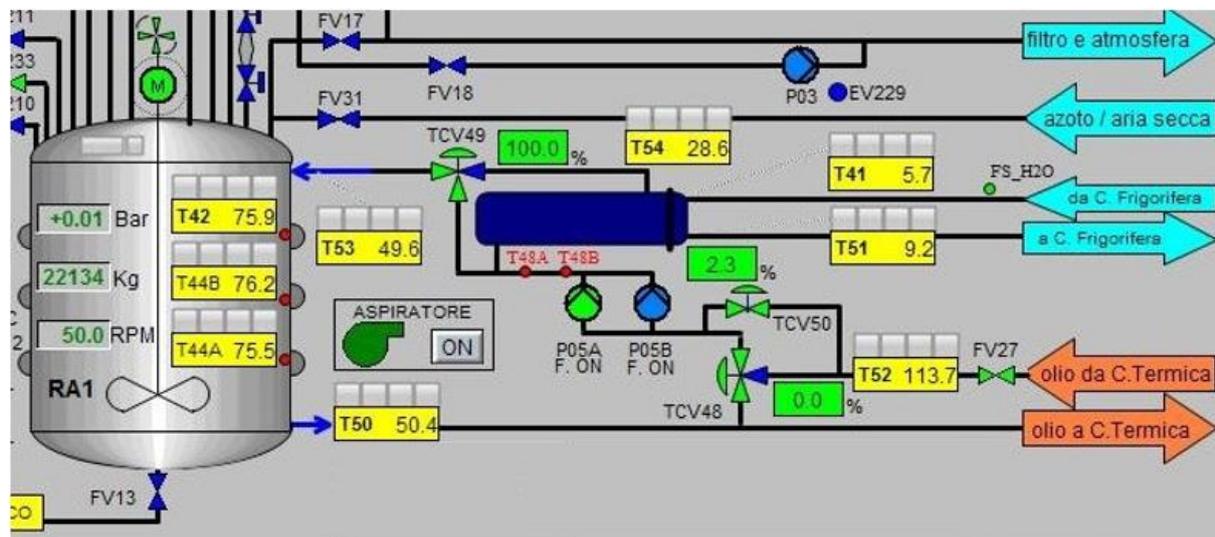


Figura 4.2: Schematizzazione del sistema di controllo di temperatura del prodotto per il reattore RA1.
Figura tratta da [17]

Anche nel caso dei reattori i metodi di carico si differenziano in base alla sostanza caricata: manuale da boccaporto o imbuto per l'inserimento di limitati carichi precedentemente pesati, carico da pompa per isocianati e polioli presenti in fusti o piccole cisterne di plastica, e carico da tubo per isocianati e polioli stoccati nei reparti serbatoi.

Diviene utile specificare che i bocchelli posti sulla testa del reattore sono in numero limitato, e risulta dunque necessario porre dei collettori prima di questo e di convogliarci sostanze simili fra loro. Ad

esempio, sono stati utilizzati 6 bocchelli così suddivisi: i carichi da tubo utilizzano 4 bocchelli per gli isocianati chiari, isocianati scuri, polioli polieteri, polioli poliesteri, mentre con i carichi da pompa si differenziano solamente gli isocianati dai polioli.

ALTRI REPARTI

Presso il sito produttivo, vi sono altri reparti che fungono da contorno per la produzione, essi sono: Tecnicum, reparto catalizzatori, locali serbatoi, magazzini, reparto uffici, centrali, bandiere.

Nella **Figura 4.3** si può osservare una pianta semplificata dello stabilimento.

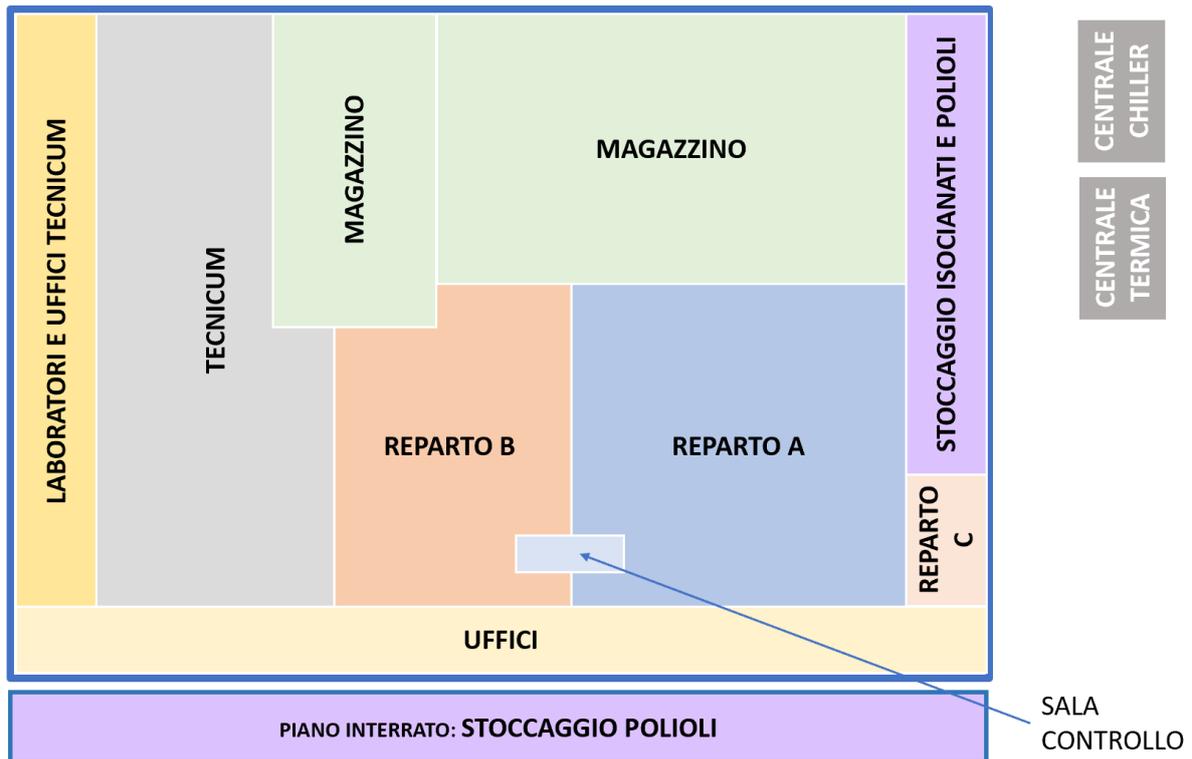


Figura 4.3: Piantina semplificata dello stabilimento.

Il reparto Tecnicum è, forse, il più interessante da citare: si tratta di un vasto laboratorio in cui sono presenti i laboratori chimici veri e propri e un locale che conta diversi macchinari per stampaggio o per riprodurre il polimero finito. Il personale addetto crea nuove ricette, testa e migliora quelle già esistenti e analizza le proprietà finali del prodotto, aiutando così i clienti ad ottenere le proprietà desiderate.

Vi sono poi diversi locali ad uso di stoccaggio, sia per il prodotto finito, confezionato in fusti, sia per le materie prime, stoccate anch'esse in fusti metallici, cisternette plastiche oppure in serbatoi di elevato volume e termostatati, soprattutto per quanto riguarda i polioli e l'MMDI. La quantità di calore richiesto non è indifferente, per cui il sito ha a disposizione una centrale termica per riscaldare l'olio diatermico e una centrale frigorifera per raffreddare l'acqua glicolata.

Lo stato di tutti i componenti in campo viene monitorato dalla sala controllo, posta tra i due reparti di produzione, mentre la gestione dell'impianto è condotta dalla sala automazione, presente nella zona uffici.

4.c_PROCESSO PRODUTTIVO

Esistono due metodi di produzione di poliuretani: il processo monostadio (produzione del blocco, ovvero il materasso), dove vi è la miscelazione e la reazione di polioli, isocianati e additivi per l'ottenimento della massa poliuretanica che andrà immediatamente stampata. In questo modo si ottiene il prodotto finito stampato, oppure il processo con prepolimero, dove si passa attraverso un intermedio di reazione tra isocianati e polioli.

Nel reparto di produzione di Villanova d'Asti non si produce il polimero finito, bensì il pre-polimero: si può definire come un polimero a corta catena con dei terminali =NCO, immerso in un'ampia quantità di isocianato, quindi all'interno dei reattori si inserisce una certa quantità di isocianati, additivi, catalizzatore e polioli in difetto stechiometrico, quindi tutti i gruppi OH reagiscono con i gruppi =NCO, ma rimarrà una grande quantità di quest'ultimi non reagiti. Dopodiché lo stabilimento confeziona il prepolimero che verrà venduto all'interno di un kit, chiamato sistema poliuretanico, e composto da prepolimero (polimero a catena corta con eccesso di isocianato) chiamato componente B e polioli, costituenti il componente A, insieme ad additivi e catalizzatore (quest'ultimo, come nel settore delle calzature, può anche essere venduto separatamente e verrà chiamato componente C). Sarà dunque il cliente finale a completare la reazione facendo reagire i rimanenti gruppi =NCO del prepolimero con i polioli.

Questa tecnica di produzione e vendita è stata adottata per un motivo ben preciso, ossia ottenere una viscosità simile fra i reagenti, ma ha anche altri vantaggi, rispetto al processo monostadio: il prepolimero ha maggiore peso molecolare rispetto i reagenti puri e questo riduce la tensione di vapore migliorando le condizioni dell'ambiente di lavoro; il processo è di più semplice controllo e gestione, come anche le proprietà finali e l'energia rilasciata dalla reazione è inferiore nella produzione di prepolimero, rispetto al poliuretano finito e, infine, vengono inibite la cristallizzazione e la dimerizzazione. Riassumendo, l'isocianato puro è molto reattivo e dimerizza facilmente, dunque si crea questo prepolimero che può anche essere visto come isocianato stabilizzato.

Gli isocianati in forma liquida hanno una viscosità di molto inferiore rispetto ai polioli, per esempio l'MDI liquido è simile all'acqua, mentre i polioli in generale hanno una viscosità che si aggira attorno i 1000 cP a 50°C, ma dipende dal peso molecolare e dalla funzionalità, più queste sono alte e più la viscosità aumenta. Miscelare qualcosa di viscosità molto differenti non è una procedura semplice, in previsione di quando andrò a stampare; lo strumento di stampaggio consiste nell'introdurre, tramite pompe dosatrici di pescaggio collegate ai rispettivi serbatoi, i due reagenti liquidi in una testa di miscelazione fissa, in modo da miscelare il più intimamente possibile e, successivamente, la miscela viene inviata in uno stampo chiuso, reagisce al suo interno e solidifica nella forma desiderata. I due liquidi, oltre a doversi miscelare molto bene, lo devono fare nel minor tempo possibile (nell'ordine dei secondi): per far ciò, devono essere molto simili tra loro a livello di densità e viscosità. Per questo motivo occorre trasformare gli isocianati in un prodotto liquido a temperatura ambiente e di viscosità il più simile possibile ai polioli: il metodo migliore è far reagire una specifica quantità con poco poliolo, ecco dunque la produzione di un oligomero, il cosiddetto prepolimero.

Presso lo stabilimento di Villanova la produzione di prepolimero viene attuata, in generale, inserendo dapprima gli isocianati riscaldati e liquidi, poi una ridotta quantità di polioli e additivi e/o catalizzatori, in seguito si scalda il reattore tramite circuito termico incamiciato fino a 50-90°C; siccome la reazione è esotermica, la temperatura della miscela è mantenuta tale grazie al solo calore di reazione prodotto, per cui si può definire il sistema adiabatico. Una volta reagita tutta la quantità di poliolo immessa, si scarica e si confeziona il prepolimero.

Come esempio dimostrativo, una tipica ricetta di produzione del prepolimero consiste nei seguenti step:

- i. Si caricano gli isocianati (da tubo e/o da pompa)

- ii. Si preriscaldano gli isocianati
- iii. Si caricano, eventualmente, gli additivi
- iv. Si caricano i polioli singolarmente o in pre-miscele polioliche (da tubo e/o da pompa)
- v. Si riscaldano i reagenti fino a 50-90°C
- vi. Si mantiene tale temperatura (per un tempo che varia dai 30 ai 120 minuti)
- vii. Si preleva un campione del prodotto e lo si manda in laboratorio per il controllo qualità
- viii. Se il controllo risulta positivo, si scarica il prodotto e lo si confeziona

5_SISTEMA DI AUTOMAZIONE

Per il controllo e il monitoraggio di processo, produzione e gestione sono distribuiti sull'intero sito produttivo una serie di controllori e centraline che formano, interfacciandosi tra loro, il sistema di automazione.

L'automazione è ovviamente coinvolta per il controllo diretto del processo, ma svolge un ruolo altrettanto fondamentale, ad esempio, nel monitoraggio e nell'analisi dei consumi energetici delle diverse utilities, nella supervisione dello stabilimento attraverso diverse centraline e PLC locali dedicati a gestire una particolare funzione, quali ad esempio l'antincendio o l'antintrusione.

Per quanto riguarda il controllo di processo, la struttura utilizzata è quella di avere un PLC (Programmable Logic Controller) dedicato a ogni reattore e ogni miscelatore. Sono inoltre presenti due PLC per la gestione dei parchi serbatoi.

“Il PLC è un computer dedicato all'industria programmabile specializzato, in origine, nella gestione o controllo dei processi industriali” ^[6], grazie all'esecuzione delle istruzioni dei programmi in esso memorizzati. Il microprocessore (CPU, collocato all'interno del PLC) controlla i segnali digitali ed analogici provenienti da sensori (tramite segnali d'ingresso), esegue un programma memorizzato ed in seguito agisce (attraverso segnali d'uscita) sugli attuatori presenti in un impianto industriale (**Figura 5.1**).



Figura 5.1: Diagramma di flusso di una logica di controllo o sicurezza implementata nel sistema di automazione tramite PLC.

Nella **Figura 5.2** è riportata una configurazione hardware effettuata tramite il SIMATIC Manager di PCS7. In essa sono riportati i componenti fondamentali che costituiscono un PLC utilizzato per il processo in stabilimento. Si nota il rack principale (UR2) che comprende l'alimentatore (PS) che dà tensione al processore (CPU) e alla scheda di rete (CP). Collegata alla CPU è possibile configurare due rami Profibus su cui sono installati i diversi dispositivi di campo grazie alla scheda d'interfaccia. Nel caso specifico sono configurate delle schede, che possono essere sia centralizzate sia decentralizzate, che hanno il compito di interfacciare gli ingressi e le uscite sia digitali sia analogiche con la CPU. Sono inoltre presenti delle centraline in grado di interfacciarsi al PLC master per monitorare, in questo specifico caso, lo stato e i consumi di caldaie e chiller.

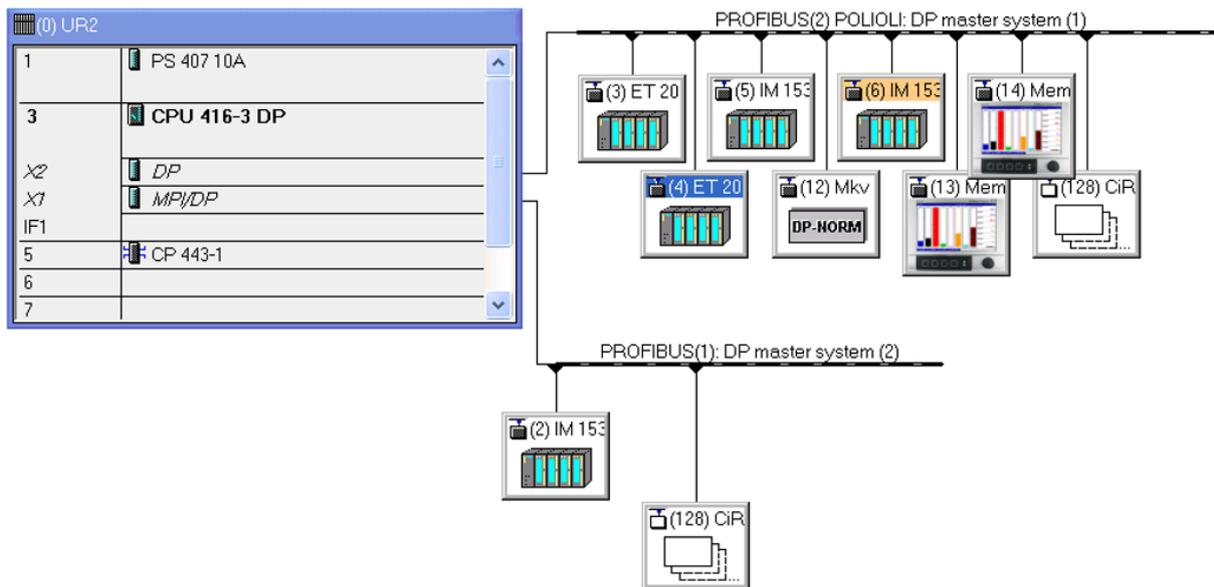


Figura 5.2: Configurazione hardware di uno dei PLC di stabilimento

La definizione di industria 4.0 ha alla base i concetti di integrazione orizzontale e verticale.

I diversi PLC possono comunicare tra loro attraverso schede di rete specifiche, in grado di gestire diversi protocolli di comunicazione. In questo modo è possibile interfacciare, ad esempio, i PLC dedicati ai parchi serbatoi con gli impianti produttivi e gestire i trasferimenti delle materie prime e dei prodotti finiti in diverse zone dello stabilimento, sfruttando delle sequenze automatiche che garantiscono al ciclo produttivo vantaggi sia dal punto di vista della sicurezza sia della qualità. Questo tipo di comunicazione tra PLC è un esempio di integrazione orizzontale tra sistemi presenti nel sito, ovvero di una connessione tra macchine che stanno ad uno stesso livello network e che scambiano tra loro informazioni utili per l'operatività.

Un esempio di integrazione verticale, invece, è rappresentato dalla comunicazione tra più livelli network: a partire dai sistemi di gestione ordine e pianificazione fino al sistema di controllo di processo. Ad esempio, a seguito della ricezione di un ordine richiesto da un cliente, la produzione viene gestita su tre diversi livelli:

1. L'ordine viene caricato sul software di gestione aziendale utilizzando un determinato numero di batch (SAP).
2. Dopo di che, avviene la ricezione dell'ordine al middleware (PUR-MES), dove sono presenti tutte le ricette da seguire. Il middleware assegna la ricetta dell'ordine ricevuto a ciascun batch; prima di far partire la produzione deve passare dall'ufficio produzione e dal laboratorio per la disponibilità di materie prime, qualità e adeguate condizioni di produzione: devono essere controllati i parametri del processo e la compatibilità con le produzioni precedenti eseguite sulla stessa apparecchiatura. Se non si presentano ostacoli alla produzione, la ricetta viene confermata e prodotta.
3. Infine, per il controllo della fase di processo si utilizza il livello network più basso, il Distributed Control System (DCS). Lo stabilimento di Villanova utilizza il sistema di controllo di processo PCS 7.

L'intera produzione dello stabilimento produttivo BASF di Villanova d'Asti è assegnata al software SIMATIC PCS 7. Si tratta di un software per il controllo di processo: mediante l'esecuzione di funzioni logiche permette la gestione (automatica o manuale) di un impianto produttivo ^[20].

Dal punto di vista produttivo, è sufficiente digitare il numero del batch che si deve produrre tramite l'interfaccia grafica (HMI) del PLC: il middleware carica sul software di controllo acquisisce la ricetta selezionata. Tutte le operazioni, come carico reagenti (solo carico da tubo), controllo termico e di

pressione saranno gestite dal PLC. Come annunciato in precedenza, il sistema di controllo gestisce anche la qualità del prodotto: è possibile che il prodotto finale venga inquinato da impurezze derivanti dalle produzioni precedenti; risulta dunque necessario eseguire il lavaggio dell'apparecchiatura (solitamente con isocianato per i prepolimeri, poliolo per il componente A), anch'esso automatico in quanto il laboratorio controllo qualità (LCP) vaglia tutte le produzioni e inserisce, laddove necessario, lo step di lavaggio. Nel caso in cui si verificano condizioni anomale, il PLC ha anche lo scopo di avvertire (mediante un segnale acustico ed un messaggio sul computer) l'operatore o più in generale quando risulta necessario l'intervento dello stesso.

Ad esempio, presso lo stabilimento in esame è importante monitorare la massa contenuta all'interno dei serbatoi di stoccaggio, dei miscelatori e dei reattori: negli ultimi due casi viene monitorata mediante celle di carico, poste immediatamente sotto le gambe dell'apparecchiatura, mentre per il reparto stoccaggio si utilizzano sensori di pressione o radar. Per quanto riguarda la temperatura, essa viene rilevata mediante termometri a resistenza con segnale di uscita 4-20 mA; mentre la pressione viene misurata con sensori a pressione assoluta e relativa posti sulla testa e/o sul fondo degli elementi.

Per quanto riguarda la misurazione di variabili analogiche, gli strumenti con uscita 4-20 mA sono quelli maggiormente utilizzati all'interno dello stabilimento, ma sono presenti anche altri tipi di sensori. Ad esempio, alcune misure richiedono livelli di sicurezza (SIL) con elevato grado di affidabilità: è, quindi, necessario un collegamento elettrico diretto, perché in caso di guasto di un solo cavo verrebbe perso il segnale di un solo sensore; mentre, nel caso di trasmissione dati tramite cavo Profibus, tutta la strumentazione collegata a valle del guasto perderebbe il segnale. Al contrario, il Profibus ha un notevole vantaggio: tramite un solo cavo è possibile trasmettere più informazioni contemporaneamente derivanti da tutti strumenti collegati tramite esso. Un'altra differenza fra Profibus e segnali cablati alle schede d'ingresso è rappresentata dal fatto che nel primo caso (attraverso il trasmettitore dello strumento) il segnale è già di tipo digitale (dati), mentre nel secondo caso lo strumento manda un segnale in corrente e una volta giunto alla scheda d'interfaccia del PLC, questo lo converte in digitale. Da sottolineare che il PLC comunica con la scheda d'interfaccia, sempre tramite protocollo Profibus, mentre questa e le schede d'ingresso e d'uscita comunicano con segnale in corrente (è proprio la scheda d'interfaccia che trasforma il segnale in corrente in segnale digitale) o digitale se si utilizza il protocollo Profibus.

L'automazione a basso livello dello stabilimento di Villanova si suddivide in PLC Siemens per il controllo del processo e PLC Hitachi per il controllo delle utilities.

6_SICUREZZA INDUSTRIALE IN BASF

Nel primo capitolo di questo elaborato si è definito il concetto di sicurezza industriale a livello teorico e generale; in questo capitolo, invece, si descriverà come l'azienda BASF garantisce la sicurezza dei suoi impianti.

6.a_SICUREZZA NEL PROCESSO POLIURETANICO

In BASF il processo di produzione del poliuretano segue il meccanismo attraverso il quale si deve ottenere un intermedio di reazione, il prepolimero poliuretanico; per questo processo, nato negli anni '70, sono sempre stati presenti e adottati concetti di sicurezza, ma solamente nel febbraio del 2019 essi sono stati rivisti e aggiornati dall'azienda stessa. Tutta la divisione poliuretani è quindi tenuta a adeguare gli impianti produttivi al fine di garantire e migliorare la sicurezza dei lavoratori e degli impianti stessi. Scopo principale del lavoro di Tesi è valutare l'adeguamento del sito produttivo di Villanova d'Asti, sia dal punto di vista procedurale, sia dal punto di vista tecnico/impiantistico degli impianti di prepolymerizzazione.

Al fine di prevenire incidenti riguardanti processi ritenuti pericolosi (come in **Figura 6.1** in cui è stato fotografato l'impianto dopo l'incidente di Bhopal), come per la produzione di prepolimero di poliuretano, vengono applicate misure protettive secondo la matrice dei rischi redatta da BASF (mostrata in **Figura 6.2**). Quindi le classi di rischio per diversi scenari sono state valutate utilizzando tale matrice, seguendo i requisiti BASF presenti in procedura interna - Sicurezza del processo (marzo 2017).



Figura 6.1: “Il disastro nella città indiana di Bhopal fu causato dalla fuoriuscita di 40 tonnellate di isocianato di metile (MIC), dallo stabilimento della Union Carbide India Limited (UCIL), consociata della multinazionale americana Union Carbide specializzata nella produzione di fitofarmaci. La nube formatasi in seguito al rilascio di isocianato di metile, iniziato poco dopo la mezzanotte del 3 dicembre 1984, uccise in poco tempo 2'259 persone e avvelenò decine di migliaia di altre. Il governo del Madhya Pradesh ha confermato un totale di 3'787 morti direttamente correlate all'evento, ma stime di agenzie governative arrivano a 15'000 vittime” ^[18].

Figura tratta da [18] .

Come mostrato in precedenza, il reparto produttivo di Villanova è suddiviso in due zone: reparto A con produzione del componente A, ovvero le miscele polioliche, e reparto B con produzione del prepolimero. Oltre a questi, vi sono anche i vari reparti per lo stoccaggio delle materie prime. Per

aderenza alle procedure interne BASF, solamente il reparto B e il reparto stoccaggio isocianati necessitano della revisione per quanto concerne il concetto di rischio e sicurezza industriale. In realtà esiste un safety concept anche per il componente A ma non sarà oggetto di questo studio. Nei capitoli seguenti si entrerà nello specifico del perché è necessario concentrarsi sui soli isocianati.

La matrice di rischio è strutturata basandosi sulla definizione classica di rischio $R=P \times M$ ovvero probabilità x magnitudo: la probabilità è definita anche come una frequenza, ovvero quante volte può accadere quell'evento nell'arco di vita dell'impianto (una volta all'anno, ogni 10 anni, ogni 100 anni ecc), mentre la severità è anche definita come la gravità (o magnitudo) del danno che può causare quell'evento (lievi danni impiantistici, feriti o ingenti danni impiantistici, decesso di una o più persone, ecc). Per definire i valori di magnitudo e frequenza, la BASF ha eseguito delle prove, studi, ed osservazioni sulla vita reale dei suoi vari impianti della divisione poliuretani.

L'esperienza delle operazioni mostra che il livello di gravità "standard" per le reazioni del prepolimero non è elevato. Tuttavia, esperimenti di incremento di pressione e di calore mostrano che esiste un potenziale rischio, che potenzialmente potrebbe portare a gravi lesioni attraverso il rilascio di massa calda di reazione o anche, nel peggiore dei casi, di detriti volanti (*flying debris*).

Ciò corrisponde a un livello di gravità S1, ma come accennato in precedenza non è mai accaduto finora, quindi la probabilità è definita P3 o inferiore. Un evento più probabile invece può essere il dosaggio equimolare di isocianato e gruppi OH, che porta alla massima formazione di calore fino a 300°C con possibile sovrappressione e cedimento strutturale. Per valutare il rischio con la classe di rischio più appropriata, si formano coppie che rappresentano livelli di conseguenze più elevati con probabilità inferiore, in questo modo non si sovrastima il rischio. Per le misure finali, è sempre necessario applicare la classe di rischio più elevata (di colore rosso in tabella). In caso di un incidente, come ulteriore misura di sicurezza, i lavoratori vengono addestrati a stare fuori dalla portata del reattore. Inoltre, la reazione runaway è sufficientemente lenta da permettere l'evacuazione dei lavoratori.

		Risk Matrix			
		Severity			
Probability		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
P ₀		A	B	D	E
P ₁		A/B [*]	B	E	E
P ₂		B	C	E	F
P ₃		C	D	F	F
P ₄		E	F	F	F

* Determined on a case-by-case basis decision whether A or B is needed.

Probability:

P0 Happened a couple of times (once per year or more often)

P1 Happened once (Approx. once in 10 years)

P2 Almost happened, near miss (Approx. once in 100 years)

P3 Never happened, but is thinkable (Approx. once in 1,000 years)

P4 Reasonably not to be expected (less than once per 10,000 years)

Severity: (Health Effects)

S1 On site: Potential for one or more fatalities

S2 On site: Potential for one or more serious injuries (irreversible)

S3 On site: Potential for one or more lost time injuries

S4 On site: Potential for minor injuries, or irritation

Risk Class	Risk Level	Risk Reduction Measures
A	Extreme, totally unacceptable Risk	Process or design change preferred
B	Very large, unacceptable risk	Process or design change, or one protective device of SIL 3 (PSV, SIS)
C	Large, unacceptable risk	Process or design change, or one protective device of SIL 2 (PSV, SIS)
D	Medium, acceptable risk, which should be further reduced	One monitoring device of high quality with documented testing or administrative procedure of high quality
E	Small acceptable risk, which may be further reduced	One monitoring device or administrative procedure
F	Very small, acceptable risk	None

Figura 6.2: Matrice dei rischi BASF e le relative misure di sicurezza da adottare in base al rischio osservato. Si può osservare, grazie alle differenze cromatiche, la gravità dei differenti rischi derivante dall'intersezione fra magnitudo e frequenza. Figura tratta da [7].

Quando è presente un impianto di automazione sul processo si parla di SIF come funzione logica per proteggere la salute e la sicurezza dei lavoratori. Come spiegato in precedenza, i SIF vengono implementati tramite una SIS nel sistema di automazione, costituita da attuatore, plc e sensore. Il livello di sicurezza di ogni SIS viene definito grazie ai SIL riferendosi al parametro della PFD_{avg} . In base al grado di affidabilità richiesto saranno necessari livelli SIL più o meno elevati, aventi architetture in ridondanza sempre più complesse quanto più basso dovrà essere il valore PFD_{avg} dell'intero loop.

BASF si pone l'obiettivo di migliorare in modo continuo la sicurezza dei suoi impianti per garantire la minimizzazione dei rischi ad essi legati. Secondo il flow-chart seguente (**Figura 6.3**), una volta valutato il rischio, è necessario definire se questo sia accettabile, tollerabile o non tollerabile.

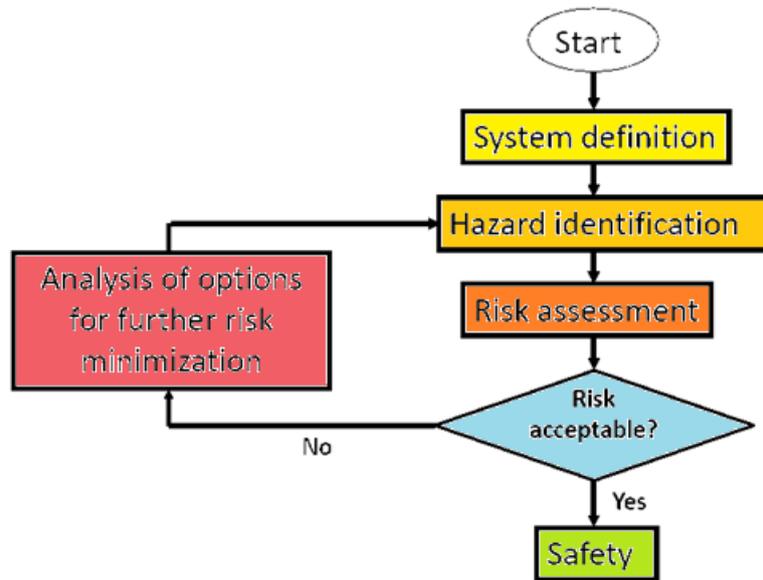


Figura 6.3: Flow chart BASF raffigurante gli step da seguire nell'analisi di sicurezza di un impianto industriale. Si parte sempre dalla definizione ed analisi del sistema in esame e si prosegue andando ad analizzare i pericoli connessi al sistema considerato; dopo aver definito la gravità del/dei rischi individuati, occorre definire se tali possono essere considerati accettabili: se "Sì" si è in condizioni di sicurezza, se "No" occorre analizzare quali contromisure adottare per minimizzare il rischio e portarlo a valori definiti accettabili, in modo da concludere l'analisi.

L'azienda BASF ha osservato e identificato gli incidenti generali e quelli sul posto di lavoro che si verificano nella vita quotidiana (al di fuori dell'azienda stessa) per poter definire quali rischi possono essere ritenuti tollerabili oppure no (è possibile visionare un estratto delle definizioni in **Figura 6.4**). La seguente definizione di tollerabilità si è basata sul numero di incidenti fatali generali su base annua in paesi sviluppati: viene definito "Rischio Tollerabile" la soglia oltre la quale il rischio non sarà tollerato in nessuna circostanza. Tale soglia può essere definita come il rischio annuo di mortalità accumulato da un individuo, e deve essere $<10^{-4}$ /anno, che è l'ordine di grandezza del rischio generale di incidenti mortali nei paesi sviluppati. Viene definito "Rischio Accettabile" la soglia al di sotto della quale il rischio residuo è visto come "generalmente accettato" dal pubblico per gli infortuni sul lavoro. Di solito si tratta di un rischio di mortalità accumulato annualmente da un individuo e deve essere $<10^{-6}$ /anno, che è inferiore all'1% del rischio di morte per incidente generico ^[21]. Questi valori coincidono con le soglie di tollerabilità dei criteri olandesi.

Hazard Potential of Plant	Those parts of the plant that have a high inherent hazard potential due to the presence of highly toxic substances or highly exothermic reactions, or that have high explosion potentials.
Section:	<p>High</p> <p>Medium Those parts of the plant that have neither a high nor a low hazard potential.</p> <p>Low Those parts of the plant that do not handle hazardous chemicals, do not carry out chemical reactions and do not store significant physical energy.</p>
Tolerable Risk	The threshold above which the risk shall not be tolerated under any circumstances. In BASF: The annual accumulated fatality risk of an individual shall be $<10^{-4}/\text{yr}$, which is the order of magnitude of the general accident fatality risk in developed countries.
Acceptable Risk	The threshold below which the remaining risk is seen as "generally accepted" by the public for work-related accidents. This is usually an annual accumulated fatality risk of an individual of $<10^{-6}/\text{yr}$ which is less than 1% of general accident fatality risk.

Figura 6.4: Estratto di procedura interna BASF per la definizione di Potenziale pericolo, rischio tollerabile e rischio accettabile. Figura tratta da [21].

La matrice dei rischi viene applicata ed utilizzata per valutare se il rischio sia accettabile o no, per determinare quali strumenti di protezione necessita l'impianto, per valutare se le salvaguardie necessarie sono presenti oppure no, qual è dunque il livello SIL da implementare e in quale architettura.

Nel nostro caso, i possibili rischi derivano da un unico problema: le reazioni secondarie. Tra le reazioni secondarie, le più critiche sono le runaway reactions.

Il termine runaway, o run-away, viene utilizzato per descrivere una situazione nella quale un aumento di temperatura produce condizioni che determinano un ulteriore incremento di temperatura. Si crea, come conseguenza, uno scostamento dalle condizioni di equilibrio del sistema che non può più essere controllato. Inoltre, quando si è di fronte ad una reazione runaway particolarmente grave, si può generare un'esplosione definita come *esplosione termica* [8].

Dinamica della reazione runaway

Le fasi di uno specifico runaway che possono portare all'esplosione di un reattore sono le seguenti [8]:

1. miscelazione inefficiente o guasto nel sistema di raffreddamento del reattore
2. generazione di una regione (nel reattore) con elevata temperatura, definita anche *hot-spot*;
3. aumento della velocità di reazione in corrispondenza di tale regione, in particolare si vede un aumento esponenziale della costante cinetica della reazione secondo l'equazione di Arrhenius (**Equazione 6.1**). Questo incremento si traduce in un aumento del calore prodotto dalla reazione (essendo essa stessa una reazione esotermica), che si evolve in un ulteriore aumento di temperatura.

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6.1)$$

4. il progressivo aumento di temperatura causa sia l'incremento della pressione all'interno del reattore, sia un ulteriore incremento della velocità di reazione. Quest'ultima si traduce, non solo nell'aumento del calore rilasciato, ma anche in maggior produzione del numero di moli che causano, a loro volta, un aumento di pressione sommato al precedente.
5. Ecco che, aumentando la velocità di reazione, si ottiene un ulteriore aumento del calore prodotto, che si traduce in un incremento di temperatura e della pressione e così via: questa

fase viene definita *fase di autoaccelerazione*, finché la pressione all'interno del reattore non supera la pressione massima ammissibile dalle pareti del reattore;

6. una volta raggiunta la pressione di progetto del disco di rottura, questo dovrebbe intervenire, rompendosi, per far abbassare la pressione. Se non sono stati predisposti dispositivi di sicurezza (come ad esempio il disco di rottura) o se si verificasse il malfunzionamento di tale strumentazione, si potrebbe verificare l'esplosione del reattore.

La situazione di runaway precedentemente descritta può essere evitata tramite un attento miglioramento della miscelazione all'interno del reattore; si può contrastare con un adeguato sistema di controllo in grado di raffreddare il sistema rapidamente. Infine, sono particolarmente efficaci sistemi di sicurezza funzionanti alla richiesta del loro intervento ^[8].

Per concludere, è necessario ricordare alcuni incidenti critici causati dall'insorgenza di reazioni runaway: il disastro di Seveso, il quale causò il rilascio di diossine dal disco di rottura; il disastro di Texas City e quello di Bhopal, con rilascio di TDI, composto particolarmente pericoloso in quanto più cancerogeno dell'MDI e PMDI ^[8].

Nel caso di pre-polimeri di poliuretano le runaway reactions potrebbero essere causate dall'inserimento in reattore dei reagenti ad una temperatura troppo alta e la loro mitigazione potrebbe venir meno a causa del malfunzionamento del sistema di controllo e protezione; esse però non conducono in genere all'esplosione del reattore, ma il progressivo incremento di temperatura e pressione determina la decomposizione termica dell'MDI con conseguente sviluppo di gas a causa della decomposizione termica di isocianati e perdita del prodotto, oppure con la sola presenza di acqua, può verificarsi lo sviluppo ed il rilascio di anidride carbonica. Questi due eventi indesiderati possono causare una graduale sovrappressione che potrebbe, potenzialmente, tradursi in un cedimento strutturale degli elementi più deboli (come le saldature), oltre che danneggiare ed occludere sistemi di sicurezza, quali dischi di rottura e relativi condotti.

Le runaway reactions, nello stabilimento di Villanova, sono evitate con il sistema di controllo e dei sistemi di sicurezza, inserimento di materiale corretto, grazie al calcolo del calore di reazione e grazie all'attento studio e monitoraggio della temperatura di ingresso dei reagenti, scrupolose analisi sulle materie prime (controllo e qualità), miscelazione corretta e manutenzione periodica.

L'evento più critico si verifica al raggiungimento della composizione stechiometrica; con questo termine, presso lo stabilimento, si indica la condizione nella quale si ha la reazione di tutti gli isocianati in uretani o trimeri. La prima situazione si verifica al raggiungimento di un numero di -OH tale da reagire con tutti i gruppi -NCO, si parla dunque di saturazione dei gruppi isocianici, ricordando che l'obiettivo della produzione è ottenere un intermedio di reazione grazie all'aggiunta di polioli in difetto stechiometrico rispetto la quantità di isocianati, per ottenere un prodotto liquido e stabile. Al raggiungimento dello stechiometrico (ovvero la condizione in cui si hanno polioli in quantità equimolare con gli isocianati), il calore di reazione sviluppato è il massimo possibile, ed inoltre si assiste al fenomeno della schiumatura, ovvero la formazione del poliuretano solido nel reattore.

Questa condizione di saturazione dei gruppi -NCO si verifica con l'inserimento di materie prime errate ed il mancato controllo del calore di reazione: in questi casi il ΔT adiabatico di reazione è il massimo possibile e potrebbe arrivare fino a 300°C, con conseguente produzione di un solido irreversibile (il poliuretano solido), decomposizione termica dei reagenti/prodotti e sviluppo di gas con sovrappressione.

Vi sono poi altre reazioni secondarie non desiderate che potrebbero portare allo stechiometrico: reazioni di addizione (primarie e secondarie) e reazioni di auto-addizione. La seconda situazione si verifica, come già visto, in presenza di MDI, opportuni catalizzatori e in condizioni di ambiente basico, dunque avviene una trimerizzazione, con tutti le problematiche annesse viste precedentemente. Queste che si risolvono con l'aggiunta, alla ricetta, di un quantitativo corretto di reagenti chimici (polioli e isocianati) e additivi acidi e ad una temperatura precisa; in particolare, presso lo stabilimento

si utilizzano due sostanze acide a base di cloro, il cui uso di una esclude l'altra, esse sono: DIBIS (Dietilenglicole-bis-cloroformiato) e BzCl (cloruro di benzoile).

Si cerca di acidificare l'ambiente di reazione in quanto esso evita l'instaurarsi di reazioni secondarie (soprattutto Trimerizzazione), causate proprio dall'ambiente alcalino creatosi dall'aggiunta dei polioli polieteri, mentre i poliesteri, che hanno un residuo di acido adipico, sono sempre acidi, dunque non è necessario l'aggiunzione di sostanze acidificanti. Non sempre l'alcalinità viene neutralizzata dagli isocianati, in quanto questi possono essere neutri (e non apportare acidità) oppure acidi, ma in quantità non sufficiente. Per acidificare l'ambiente si utilizzano, dove richiesto, un quantitativo specifico di DIBIS o BzCl, frutto di studi e calcoli approfonditi. Il meccanismo di neutralizzazione dei due composti è molto simile: considerando, ad esempio, il BzCl, questo reagisce con il gruppo -OH primario del poliolo per dare benzoato e acido cloridrico, quest'ultimo poi andrà a neutralizzare il KOH. Il DIBIS ha come unica differenza la presenza di due atomi di cloro, entrambi generano HCl che andrà a reagire con il KOH.

Oltre all'aggiunzione di queste sostanze acidificanti, bisogna prestare attenzione al giusto rapporto isocianati/polioli, e all'assenza di inquinanti chimici ed impurezze: per quest'ultime sull'impianto sono montati dei filtri a sacco prima della pompa.

6.b_ PROCEDURE BASF E VISUALIZZAZIONE DEL PROBLEMA ^[7]

6.b.1_ IMPIANTI DI PRODUZIONE E POSSIBILI PROBLEMATICHE

“Il concetto globale di sicurezza del processo *Produzione di prepolimeri di poliuretano* è applicabile e obbligatorio per tutti gli impianti di produzione di prepolimeri di poliuretano.

Per gli impianti esistenti sono accettabili deviazioni dai requisiti del presente Concetto globale di sicurezza del processo se una valutazione individuale dimostra che le misure di sicurezza esistenti nell'impianto forniscono lo stesso livello di sicurezza del processo / riduzione del rischio ^[7].

Il concetto globale di sicurezza di processo definisce i requisiti minimi basati sulla valutazione del rischio con la matrice di rischio BASF.

La chimica della produzione di prepolimero poliuretano comporta la reazione principale tra isocianati e polioli verso la formazione di prepolimeri di poliuretano. Tuttavia, possono verificarsi anche reazioni secondarie che influenzano la qualità del prodotto e che potrebbero rappresentare un pericolo per la sicurezza del processo; le due reazioni più importanti sono:

Dimerizzazione

La formazione di carbodiimide rappresenta un tipo di dimerizzazione degli isocianati: la reazione è irreversibile e procede con produzione di CO₂ gassosa. Le carbodiimmidi si formano alla temperatura di 105-120 °C in presenza di un catalizzatore. In particolare, i fosfoleni e i fosfolani, nonché i loro ossidi e solfuri forniscono un tale effetto catalitico. Sebbene la reazione stessa non sia fortemente esotermica, la formazione di anidride carbonica presenta pericoli quando non viene eliminata e la pressione di progetto del reattore viene superata. Le carbodiimmidi sono esse stesse specie reattive e in presenza di isocianati può avvenire la cicloaddizione, che produce prodotti uretoniminici. Questa reazione è reversibile a temperature più elevate. La trimerizzazione verso l'uretonimina mostra una minore generazione di calore, tuttavia la viscosità aumenta (ed è anch'essa un aspetto importante in termini di sicurezza). Tuttavia, questo processo non ha una rilevanza elevata per quanto riguarda la sicurezza della produzione, anzi, questo tipo di produzione con tale catalizzatore non è in uso nel sito di Villanova.

Trimerizzazione degli isocianati verso gli isocianurati

Come indicato in precedenza, gli isocianati appartenenti alla famiglia degli MDI potrebbero reagire con sé stessi e formare trimeri simmetrici, ad alte temperature, mediante un processo di ciclotrimerizzazione. L'instaurarsi di questa reazione, però, si verifica solo in specifiche condizioni: temperatura maggiore di 200°C, oppure temperatura ambiente solo se in presenza di catalizzatori come i sali di potassio (uno dei catalizzatori più usati è proprio l'acetato di potassio) o composti alcalini come KOH presente nei PEOL (infatti, tracce di KOH sono sufficienti per catalizzare la reazione, proprio come nel caso di polioli polietere non neutralizzati). La reazione è autoaccelerata, fortemente esotermica e, in caso di raffreddamento insufficiente, se si supera la temperatura di progetto dell'apparecchiatura, si potrebbe verificare la perdita di integrità meccanica. Questi poliisocianurati (PIR) sono cristallini (dunque solidi) molto rigidi e stabili, mostrano una solubilità molto bassa e sono prodotti altamente ramificati; questo si traduce in un notevole aumento della viscosità a causa dell'aumento della reticolazione (incremento della funzionalità). Quindi, in caso di reazione indesiderata, la trimerizzazione porta al blocco dell'impianto e alla perdita di integrità meccanica dei reattori. Inoltre, poiché la formazione di isocianurato è un processo esotermico (indipendentemente dal numero OH dei polioli) la trimerizzazione porta ad un drammatico aumento della temperatura e ad ulteriori reazioni collaterali.

Questa reazione laterale degli isocianati è di grande importanza per la sicurezza del processo del prepolimero.

Per risolvere il problema delle reazioni secondarie, inclusa la formazione di PIR, si deve garantire un ambiente di reazione acido per la produzione del prepolimero; pertanto, alle miscele di reazione vengono aggiunti additivi acidi.

Definizione delle reazioni maggiormente esotermiche

Gli isocianati possono reagire in diversi modi durante il processo di produzione del prepolimero, determinando percorsi di reazione pericolosi o meno critici. Nella **Tabella 6.1** sono riepilogati i processi più importanti (inclusi i processi non critici).

Tabella 6.1: Tabella riassuntiva delle temperature di reazione delle principali reazioni tra isocianati e tra isocianato e poliolo. Tabella tratta da [17].

process	Reaction temperature	catalysts	heat formation	functionality	risk
Urethane reaction	< 100 °C	Various (tin, tertiary amines)	Exothermic	constant	Critical
Allophanate formation	> 140 °C	e.g. bases	Slightly exothermic	Increases (branching)	Not critical
Biuret formation	> 140 °C	e.g. bases	Slightly exothermic	Increases (branching)	Not critical
Dimerization	varying	e.g. trialkylphosphines	Slightly exothermic	constant	Not critical
Carbodiimidization	> 190 °C	e.g. phospholenes*	Not exothermic	constant	Gas formation, critical
Uretonimine	~25°C	-	Slightly exothermic	Increases (branching)	Not critical
Trimerization	> 190 °C	e.g. KOH, K-Carboxylates	Strongly exothermic	Increases (branching)	Critical

** Is only present when the goal is to manufacture of carbodiimids. Not part of the scope of the prepolymer process safety concept*

Come si evince dalla precedente tabella, le reazioni di maggiore importanza per quanto riguarda il comportamento esotermico sono la reazione di formazione del gruppo uretano (reazione base nella produzione di prepolimeri) e la reazione di trimerizzazione. Per quanto riguarda la formazione di gas (CO₂), la reazione nei confronti di carbodiimide è critica.

Pertanto, le condizioni di reazione come temperatura, impostazione acida, sequenza di dosaggio e rapporti di volume che promuovono queste reazioni critiche devono essere attuate mediante il concetto di sicurezza del processo.

6.b.2_INQUADRAMENTO DEL PROBLEMA E OBIETTIVI

I due concetti fondamentali di cui parla il Prepolymer Safety Concept per garantire la minimizzazione dei rischi appena discussi sono: stabilità termica degli isocianati e dei prepolimeri ed acidità del mezzo di reazione.

Stabilità termica di isocianati e prepolimeri poliuretanicici e relativi obiettivi di protezione

La stabilità termica di isocianati (reagenti) e prepolimeri (prodotti) è fondamentale per la sicurezza del processo poiché a temperature elevate possono verificarsi reazioni collaterali auto-accelerate, insieme a un ulteriore aumento della temperatura, decomposizione del prodotto e formazione di gas. La stabilità del poliolo è meno critica.

Per definire le condizioni di sicurezza per le materie prime applicate e i prepolimeri poliuretanicici sono state condotte dalla BASF diverse misurazioni DSC e test selezionati. In **Figura 6.5** è mostrata una misurazione DSC di un isocianato scuro. Il DSC è un metodo di screening per rilevare reazioni potenzialmente pericolose e per stimare le temperature alle quali si verificano (insorgenza e temperatura di picco). Limiti di temperatura per l'esercizio sicuro possono essere stabiliti per i processi di produzione, considerando i margini di sicurezza della temperatura (ad es. T24). Per i processi di stoccaggio e per avere dati più affidabili sui regimi di temperatura ritenuti sicuri, devono essere stabiliti i tempi per il raggiungimento delle condizioni adiabatiche, in funzione della temperatura derivata dai test eseguiti sui recipienti alla pressione in condizioni di accumulo di calore. I risultati sono riassunti nella **Tabella 6.2**.

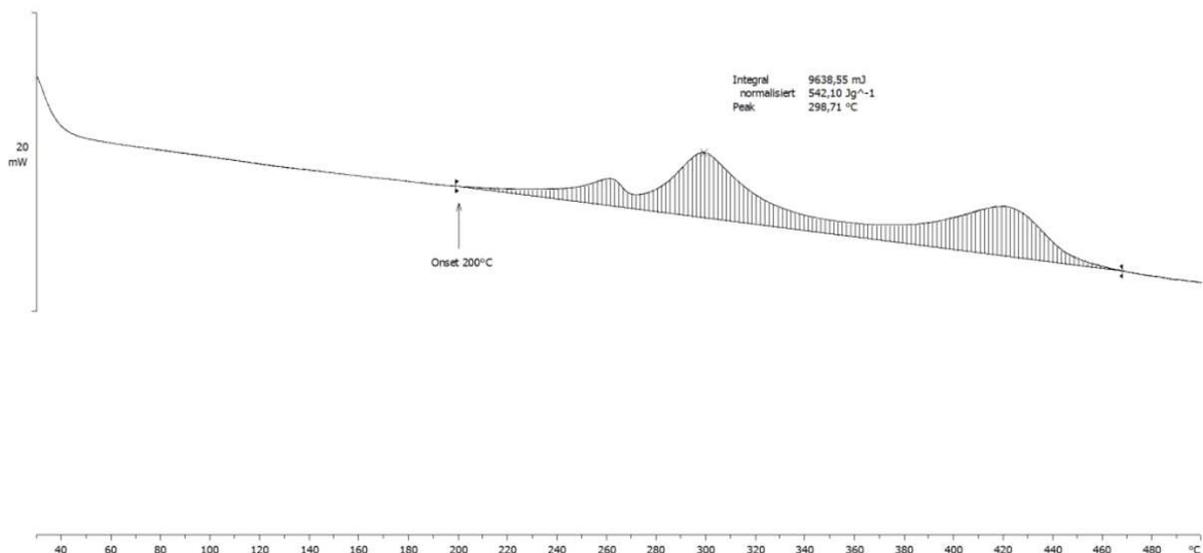


Figura 6.5: Misura DSC del PMDI-01. Si può notare il punto d'inizio dell'incremento di temperatura. Figura tratta da [17] .

Tabella 6.2: Panoramica delle misurazioni DSC per differenti poli-isocianati, in cui si osservano insorgenze di temperatura rilevanti e critiche con i rispettivi valori di generazione di calore. Si tratta di reazioni auto-accelerate. Tabella tratta da [17].

Product	Onset temperature	Peak temperature	Amount of heat
MMDI-01	270 °C	357 °C	190 J/g
MMDI-02	205 °C	352 °C	320 J/g
MMDI-02+DIBIS	280 °C	352 °C	240 J/g
MMDI-03	230 °C	308 °C	370 J/g
MMDI-04	225 °C	311 °C	520 J/g
PMDI-01	200 °C	299 °C	540 J/g
PMDI-02	210 °C	299 °C	340 J/g
TDI-01	250 °C	329 °C	780 J/g
NDI-01	265 °C	323 °C	410 J/g
IPDI-01	260 °C	326 °C	390 J/g
HDI-01	240 °C	328 °C	770 J/g
MP-01	255 °C	318 °C	370 J/g
MP-02	225 °C	302 °C	330 J/g
MM-01	280 °C	352 °C	150 J/g

CONCETTO DI Tstart e T24

- *Conservazione di poliisocianati e prepolimeri in serbatoi di stoccaggio/recipienti di reazione*

La durata di conservazione consentita dipende dalla massima temperatura di conservazione. Più bassa è la temperatura, più a lungo il prodotto può essere conservato. Pertanto, l'obiettivo di protezione per lo scenario di stoccaggio delle materie prime per la produzione di prepolimeri è di evitare temperature superiori a 100°C. Il sistema deve quindi essere controllato.

La T24 è la temperatura alla quale un prodotto si conserva (non subisce modifiche) nell'arco delle 24 ore. Secondo questa definizione la T24 è definita come la temperatura alla quale si verificherà la decomposizione del prodotto e la cui massima velocità di decomposizione viene raggiunta dopo 24h.

Sulla base della T24 non si può dire che sia sicuro rimanere a questa temperatura per una sicura conservazione. Come prima approssimazione, si potrebbe usare la regola empirica che dice che il tempo di stabilità raddoppia per ogni diminuzione della temperatura di 10°C. Sapendo che 140°C significa 24 ore di stabilità, si potrebbe supporre che ad es. 60°C sarebbe una temperatura di conservazione sicura perché è stabile, infatti $2^8 = 256$ giorni (dove $8 = (140-60) / 10$). Da questo obiettivo, gli stabilimenti produttivi utilizzano, appunto, temperature di conservazione inferiori a 50°C.

- *Condizioni di reazione di poliisocianati e polioli a prepolimeri poliuretanic*

La tipica reazione di formazione di uretano da isocianati e polioli avviene ad alte temperature (con riscaldamento esterno) con range fra i 20°C e i 110°C. La stessa reazione di uretanizzazione è esotermica, quindi il calore rilasciato verrà assorbito dalla massa stessa per auto-alimentarsi. Tuttavia, il tempo di reazione tra isocianati e gruppi OH è piuttosto breve (0,5-4 ore) rispetto allo scenario dello stoccaggio. In questo caso, l'obiettivo di protezione, per quanto riguarda la temperatura massima consentita della miscela di reazione, è definito dai valori T24 misurati (mostrati in **Tabella 6.3**).

Si deve ricordare che per la formazione di prepolimero, il reagente limitante è rappresentato dai polioli, mentre troviamo gli isocianati in eccesso; questo perché si vuole stabilizzare il materiale e ridurre il calore di reazione nel processo di polimerizzazione finale compiuto dal cliente. Infatti, molte formulazioni tipiche del prepolimero mostrano valori di -NCO rimanente elevati, il che significa che nel prepolimero finale è ancora presente una quantità elevata di isocianati liberi e non reagiti. Tenendo conto di questo fatto, anche per il prodotto finale (prepolimero), il valore T24 più basso del gruppo di poliisocianati (materia prima) e prepolimeri (prodotto finale) deve essere considerato come punto di riferimento per quanto riguarda la stabilità termica della miscela, anche durante la reazione per quanto riguarda il prodotto finale (cioè la seconda fase, eseguita dal cliente).

Pertanto, il valore T24 di 140°C di PMDI-01 è il punto di riferimento e un obiettivo di protezione è garantire che all'inizio, durante e dopo la reazione non venga superata una temperatura massima di 140°C.

Tabella 6.3: Valori delle T24 relativi alle classi di isocianati utilizzati per il processo di uretanizzazione. Tabella tratta da [17].

Product	Recommended T24*
PMDI-01	190 °C
MP-01	140 °C
MMDI-01	210 °C
MP-02	180 °C
MM-01	~ 170 °C
MMDI-02	~ 180 °C

RIEPILOGO OBIETTIVI

Gli obiettivi di protezione del processo del prepolimero poliuretanic possono essere sintetizzati come segue:

1) Condizioni di conservazione:

La durata di conservazione consentita dipende dalla massima temperatura di conservazione applicata. Più bassa è la temperatura, più a lungo il prodotto può essere conservato. Le attuali e normali temperature di conservazione sono inferiori a 50°C, ponendo però attenzione alla conservazione di 4-4'-MDI che non deve scendere sotto i 40°C per non avere il reagente solido. Il sistema deve essere controllato.

2) Condizioni di reazione:

La massima temperatura consentita durante il processo di produzione del prepolimero di poliuretano è limitata a 140°C. In caso di raggiungimento di temperature superiori a 140°C, le contromisure dovrebbero essere predefinite e messe in atto il prima possibile dopo aver raggiunto tale temperatura. Dopo la reazione, non è consentito stoccare il prodotto ad una temperatura sopra i 140°C.

3) Condizioni di ambiente acido:

Le condizioni di reazione acida (mediante l'aggiunta di sostanze acidificanti) devono essere garantite in tutte le produzioni di prepolimero poliuretano per evitare la formazione di PIR a basse temperature mediante catalisi da composti alcalini (generalmente assicurata da misure organizzative, discusse all'interno del capitolo 4). Per il calcolo dell'acidità, si prendono i dati dai certificati di analisi delle materie prime e si effettuano i calcoli prendendo in considerazione la massima alcalinità del poliolo e la minima concentrazione di isocianato di acidità (situazione peggiore).

6.c_CATEGORIZZAZIONE DELLE RICETTE PREPOLIMERICHE [7]

DERIVAZIONE DEL VALORE DI OHcritico DEI COMPONENTI POLIOLICI

Le ricette di prepolimero di poliuretano possono essere classificate in formulazioni critiche e non critiche. La temperatura massima consentita prima, durante e dopo la reazione è definita dal più basso valore T24 delle materie prime e dei prodotti finiti, vale a dire $T_{max} = 140^{\circ}C$.

Una ricetta è definita non critica da quel valore di T_{max} , che non può essere superato in nessun momento. A questa temperatura c'è abbastanza tempo per avviare contromisure per portare il reattore e il suo contenuto in condizioni di sicurezza. Altrimenti si deve prendere in considerazione la decomposizione, con incremento della temperatura oltre i $200^{\circ}C$ e l'aumento di pressione. Il massimo aumento di temperatura teoricamente consentito e generato dalla reazione esotermica di uretano è definito da T_{max} , mentre il limite inferiore viene definito dalla massima temperatura di reazione prodotta all'inizio del dosaggio di poliolo: la T_{start} . La massima temperatura iniziale consentita T_{start} è definita, attraverso questo concetto, fra $20^{\circ}C$ e $110^{\circ}C$.

La temperatura iniziale T_{start} può essere fissata individualmente tra $20^{\circ}C$ e $110^{\circ}C$ per ciascuna ricetta di prepolimero, a seconda della configurazione di ciascun impianto. Avendo a disposizione i valori di $T_{max} = 140^{\circ}C$ e T_{start} , si può ottenere il valore del massimo incremento ammissibile della temperatura adiabatica per una ricetta non critica; esso sarà compreso tra $30^{\circ}C$ e $120^{\circ}C$.

Il massimo calore di reazione si ha se i gruppi isocianato e i gruppi OH sono in quantità equimolari nella miscela di reazione (scenario peggiore, il valore NCO rimanente è nullo). Pertanto, lo scenario equimolare è la base per la definizione delle ricette non critiche. Con ΔT_{ad} (tra $30^{\circ}C$ e $120^{\circ}C$), $\Delta H_R = 82,5$ kJ/mol e $C_p = 2$ kJ/kg*K il valore OH massimo consentito OH_{vmax} di una miscela equimolare di MDI con polioli casuali può essere calcolato attraverso la formula per l'entalpia di reazione (**Equazione 6.2**), specifica per la reazione del poliuretano.

$$\frac{\Delta H_R}{C_p} = \frac{\Delta T_{ad} \cdot (m_{NCO} + m_{OH})}{n_{OH}} \quad (6.2)$$

OH_{vmax} calcolata varia da 44 mgKOH/g a 256 mgKOH/g e dipende da valore del ΔT_{ad} (che dipende a sua volta dalla T_{start}).

Tuttavia, le condizioni di sicurezza esprimono l'obbligo di rimanere al di sotto della T_{max} , pari a $140^{\circ}C$. Dunque, il valore OH_{vmax} critico dipende dalla temperatura iniziale dell'isocianato prima del dosaggio di poliolo (T_{start}) e dev'essere arrestato a $140^{\circ}C$ massimi, pertanto ciascun sito deve determinare il valore OH critico per la singola ricetta del prepolimero. I diversi OH_{vmax} , a seconda della T_{start} , sono riportati nella **Tabella 6.4** e nel diagramma (**Figura 6.6**).

Tabella 6.4: Tabella riassuntiva dei valori di OHvmax ottenuti in dipendenza del valore della Tstart. Viene riportato anche il ΔT_{ad} adiabatico, ricordando che la massima temperatura permessa è 140°C. Tabella tratta da [17].

T _{start}	OHv _{max}	ΔT_{ad} until T _{max.} = 140°C
20 °C	256	120 °C
25 °C	240	115 °C
30 °C	224	110 °C
35 °C	209	105 °C
40 °C	194	100 °C
45 °C	180	95 °C
50 °C	167	90 °C
55 °C	154	85 °C
60 °C	140	80 °C
70 °C	119	70 °C
80 °C	98	60 °C
90 °C	78	50 °C
100 °C	62	40 °C
110 °C	44	30 °C

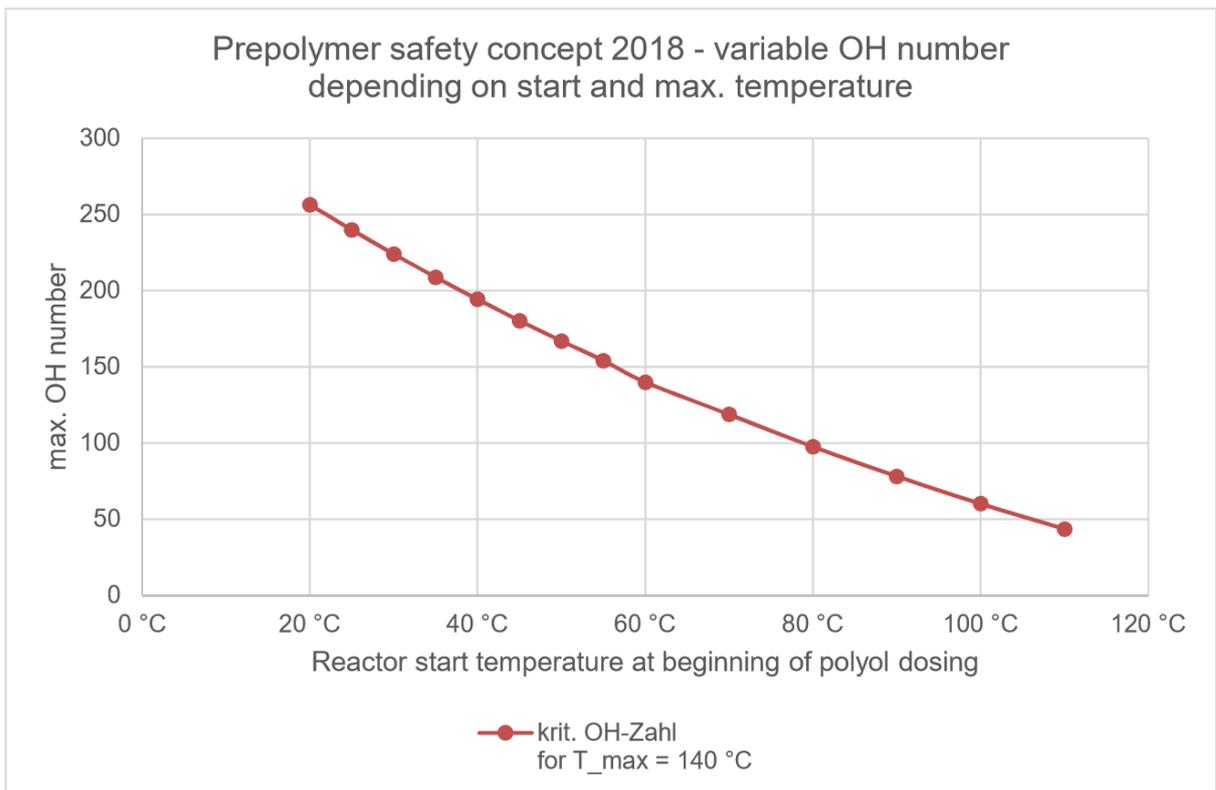


Figura 6.6: Grafico rappresentante la distribuzione dei valori di OHvmax ottenuti in dipendenza del valore della Tstart. Figura tratta da [17].

Dalla tabella e dalla figura appena mostrate si può notare che l'intervallo di variazione di temperatura permesso per restare in sicurezza sia tanto minore quanto più il valore di Tstart aumenta.

Ciò significa che le ricette di prepolimero con un OHv massimo < OHvmax consentito (da 44 mgKOH/g a 256 mgKOH/g, a seconda di Tstart) del componente poliolo, sono intrinsecamente sicure se la

temperatura iniziale è mantenuta al valore pari a T_{start} . Invece, le ricette con componenti polioliche che mostrano $OH_v > OH_{vmax}$ richiedono un'attenzione speciale e ulteriori contromisure.

SUDDIVISIONE DEI PREPOLIMERI IN CATEGORIE PERICOLOSE CAT1, CAT2 e CAT3

La definizione del numero di OH, OH_{max} e del ΔT_{ad} sono le tre caratteristiche necessarie per la categorizzazione delle ricette polimeriche poliuretaniche. La categorizzazione avviene seguendo il flow chart di **Figura 6.7**.

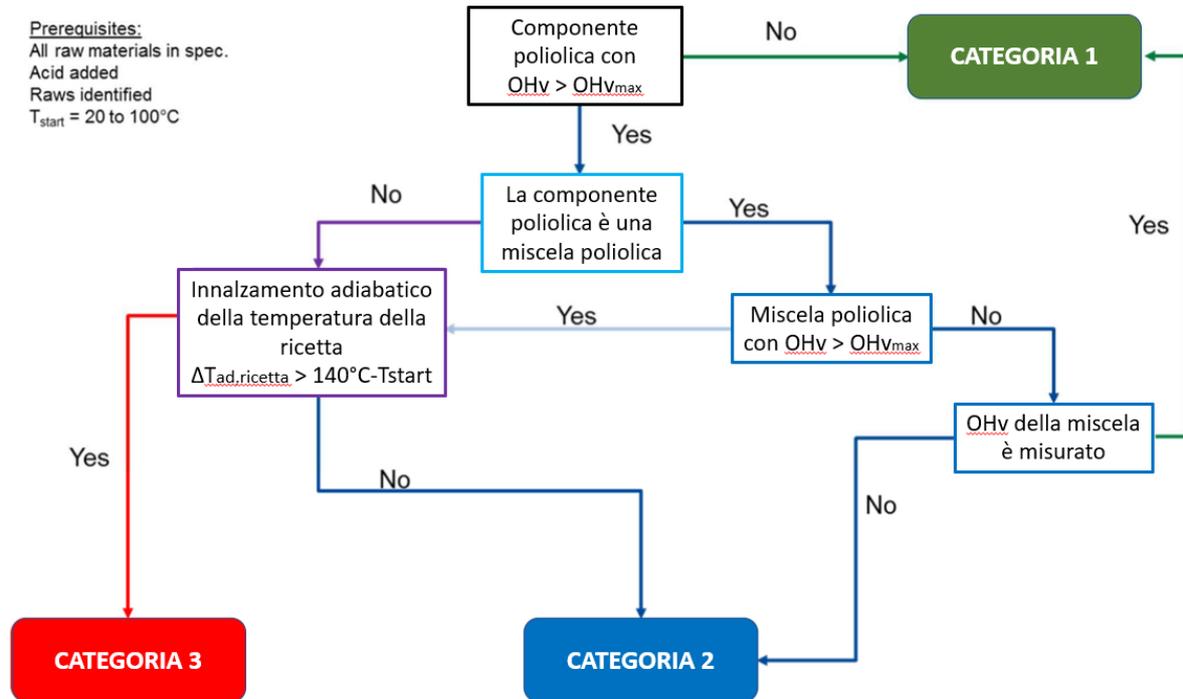


Figura 6.7: Flow chart per la categorizzazione delle ricette in base al numero di OH dei polioli e al ΔT adiabatico della ricetta. Figura tratta da [17] con modifiche.

Vi sono specifici prerequisiti per tutte e 3 le categorie: vengono identificate tutte le materie prime e, in particolare, la quantità adeguata di acido che deve essere aggiunta alla miscela di polioli, mentre la temperatura del batch non deve mai essere superiore a T_{start} (definita tra 20 e 110°C) per la reazione del prepolimero.

In base a questi prerequisiti, le reazioni del prepolimero di categoria 1 sono intrinsecamente sicure, anche nel caso peggiore: quando il poliolo viene dosato equimolare all'isocianato, l'aumento adiabatico della temperatura della reazione non può mai portare a temperature superiori a 140°C . [17]

Le reazioni del prepolimero di categoria 2 sono sicure se il rapporto isocianato e poliolo è conforme alla ricetta. Se il rapporto è corretto non può mai portare a temperature superiori a 140°C . [17].

Per le reazioni del prepolimero di Categoria 3, oltre ai prerequisiti delle altre categorie, anche la velocità di dosaggio del poliolo deve essere limitata secondo la ricetta per assicurarsi che l'aumento di temperatura non possa mai essere superiore a 140°C . [17]

Per ciascuna categoria di prepolimero (1, 2 e 3) sono definite diverse misure di sicurezza obbligatorie, correlate al potenziale di rischio della rispettiva categoria. Queste misure sono descritte e definite nei capitoli seguenti.

Si è creato un foglio di calcolo per definire la categoria di ogni singola ricetta basandoci sulle definizioni precedenti. In particolare, partendo dal polimero finale si inseriscono i dati relativi alla composizione della ricetta. Per quanto riguarda gli isocianati si inseriscono la % in massa, il numero % di NCO, ed il

calore specifico (pari a 1.3), mentre per quanto concerne i polioli si è inserita la % in massa, il numero di OH (espressi come mgKOH/g) ed il calore specifico (si è inserito un valore di default pari a 2). Dopodiché si sono inseriti i dati riferiti alle temperature: la temperatura di caricamento del poliolo (solitamente oscillante fra i 50 ed i 75°C, sebbene siano presenti eccezioni con minimi di 20°C), e la temperatura degli isocianati all'inizio del caricamento del poliolo (Tstart, solitamente oscillante fra i 40 ed i 70°C); infine, si definiscono le tonnellate di batch prodotto anche se questo dato non è influente sul risultato, per motivi impiantistici in quanto la generazione di calore avviene per unità di massa.

Una volta inseriti questi dati il foglio di calcolo è stato progettato per restituire tutta una serie di risultati, i cui più importanti per i nostri fini sono la Tstart massima e la categorizzazione (le formule utilizzati sono visibili nell'appendice A). Tra i risultati è importante menzionare che quando il foglio di calcolo, per quella ricetta specifica, restituisce la categoria 1 (categoria intrinsecamente sicura per non superare i 140°C), viene anche restituita la Tstart massima; invece, quando il foglio restituisce le categorie 2 e 3 (quest'ultima non presente attualmente), la Tstart massima non viene restituita in quanto non avrebbe senso parlarne dato che non si è in situazioni sicure. Un estratto del foglio di calcolo è mostrato in **Figura 6.8**.

Attualmente lo stabilimento di Villanova non tratta ricette di categoria 2, o meglio, invece di dosare singolarmente e direttamente i polioli all'interno del reattore, questi vengono premiscelati in appositi miscelatori, in questo modo si ottiene una miscela poliolica con numero di OH tale da non rientrare più in categoria 2, bensì in categoria 1. Per ogni ricetta ritenutasi categoria 2 effettivamente prodotta nello stabilimento in esame sono state inserite 2 colonne di calcolo, una senza pre-miscelazione ed il risultato ottenuto è una scelta operativa: la possibilità di trattare la ricetta come una categoria 1 facendo una pre-miscelazione oppure come una categoria 2 senza fare la pre-miscelazione; mentre una seconda colonna con pre-miscelazione, questa come risultati poteva comunque dare o la cat1 come verifica (operazione effettiva dell'azienda) oppure CAT2, il che avrebbe voluto dire che tale ricetta, anche con pre-miscelazione, deve essere trattata come categoria 2.

		nuova ricetta	nuova ricetta	vecchia ricetta	vecchia ricetta
		RICETTA-01	RICETTA-02	RICETTA-03	RICETTA-03 PREMIX
input ricetta	Temperatura dosaggio polioli	50 °C	50 °C	50 °C	50 °C
	Tstart isocianati	50 °C	60 °C	50 °C	50 °C
	Dimensione del Batch di reazione [to]	10	10	10	10
	Massa MDI or PMDI 1 [w%]	15,00	50,00	30,00	30,00
	NCO contenuti nell'isociano 1 [%]	15,00%	30,00%	40,00%	40,00%
	Calore specifico [kJ/kgK]	1,3	1,3	1,3	1,3
	Massa MDI or PMDI 2 [w%]		5,00	30,00	30,00
	NCO contenuti nell'isociano 2 [%]		20,00%	5,00%	5,00%
	Calore specifico [kJ/kgK]		1,3	1,3	1,3
	Massa Polyol 1 [w%]	80,00	45,00	30,00	40,00
	Numero OH poliolo 1 [mg KOH / g]	200	30	100	50
	Calore specifico [kJ/kgK] Valore di Default = 2	2	2	2	2
	Massa Polyol 2 [w%]	5,00		10,00	
	Numero OH poliolo 2 [mg KOH / g]	800		200	
Calore specifico [kJ/kgK] Valore di Default = 2	2		2		
RISULTATI					
Categoria di sicurezza della ricetta in accordo con il New Prepolymer Safety Concept		Cat 2	Cat 1	Cat 1 w/ polyol premix	Cat 1
Premix possibile		No	Yes	Yes	Yes
Tstart reale degli isocianati durante il dosaggio dei polioli (CAT1)		50	60	50	50
Numero OH più alto del singolo poliolo nella ricetta		800	30	200	50
Numero OH della miscela poliolica (se presente)		235	single polyol	125	single polyol
Numero OH critico calcolato per rientrare in CAT1		n.a.	142	n.a.	167
Sicurezza: Tstart massima calcolata sulla base del Valore OH massimo in CAT1		n.a.	132 °C	n.a.	120 °C
Incremento adiabatico di temperatura ($T_{150} = T_{poli}$, nessuna perdita di calore)		dT = +24 °C	dT = +12,7 °C	dT = +47,9 °C	dT = +19,2 °C
Incremento di temperatura effettivo (con perdite di calore)		dT = +24 °C	dT = +7,1 °C	dT = +47,9 °C	dT = +19,2 °C
Temperatura finale sulla base dell'incremento effettivo di temperatura		74,0	67,1	97,9	69,2

Figura 6.8: Estratto dei risultati ottenuti per la categorizzazione delle ricette, grazie ai calcoli sul calore di reazione e il numero di OH dei polioli.

Una volta ottenuta la categorizzazione di ogni ricetta, si deve adeguare l'impianto esistente a livello di sicurezza con le richieste presenti nelle procedure BASF; per avere un quadro più dettagliato degli interventi da eseguire si segue la matrice dei rischi redatta dalla BASF stessa e si procede con la

stesura di una GAP analysis sempre seguendo le linee guida BASF (si scenderà nei dettagli nei capitoli seguenti).

6.d_CALCULO DELL'ACIDITA' DELL'AMBIENTE DI REAZIONE

Come annunciato in precedenza, le reazioni runaway di trimerizzazione sono pericolose per il processo e sono favorite, nel caso del prepolimero di poliuretano, dalla presenza di un ambiente di reazione alcalino; per questo motivo è molto importante rendere acido l'ambiente di reazione.

La ricetta di un prepolimero di poliuretano, abbiamo visto, può contenere uno o più isocianati, uno o più polioli o una miscela poliolica (sempre in difetto stechiometrico), eventuali catalizzatori di reazione e tutta una serie di additivi; questi ultimi sono necessari per fornire al prodotto finale caratteristiche specifiche, oppure possono essere delle sostanze acidificanti (DIBIS e BzCl). Non tutte le ricette richiedono l'utilizzo di sostanze acidificanti, in quanto l'ambiente di reazione potrebbe essere già acido. Questa situazione potrebbe verificarsi per due motivi differenti: il primo è l'utilizzo di polioli con derivazione estere, che sono di loro natura acidi grazie alla presenza di residui di acido adipico dal processo di produzione dei poliesteri stessi, oppure la quantità di isocianati acidi aggiunti riesce a coprire l'alcalinità data dai polioli con derivazione etere.

Un ulteriore lavoro eseguito è stato quello di aggiornare i fogli di calcolo della richiesta minima di DIBIS e/o BzCl ed il successivo confronto con le attuali quantità inserite di questi prodotti per ogni ricetta. Si è parlato di aggiornare in quanto studi più approfonditi hanno rivelato che i precedenti valori di alcalinità dei polioli e di acidità degli isocianati non erano molto precisi essendo stati determinati molti anni fa, dunque si sono aggiornati questi valori e tutte le ricette stono state controllate. Alcune sono mostrate tramite le figure seguenti: **Figura 6.9, Figura 6.10, Figura 6.11 e Figura 6.12.**

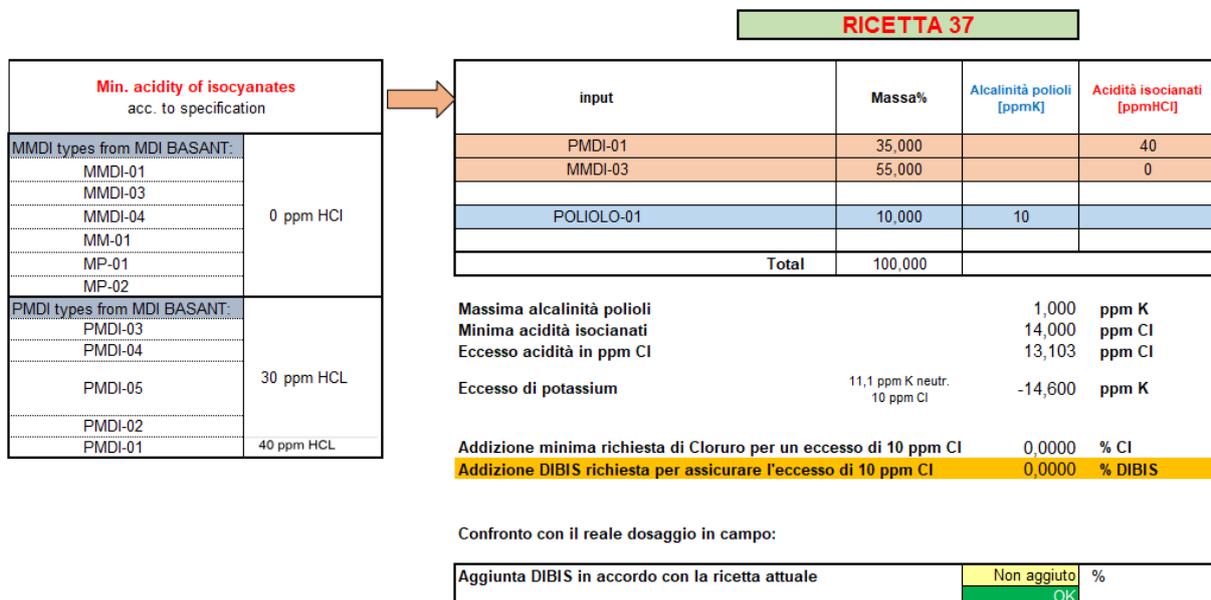


Figura 6.9: Calcolo dell'acidità della ricetta 37. Il risultato ottenuto non richiede l'aggiunta di acidificante: la ricetta è intrinsecamente acida. Sul lato sinistro si può osservare l'elenco delle diverse acidità degli isocianati: è semplice notare che gli isocianati scuri apportano una piccola acidità, mentre i chiari non sono acidi.

RICETTA 46

input	Massa %	Alcalinità polioli [ppmK]	Acidità isocianati [ppmHCl]
MMDI-01	20,000		0
MM-01	40,000		0
POLIOLO-02	40,000	10	
Total	100,000		

Massima alcalinità polioli	4,000	ppm K
Minima acidità isocianati	0,000	ppm Cl
Eccesso acidità in ppm Cl	-3,590	ppm Cl
Eccesso di potassium	11,1 ppm K neutr. 10 ppm Cl	4,000 ppm K

Addizione minima richiesta di Cloruro per un eccesso di 10 ppm Cl	0,0014	% Cl
Addizione DIBIS richiesta per assicurare l'eccesso di 10 ppm Cl	0,0044	% DIBIS

Confronto con il reale dosaggio in campo:

Aggiunta DIBIS in accordo con la ricetta attuale	0,0040	%
	Non abbastanza DIBIS	

Figura 6.10: Calcolo dell'acidità della ricetta 46. Il risultato ottenuto richiede l'aggiunta di acidificante: la ricetta non è intrinsecamente acida. Inoltre, la quantità di DIBIS aggiunto realmente nell'applicazione della ricetta non risulta sufficiente, occorre aumentarne il dosaggio.

RICETTA 51

input	Massa %	Alcalinità polioli [ppmK]	Acidità isocianati [ppmHCl]
MMDI-01	34,000		0
MMDI-02	30,000		0
PMDI-01	20,00		40
POLIOLO 3	10,000	18	
POLIOLO 4	6,000	10	
Total	100,000		

Massima alcalinità polioli	2,400	ppm K
Minima acidità isocianati	8,000	ppm Cl
Eccesso acidità in ppm Cl	5,846	ppm Cl
Eccesso di potassium	11,1 ppm K neutr. 10 ppm Cl	-6,514 ppm K

Addizione minima richiesta di Cloruro per un eccesso di 10 ppm Cl	0,0004	% Cl
Addizione DIBIS richiesta per assicurare l'eccesso di 10 ppm Cl	0,0014	% DIBIS

Confronto con il reale dosaggio in campo:

Aggiunta DIBIS in accordo con la ricetta attuale	0,0020	%
	OK	

Figura 6.11: Calcolo dell'acidità della ricetta 51. Il risultato ottenuto richiede l'aggiunta di acidificante: la ricetta non è intrinsecamente acida. Inoltre, la quantità di DIBIS aggiunto realmente nell'applicazione della ricetta risulta sufficiente, non occorre aumentarne il dosaggio.

RICETTA 39

input	Massa %	Alcalinità polioli [ppmK]	Acidità isocianati [ppmHCl]
MMDI-01	45,000		0
MMDI-02	35,000		0
POLIOLO 5	20,00	10	
PMDI-01 after			
	100,000		

Massima alcalinità polioli 2 ppm K
 Minima acidità isocianati 0,0 ppm Cl

Eccesso di potassium 11,1 ppm K neutr.
10 ppm Cl 2,0 ppm K

Addizione minima richiesta di Cloruro per un eccesso di 10 ppm Cl 0,00018 % Cl
 Addizione minima di BzCl 0,0007 % Benzoyl Cl.
 Addizione BzCl per assicurare l'eccesso di 10 ppm Cl 0,0040 % Benzoyl Cl.

Addizione di BzCl richiesta 0,0047 %

Quantità aggiustata dopo il dosaggio di PMDI-01 after 0,003559 %

Confronto con il reale dosaggio in campo:

Aggiunta BzCl in accordo con la ricetta attuale	0,0030	%
	Non abbastanza BzCl	

Figura 6.12: Calcolo dell'acidità della ricetta 39. Il risultato ottenuto richiede l'aggiunta di acidificante: la ricetta non è intrinsecamente acida. Inoltre, la quantità di DIBIS aggiunto realmente nell'applicazione della ricetta non risulta sufficiente, occorre aumentarne il dosaggio.

Più precisamente, si sono presi i numerosi file con diversi fogli di calcolo e si è creato un unico file con all'interno tutte le ricette polimeriche suddividendole in base all'aggiunta di eventuale DIBIS o BzCl. In seguito si sono esaminate tutte le ricette aggiornando i vecchi valori di acidità degli isocianati e di alcalinità dei polioli eteri con quelli derivati dai nuovi studi. Con questo primo aggiornamento si è notato che alcune ricette non variavano perché i valori erano rimasti gli stessi o erano leggermente diversi, altre invece aumentavano leggermente il valore minimo di DIBIS o BzCl richiesto, altre ancora con i precedenti valori non richiedevano l'aggiunta di acidificante, mentre con il successivo aggiornamento la quantità minima di acidificanti richiesta non era più sufficiente oppure è aumentata portando ad avere un valore di acidificante richiesto > rispetto a quello attualmente aggiunto.

Un'ulteriore attenzione doveva essere posta all'isocianato PMDI-01 (polimerico scuro) in quanto questo era ritenuto abbastanza acido con un valore di 50, e successivamente, dopo aver già aggiornato le ricette, tale valore si è abbassato a 40; inoltre, questo reagente ha un'applicazione un po' diversa poiché in base alla ricetta viene aggiunto o prima o dopo la reazione e fornisce due effetti completamente differenti: se viene aggiunto prima, deve rientrare nelle % massiche della ricetta, e quindi fornire il suo apporto acidificante classico, ma se venisse aggiunto dopo, non deve essere contato nella somma unitaria della ricetta, in quanto non partecipa alla reazione, ma diluisce solamente e non apporta il suo contributo acido. Si tiene conto della sua acidità applicando un calcolo/coefficiente alla quantità finale di additivi richiesti.

Dopo l'aggiornamento di tutte le ricette si è deciso di creare un altro file che raccogliesse al suo interno il paragone tra il valore minimo richiesto di acidificante e l'attuale quantità aggiunta, per verificare di essere realmente in condizioni di sicurezza oppure no: si è quindi creata una tabella contenente le ricette con le rispettive quantità aggiornate di DIBIS o BzCl richiesti, quelli attualmente inseriti nel reattore, il confronto con risultato "YES or NO" per dire se sono in condizioni di sicurezza oppure no (dunque risulta necessario modificare la quantità aggiunta). A titolo d'esempio, viene riportato un

estratto di questo foglio di calcolo, mostrato in **Figura 6.13**: in tale immagine si possono osservare alcune ricette non aggiornate che non richiedevano aggiunta di acidificante, mentre inserendo nei fogli di calcolo i valori aggiornati (dunque abbassando l'acidità degli isocianati o alzando l'alcalinità dei polioli eteri) veniva richiesto l'inserimento di una piccola % in massa di acidificante, quindi in questo caso il risultato sarebbe venuto NO.

	A	B	C	D	E	F	G	H
	ISO	92140 before	92140 after	BzCl m	BzCl a	DIBIS m	DIBIS a	safe condition
1								
2	RICETTA -10			0	0	0,0039	0,01	YES
3	RICETTA -11		yes	0,0029	0,004	0	0	YES
7	RICETTA -12			0	0	0	0,1	YES
14	RICETTA -19		yes	0	0	0,0047	0,005	YES
15	RICETTA -20	yes		0	0	0	0,004	YES
29	RICETTA -34							
30	RICETTA -35	yes		0	0	0	0	YES
31	RICETTA -36			0	0	0,0051	0	NO
32	RICETTA -37	yes		0	0	0	0	YES
33	RICETTA -38	yes		0	0	0	0	YES
34	RICETTA -39		yes	0,0036	0,003	0	0	NO
35	RICETTA -40			0	0	0,0009	0,001	YES
36	RICETTA -41	yes		0	0	0,0012	0	NO
37	RICETTA -42							
38	RICETTA -43	yes		0	0	0	0	YES
39	RICETTA -44	yes		0	0	0	0	YES
40	RICETTA -45	yes		0	0	0,0011	0	NO
41	RICETTA -46	yes		0	0	0,0044	0,004	NO
42	RICETTA -47			0	0	?	0,01	
43	RICETTA -48		yes	0	0	0,0027	0,005	YES
44	RICETTA -49		yes	0,0036	?	0	0	YES
45	RICETTA -50			0,0046	0,01	0	0	YES
46	RICETTA -51	yes		0	0	0,0014	0,002	YES
47	RICETTA -52	yes		0	0	0	0	YES
48	RICETTA -53		yes	0,0034	0,003	0	0	NO
49	RICETTA -54	yes		0	0,004	0	0	YES
50	RICETTA -55	yes		0	0	0,0004	0	NO
51	RICETTA -56	yes		0	0,004	0	0	YES
52	RICETTA -57	yes		0	0	0	0	YES

Figura 6.13: Estratto della tabella riassuntiva dell'acidità delle ricette. È possibile osservare il nome della ricetta a sinistra, la relativa quantità di acidificante richiesto (identificato con la lettera "m") e aggiunto (identificato con la lettera "a") ed il risultato di sicurezza "YES" o "NO". Nella seconda e terza colonna è stata riportata l'effettiva o no presenza del 92140, inserito prima o dopo la reazione.

Nei casi indicati in verde la quantità di acidificante non è richiesta oppure quella attualmente aggiunta è sufficiente per stare in condizioni acide e sicure. Nei casi in rosso, invece, la quantità di acidificante aggiunta nel processo è minore di quella richiesta dalla ricetta per rendere acido l'ambiente: in questo caso è stato avviato il workflow di aggiornamento distinta base (detta anche BOM: Bill of Material) della ricetta, ovvero si invia il file contenente le ricette non sufficientemente acidificate alla casa madre BASF (si manda al tecnico di riferimento del prodotto, che può trovarsi ovunque nel mondo, e si attende un riscontro da esso, in cui verranno aggiornate le quantità di acidificante).

6.e_ADEGUAMENTO AL NUOVO PREPOLYMER SAFETY CONCEPT

Per ciascuna categoria di prepolimero (1, 2 e 3) sono definite diverse misure di sicurezza obbligatorie, correlate al potenziale di rischio della rispettiva categoria. Inoltre, esistono misure di sicurezza obbligatorie pertinenti per tutte le categorie.

Basandosi sulle informazioni derivanti dalla matrice dei rischi e dalle misure di riduzione del rischio da adottare, si deve studiare quali sono le cause e le conseguenze che potrebbero verificarsi e dunque quali contromisure sono già in atto e quali adottare per coprire il rischio.

GAP ANALYSIS

Come annunciato nel capitolo 3, la Gap analysis è un'attività definita proattiva per garantire che il sistema di gestione della sicurezza sia efficace. Viene anche utilizzata per evidenziare cosa occorre fare e quali misure adottare per promuovere la sicurezza.

Una Gap analysis può identificare i punti di forza, le opportunità di miglioramento, le aree che potrebbero richiedere un adeguamento immediato.

BASF ha redatto le linee guida di una Gap analysis generale, da adattare ad ogni impianto della divisione poliuretani: si è quindi stilata la tabella di una Gap analysis riferita all'impianto di Villanova ed è stata ripetuta per tutte le categorie di prepolimeri (1, 2 e 3). All'interno troviamo i diversi scenari suddivisi in base alle caratteristiche impiantistiche (dunque temperatura, pressione, dosaggio, composizione), i rischi (dosaggi errati, composizione errata, mancata miscelazione, temperatura di carico errate, ecc.), le relative conseguenze e la quantificazione del rischio grazie alla matrice; dopodiché vi sono le contromisure obbligatorie da adottare per ridurre il rischio e quelle attualmente applicate/disponibili, ecco dunque un confronto per verificare se sono o non sono necessarie ulteriori modifiche impiantistiche.

6.f_IDENTIFICAZIONE DEI GAP E RELATIVI OBIETTIVI

Attraverso le seguenti tabelle (**Tabella 6.5, Tabella 6.6, Tabella 6.7 e Tabella 6.8**), derivanti dalla Gap Analysis eseguita è possibile identificare quali misure per ridurre il rischio sono attualmente presenti e quali, invece, occorre implementare.

Tabella 6.5: Gap Analysis riferita allo scenario generale del sito di Villanova d'Asti.

CATEGORY	SCENARIO	HAZARD / CONSEQUENCE	Risk Class	COUNTERMEASURE	STATUS
GENERAL	A1. Non-acidic reaction conditions	Too high alkalinity of the reaction mixture / Alkalinity of the reaction mixture (e.g. KOH from PEOLs) catalyzes PIR formation at low temperatures. This leads to viscosity increase as well as strong temperature rise which can trigger further decomposition reactions along with gas formation.	P3 x S1 = C	The addition of correct type (DIBIS, Benzoylchloride, phosphoric acid or another approved material) and correct amount of acid must be safeguarded in risk class C quality by organizational or technical measures. <i>Quantity and kind of acid must be safeguarded in class C: Organizational: training with high quality procedure with 4-eye principle (G-P-PRS-001 Annex 2)</i> <i>Acid environment should be applied to all recipes</i>	YES 4-eyes principles procedures with double signature on the OdP for Dibis/BzCl weighting and dosing NO Matrix list in Excel DA VERIFICARE CON DATI AGGIORNATI
	A2. Water ingress in reactor	Not applicable at ELIT: reactors do not have water jackets	-	-	
	A3. Overfilling	Overfilling of reactor can be caused by deviations in dosing procedure, deviations in the process chain or control loop failure.	P1 x S3 = E	Overfilling protection in risk class E.	YES Risk class D implemented
	A4. Thermal expansion of liquids	Thermal expansion of trapped liquids can cause serious damage of process equipment due to the pressure increase over design pressure of the equipment and release of hazardous material.	P3 x S2 = D	Reactors: rupture disk implemented Piping: pumps have internal or external safety valve	YES
	A5. Raw material identification	Dosing of wrong raw material by misidentification / By dosing of wrong raw materials (e.g. wrong polyols) the desired recipe and therefore the related safety category might be wrong By dosing e.g., a polyol with a higher OHv as anticipated the theoretical adiabatic temperature rise of the reaction can be higher as expected. This might trigger reactions with further temperature increase and gas formation.	P3 x S1 = C	Ensure correct identity of polyols according to risk class C. Training of personal/staff with a high-quality standard operation procedure with four eyes principle. (G-P-PRS-001 Anexo 2)	YES Alcalinity, water and OH checked according with 4-eyes principles procedures with double signature on the inspection plan in place. Automation crosscheck for unloading of raw material with inhibition of polyetherol dosing until the analysis are over. "Small prepolymer" reaction checks for polyetherol in place.

Il secondo punto dello scenario A.1 è proprio il calcolo dell'acidificazione descritto prima, dunque viene richiesto l'aggiornamento, eseguito grazie al lavoro di questa Tesi.

6.f.i SIL 1 e SIL2 per CAT1

Tabella 6.6: Gap Analysis riferita alle produzioni di ricette Categoria 1 del sito di Villanova d'Asti.

CATEGORY	SCENARIO	HAZARD / CONSEQUENCE	Risk Class	COUNTERMEASURE	STATUS
CAT. 1	B1. Too high temperature: Loss of temperature control in the heating circuit	Exceeding T24 value of 140°C of the polyisocyanate by external heating. Start of decomposition reactions of the polyisocyanate template with temperature increase and gas formation leading to reactor disruption	P3 x S1 = C	External heating circuit of the prepolymer reactor must be safeguarded to max. temperature of 140°C or below in risk class C quality.	YES HIMA SPLC and temperature sensor from standard list (E+H TR13) constitutes SIL2 loop with voting 1oo2 on maximum temperature in place GIA' FATTO
	B2. Too high starting temperature: T _{start} (defined between 20 to 110°C)	If polyol and isocyanate are dosed equimolar and the starting temperature is too high, the combination of starting temperature and adiabatic temperature rise from the reaction can lead to temperatures above 140°C of the reaction mixture. Start of decomposition reactions of the prepolymer mixture with further temperature increase and gas formation.	P3 x S2 = D	The maximum starting temperature of T _{start} (defined between 20 to 110°C) must be safeguarded in risk class D quality. To be able to measure the temperature adequately the stirrer must work properly – and safeguarded in the same risk class.	YES Temperature sensors already from standard list (E+H TR13), loop implemented on DCS and checked every 1 year. GIA' FATTO NO Inductive sensors installed to count RPM SENSORE INDUTTIVO DA FARE
	B3. Composition of polyol mixtures	Wrong composition of polyol mixture containing polyols with OHv > OHvmax resulting in an overall OHvmix of the mixture of OHvmix > OHvmax If one or more components of the polyol mixture is above OHvmax, and the composition of the mixture is wrong leading to mixture with OHvmix > OHvmax the dosing of the polyol mixture could lead to a theoretical adiabatic temperature rise >140°C - T _{start} . This can lead to reaction mixture temperatures of >140°C and therefore triggering decomposition reactions and gas formation	P3 x S1 = C	Final OHvmix of the polyol mixture must be checked prior to dosing to polyisocyanate compound in risk class C quality	YES 4-eyes principles procedures with double signature on the inspection plan

Confrontando la GAP per CAT1 e le contromisure richieste, si evince che il rischio più alto è un rischio C, dalla matrice dei rischi si richiede un loop di protezione SIL2, già coperto dall'attuale fornitura, tranne che per il rischio B3, il quale viene coperto da misure organizzative. In particolare, presso il sito produttivo di Villanova, viene utilizzata la procedura interna "4eyes" che prevede il controllo e il giudizio di due tecnici responsabili del reparto produzione. Fu scelto di procedere in questo modo perché non ci sono misure tecniche applicabili (ovvero, in questo caso, sarebbero richiesti dosaggi in automatico di pochi grammi di acido, ma risulterebbe eccessivamente oneroso dal punto di vista economico-impiantistico). Infine, si è riscontrato il rischio B2 dove si richiede che vi sia un sensore induttivo di giri dell'agitatore in classe SIL1 (definito Classe D in BASF).

La seconda riga è stata eseguita con il calcolo del calore di reazione precedentemente descritto.

6.f.ii SIL 1 e SIL2 per CAT2

Tabella 6.7: Gap Analysis riferita alle produzioni di ricette Categoria 2 del sito di Villanova d’Asti.

CATEGORY	SCENARIO	HAZARD / CONSEQUENCE	Risk Class	COUNTERMEASURE	STATUS
CAT. 2	C1. Polyisocyanate quantity too low	Dosed polyisocyanate amount too low; targeted recipe not matched; Too low heat sink due to missing "inert" polyisocyanate. /	P3 x S2 = D	Minimum quantity of polyisocyanate must be safeguarded in risk class D quality.	NO To do on all reactors. Mass flow meter from standard list available on ISO pipeline
		Recipe is missed. Lower amount of polyisocyanate might lead to a real adiabatic temperature increase value of ΔT_{ad} , recipe > 140°C - Tstart (Tstart is defined between 20 to 110°C). This might lead to reaction temperatures >140°C triggering decomposition reactions and gas formation.		The minimum quantity of polyisocyanate acts as interlock for the start of the polyol dosing in risk class D quality.	NO To do on all reactors. Mass flow meter from standard list available on ISO pipeline must be interlocked
	C2. Polyol quantity too high	Dosed polyol quantity too high; targeted recipe not matched /	P3 x S2 = D	Maximum quantity of polyol must be safeguarded in risk class D quality.	NO To do on all reactors. Mass flow meter from standard list available on polyol line
		The recipe is missed. Higher amount of polyol might lead to a real adiabatic temperature increase value ΔT_{ad} , recipe > 140°C - Tstart. (Tstart is defined between 20 to 110°C). This might lead to reaction temperatures >140°C triggering decomposition reactions and gas formation.		Polyol dosing devices must be interlocked if maximum polyol quantity is exceeded in risk class D quality.	NO To do on all reactors. Mass flow meter from standard list available on polyol line must be interlocked
	C3. Composition of polyol mixtures	Wrong composition of polyol mixture containing the wrong ratio of polyols resulting in an overall $OH_{vmix} > OH_{vmax}$ In case of dosing of polyol mixture with wrong composition ($OH_{vmix} > OH_{vmax}$) a theoretic adiabatic temperature rise >140°C - Tstart is possible. This can lead to reaction mixture temperatures of >140°C and therefore triggering decomposition reactions and gas formation	P3 x S1 = C	Final OH_{vmix} of the polyol mixture must be checked prior to dosing to polyisocyanate compound in risk class C quality.	YES Same as Category 1 -B3 Organized procedures
	C4. Mixing	No mixing of the reaction mixture during dosing and reaction /	P3 x S2 = D	Good inspection program to check the mechanical integrity of the equipment	NO Same as Category 1 -B2
		Development of an inhomogeneous reaction mixture with the potential to generate local hot spots with temperatures >140°C. These might initiate decomposition reactions with further temperature increase and gas formation leading to reactor disruption. Leakage to the outside no explosion.		Monitoring stirrer speed in risk class D quality (included in the PCS7 new software)	YES Already in maintenance plan
				Regular Inspection program of stirrer/blade integrity is recommended.	

Anche per la categoria 2 il rischio più elevato è in classe C (scenario C3), il che significa SIL2, la cui contromisura attuata è la stessa del rischio B3, ovvero una misura organizzativa. Il rischio C4 viene coperto in parte con le contromisure del rischio B2, ed in parte si richiede un regolare programma di ispezione il cui è già in atto periodicamente.

Invece, per quanto riguarda gli scenari C1 e C2, attualmente lo stabilimento non è in grado di coprirli, ed è proprio questo l’obiettivo principale dell’attuale Tesi: l’adeguamento impiantistico per poter trattare prepolimeri di categoria 2 e la eventuale predisposizione per categoria 3. In particolare, per la categoria 2 osserviamo:

1. lo scenario C1 porta ad un rischio in classe D, dunque in riferimento alla matrice dei rischi serve una contromisura di livello SIL1, ovvero un solo strumento di sicurezza di elevata affidabilità e nel dettaglio gli strumenti richiesti servono per quantificare la massa minima di poli-isocianati alimentati. La seconda contromisura richiesta esprime questo concetto: se si inserisce una quantità minima di isocianato non deve partire la reazione (loop SIL1). Particolare attenzione deve essere posta al concetto SIL1: nelle procedure generali dei SIL1, un loop di questo livello è caratterizzato da un sensore, un PLC ed un attuatore tutti di livello SIL1 ed adibiti alla sola sicurezza; mentre per gli standard BASF il loop SIL1 (quello a cui si può fare

riferimento nelle procedure interne BASF) può anche essere caratterizzato da uno stesso PLC e valvola di controllo ma differenti sensori tra sicurezza e controllo;

2. lo scenario C2 porta anch'esso ad un rischio in classe D, dunque ad una contromisura SIL1 ed in particolare è necessario un sensore di alta affidabilità per la quantificazione della massima quantità di polioli aggiunti e un interlock che intervenga in caso questa portata ecceda; è necessario dunque un loop SIL1 (massiccio sui polioli che agisce sulla valvola dei polioli)

Sono dunque necessari strumenti per il rilevamento della massa alimentata sia per gli isocianati che per i polioli (vedremo in seguito quali soluzioni risultano più consone al nostro caso).

6.f.iii Predisposizione SIL2 per CAT3

Tabella 6.8: Gap Analysis riferita alle produzioni di ricette Categoria 3 del sito di Villanova d'Asti.

CATEGORY	SCENARIO	HAZARD / CONSEQUENCE	Risk Class	COUNTERMEASURE	STATUS
CAT. 3	D1. Loss of cooling capacity	Heat of reaction cannot be dissipated anymore Reaction mixture temperature can rise above 140°C and trigger decomposition reactions and gas formation	P2 x S2 = C	Maximum temperature in the reactor must be safeguarded below 140°C in risk class C quality. Safety interlock (TZ+) with trip point at 20°C above desired reaction temperature, but below* 140°C, should be in place. Interlock function closes all raw material dosing valves above trigger point temperature in risk class C quality. Monitoring stirrer speed in risk class C quality	NO Monitoring stirrer speed is in class D e collegarlo al SPLC Manca l'interblocco con sensori che sono già SIL2, serve interblocco su SPLC (blocco Massimo) SIL2 e attuatori SIL2, TUTTO DA STANDARD LIST
	D2. Too fast dosing of polyol component	Heat of reaction cannot be dissipated; Accumulation occurs According to recipe the reaction mixture temperature can rise above 140°C (with ΔT_{ad} , recipe > 140°C - Tstart). This can trigger decomposition reactions and gas formation	P2 x S2 = C	Cooling capacity, technical max. polyol dosing speed and reaction heat development must be assessed. If necessary maximum polyol dosing speed must be limited in risk class C quality to avoid any accumulation. All measures are additionally to D1.	NO MASSICI e collegarli all'SPLC e attuatori SIL2 da standard list e valutazione dello sviluppo di calore a causa della velocità. TESI SUL CALCOLO RAFFREDDAMENTO
	D3. Temperature	Tstart Too low → accumulation of reactants (polyols). During external heating the reaction can start with 100% accumulation (worst case) Temperature can rise above 140°C. This can trigger decomposition reactions and gas formation	P2 x S2 = C	The minimum temperature in the reactor must be safeguarded in risk class C quality. See also 3.6. To be able to measure the temperature adequately the stirrer must work properly and needs to be safeguarded in the same risk class.	NO Monitoring stirrer speed is in class D e collegarlo al SPLC. Sonda T SIL2 e collegarla al SPLC (blocco minimo) con attuatori SIL2; se si scende sotto o l'agitatore si blocca, cosa fare? Allarme e procedure?

Per poter operare con pre-polimeri di categoria 3 sono necessarie tutte contromisure di livello SIL2, quindi non è più sufficiente il solo sensore di alta affidabilità e lo standard BASF per i SIL1, ma l'intero loop di sicurezza classificato SIL2 (sensore, PLC e attuatore devono essere tutti certificati SIL2 e separati dagli strumenti per il controllo), sia per quanto riguarda la quantificazione della massa alimentata, sia per il monitoraggio del numero di giri dell'agitatore. Ecco quindi che nel momento in cui si inserisce un sensore di sicurezza ad alta affidabilità per la trattazione di pre-polimeri di categoria 2, al contempo si deve anche pensare ad una predisposizione consona di questo sensore per essere poi inserito in un intero loop SIL2 e quindi il suo collegamento ad un PLC e ad un attuatore.

Ricapitolando, per poter trattare ricette poliuretatiche classificate CAT2 ci si focalizzerà su:

1. scelta ed installazione di un sensore di numero di giri ad elevata affidabilità
2. scelta ed installazione di un misuratore di massa sulle linee degli isocianati
3. scelta ed installazione di un misuratore di massa sulle linee dei polioli

6.f.iv Eliminazione miscele polioliche

Come annunciato nel capitolo 6.c, per trattare ricette polimeriche classificate di categoria 2 si ricorre alla pre-miscelazione dei polioli in modo da diminuire il numero di OH e quindi poter rientrare in categoria 1 (come mostrato nel flow chart di **Figura 6.7**), le cui contromisure sono nella maggior parte

già operative. Questa operazione, però, è dispendiosa in termini impiantistici e di tempo in quanto richiede la presenza e la operabilità di miscelatori di polioli con tutte le attrezzature necessarie, come pompe, filtri, agitatori, dischi di rottura, sistema di regolazione della temperatura, ecc, ed ovviamente anche la questione tempo è da tenere in considerazione.

Implementando le misure richieste per ridurre il rischio derivante da ricette CAT2, si dispone contemporaneamente l'impianto per poter eliminare la pre-miscelazione e dosare direttamente i singoli polioli, in sequenza, direttamente all'interno del reattore, senza più passare attraverso il miscelatore. In tal modo si ottiene un notevole vantaggio tempistico ed impiantistico.

Adirittura, è possibile che alcuni miscelatori, precedentemente utilizzati per la pre-miscelazione potrebbero risultare disponibili per l'eventuale trasformazione in reattori con conseguente aumento della capacità produttiva dello stabilimento.

7_RICERCA SENSORI e MISURATORI

Partendo dagli obiettivi da raggiungere descritti nel capitolo precedente si prosegue andando a studiare quali potrebbero essere le soluzioni presenti nel mondo della sensoristica.

La BASF Germania ha redatto una lista (standard list BASF) delle attrezzature impiantistiche più affidabili presenti sul mercato, ma soprattutto le ha testate, ottenendo il PFD_{avg} ; l'utilizzo di un'apparecchiatura derivante da questa lista si traduce in una procedura molto più semplificata non solo per l'installazione, ma soprattutto per far sì che l'impianto sia in linea con i requisiti di process safety aziendali derivanti dal mondo BASF.

Attualmente i reattori poggiano su celle di carico per la misura ed il controllo della massa reagente all'interno del reattore; alcuni reagenti arrivano da tubi (quindi un carico automatico) altri dai bocchelli (dunque un carico manuale), è quindi possibile incorrere ad errori di misurazione ed è per questo che sono necessari studi approfonditi e monitoraggi sul calore di reazione e un ulteriore strumento di monitoraggio che agisca da protezione nel caso si alimentassero erroneamente polioli ed isocianati.

Si è partiti con uno studio approfondito delle 3 possibili famiglie di sensori che potrebbero restituire, in modo diretto o indiretto, la massa alimentata al reattore: misuratori di livello, pressione e portata; in seguito si sono studiati gli altri sensori richiesti dal prepolymer safety concept: misuratori di temperatura e misuratori del numero di giri dell'agitatore.

I produttori di riferimento analizzati sono E-H, Emerson, Verga e P+F [10], [19], [22].

7.a_VOLUME

Esistono due tipologie di sensori di livello: analogici (radar) e digitali (switch). Prendendo come riferimento la strumentazione in vendita sul sito della E-H, si andrà ad analizzarne il principio di funzionamento ed i possibili pro e contro.

DIGITALE SWITCH (modello di riferimento FTL-50/51, Figura 7.1) [23]



Interruttore di livello adatto all'IIoT per tutti i liquidi

Il nuovo Liquiphant FTL51B è specializzato per l'industria di processo ed è già stato sviluppato in conformità a IEC 61508 per l'impiego diretto in applicazioni SIL2 e SIL3 senza sforzi eccessivi. Eseguite facilmente verifiche funzionali periodiche secondo SIL o WHG da dispositivo mobile, con una procedura guidata intuitiva. Al termine della verifica, riceverete automaticamente la documentazione.

Liquiphant esegue misure affidabili e non subisce l'influenza dei cambiamenti delle proprietà dei fluidi, di flusso, turbolenze, della presenza di bolle di gas, schiuma, vibrazioni o depositi.

[Dimensionare](#)

Confrontare

I prezzi sono disponibili dopo accesso e configurazione

Figura 7.1: Immagine e descrizione dell'interruttore di livello della E-H, modello FTL-50/51. Si noti la garanzia fornita per l'installazione di livelli di sicurezza SIL2 e SIL3. Figura tratta da [23].

In punta alla sonda sono presenti due driver che, grazie ad un impulso costante derivante dalla testa, vibrano sempre alla stessa frequenza. La frequenza media di vibrazione viene valutata di continuo e non subirà variazioni apprezzabili fino a quando il liquido andrà a toccare i driver: essi vibreranno più lentamente e quindi la frequenza cambierà, verrà rilevata la variazione e l'interruttore manderà un segnale di blocco all'ingresso dei reagenti o di apertura dello scarico. In altri termini, viene tradotto il messaggio di frequenza in un messaggio di segnale switch.

Questo modello in particolare ha anche la caratteristica di riconoscere la schiuma dalla massa di reazione. È facile, dunque, intuire che il primo problema è rappresentato dallo sporco: è necessario garantire la pulizia dello strumento e una corretta distanza della sonda dalle pareti per evitare il fenomeno di sporco dovuto alla risalita del liquido lungo le pareti.

Una garanzia di tale strumentazione è data dalla protezione dei fili presenti all'interno dello strumento che, in caso di rottura, non verrebbero esposti all'ambiente di reazione e lo strumento darà un allarme di malfunzionamento.

Il principio di funzionamento appena descritto prende il nome di "Principio a forcelle vibranti" o "a Diapason", la cui base di misura è la correlazione fra frequenza di oscillazione e smorzamento a contatto con un prodotto. Le unità piezoelettriche presenti nella sonda fanno vibrare i due driver grazie alla polarità elettrica del sistema: applicando una tensione elettrica in campo positivo l'unità si contrae e in campo negativo si espande (unità biforma). Dunque, il diapason viene fatto vibrare alla sua frequenza di risonanza e quando vi è un contatto con un prodotto liquido, questo creerà uno sfasamento di risonanza, indipendentemente dalle caratteristiche del fluido.

Vi è una nota importante sul foglietto illustrativo di questo sensore: la garanzia SIL2/SIL3 è valida solo su segnali 4-20 mA, se si adottassero altri protocolli l'affidabilità e la garanzia SIL verrebbero meno.



Per la misura di livello in liquidi aggressivi o applicazioni con requisiti igienici

Per applicazioni in liquidi aggressivi Micropilot FMR52 offre straordinari vantaggi grazie alla sua antenna a cono completamente incapsulata in PTFE e flush mounted. FMR52 è adatto ad applicazioni igieniche tipiche dell'industria alimentare e farmaceutica - Dispone di approvazioni EHEDG, ASME BPE, USP Classe VI, 3-A. Micropilot è utilizzato per la misura di livello continua, non a contatto, di liquidi, paste e fanghi. Variazioni del prodotto, di temperatura, presenza di gas o vapore non influenzano la misura.

[Dimensionare](#)

Confrontare

Vantaggi

- Hardware e software sviluppati per la misura fino a SIL3 secondo IEC 61508 (in ridondanza omogenea)
- Misura non a contatto, affidabile anche in condizioni di variabilità del prodotto e delle condizioni di processo
- Soluzione di gestione dei dati HistoROM per messa in servizio, manutenzione e diagnostica all'insegna della semplicità
- Elevata affidabilità anche in presenza di ostruzioni all'interno del silo grazie al nuovo sistema di valutazione Multi-Echo Tracking
- Tecnologia Heartbeat per un'operatività sicura ed efficiente degli impianti durante l'intero ciclo di vita
- Perfetta integrazione in sistemi di controllo o di gestione intuitivi, funzionamento tramite menu guidato (in loco o tramite sistema di controllo)
- Il test funzionale più semplice al mondo per SIL e WHG, che permette di ridurre tempi e costi

Figura 7.2: Immagine, descrizione e vantaggi del sensore di livello radar della E-H, modello FMR-52. Si noti la garanzia fornita per l'installazione di livelli di sicurezza SIL2 e SIL3. Figura tratta da [24].

Il principio di funzionamento di questa tipologia di strumentazione si basa sul "Tempo di volo" grazie alle onde sonore riflettenti: il dispositivo emana un'onda, questa in parte viene riflessa e tornando indietro viene intercettata da una sonda (presente nel dispositivo). Il tempo che l'onda impiega, da quando è partita dallo strumento a quando è tornata, definisce a che distanza si trova il liquido (**Equazione 7.1**).

$$v = \frac{s}{t} \tag{7.1}$$

Possono essere utilizzate due tipologie di onde: quelle meccaniche create da un piezoelettrico e quelle elettromagnetiche (radio) generate elettricamente. Per quanto riguarda le onde meccaniche, queste rimbalzano sulla superficie del liquido grazie alla differenza di densità fra medium (massa liquida) e aria, e tornando indietro investono il piezoelettrico che le aveva create; in tal modo il piezoelettrico, essendo sensibile alle onde che ritornano, misura direttamente il tempo impiegato e lo strumento calcola il volume di liquido presente. Le onde radio emesse elettricamente, invece, vengono riflesse dal liquido e grazie alla correlazione con la costante dielettrica è possibile risalire al volume presente all'interno del reattore.

In ambi i casi, dal volume è possibile calcolare la massa e la portata in ingresso in modo continuo; vi è però il grosso problema dello sporco: schizzi, schiuma, vapori di isocianati possono creare incrostazioni considerevoli ed alterare la misurazione. Inoltre, l'installazione richiederebbe una superficie del liquido lineare/piatta, situazione non plausibile con l'utilizzo di agitatori meccanici proprio come nel nostro caso.

In commercio esiste anche un modello di analogico conduttivo, ma per mancanza di dati in nostro possesso riguardo la conduttività di isocianati e polioli, questo strumento non verrà preso in considerazione.

I prezzi dei sensori di livello, con certificazione SIL, sono variabili ma si può definire un range fra 300 e 1500 euro.

7.b_PRESSIONE

Per la misurazione della pressione esistono tre tipologie sensoristiche differenti: misura della pressione assoluta, relativa (digitali modulabili) e differenziale.

PRESSIONE ASSOLUTA E RELATIVA (modello di riferimento PMC-71, Figura 7.3) [25]



Trasduttore di pressione digitale con sensore in ceramica privo di olio per la misura di gas o liquidi

Il trasmettitore di pressione digitale Cerabar PMC71 con cella di misura ceramica capacitiva priva di olio, viene utilizzato in processi e applicazioni igieniche per la misura di pressione, livello, volume o massa dei liquidi e dei gas. Garantisce elevati livelli di sicurezza del sistema grazie alla membrana di ceramica resistente al vuoto con rilevazione di danni integrata. L'installazione rapida con campo di misura regolabile consente messa in servizio semplice, riduzione dei costi e risparmio di tempo. SIL2/3 secondo IEC 61508.

[Dimensionare](#) Confrontare

Vantaggi

- Adattabilità ad applicazioni in presenza di vuoto e con fluidi corrosivi e abrasivi
- Sicurezza di processo grazie alla rilevazione di danni nella membrana
- Sensore in ceramica di elevata purezza resistente al sovraccarico (99,9% Al₂O₃)
- Soluzione di gestione dei dati HistoROM per messa in servizio, manutenzione e diagnostica all'insegna della semplicità
- Messa in servizio semplice, guidata dal menù tramite display locale, da 4 a 20mA con HART, PROFIBUS PA, FOUNDATION Fieldbus
- Elevata sicurezza grazie all'accoppiatore a tenuta di gas con capacità fino a SIL2/3, certificato IEC 61508
- Disponibile con manifold montati: sempre adatti all'applicazione, sempre testati contro le perdite

Figura 7.3: Immagine, descrizione e vantaggi del sensore di pressione assoluta o relativa della E-H, modello PMC-71. Si noti la garanzia fornita per l'installazione di livelli di sicurezza SIL2 e SIL3. Figura tratta da [25].

Il principio di misura è basato sull'utilizzo di un'unità a membrana di processo in ceramica (nel caso di E-H chiamata Ceraphire®). Tale sensore in ceramica è privo di olio, quindi la pressione di processo crea una flessione della robusta membrana in ceramica, agendo direttamente su di essa. La variazione capacitiva in funzione della pressione è misurata in corrispondenza degli elettrodi del substrato in ceramica e della membrana di processo. Il campo di misura è determinato dallo spessore della membrana di processo.

Il sensore di pressione andrebbe posizionato sul fondo del recipiente, in questo modo si ottiene una misura diretta della pressione, del peso, e tramite l'implementazione dell'**Equazione 7.2** è possibile risalire al livello:

$$h = \frac{p}{\rho * g} \quad (7.2)$$

PRESSIONE DIFFERENZIALE (modello di riferimento PMD-75, Figura 7.4) [26]

Tramite i sensori di pressione assoluta e relativa (cioè togliendo la pressione dell'ambiente circostante), viene misurata anche la pressione di testa, ovvero la pressione esercitata sulla superficie del liquido dall'aria o gas presente sopra di esso. Per rilevare solamente la pressione del liquido (senza calcolare anche quella dell'aria) è necessario installare un misuratore di pressione differenziale.



Trasmettitore di pressione differenziale con sensore metallico per la misura della pressione differenziale

Il trasmettitore di pressione differenziale Deltabar PMD75 con sensore piezoelettrico e membrana metallica saldata, è usato in tutti i settori industriali per la misura continua in liquidi, vapori e gas. Il funzionamento a tre tasti consente messa in servizio e funzionamento semplici e affidabili. Il modulo dati HistoROM integrato permette una facile gestione dei parametri del dispositivo e del processo. Progettato secondo IEC 61508 per l'uso in applicazioni di sicurezza SIL2/3.

[Dimensionare](#)

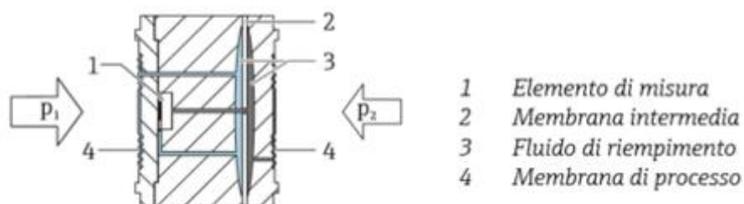
Confrontare

I prezzi sono disponibili dopo accesso a

Figura 7.4: Immagine e descrizione del sensore di pressione differenziale della E-H, modello PMD-75. Si noti la garanzia fornita per l'installazione di livelli di sicurezza SIL2 e SIL3. Figura tratta da [26].

All'interno del sensore sono presenti due membrane parallele di processo separate da una membrana intermedia. Con il sopraggiungere dei due fluidi di riempimento (liquido dal fondo e gas dalla testa), le membrane di processo si flettono su entrambi i lati a causa delle pressioni operative. Uno dei due fluidi di riempimento trasferisce la pressione a un ponte resistivo (tecnologia dei semiconduttori). Il sistema misura ed elabora ulteriormente la variazione della tensione in uscita dal ponte, che dipende dalla pressione differenziale. In **Figura 7.5** è mostrato il meccanismo di misura e la relazione fra le pressioni misurate e la portata.

Membrana di processo in metallo



Misura di portata

Misura di portata con Deltabar S e dispositivo principale:

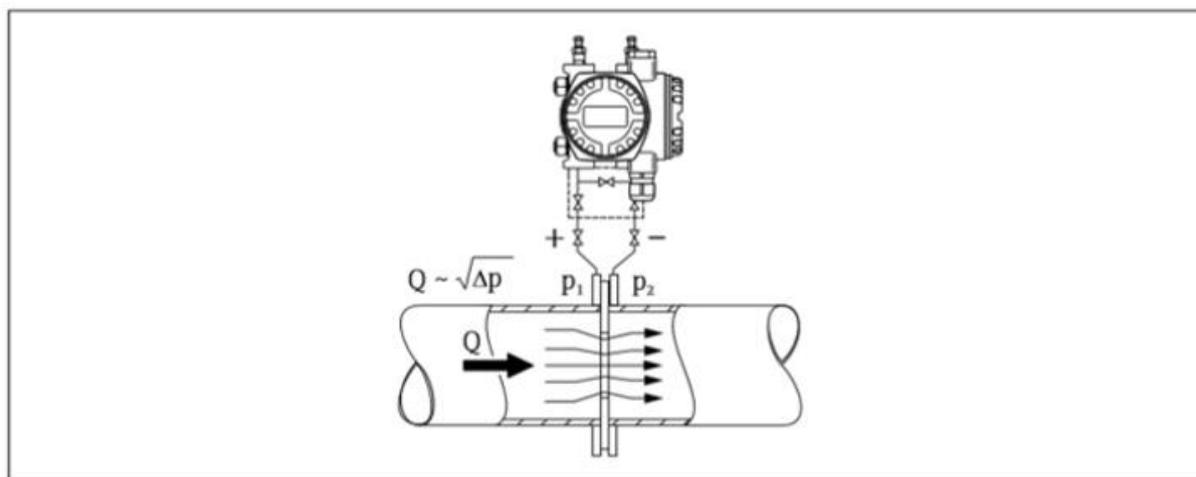


Figura 7.5: In alto a sinistra è raffigurata, in sezione, il meccanismo di misura della pressione grazie alle membrane costituenti il sensore. In alto a destra è presente il principio di misura di pressione differenziale: del fluido sul fondo rispetto il fluido di testa. In basso invece viene raffigurata la relazione fra la differenza di pressione (p_1-p_2) e la portata. Figura tratta da [26].

Tra i diversi vantaggi c'è il'opzione del *taglio di bassa portata*: se attiva, questa funzione non considera le piccole portate, che possono causare anche forti fluttuazioni del valore misurato.

Dunque, è semplice notare come questo strumento restituisca direttamente il valore della portata massica, misura richiesta per i nostri scopi.

Il prezzo indicativamente varia nel range 150-600 euro.

7.c_TEMPERATURA

Nell'automazione di processo esistono due modalità di misura: RTD (rilevatori di termoresistenza) e TC (termocoppie). Il controllo del calore di reazione è attuato grazie all'uso delle seguenti sonde.

L'RTD rileva i cambiamenti di resistenza elettrica con una variazione di temperatura tra -200°C e $+600^{\circ}\text{C}$ con elevata precisione e stabilità di misura a lungo termine. La termocoppia, invece, è composta da

due metalli diversi collegati ad una estremità; se le estremità libere sono esposte a temperature differenti si genera un potenziale elettrico (forza termoelettrica) che verrà rilevato e, facendo riferimento alle tabelle teoriche, convertito in temperatura alla connessione (giunzione di misura).

Presso il sito di Villanova d'Asti, la tipologia sensoristica utilizzata è quella della termoresistenza.

RTD – RILEVATORI DI TERMORESISTENZA (modello TR-13, Figura 7.6) [27]



Tecnologia di misura della temperatura completa e comune per quasi tutti i settori industriali

Robusto termometro modulare applicabile in quasi tutti i settori. Un trasmettitore da testa opzionale, dotato di tutti i più comuni protocolli di comunicazione, rende il dispositivo pronto per l'uso con una maggiore precisione e affidabilità di misura rispetto ai sensori a cavo fisso. Una varietà di connessioni al processo, dimensioni e materiali offrono flessibile possibilità di applicazione.

[Dimensionare](#) Confrontare

I prezzi sono disponibili dopo accesso e configurazione

Figura 7.6: Immagine e descrizione del sensore di temperatura della E-H, modello TR-13. Figura tratta da [27].

Il termometro in questione applica la modalità RTD modulare ed è costituito da 3 parti: l'elemento sensibile o misuratore, la flangia e la testa con trasmettitore (certificato SIL). L'elemento misuratore è costituito da una resistenza elettrica con un valore pari a 100 Ω a 0 °C, da cui deriva la denominazione "Pt100". Il valore di resistenza aumenta all'aumentare delle temperature in base alle caratteristiche del materiale del resistore (in questo caso platino). Queste particolari tipologie di sensori sono dette termistori PTC (Positive Temperature Coefficient). Il valore del coefficiente è stabilito con $\alpha = 0,00385$ °C⁻¹, calcolato tra 0 e 100 °C in base alla scala ITS90 (International Temperature Scale). Cambiando la temperatura, varierà il valore della resistenza (perché viene applicata una differenza di tensione) e varierà di conseguenza anche la quantità di corrente attraversante il circuito; tale valore di corrente verrà trasmesso al PLC tramite vari trasmettitori: a titolo di esempio il iTEMP® TMT162 della E-H ha certificazione SIL.

Esistono due tipologie di termoresistenze: la WW (Wire Wound) e la TF (Thin Film).

Le termoresistenze WW sono costituite da un doppio avvolgimento di un filo conduttore finissimo in platino altamente purificato, inserito all'interno di un supporto in ceramica. Quest'ultimo, a sua volta, è sigillato nella parte superiore e inferiore con uno strato protettivo in ceramica. Le misure eseguite con queste termoresistenze non sono solo altamente riproducibili, ma presentano anche una curva caratteristica di resistenza/temperatura che si mantiene molto stabile nel tempo all'interno di campi di temperatura fino a 600 °C. Uno svantaggio può essere riconducibile alle dimensioni relativamente grandi di questo strumento che, di conseguenza, diviene sensibile alle vibrazioni.

Le termoresistenze TF, invece, sono realizzate da un film di platino depositato su un substrato in ceramica fino a ottenere uno spessore di 1 μm e poi protetto da uno strato di vetro. Questa soluzione offre i seguenti vantaggi: dimensioni più contenute rispetto alla versione WW e resistenza alle vibrazioni notevolmente più elevata. Le termoresistenze a film sottile sono versioni piatte e microscopiche delle termoresistenze a filo conduttore (WW), ma presentano una notevole differenza dal punto di vista della misura: le caratteristiche di espansione in funzione della temperatura dei diversi strati di questa struttura causano stress meccanici minimi. Per questo motivo, rispetto le curve caratteristiche standard resistenza/temperatura delle termoresistenze TF, a temperature elevate tali curve variano notevolmente. Si traduce, quindi, in un intervallo di applicazione in campo a temperature inferiori i 400 °C.

La sensoristica appena descritta ha un costo abbastanza contenuto: se si tratta di sensori certificati il prezzo è di circa € 300, mentre senza la certificazione si abbassa a soli 100 euro.

7.d_PORTATA

Per quanto concerne la misura della portata, questa può essere misurata utilizzando quattro diversi misuratori: i massici di Coriolis, a ultrasuoni, elettromagnetici e a vortice.

MASSICI DI CORIOLIS (modello Promass F300, Figura 7.7) ^[28]



Proline Promass F 300 per l'industria chimica

Misuratore di portata ad elevata robustezza e precisione, con trasmettitore compatto e di facile accesso

Promass F è un sensore estremamente preciso e robusto. Immune alle variazioni e agli ambienti difficili, adatto alla più ampia gamma di applicazioni. Il trasmettitore compatto Promass F 300 offre un'elevata flessibilità in termini di funzionamento e integrazione nel sistema: accesso da un lato, display separato e opzioni di connettività migliorate. Heartbeat Technology assicura l'affidabilità della misura e consente l'estensione dei cicli di ritaratura.

[Dimensionare](#)

Confrontare

I prezzi sono disponibili dopo accesso e configurazione

Figura 7.6: Immagine e descrizione del misuratore di portata ad effetto Coriolis della E-H, modello Promass F300. Figura tratta da [28].

Il massico di Coriolis è così nominato in quanto si basa sul principio della "forza di Coriolis", grazie alla quale si misura direttamente la massa (richiesta dalle procedure di sicurezza BASF), ma simultaneamente è possibile misurare anche la portata massica, volumica, la densità e la temperatura.

All'interno del corpo dello strumento è presente un tubo concavo messo in moto oscillatorio grazie ad un agitatore: se il fluido all'interno è fermo, l'oscillazione è costante; non appena il fluido inizia a

scorrere l'oscillazione cambia, sviluppandosi componenti torsionali che vanno a sovrapporsi all'oscillazione del tubo stesso a causa dell'inerzia del fluido. Grazie alla presenza delle forze di Coriolis, le sezioni d'ingresso e di uscita del tubo di misura oscillano in direzioni diverse: appositi sensori rilevano questi cambiamenti di oscillazione del tubo in termini di tempo e spazio. Tale fenomeno rilevato prende il nome di variazione di fase ed è la misura diretta della quantità di fluido che sta defluendo: tanto maggiore è la velocità di deflusso (portata), tanto maggiore è lo sfasamento dell'oscillazione del tubo. Tramite la **Figura 7.8** è possibile avere un'idea del principio di funzionamento.

L'**Equazione 7.3** è alla base del principio di misura:

$$F_c = 2\Delta m(v * m) \quad (7.3)$$

Dove: F_c è la forza di Coriolis
 Δm è la massa in movimento
 v è la velocità radiale in oscillazione
 m è la velocità rotazionale

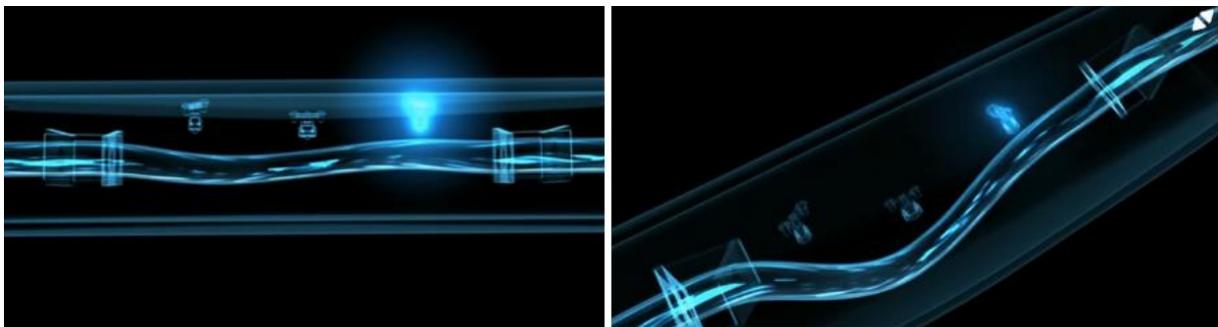


Figura 7.8: Rappresentazione del tubo concavo oscillante presente nel corpo del massico di Coriolis. Si può osservare, grazie alla vista dall'alto (a sinistra) e ruotata (a destra), la deformazione del tubo concavo ed immaginarne l'oscillazione laterale. Sono, inoltre, presenti i due sensori di movimento (laterali) e l'agitatore (centrale). Figura tratta da [28].

Per misurare simultaneamente la densità, i sensori misurano anche la frequenza delle oscillazioni del tubo (quante volte il tubo oscilla in 1 secondo, ad esempio): la densità sarà inversamente proporzionale alla frequenza, il che vuol dire che se il fluido ha una densità elevata (idealmente più pesante), l'oscillazione sarà lenta e la frequenza bassa.

Avendo a disposizione la densità e la portata massica è possibile risalire alla portata volumica, mentre con la presenza di un sensore di temperatura integrato è possibile conoscere anche la temperatura del fluido.

Il modello Promass I300 (**Figura 7.9** a sinistra) ha due caratteristiche aggiuntive: la possibilità di avere un corpo definito "full body", ossia il diametro del tubo concavo è uguale a quello della linea su cui installarlo e la possibilità di misurare anche la viscosità, con la richiesta di avere basse perdite di pressione e un trattamento delicato del fluido (filtrazione, ecc).

Il modello Q300 (**Figura 7.9** a destra), invece, ha l'ulteriore caratteristica di misurare la portata di un flusso bifasico senza incorrere in errori di misurazione causate dalla presenza di bolle o sacche di aria all'interno di un liquido.



Figura 7.9: Immagine del misuratore di portata ad effetto Coriolis della E-H, modello Promass I300 a sinistra e Q300 a destra. Figura tratta da [29],[30].

Il costo di questi dispositivi è variabile in base ai diametri e alle caratteristiche richieste, si può variare in un range di valori compreso fra € 4'000 e 11'000 euro.

FLUSSIMETRO A ULTRASUONI (modello Prosonic Flow-92F, Figura 7.10) [31]



Flussimetro accurato, alimentato in loop, percorso parallelo innovativo per tratti in entrata minimi

Prosonic Flow F è il sensore in linea dal robusto design industriale per la misura ad ultrasuoni di fluidi. In combinazione con il trasmettitore Prosonic Flow 92 loop-powered, il dispositivo offre una facile integrazione di sistema e precisione ad un prezzo interessante. Prosonic Flow 92F è ideale per l'industria chimica e petrolchimica.

[Dimensionare](#)

Confrontare

I prezzi sono disponibili dopo accesso e configurazione

©Endress+Hauser

Figura 7.10: Immagine e descrizione del misuratore di portata a ultrasuoni della E-H, modello Prosonic Flow-92F. Figura tratta da [31].

Mediante onde a ultrasuoni, questo dispositivo permette di misurare la portata volumica indipendentemente dalla conducibilità elettrica, dalla pressione, dalla temperatura e dalla viscosità.

Esistono due tipologie di flussimetri: in linea (ovvero con i sensori all'interno della tubazione) e clamp-on (con sensori esterni). Quest'ultimi utilizzati solo per misurazioni temporanee/discontinue.

Il principio alla base è quello della differenza di transito mediante gli ultrasuoni. All'interno dello strumento, coppie di sensori sono posizionate una di fronte all'altra con angolo di misura definito; ciascun sensore può trasmettere o ricevere un segnale ultrasonoro, generato applicando una tensione ai cristalli piezoelettrici presenti. Viceversa, quando il segnale investe l'altro sensore, si crea una tensione: più sensori sono presenti e più accuratamente si può rilevare e compensare analiticamente le deformazioni del profilo idraulico lungo tutta la sezione del tubo di misura.

Quando il fluido è fermo i tempi di transito delle onde dei vari sensori sono uguali sia verso monte che verso valle. Mentre, se il fluido si muove, i segnali sono accelerati lungo la direzione di deflusso e sono rallentati quelli contro la direzione di deflusso: ne risulta che i segnali hanno differenti tempi di transito e questa differenza in termini di tempo è direttamente proporzionale alla velocità del fluido, ovvero viene calcolata la portata volumetrica.

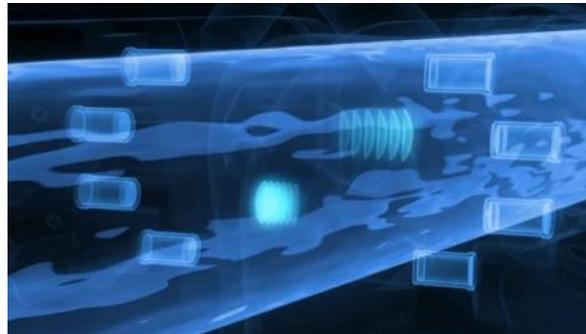


Figura 7.10: Raffigurazione della linea con installato il flussimetro a ultrasuoni. Si può osservare la presenza delle coppie di sensori posizionate una di fronte all'altra; inoltre, è possibile notare la raffigurazione della traiettoria del segnale ultrasonoro attraversante il fluido. Figura tratta da [31].

Rispetto al massico di Coriolis, non presenta nessuna perdita di carico, nessun rischio di abrasioni, il che si traduce in una maggiore durata. Di contro però, non si ottiene la misura richiesta dalle procedure interne BASF.

Il costo di questo strumento si aggira attorno i 3'000 euro.

FLUSSIMETRO ELETTROMAGNETICO (modello Promag L400, Figura 7.11) [32]



Flussimetro per l'industria delle acque e delle acque reflue con sensore ottimizzato nel peso

Il peso ottimizzato Promag L è adatto per applicazioni nell'industria delle acque e delle acque reflue. Grazie al concetto di flangia lap-joint, il flussimetro offre un'installazione flessibile e semplice. Promag L 400 consente di risparmiare tempo e costi grazie all'ampia funzionalità del trasmettitore ottimizzato per l'acqua e le acque reflue. Inoltre, Heartbeat Technology garantisce sempre la conformità e la sicurezza del processo.

[Dimensionare](#)

Confrontare

I prezzi sono disponibili dopo accesso e configurazione

Figura 7.11: Immagine e descrizione del misuratore di portata elettromagnetico della E-H, modello Promag L400. Figura tratta da [32].

Questa tipologia di misuratori di portata funziona solamente con fluidi conducibili, in quanto si basano sul principio elettromagnetico di Faraday: corrente elettrica generata da un campo magnetico.

Due bobine a filo di rame sono posizionate all'interno di un misuratore elettromagnetico e tramite le espansioni polari generano un campo elettromagnetico omogeneo che attraversa la sezione della

tubazione e il fluido in essa contenuta. Due elettrodi, posti a 90° sulla parete di misura, rilevano la tensione elettrica indotta. Un apposito rivestimento isolante evita il cortocircuito tra parete metallica ed il liquido conduttibile.

Se il fluido non si muove, non si rileva nessuna tensione indotta ai capi degli elettrodi, le particelle del fluido (caricate elettricamente) sono distribuite in modo uniforme. Nel momento in cui il fluido inizia a muoversi, il campo magnetico applica una forza alle particelle cariche con uno specifico risultato: le particelle caricate positivamente e negativamente si separano verso gli elettrodi opposti, generando così una tensione elettrica agli elettrodi rilevata da essi stessi (il principio è raffigurato nella **Figura 7.12**). La tensione è direttamente proporzionale alla velocità di deflusso nella tubazione.

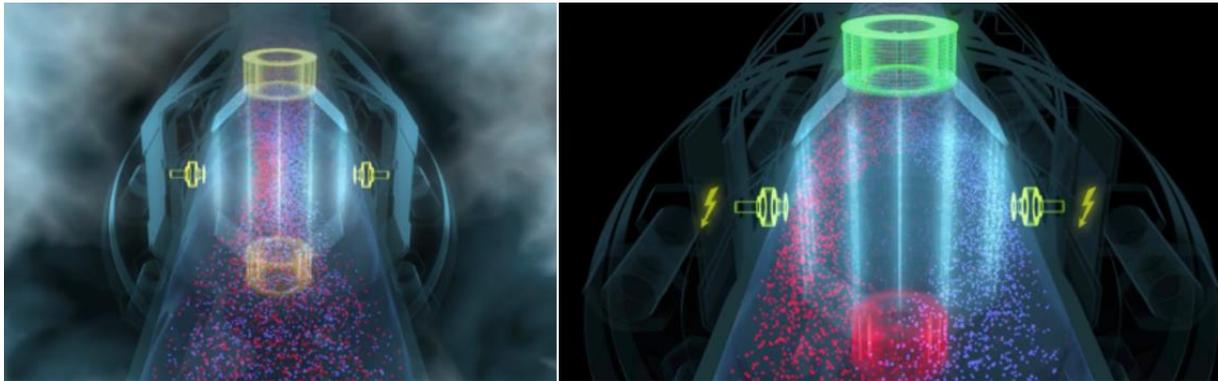


Figura 7.12: Raffigurazione della linea con installato il flussimetro elettromagnetico. Si può osservare le due bobine posizionate una di fronte all'altra, generanti il campo magnetico e gli elettrodi posti a 90° rispetto la parete e rispetto alle bobine, misuranti la tensione elettrica generata dalle particelle cariche; è possibile notare come il flusso di particelle cariche positivamente e negativamente venga separato nel momento in cui viene applicato il campo magnetico. Figura tratta da [32].

Il valore della portata volumica è calcolato conoscendo anche la sezione del tubo: tanto maggiore è la portata e tanto maggiore è la tensione agli elettrodi.

Un vantaggio di questo strumento è la capacità di misurare in maniera molto precisa anche i fluidi con solidi sospesi; inoltre, la misurazione è indipendente da viscosità, densità, pressione e temperatura. Anche in questo caso non si hanno perdite si carico e possibili ostruzioni della linea, non è dunque richiesta manutenzione.

Come nel caso precedente, però, viene misurata la sola portata volumica.

Il prezzo, indicativamente, è di circa € 1'500.

MASSICI A VORTICE (modello Prowirl F200, **Figura 7.13**) ^[33]



Misuratore di portata versatile con funzione di rilevamento del vapore umido e accuratezza "best-in-class"

Prowirl F è il flussimetro multivariabile con misura del vapore umido in linea. L'opzione di taratura PremiumCal garantisce un'eccellente precisione di misura e la massima disponibilità dell'impianto a basse portate di gas, vapore e liquidi. Grazie alla vera e propria tecnologia loop-powered, Prowirl F 200 consente un'integrazione economica e senza soluzione di continuità in impianti esistenti. Offre la massima sicurezza operativa in aree a rischio di esplosione. Heartbeat Technology garantisce la sicurezza del processo in ogni momento.

 Dimensionare

Confrontare

I prezzi sono disponibili dopo accesso e

Figura 7.13: Immagine e descrizione del misuratore di portata a vortice della E-H, modello Prowirl F200. Figura tratta da [33].

Questo modello permette una misurazione multivariabile, come nel caso del massico di Coriolis: portata massica, volumica, temperatura e flusso di energia.

Il principio alla base è quello della pressione esercitata dai vortici: all'interno del tubo è presente un ostacolo chiamato "barra generatrice" che produce un vortice nel fluido. A valle della barra generatrice c'è un sensore meccanico che rileva le piccole differenze di pressione del fluido in movimento.

Se il fluido è fermo, non si sviluppano vortici, ma quando viene messo in movimento e raggiunge un certo valore di portata, gradualmente, a valle della barra generatrice, si formano i vortici. I vortici creati si staccano alternativamente da ciascun lato della barra e in seguito vengono trascinati via dal deflusso del fluido. In tal modo, si generano zone di alta e bassa pressione a valle, conosciuto come "fenomeno di Karman Vortex Frix" (**Figura 7.14**).

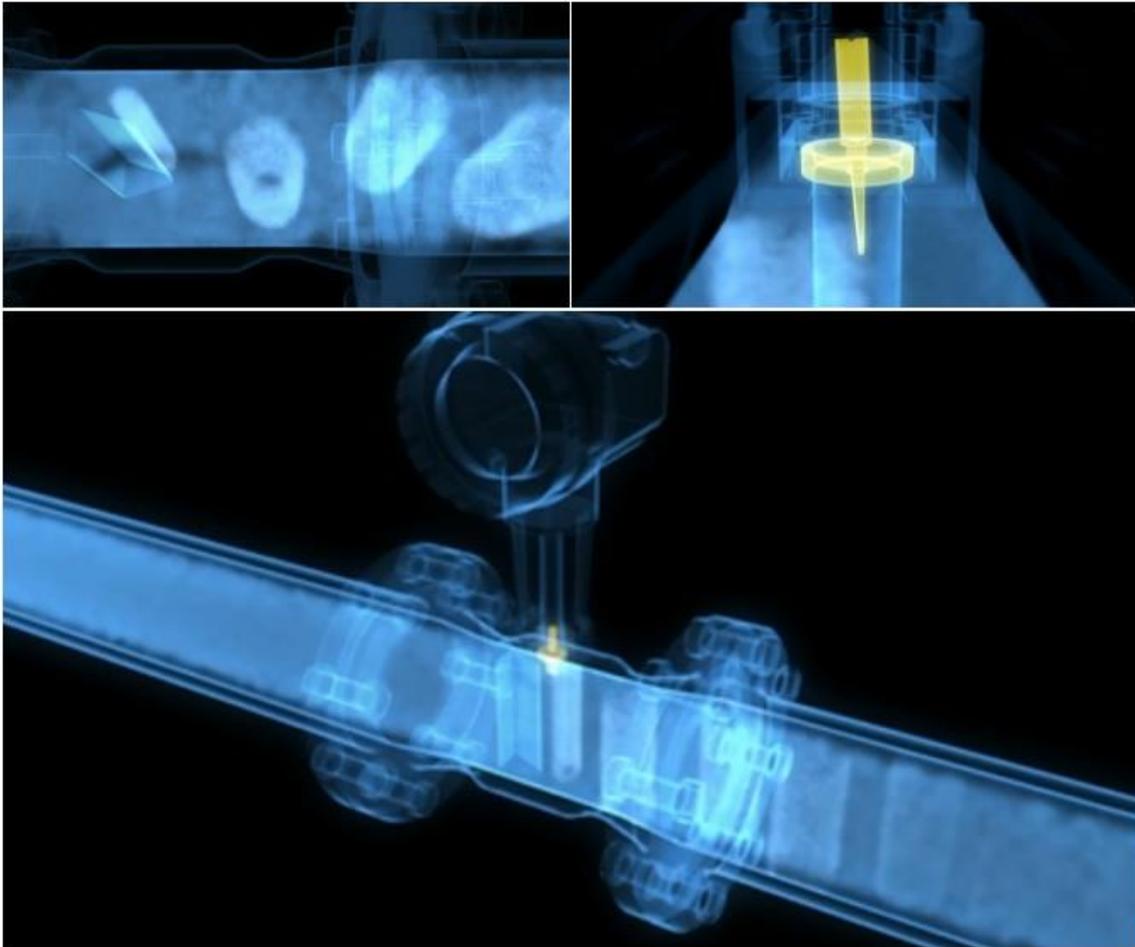


Figura 7.14: Rappresentazione della linea con installato il flussimetro a vortice. Si possono osservare i particolari costruttivi: la barra generatrice in alto a sinistra, il sensore meccanico oscillante in alto a destra ed i vortici formatosi. Figura tratta da [33].

Queste differenze di pressione corrispondono esattamente alla frequenza di passaggio dei vortici e sono rilevate dal sensore meccanico capacitivo posto subito dopo la barra. Il sensore meccanico invia il segnale digitale all'elettronica presente nel trasmettitore, inoltre, è molto ben bilanciato e le vibrazioni delle tubazioni non vengono rilevate, come anche i picchi di pressione e shock termici.

La distanza fra due vortici consecutivi corrisponde ad un determinato volume di fluido, ecco che la portata totale volumica è calcolata contando il numero dei vortici che passano: tanto maggiore è la velocità di deflusso, tanto maggiore sarà la frequenza dei vortici.

È possibile integrare una sonda di temperatura nel sensore meccanico e un flow computer al trasmettitore: in questo modo è possibile calcolare anche la portata massica o l'energia in funzione della temperatura.

Una delle limitazioni di questo strumento è rappresentata proprio dalla formazione dei vortici: per liquidi di alta viscosità non si riesce a raggiungere il numero di Reynolds (**Formula 7.4**) sufficiente per la creazione di moto turbolento e, quindi, dei vortici.

$$Re = \frac{d \times \rho \times v}{\mu} \quad (7.4)$$

Il prezzo indicativo è di circa € 2'000.

7.e_SENSORI DI GIRI

Cambiando completamente la variabile ricercata (dapprima la massa o la portata massica), per coprire il rischio D è richiesto un sensore di giri per l'agitatore meccanico del reattore e che sia certificato SIL. Per questo motivo sono stati identificati e studiati i sensori induttivi di prossimità della Pepperl+Fuchs.

Oltre ai design cubici, Pepperl + Fuchs offre anche un ampio portafoglio di sensori cilindrici standard. Prendendo come esempio il sensore induttivo cilindrico NCN4, questo necessita di un altro device: l'amplificatore switch, entrambi raffigurati in **Figura 7.15**.



Figura 7.15: Immagine e descrizione del sensore induttivo di prossimità (modello NCN4) e dell'amplificatore switch necessario. Figura tratta da [19].

Il sensore induttivo di prossimità viene utilizzato ove sia richiesto un rilevamento affidabile e senza contatto di oggetti metallici fino a una distanza di 100 mm. Un'ampia varietà di design e materiali, combinata con una gamma completa di cavi e connettori, offre la soluzione giusta per ogni applicazione. Questi sensori cilindrici vengono utilizzati per il rilevamento della posizione nelle macchine utensili, il monitoraggio delle posizioni finali sicure, il rilevamento di movimento di ingranaggi reattoristici, tra molte altre applicazioni.

I metalli rilevati dal sensore sono riportati in **Figura 7.16**.

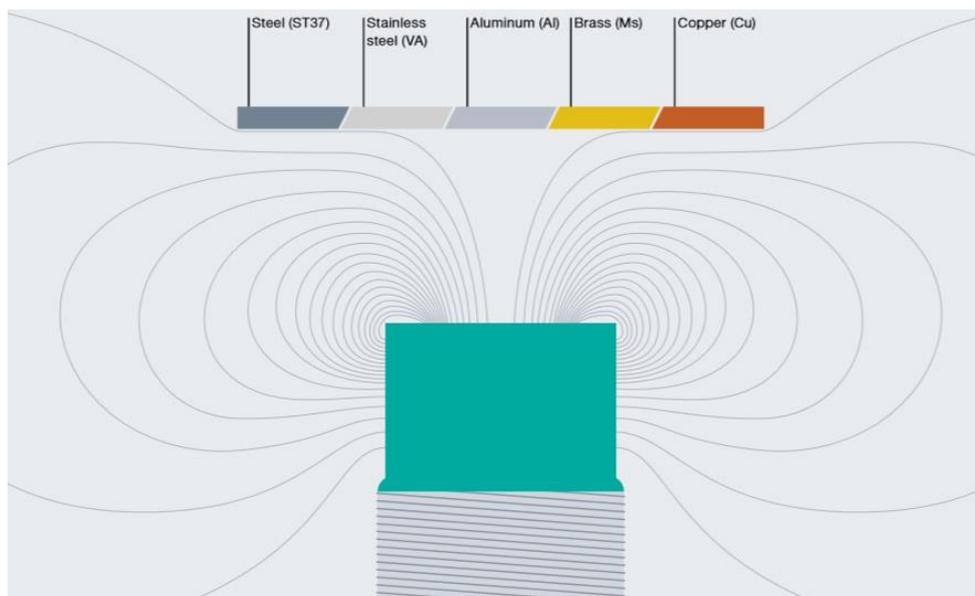


Figura 7.16: Dettaglio di rilevazione di superfici metalliche. Vengono inoltre riportati le tipologie di metalli rilevati. Figura tratta da [19].

Gli amplificatori invece, vengono richiesti per convertire il segnale dello strumento, in segnale digitale, leggibile dal PLC.

7.f_POSSIBILI SOLUZIONI E NON

Salta subito all'occhio che i massici di Coriolis e i massici a vortici restituiscano molte più informazioni contemporaneamente rispetto alle altre tipologie di sensori per quantificare la massa, dunque questo potrebbe essere ritenuto un ottimo motivo per scegliere questa tipologia sensoristica.

Per quanto concerne i misuratori di livello (o volume) switch e radar hanno due diverse difficoltà di installazione: la prima riguarda lo sporco eccessivo e veloce a causa dei vapori degli isocianati, il che richiederebbe interventi di manutenzione e pulizia molto ravvicinati, il secondo motivo invece riguarda la difficoltà di installazione. Infatti, il sensore di livello più utile nel nostro caso sarebbe quello radar da posizionare in alto, sul coperchio, dove sono già presenti le flange per l'installazione, ma sussiste un problema: le flange sono vicine all'albero dell'agitatore e dalle informazioni tecniche della E-H non è consigliata questa installazione per l'errore di misura. Inoltre, proprio per la presenza dell'agitatore e per la modalità di misurazione del radar, questo avrebbe bisogno di un fluido calmo per la misura, dunque sarebbero necessarie modifiche impiantistiche sul reattore come un tubo di calma al suo interno o un bypass esterno dove si inserisce il sensore di livello per la misura, operazioni che, per motivi legislativi ed economici/impiantistici, non sono attuabili e dunque possiamo scartare questa prima opzione. Un altro svantaggio è la misura indiretta della massa (dato ricercato dai nostri obiettivi), in quanto restituisce il livello che dovrà essere convertito in peso, dunque la misura risulterà più imprecisa perché non si hanno dati di densità correlati alla temperatura.

Il sensore di pressione e quello differenziale, oltre a fornire i valori di pressione, restituisce il peso della sostanza presente nel reattore, il che è utile per i nostri obiettivi; per convertire il peso in pressione si usa la correlazione (7.2), dove la densità è in funzione con la temperatura, la cui correlazione non è sempre ben nota. Anche in questo caso vi è il problema dello sporco dei sensori a causa dell'elevata viscosità dei polioli e volatilità degli isocianati. Concludendo, questa opzione non è da scartare, ma possiamo tenerla in considerazione.

Giungendo a parlare dei misuratori di portata, questi strumenti restituiscono molte più informazioni contemporaneamente; questo sarà il motivo principale della scelta di installare tale tipologia di sensori. I massici elettromagnetici per poter eseguire la misura necessitano di un fluido conduttibile; purtroppo però, per mancanza di dati a disposizione sulla conducibilità di isocianati e polioli, non è stato possibile effettuare uno studio approfondito sul dimensionamento di questi sensori. La tipologia ad ultrasuoni è molto comoda, perché non dà problemi di perdite di carico, ma fornisce esclusivamente la portata, nessun altro dato aggiuntivo e per questo motivo si è preferito scartarli. Rimangono dunque i massici di Coriolis e a vortice, però presentano alcuni svantaggi: sono molto più costosi rispetto alle altre categorie di misuratori di portata; è quindi necessario uno studio d'installazione per inserire un numero limitato di massici (da scartare subito l'ipotesi di installare un sensore per linea). Infine, vi è il problema dello sporco all'interno dello strumento di misura.

Si è scoperto che i massici a vortice non sono utilizzabili nel nostro caso, in quanto servirebbe un fluido con una viscosità tale da permettere la turbolenza anche a basse portate, mentre con isocianati e polioli con una viscosità medio-alta e per le portate a volte basse, non sempre il Reynolds calcolato restituisce valori da flusso turbolento; quindi, esisterebbe il rischio di non avere la formazione dei vortici che servono per la misura, oltre ad avere delle perdite di carico molto ingenti.

I massici di Coriolis sono sicuramente i più completi e i meno influenti sulle perdite di carico (rispetto ai massici a vortice), hanno però un ulteriore problema: vi è un errore di misura più o meno grande quando scorrono dei fluidi bifasici e, purtroppo, si è proprio in questa situazione.

Esistono tre tipologie di flusso bifasico liquido-gas, esse vengono descritte in **Figura 7.17**.



Figura 7.17: Descrizione e raffigurazione delle tipologie di flusso bifasico. Figura tratta da [10].

Nello stabilimento di Villanova siamo in presenza della terza tipologia, proprio legata alla produzione batch con unica sorgente ed N destinazioni e direzioni tetto-basso (top and bottom), problema che però si presenta solo per la parte iniziale di carico (si stima all'incirca i primi 300kg).

LIVELLI SIL ATTESI DALL'IMPLEMENTAZIONE DEI DISPOSITIVI DI SICUREZZA

Dalla precedente Gap Analysis effettuata, si è identificata la necessità di implementare i misuratori di portata in un loop SIL1 per la categoria 2 e loop SIL2 per la categoria 3.

L'architettura del livello SIL1 è ottenuta, ad esempio facendo riferimento agli isocianati, installando un massico sulla linea di ingresso dei poli-isocianati collegato al PLC e alla valvola di controllo (standard BASF).

Sempre facendo riferimento agli isocianati, l'architettura del livello SIL2 è ottenuta installando non solo il misuratore di portata, ma anche un PLC ed una valvola adibiti alla sola sicurezza.

A titolo d'esempio, si riportano gli schemi delle due architetture e i rispettivi PFD_{avg} attesi per garantire il livello SIL richiesto (**Figura 7.18** e **Figura 7.19**).

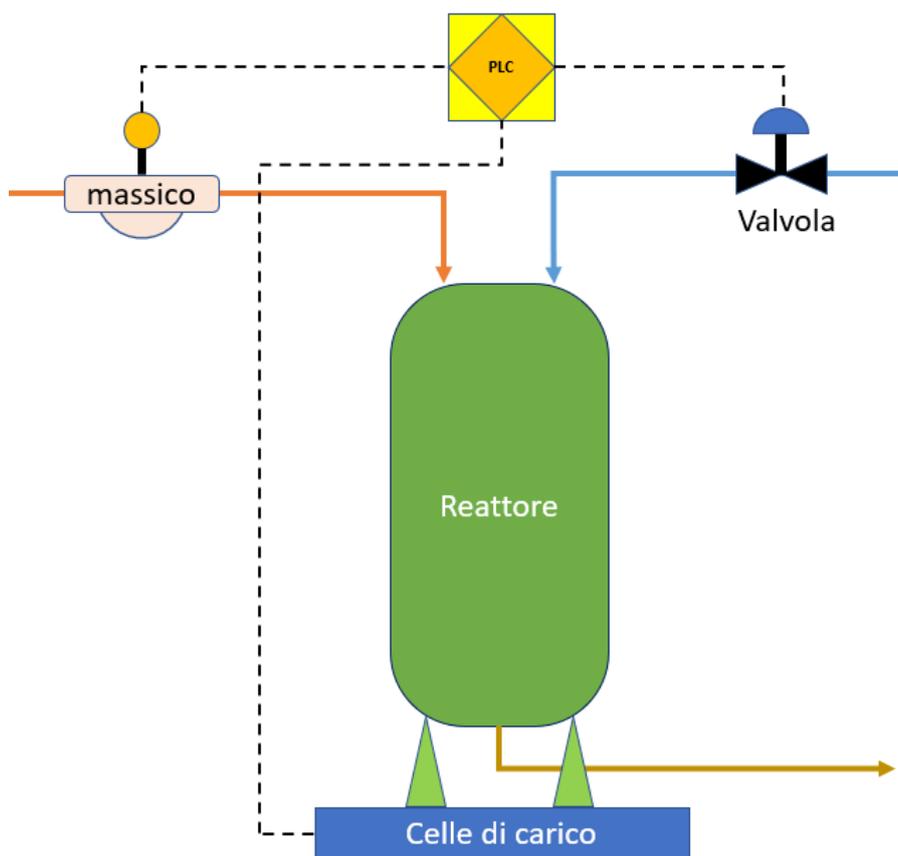


Figura 7.18: Schema architettura SIL1 richiesta dal “New Prepolymer Safety Concept”.

Prendendo in considerazione i documenti di certificazione rilasciati dai fornitori di tale strumentazione si può risalire al tasso di guasto del massico e alla PFD_{avg} del PLC ^{[34], [35]}, mentre per la valvola di regolazione di portata si è utilizzato il valore del tasso di guasto presente in letteratura ^[12]; grazie a tali dati si può calcolare la PFD_{avg} del loop in esame (con tempo intercorrente fra i test di 1 anno): il valore ottenuto è 0.02282, ovvero compreso fra 10^{-1} e 10^{-2} . Quindi effettivamente il livello SIL atteso è quello richiesto, cioè SIL1.

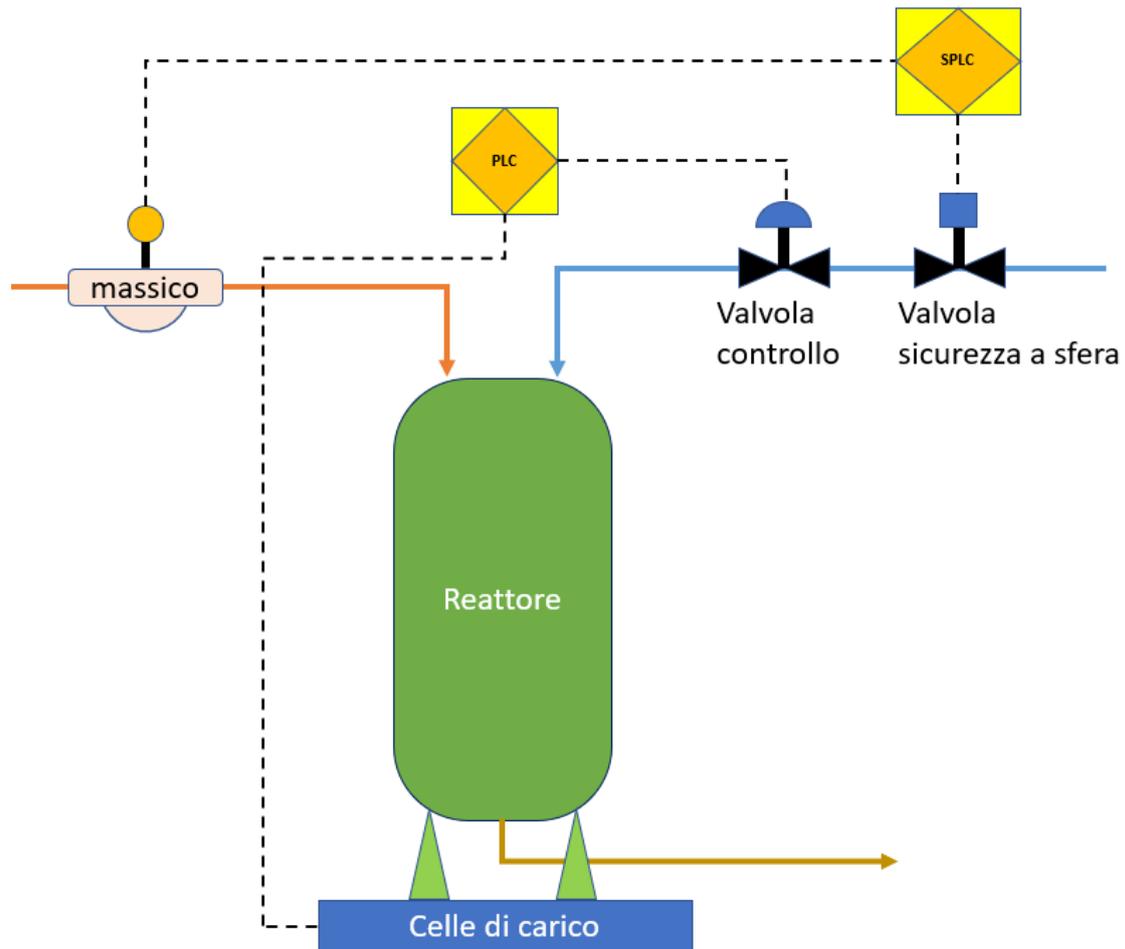


Figura 7.19: Schema architettura SIL2 richiesta dal “New Prepolymer Safety Concept”.

Prendendo in considerazione i documenti di certificazione rilasciati dai fornitori di tale strumentazione si può risalire al tasso di guasto del massico e della valvola a farfalla e alla PFD_{avg} del PLC [34], [35], [37], grazie a tali dati si può calcolare la PFD_{avg} del loop in esame (con tempo intercorrente fra i test di 1 anno): il valore ottenuto è 0.00996, ovvero compreso fra 10^{-2} e 10^{-3} . Quindi effettivamente il livello SIL atteso è quello richiesto, cioè SIL2. Da notare però che la PFD_{avg} calcolata è prossima al 10^{-2} , dunque per diminuirla senza ricorrere alla ridondanza si consiglia di dimezzare il tempo fra due test, ovvero eseguire un test ogni 6 mesi: in questo caso il valore atteso diviene 0.00499.

I calcoli eseguiti si possono trovare nel capitolo 13, appendice D.

8_INSTALLAZIONE

Si passa ora allo studio della possibile installazione della tipologia di massici scelta, iniziando con il dimensionamento e poi esaminando più nel dettaglio le problematiche derivanti dall'installazione e funzionamento dei dispositivi ed alle possibili soluzioni per risolvere tali problemi.

8.a_DIMENSIONAMENTO

All'interno della classe dei massici di Coriolis sono disponibili numerosi dispositivi con caratteristiche diverse; si è eseguito lo studio di dimensionamento, ed in particolare si è utilizzato il tool di dimensionamento della E-H per verificare se quello specifico dispositivo fornirà una misura della portata e della densità precisa di polioli e di isocianati; successivamente, si è studiato di quale diametro si necessita con le portate specifiche trattate dai vari reattori e differenziate anche dalla tipologia di carico.

Entrando nella sezione del tool di dimensionamento (**Figura 8.1**) si inseriscono i valori di viscosità e densità rappresentanti polioli ed isocianati (separatamente, eseguendo dunque due differenti dimensionamenti), poi si inseriscono i valori di temperatura pari a 50°C e pressione 6 bar_a ed infine si inseriscono i valori di portata e si sceglie la tipologia di massico da utilizzare.

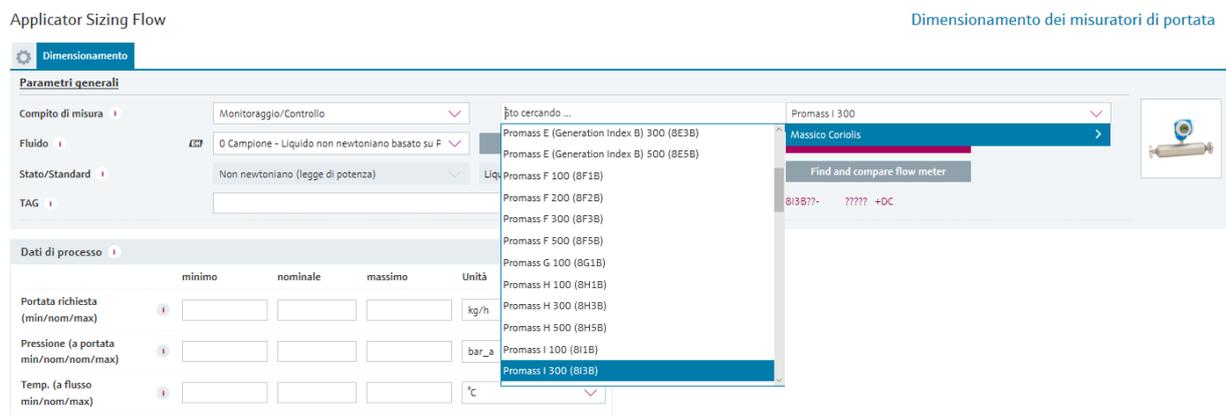


Figura 8.1: Dettaglio del tool di dimensionamento della E-H, sezione inserimento dati. Figura tratta da [22].

I valori di portata da inserire in fase di dimensionamento dipendono da quattro fattori, di seguito riportati e riassunti in **Figura 8.2**.

- di quale reattore si tratta (RA1, RA2, RA3, RA4)
- la provenienza delle materie prime (carichi veloci da tubo, carichi lenti da pompa, ecc)
- la tipologia delle materie prime (isocianati e polioli)
- il diametro delle tubazioni (DN50, DN25, DN15)

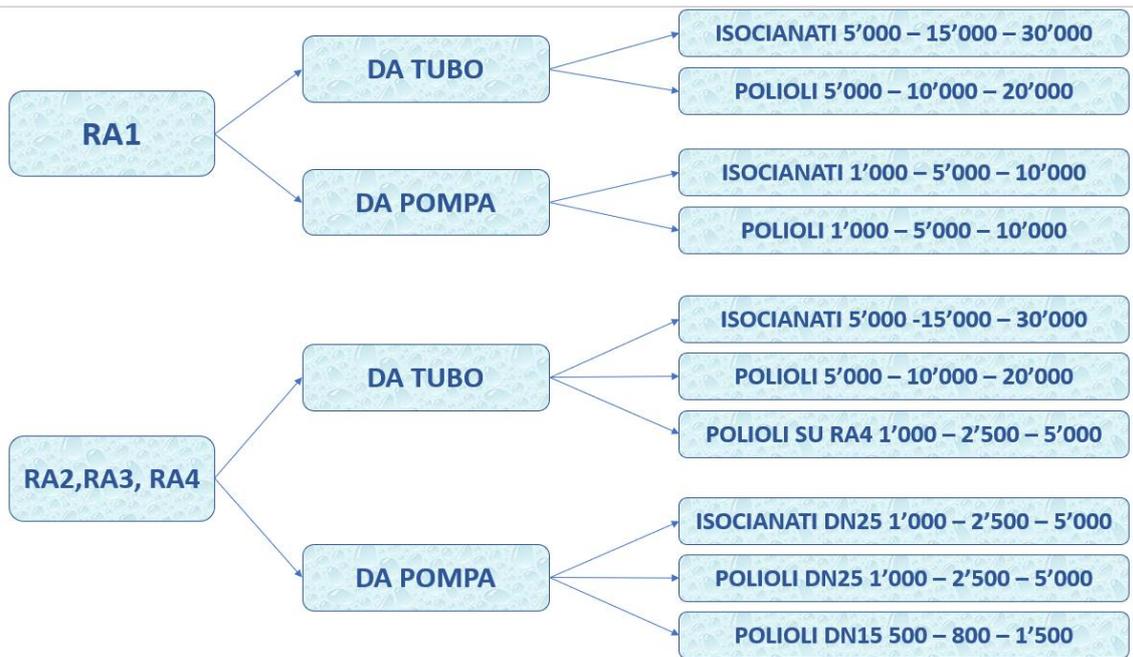


Figura 8.2: Suddivisione delle portate in base a quattro fattori impiantistici: reattore, tipologia di carico, materia prima e diametro tubazione. I valori delle portate sono espressi in kg/h.

Infine, si sceglie il dispositivo disponibile (alcuni non sono permessi date le caratteristiche inserite) e in base ad i risultati e ad i warnings possiamo variare il diametro nominale del massico per osservare come varieranno i risultati.

Alcuni dispositivi permessi però risultavano troppo piccoli o troppo grandi rispetto alle portate in gioco e quindi si avevano molteplici errori e warnings (Figura 8.3), dunque quella tipologia di dispositivo era da scartare.

The screenshot shows the Promass F200 dimensioning tool interface. At the top, there are input fields for fluid type (POLIOLIO POLIETERE), state (Liquido), and TAG. A warning banner indicates two warnings: "1. Possibile cavitazione alle max. condizioni operative e pressione nom." and "2. Possibile cavitazione alle condizioni di processo seguenti (peggior caso): condizioni massime e pressione min." Below this, the "Dati di processo" table shows input values for flow rate (5, 10, 20 kg/h), pressure (6 bar), temperature (40, 50, 60 °C), density (1,200 kg/m³), viscosity (1,000 cP), and vapor pressure (0,0676, 0,1134, 0,1869 bar). The "Campo operativo" table shows operating limits (0 to 45,000 kg/h). The "Risultati calcolati" table shows calculated values for flow rate (5, 10, 20 kg/h), velocity (0,921, 1,842, 3,684 m/s), maximum deflux velocity (2,379, 4,757, 9,515 m/s), pressure loss (961,95, 2,067,9, 4,860,83 mbar), Reynolds number (50, 100, 201), and flow meter dimensions (DN 40).

Figura 8.3: Schermata output del tool di dimensionamento del Promass F200 con warnings per il possibile non corretto funzionamento del dispositivo una volta installato in campo.

I risultati sono ritenuti accettabili dallo stabilimento di Villanova solo se rispettavano alcuni limiti di errore: perdite di carico ed errore percentuale di misura.

8.a.i Perdite di carico

Ovviamente le perdite di carico sono presenti all'interno del massico e sono principalmente dovute alla variazione della sezione di passaggio, anche se nel caso full body il diametro del tubo del massico è uguale al diametro della tubazione.

Le perdite di carico sono ritenute accettabili se limitate ad un valore massimo di 6 bar; si è però cercato di stare sempre sotto ad un valore minore, 4 bar, per restare in condizioni conservative.

8.a.ii Errore percentuale di misura

I massici di Coriolis e a Vortice sono strumenti di misura molto precisi e questo ne giustifica anche il prezzo, però un errore sulla misura è sempre presente e dipende prettamente dal dimensionamento corretto in funzione delle portate in gioco e dalle caratteristiche di costruzione del dispositivo.

L'errore percentuale ritenuto accettabile dallo stabilimento è pari all'1% della misura, ma anche in questo caso per stare in una zona conservativa, si è cercato di stare sotto lo 0,4%.

8.a.iii Aderenza a standard list

Un ulteriore requisito che deve avere il dispositivo è la sua presenza all'interno della Standard List BASF in quanto, come detto in precedenza, i dispositivi già presenti in lista sono stati testati direttamente dalla BASF ed hanno dimostrato di lavorare in modo affidabile per molti anni sugli impianti e dunque sono di più semplice inserimento rispettando le normative. In alternativa è richiesto il calcolo del PFD_{avg} del loop SIL (tasso di affidabilità), però la sua determinazione è lunga e costosa.

Dunque, un ulteriore scrematura è stata fatta andando a comparare i dispositivi presenti nel catalogo E-H con i dispositivi presenti in Standard List BASF.

8.a.iv Risultati e scelta

I dispositivi selezionati grazie allo studio di dimensionamento sono il Promass F300, I300 e Q300, raffigurati rispettivamente grazie alla **Figura 8.4**, **Figura 8.5** e **Figura 8.6**. È necessario specificare che il Promass F300 possiede elettronica più evoluta rispetto il Promass F200, dunque si riportano solo i risultati del primo dispositivo.

Compito di misura | Monitoraggio/Controllo
 Fluido | Isocianato
 Stato/Standard | Punti di linearizzazione | Liquido
 TAG |

Flussimetro | Promass F 300
 SCELTA DEL FLUSSIMETRO | Confronta i sensori
 Find and compare flow meter
 Codice d'ordine esteso | 8F3850- | SAD2SA +DC

Dati di processo					Valori di riferimento				
	minimo	nominale	massimo	Unità		minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	5 000	15 000	30 000	kg/h	Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a	Limite massimo del campo di funzionamento	70 000	70 000	70 000	kg/h
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C	Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3	Portata richiesta	5 000	15 000	30 000	kg/h
Viscosità	100	100	100	cP	Velocità	0.589	1.768	3.537	m/s
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a	Velocità di deflusso max.	1.09	3.27	6.54	m/s
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a	Perdita di pressione	46.56	224.16	653.72	mbar
Temperatura (min/max)	40		60	°C	Errore di misura Volume	0.1	0.1	0.1	%

Sensore / Tubatura |
 Frazionatore di flusso ottimizzato |
 Dimensione del tubo * dimensione del misuratore |
 Materiale (sensore) | acciaio Innox 1.4539 / 904L
 Standard / forma del tubo | DIN/UNI/ISO (circolare)

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)
 Limite minimo del campo di funzionamento | 0 | 0 | 0 | kg/h
 Limite massimo del campo di funzionamento | 70 000 | 70 000 | 70 000 | kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)
 Portata richiesta | 5 000 | 15 000 | 30 000 | kg/h
 Velocità | 0.589 | 1.768 | 3.537 | m/s
 Velocità di deflusso max. | 1.09 | 3.27 | 6.54 | m/s
 Perdita di pressione | 46.56 | 224.16 | 653.72 | mbar
 Errore di misura Volume | 0.1 | 0.1 | 0.1 | %
 Errore di misura della portata massica | 0.1 | 0.1 | 0.1 | %
 Errore di misura mass-Premium | 0.07 | 0.05 | 0.05 | %
 Numero di Reynolds | 340 | 1 020 | 2 040
 PED | Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE
 Dimensione del flussimetro | DN 50

Figura 8.4: Schermata output del tool di dimensionamento del Promass F300.

Compito di misura | Monitoraggio/Controllo
 Fluido | ISOCIANATO (2)
 Stato/Standard | Punti di linearizzazione | Liquido
 TAG |

Flussimetro | Promass I 300
 SCELTA DEL FLUSSIMETRO | Confronta i sensori
 Find and compare flow meter
 Codice d'ordine esteso | 8I3B16- | CAD2WA +DC

Dati di processo					Valori di riferimento				
	minimo	nominale	massimo	Unità		minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	1 000	5 000	10 000	kg/h	Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a	Limite massimo del campo di funzionamento	18 000	18 000	18 000	kg/h
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C	Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3	Portata richiesta	1 000	5 000	10 000	kg/h
Viscosità	100	100	100	cP	Velocità	1.011	5.057	10.11	m/s
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a	Velocità di deflusso max.	1.011	5.057	10.11	m/s
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a	Perdita di pressione	66.32	411.61	1 028.27	mbar
Temperatura (min/max)	40		60	°C	Errore di misura Volume	0.14	0.1	0.1	%

Sensore / Tubatura |
 Materiale (sensore) | Titan, Grade 9
 Standard / forma del tubo | DIN/UNI/ISO (circolare)
 Connessione al processo | PN 40 EN 1092-1, Titanium, Grade 2 Flangia

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)
 Limite minimo del campo di funzionamento | 0 | 0 | 0 | kg/h
 Limite massimo del campo di funzionamento | 18 000 | 18 000 | 18 000 | kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)
 Portata richiesta | 1 000 | 5 000 | 10 000 | kg/h
 Velocità | 1.011 | 5.057 | 10.11 | m/s
 Velocità di deflusso max. | 1.011 | 5.057 | 10.11 | m/s
 Perdita di pressione | 66.32 | 411.61 | 1 028.27 | mbar
 Errore di misura Volume | 0.14 | 0.1 | 0.1 | %
 Errore di misura della portata massica | 0.14 | 0.1 | 0.1 | %
 Numero di Reynolds | 207 | 1 036 | 2 072
 PED | Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE
 Dimensione del flussimetro | DN 15FB

Figura 8.5: Schermata output del tool di dimensionamento del Promass I300. Da specificare che il corpo cilindrico dà la possibilità di scegliere il modello “full body”.

Valori di riferimento				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	500	800	1 500	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	1 000	1 000	1 000	cP
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	40		60	°C

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	20 000	20 000	20 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	500	800	1 500	kg/h
Velocità	0.236	0.377	0.707	m/s
Velocità di deflusso max.	0.319	0.51	0.957	m/s
Perdita di pressione	216.5	345.9	651.56	mbar
Errore di misura Volume	0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura mass-Premium	0.07	0.05	0.05	%
Numero di Reynolds	6	9	17	
PED	Buona pratica Ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 25	-	+	Confronta i sensori

Figura 8.6: Schermata output del tool di dimensionamento del Promass Q300, ideale per fluidi bifasici.

Confrontando i risultati ottenuti con gli standard imposti, si può affermare grossolanamente che strumenti Promass F300, I300 e Q300 sono quelli che offrono errori di misura % sulla portata massica e perdite di carico minori.

Le altre numerose tipologie di Promass sono state scartate in quanto non applicabili per i seguenti motivi:

- Promass A, utilizzabile solo per diametri delle tubazioni molto piccoli, il più grande è un DN4, mentre quelle presenti in stabilimento partono da DN15 [mm];
- Promass E, fornisce un errore % sulla portata massica superiore all'1% stabilito precedentemente;
- Promass H, oltre a fornire un errore % superiore al limite accettabile, anche le perdite di carico superano il valore consentito di 6 bar
- Promass O e Promass X, sono utilizzabili solo per diametri molto grandi (DN minimo 80 e 300 [mm] rispettivamente);
- Promass P e Promass S, non forniscono errori % e perdite di pressione sotto i limiti contemporaneamente.

Dopo aver individuato quali categorie di massici Coriolis potrebbero fornire errori % sulla portata massica inferiori all'1% e perdite di pressione inferiori al 6 bar, si è creata una tabella comparativa per poter permettere il confronto dei risultati ottenuti scegliendo i diversi diametri nominali del misuratore per ogni tipologia di linea di carico reagenti. Di seguito, in **Figura 8.7** viene rappresentato un estratto dei risultati ottenuti.

REATTORE RA1																					
PROMASS F200							PROMASS F300							PROMASS I300							
CARICO DA TUBO	DN	50	40	25	15	DN	50	40	25	15	DN	50	40	25	15	DN50FB	50	50			
	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP			
ISOCIANATI	0,13	0,653	0,1	2,836	err	12,5	n.a.	n.a.	0,1	0,653	0,1	2,836	err	12,5	n.a.	n.a.	0,27	0,059	0,11	0,428	
POLIOLI	0,13	1,429	0,1err	4,86	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,1	1,429	0,1err	4,86	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,27	0,259	0,11	0,803	
CARICO DA POMPA	DN50	DN40	DN25	DN15	DN50	DN40	DN25	DN15	DN50FB	DN50	DN40	DN25	DN15	DN50FB	DN50						
ISOCIANATI	0,63	0,123	0,41	0,482	0,16	2,04	err	9,488	0,35	0,123	0,22	0,482	0,1	2,04	err	9,488	1,35	0,015	0,53	0,073	
POLIOLI	0,63	0,635	0,41	2,07	0,16	err	8,412	n.a.	n.a.	0,35	0,635	0,22	2,067	0,1err	8,412	n.a.	n.a.	1,35	0,132	0,53	0,371
REATTORE RA2																					
PROMASS F200							PROMASS F300							PROMASS I300							
CARICO DA TUBO	DN50	DN40	DN25	DN15	DN50	DN40	DN25	DN15	DN50FB	DN50	DN40	DN25	DN15	DN50FB	DN50	50	50				
	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP			
ISOCIANATI	0,13	0,653	0,1	2,836	err	12,5	n.a.	n.a.	0,1	0,653	0,1	2,836	err	12,5	n.a.	n.a.	0,27	0,059	0,11	0,428	
POLIOLI	0,13	1,429	0,1err	4,86	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,1	1,429	0,1err	4,86	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,27	0,259	0,11	0,803	
CARICO DA POMPA	DN50	DN40	DN25	DN15	DN50	DN40	DN25	DN15	DN50FB <td>DN50</td> <td>DN40</td> <td>DN25</td> <td>DN15</td> <td>DN50FB</td> <td>DN50</td> <td></td> <td></td>	DN50	DN40	DN25	DN15	DN50FB	DN50						
ISOCIANATI	0,63	0,046	0,17	0,16	0,709	err	14,812	0,1	3,265	0,35	0,046	0,22	0,171	0,1	3,265	1,35	0,007	0,53	0,026		
POLIOLI	0,63	0,306	0,41	0,362	0,16	3,328	err	14,812	0,35	0,306	0,22	0,362	0,1	3,323	err	14,812	1,35	0,064	0,53	0,253	
REATTORE RA4																					
CARICO DA TUBO	DN15FB	DN15	DN100	DN80	DN50	DN25	SCELTA														
	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP	errore%	ΔP					
ISOCIANATI	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,23	0,028	0,11	0,135	0,1	0,823	err	5,913	promass F300 DN50, I300 DN25FB, Q300 DN50								
POLIOLI	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,11	0,385	0,1	2,024	err	12,69	promass F300 DN50, I300 DN50, Q300 DN80								
POLIOLI RA4 dn25	0,14	3,296	err	9,221	n.a.	n.a.	0,54	0,081	0,18	0,42	0,1	2,457	promass I300 DN25, Q300 DN50 e 25								
CARICO DA POMPA	DN15FB	DN15	DN100	DN80	DN50	DN25															
ISOCIANATI	0,14	0,412	0,1	2,253	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,18	0,064	0,1	0,426	promass F300 DN25, I300 DN15FB, Q300 DN25								
POLIOLI	0,14	3,296	err	9,221	n.a.	n.a.	0,54	0,081	0,18	0,42	0,1	2,457	promass I300 DN25, Q300 DN50 e 25								
POLIOLI dn15	0,27	0,979	0,1	3,626	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,1	0,651	promass F300 DN25, Q300 DN25								

Figura 8.7: Estratto delle tabelle comparative e riassuntive dei risultati ottenuti dallo studio del dimensionamento. Nell'ultima tabella è possibile osservare la scelta dei dispositivi da implementare.

Come si può notare alcune categorie di Promass ed i rispettivi diametri potrebbero restituire errori sulla misurazione e perdite di carico superiori ai limiti imposti, per cui è stato inserito il termine "err" oppure "n.a."; invece, i valori evidenziati in verde, ed alcuni persino in rosso, rappresentano i migliori risultati e che potrebbero essere la scelta definitiva per l'acquisto e l'installazione.

In particolare, si può notare che i massici Promass Q300 risultano la scelta migliore per tutte le linee di uno specifico reattore. Dunque, la scelta di questa categoria risulta vantaggiosa con duplice effetto positivo: rispetto dei limiti accettabili con errori % e ΔP minori in confronto con le altre categorie e soluzione per poter misurare con precisione anche i flussi bifasici (si scenderà nel dettaglio di quest'ultima problematica nel capitolo seguente).

8.b PROBLEMATICHE

Come già annunciato in precedenza i massici di Coriolis hanno molti aspetti positivi ma anche qualche svantaggio, il primo fra tutti è l'elevato prezzo del dispositivo; inoltre, ci sono delle limitazioni sulla loro installazione all'interno dell'impianto, dunque è necessario seguire le linee guida dei fornitori; per ultimo, ma non per importanza, vi è il problema dell'errore di misurazione con flussi bifasici liquido-gas e lo sporcamiento del dispositivo.

In generale possiamo suddividere queste problematiche in due gruppi e dunque trovarne le rispettive soluzioni che permetteranno l'installazione in campo.

8.b.i Economiche

Facendo riferimento ai dispositivi già presenti in azienda (ovviamente anche presenti in standard list BASF), Promass F e Promass I, il loro valore si aggira intorno a qualche migliaio di euro e più precisamente, possiamo indicare un valore medio di € 5000-6000 a dispositivo; dunque è impensabile acquistare e posizionare 1 dispositivo per linea di alimentazione di ogni singola materia prima, perché si parla di circa 70 linee. Innanzitutto, si devono evidenziare le ricette ritenute CAT2 e CAT3

(quest'ultime non ancora prodotte), ed andare ad identificare quali materiali sono necessari e da quali linee arrivano; poi si deve studiare una soluzione che permetta di raggruppare materiali con caratteristiche simili, inviare questo gruppo linee in un'unica tubazione (tramite un collettore ad esempio) che porterà al reattore e installare su questa il massico; successivamente, valutare il diametro che dovranno avere ed infine scegliere il massico con il diametro più consono.

Dallo studio fatto in precedenza, si è notato che gli isocianati che danno CAT2 sono quelli definiti CHIARI (MDI), quindi un massico verrà installato sulla linea degli isocianati chiari ed uno per i polioli polieteri. Saranno poi necessari altri due massici: uno per i carichi da pompa degli isocianati e uno per i carichi da pompa dei polioli.

Purtroppo, però, la configurazione impiantistica delle linee non è così semplice, in quanto per ogni reattore è diversa a causa delle differenti ricette prodotte; è, dunque, necessario uno studio approfondito su ogni singolo reattore presente in reparto produzione.

8.b.ii Impiantistiche

Una volta trovata una soluzione che permetta di risolvere la precedente problematica, si deve studiare non dove, ma come installare il dispositivo e quali sono le modifiche d'impianto necessarie per permettere al massico di misurare con il minimo errore e per diversi anni.

Come sempre si è partiti dalle informazioni tecniche presenti sul foglietto illustrativo della E-H [28]. Non sono necessarie misure speciali come l'uso di supporti, tratti lineari prima e dopo, ecc. Le forze esterne sono assorbite dalla costruzione del dispositivo. Le posizioni di montaggio da evitare (**Figura 8.8**) per prevenire eventuali errori di misura dovuti all'accumulo di bolle d'aria nel tubo di misura, sono le seguenti:

- Punto più alto della tubazione.
- Direttamente a monte dello scarico in un tubo a scarico libero.

I seguenti accorgimenti, tuttavia, consentono l'installazione anche in tubazioni verticali aperte. Una restrizione del tubo o l'impiego di un orificio con sezione inferiore al diametro nominale evita il funzionamento a vuoto del sensore durante l'esecuzione delle misure (rappresentata in **Figura 8.9** con le ulteriori specifiche di restrizione del tubo in relazione con il diametro della linea).

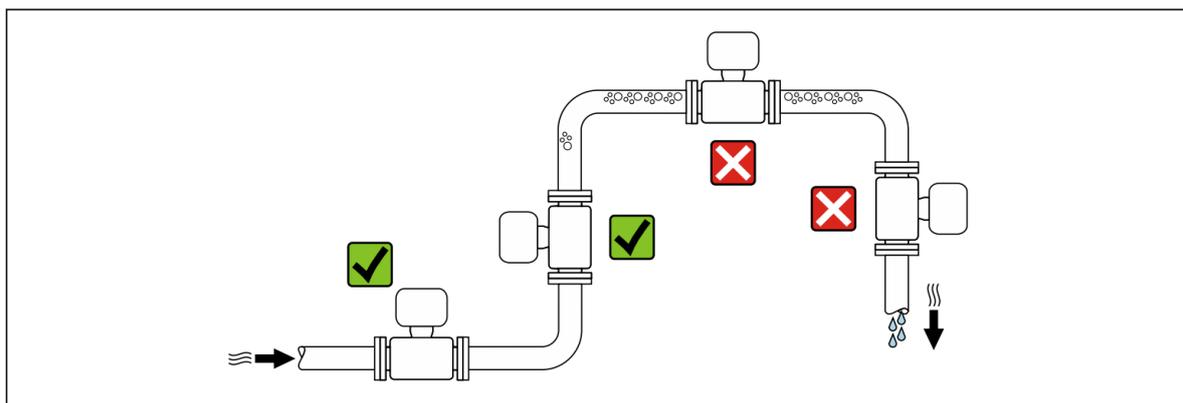
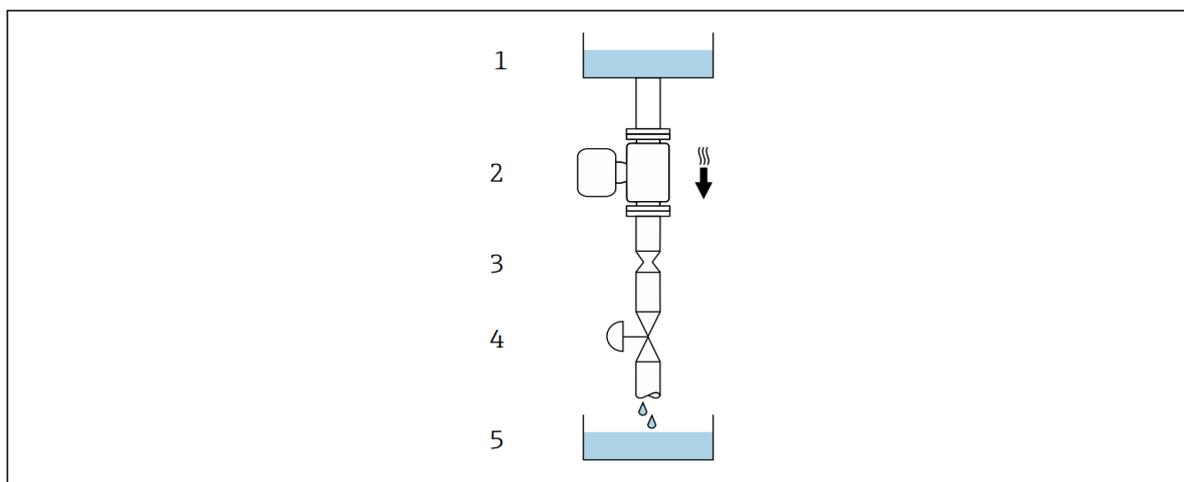


Figura 8.8: Rappresentazione delle corrette ed errate installazioni per il massico di Coriolis. Figura tratta da [28].



A0028773

21 Installazione in un tubo a scarico libero (ad es. per applicazioni di dosaggio)

- 1 Serbatoio di alimentazione
- 2 Sensore
- 3 Orifizio, restrizione tubo
- 4 Valvola
- 5 Serbatoio di transito

DN		Ø orifizio, restrizione tubo	
[mm]	[in]	[mm]	[in]
8	$\frac{3}{8}$	6	0,24
15	$\frac{1}{2}$	10	0,40
25	1	14	0,55
40	$1\frac{1}{2}$	22	0,87
50	2	28	1,10
80	3	50	1,97

Figura 8.9: Rappresentazione della possibile installazione su linea di scarico per il massico di Coriolis ed ulteriori specifiche tecniche riassunte nella tabella per scegliere il diametro dell'orifizio in funzione del diametro della linea. Figura tratta da [28].

Nel nostro caso non abbiamo situazioni di questo genere, ma è interessante specificarle per una eventuale possibile applicazione allo scarico del prodotto dei reattori.

Per quanto concerne l'orientamento, si deve fare riferimento alla **Figura 8.10**. La direzione della freccia sulla targhetta del sensore aiuta ad installare il sensore in base alla direzione del fluido che scorre attraverso la tubazione.

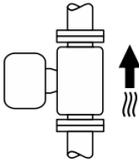
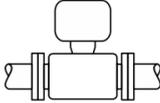
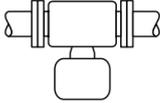
Orientamento			Raccomandazione
A	Orientamento verticale	 A0015591	✓✓ ¹⁾
B	Orientamento orizzontale, trasmettitore in alto	 A0015589	✓✓ ²⁾ Eccezioni: → 📄 22, 📄 55
C	Orientamento orizzontale, trasmettitore in basso	 A0015590	✓✓ ³⁾ Eccezioni: → 📄 22, 📄 55
D	Orientamento orizzontale, trasmettitore laterale	 A0015592	✗

Figura 8.10: Raffigurazione dei corretti ed errati orientamenti nell'installazione del massico di Coriolis. Figura tratta da [28].

A) Questo orientamento è consigliato per garantire l'autodrenaggio.

B) Le applicazioni con basse temperature di processo possono ridurre la temperatura ambiente. Questo orientamento è consigliato per mantenere la temperatura ambiente minima, tollerata dal trasmettitore.

C) Le applicazioni con alte temperature di processo possono incrementare la temperatura ambiente. Questo orientamento è consigliato per non superare la temperatura ambiente massima tollerata dal trasmettitore. Se un sensore con tubo di misura curvo è installato in orizzontale, adattare la posizione del sensore alle caratteristiche del fluido.

Le informazioni tecniche della E-H consigliano di non adoperare la soluzione C) in caso di fluidi con solidi sospesi per il rischio di deposito nel tubo concavo del massico, oppure in caso di fluidi degasati per il rischio di accumuli di gas, sempre nel tubo concavo (**Figura 8.11**).

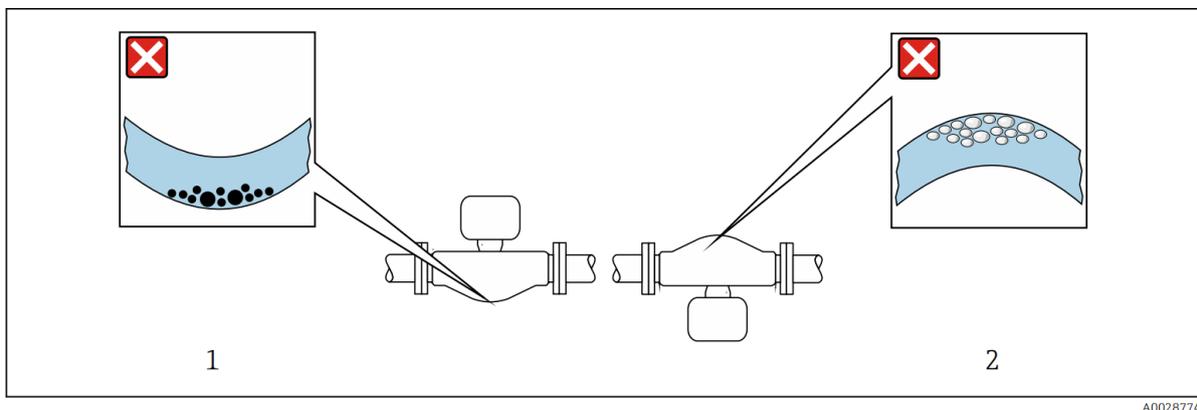


Figura 8.11: Raffigurazione delle errate installazioni per il massico di Coriolis in caso di fluidi con solidi sospesi (scenario 1) o fluidi degasati (scenario 2). Figura tratta da [28].

Già a questo punto è facile notare che la posizione verticale ha notevoli vantaggi rispetto quella orizzontale.

Nelle istruzioni per l'installazione sono inoltre presenti due informazioni abbastanza importanti:

- Per tratti rettilinei in entrata ed in uscita non sono richiesti accorgimenti specifici per gli elementi che causano turbolenza (valvole, gomiti a T), ma solo nel caso in cui non si possano verificare cavitazioni.
- Per favorire la drenabilità i tubi di misura, posizionati verticalmente, possono essere completamente svuotati e protetti dalla formazione di depositi e residui solidi.

Il drenaggio dello strumento è molto importante per ridurre i problemi dovuti allo sporco e alle incrostazioni causate dall'esposizione di una certa superficie di materiale all'aria e all'umidità presente nel condotto quando siamo in condizioni di fermo impianto.

Infine, è presente questa informazione:

Tutti i misuratori sono tarati (alle condizioni di riferimento) in base alle più recenti tecnologie. Generalmente non è richiesta una regolazione dello zero in campo e l'esperienza ne consiglia l'applicazione solo in casi speciali:

- per ottenere l'accuratezza di misura massima anche con portate molto basse.
- In condizioni operative o di processo estreme (ad es. con temperature di processo molto elevate o fluidi molto viscosi).

Stando a quanto descritto nel foglietto illustrativo, nel nostro caso, questa regolazione non risulta richiesta; invece, come vedremo nella sezione successiva, risulterà un'operazione importante.

8.c_ RIASSUNTO PROBLEMATICHE E SOLUZIONI PROPOSTE

Riassumendo quanto scritto fin'ora, per poter coprire tutti i rischi generali e derivanti da ricette di categoria 1, si deve installare un sensore di numero di giri ad elevata affidabilità e scelto dalla standard list BASF.

Invece, per poter trattare ricette di categoria 2 sono necessari dei misuratori di massa, e si è arrivati alla scelta di utilizzare massici di Coriolis, scartando i sensori di pressione differenziale in quanto i massici forniscono numerose informazioni aggiuntive ed utili. I massici che verranno scelti dovranno avere certificazione SIL2 e rientrare nella standard list BASF e saranno installati come dispositivi di sicurezza: per la sola trattazione della categoria 2, questi saranno collegati al PLC di controllo per ricevere tutte le loro misurazioni senza andare ad intaccare la loro funzione di sicurezza, in quanto il loop di controllo è eseguito dalle celle di carico. Installando in questo modo il massico SIL2 si sta già predisponendo l'impianto per la categoria 3, in quanto, se si volesse trattare queste ricette, basterebbe staccare il massico dal PLC di controllo e creare un intero loop di sicurezza SIL2 con il massico già installato, aggiungendo dunque un PLC di sicurezza ed uno o più attuatori di sicurezza.

Abbiamo parlato della problematica relativa allo sporco e alle incrostazioni: all'interno della tubazione con l'impianto allo stato di fermo (non in fase di caricamento dei reagenti) vi è un residuo di materiale dovuta all'alta viscosità dei materiali; questo materiale fermo non rappresenta un problema nel caso in cui non vi sia presente aria, o meglio, se la tubazione fosse completamente piena di materiale, non sarebbero presenti superfici esposte all'aria e quindi non ci sarebbero incrostazioni, stesso risultato potrebbe essere ottenibile nel caso in cui ad ogni batch si eseguisse un lavaggio dell'intero impianto con azoto. Ovviamente quest'ultima soluzione non è applicabile e attualmente non si lasciano le tubazioni piene di fluido, ma si cerca di drenarlo il più possibile; questo fa sì che rimangano dei residui di fluido con superficie esposta all'aria e dunque si creano le incrostazioni. Il livello di spessore di queste incrostazioni non dà problemi all'impianto e grazie alla manutenzione

programmata ed ai lavaggi di azoto programmati si riescono a pulire le linee (le operazioni di manutenzione sono periodiche e/o in caso di cambio produzione da polieteri a poliesteri ecc).

Il problema così risolto però si presenta nuovamente e con un rischio maggiore nel momento in cui viene installato un massico: quando siamo nella fase di carico, non ci sono problemi dovuti allo sporco ed il dispositivo misura la portata, la massa e la densità con elevata precisione; una volta però fermato il caricamento se si svuotassero le tubazioni e quindi anche il massico senza lavarli, si formerebbero nel tempo delle incrostazioni all'interno del tubo del massico, facendolo vibrare ad una frequenza minore una volta richiesta la nuova misura, generando così un errore sulla misurazione. Per minimizzare dunque lo spessore delle incrostazioni si ricorre a massimizzare il drenaggio dello strumento (magari posizionandolo in verticale) ed eseguendo delle misure allo zero.

Allo start-up (messa in funzione) del massico occorre calibrarlo: si esegue una regolazione dello zero, ovvero, a fluido fermo, si attiva lo strumento e si registra la misura che deve restituire con quel fluido fermo all'interno; per monitorare lo stato di incrostazione (e magari programmare una pulizia dello strumento e delle tubazioni) si può pensare di programmare una prova dello zero 1 volta al mese, dunque si fa una misura con lo stesso fluido utilizzato allo start-up e fermo: la frequenza di vibrazione del tubicino sarà tanto minore quanto più lo stato d'incrostazione sarà spesso, sarà invece tanto maggiore quanto più il tubo è corroso (dovuti magari a strofinamenti di particelle solide o durante le operazioni di pulizia). Ecco che in questo modo si può monitorare lo stato dell'incrostazione e magari riuscire a determinare quanto questo stato influenzi la misura, sono dunque necessari test specifici.

Una soluzione consigliata per minimizzare lo sporco dello strumento è lasciare pieno il tratto di installazione del massico: sono necessarie ovviamente una valvola a monte e a valle dello strumento da chiudere contemporaneamente quando non siamo in fase di caricamento, ma queste in realtà sono necessarie a prescindere da questa scelta, in quanto servono per la regolazione dello zero nel momento della calibrazione e per quella periodica, da effettuare almeno ogni 5 anni. Questa situazione, pur comoda, in quanto non lascia incrostazioni, presenta uno svantaggio: ogni ricetta è diversa, sono poche quelle che hanno materiali in comune, si avrebbero quindi dei problemi di qualità del prodotto successivo nel caso lasciassi del materiale della ricetta precedente. La soluzione a questo intoppo conta (e risulta fattibile) con il discorso di un bypass per le sostanze CAT1: prima della valvola di ingresso massico si potrebbe creare un bypass per non intaccare le ricette che prevedono sostanze CAT 1 e quindi lasciare il massico pieno tra le diverse produzioni che non prevedono l'uso di sostanze categorizzate CAT 2. Una volta richiesta invece una ricetta di categoria 2 con sostanza diversa a quella già all'interno del massico, si dovrà svuotare flussandolo o facendolo drenare dal basso e poi procedere con il passaggio delle nuove sostanze; per far questo però è necessaria una procedura o una strumentazione (tipo sensore di livello sul massico) che ci ricordi di svuotare il massico prima di far passare il nuovo reagente: ad esempio, il sensore di livello ci dice che è pieno, si crea un avviso sul PC di scaricarlo, lo si svuota e si fa partire la ricetta.

Infine, vi è la problematica riguardante i flussi bifasici.

In particolare, nello stabilimento BASF di Villanova siamo in presenza del terzo caso visto precedentemente: flusso di completo liquido intervallato con flusso di completo gas (aria o azoto), questo è legato proprio alla produzione batch dove nel momento in cui si ferma la fase di carico, dei residui liquidi di isocianato e poliolo rimangono nelle varie tubazioni. Questi residui, una volta avviata la successiva produzione, ancora movimentabili, verranno spostati ma saranno intervallati da sacche o bolle di gas e produrranno un errore nella misurazione della portata massica.

Ci sono fasi del dosaggio, principalmente quella iniziale, in cui c'è aria o azoto intervallati con il prodotto a causa del percorso tortuoso delle tubazioni: queste passano sul tetto e sono più alte del serbatoio, ma una volta fermato il carico, il liquido in alto torna indietro e lascia delle sacche e bolle d'aria che staranno nella parte più alta delle linee. Inoltre, una linea è molto ramificata per poter raggiungere i vari reattori, nel momento in cui il prodotto non segue il percorso corretto, si troverà una valvola chiusa e la tubazione contenente solo gas, questo, al sopraggiungere del liquido, verrà

compresso; nel momento di arresto della pompa, il liquido, spinto dal gas compresso, tende a tornare indietro lasciando nuovamente delle zone d'aria. Questo è stato scoperto grazie ad osservazioni sperimentali in produzione, principalmente nella prima fase di carico, notando un flusso intermittente tra prodotto e gas.

Lo stabilimento di Villanova è già in possesso del Promass F e Promass I della E-H con diametri differenti, ma purtroppo non presentano soluzioni nel risolvere questa problematica; grazie a ricerche effettuate su internet e parlando con il tecnico di E-H, si è appreso che sul mercato è presente uno strumento particolare appositamente studiato per rimuovere l'errore derivante dall'aria presente nel fluido: il promass Q della E-H (**Figura 8.12**), oppure il suo concorrente ELITE Micro Motion con trasmettitore MVD della Emerson (**Figura 8.13**): hanno entrambi una forma non lineare ma ad "U" che permette di misurare anche la massa d'aria che attraversa il massico e dunque rimuovere questa quantità dalla massa totale misurata (aria+liquido).

Proline Promass Q 300 Misuratore di portata Coriolis



Specialista innovativo per applicazioni difficili, con un trasmettitore compatto e di semplice accesso

Promass Q 300 fornisce la massima precisione di misura per portata massica, portata volumetrica e densità. Scelta d'elezione per transazioni commerciali, è stato inoltre ottimizzato per applicazioni in liquidi in cui è nota la presenza di gas. Il trasmettitore compatto offre un'elevata flessibilità in termini di funzionamento e integrazione nel sistema: accesso da un lato, display separato, migliori opzioni di connettività. Heartbeat Technology garantisce conformità e sicurezza di processo in qualsiasi momento.

[Dimensionare](#)

Confrontare

I prezzi sono disponibili dopo accesso e

Figura 8.12: Immagine e descrizione del Promass Q300 della E-H, adatto alla misura di fluidi bifasici. Figura tratta da [30] .



Misuratore di portata e densità ad effetto Coriolis ELITE MicroMotion con prestazioni eccezionali

Con misurazioni di portata e densità senza pari per liquidi, gas e portata multifase, i misuratori di portata a effetto Coriolis ELITE sono progettati per fornire misurazioni di portata precise e ripetibili anche per gli ambienti e le applicazioni più difficili.

CONTATTI >	ULTERIORI INFORMAZIONI >
RICHIEDI UN PREVENTIVO >	SELEZIONA >
DIMENSIONI >	

Figura 8.13: Immagine e descrizione del misuratore di portata Elite MicroMotion della Emerson. Figura tratta da [10].

Per alcune sostanze, come i polioli polieteri, si ha la necessità di tenere il fluido che passa attraverso il misuratore a circa 50°C e, quindi, di tracciare l'apparecchio con una resistenza elettrica. Ci si è chiesto se ci fossero delle controindicazioni, sia per non rovinare lo strumento e sia per non influire sulla misura. Contattando il tecnico della Endress-Hauser, ci ha confermato l'assenza di controindicazioni ma con il consiglio di non montare la tracciatura sul collo dello strumento e di non superare gli 80°C; inoltre, ha anche consigliato l'utilizzo di apposite camice esterne studiate a tale scopo e dal costo non elevato.

9_RISULTATI

Riassumendo quanto scritto fin'ora, per poter coprire tutti i rischi generali e derivanti da ricette di categoria 1, si deve installare un sensore di numero di giri ad elevata affidabilità: le possibili soluzioni sono molteplici, ma da standard list BASF è consigliato uno dei sensori induttivi di prossimità prodotti dalla Pepperl + Fuchs.

Per coprire il rischio derivante dalla categoria 2 e predisporre per la categoria 3, è necessaria l'implementazione di misuratori di portata, il cui costo, dimensioni e tecniche di montaggio potrebbero limitarne l'utilizzo.

Dunque, per limitare il numero di installazioni di massici si identificano dal file del calore di reazione e dal file di reale produzione aziendale le ricette rientranti in categoria 2 con miscela poliolica e senza pre-miscelazione: in questo modo è possibile dosare direttamente i polioli e gli isocianati, senza pre-miscelare i polioli rientranti in categoria 2. Visualizzate le linee dei materiali delle ricette di categoria 2, queste vengono congiunte con linee di materiali simili (a livello di caratteristiche chimico-fisiche) e necessari per la produzione di tali ricette.

9.a_SCELTA PROPOSTA

9.a.i MASSICI

REATTORI RA3 e RA4

Dando precedenza ai reattori RA3 e RA4 per motivi produttivi, e perché vengono maggiormente utilizzati per la produzione di ricette CAT2 rispetto RA1 ed RA2, si sono studiate le seguenti soluzioni impiantistiche a seguito dello studio per il dimensionamento dei massici:

SOLUZIONE 1 – STRUMENTAZIONE GIA' PRESENTE IN STABILIMENTO

I misuratori di portata di Coriolis già presenti nello stabilimento di Villanova sono i seguenti:

- N°3 Promass I300 DN50FB
- N°2 Promass I300 DN25FB
- N°1 Promass F300 DN15

Con tale strumentazione la priorità assoluta viene data al reattore RA4 in quanto è in fase di messa in opera, dunque è più semplice effettuare modifiche impiantistiche alle linee, test di funzionamento e posizionamento dei massici, ma soprattutto eseguire tali modifiche senza fermare la produzione.

Si è pensato a due possibili soluzioni utilizzando questi massici:

1. Soluzione linee separate (Figura 9.1)

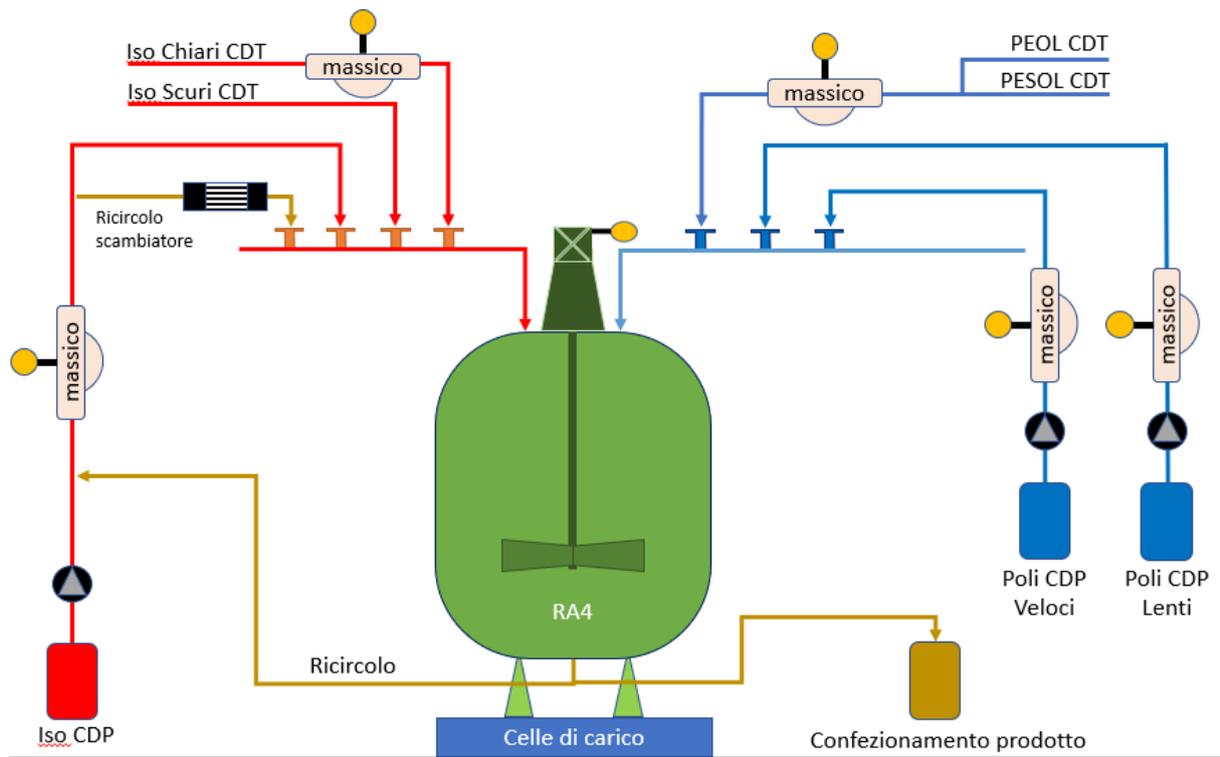


Figura 9.1: Schema di flusso attuale (con linee separate) del reattore RA4 e con implementati i sensori necessari (in giallo): 4 massici e il sensore di giri.

Per quanto riguarda i carichi da tubo (CDT) occorre inserire un massico sulla linea degli Isocianati Chiari (MDI) e uno sulla linea dei PEOL. Mentre, per i carichi da pompa (CDP) sono necessari tre massici: uno sulla linea dei carichi lenti dei polioli, uno su quelli veloci e un ultimo un massico per il carico degli isocianati da fusti.

Confrontando le portate in gioco con la tabella comparativa del dimensionamento si giunge a tale soluzione:

- CDT ISO chiari – Promass I300 DN25FB
- CDT Polioli – Promass I300 DN50FB
- CDP ISO – Promass I300 DN25FB
- CDP Polieteri Veloci – Promass I300 DN25FB
- CDP Polieteri Lenti – Promass F300 DN15

La soluzione proposta, oltre a non essere molto efficiente dal punto di vista dei limiti accettabili, avrebbe un valore economico molto alto: si è stimato un costo di strumentazione di € 30'000.

2. Soluzione linee congiunte (Figura 9.2)

Dunque, per minimizzare gli errori, le perdite di carico e i costi, si è pensata alla seguente modifica impiantistica:

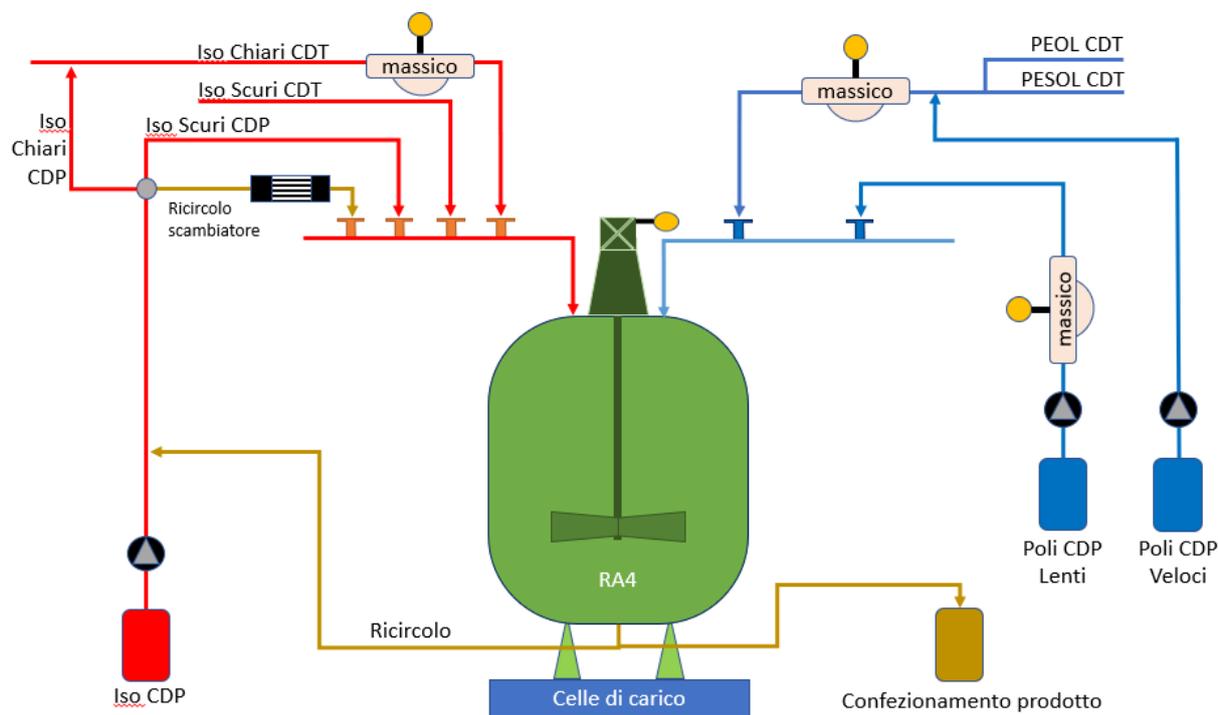


Figura 9.2: Schema di flusso del reattore RA4 ideale (con linee congiunte) e con implementati i tre massici necessari.

Si collegano i due carichi da fusto degli isocianati ed il ricircolo, una pompa dotata di inverter manda i reagenti in una linea che viene poi divisa di nuovo in tre direzioni: gli isocianati chiari vengono congiunti con il CDT degli isocianati chiari e poi posto un massico prima dell'ingresso del reattore. Per quanto riguarda i polioli da fusto, anch'essi tramite una pompa con inverter, vengono mandati in una linea che poi verrà divisa in due: la linea dei carichi lenti passerà attraverso un massico e poi mandata al reattore, mentre la linea dei carichi veloci verrà congiunta alla linea dei PEOL e poi, previo passaggio in un massico, mandata al reattore.

Con questa soluzione impiantistica il numero di massici necessari si riduce a tre:

- Isocianati chiari CDT + CDP (le portate varieranno con un minimo di 1000 kg/h ad un massimo di 30000 kg/h) – Promass I300 DN25FB
- Polioli CDT + CDP veloce (le portate varieranno con un minimo di 1000 kg/h ad un massimo di 20000 kg/h) – Promass I300 DN50FB
- Polioli CDP lento – Promass F300 DN15

La soluzione proposta a livello economico risulta migliore rispetto la precedente (si stimano costi per un ammontare di circa € 18'000), anche se, per i polioli veloci, l'errore % supera il limite imposto all'1%, dunque non si otterrebbe una misura precisa. Si consiglia, dunque, di acquistare un Promass I300 DN50 e di sostituirlo al posto del DN50FB. Considerazione diversa, nel caso si volesse misurare con precisione anche la prima massa di carico rappresentante un flusso bifasico liquido-gas: in questo caso si consiglierebbe di acquistare un Promass Q300 DN50 con perdite di carico di 2 bar ed errore inferiore allo 0,4%, oppure Promass Q300 DN80 con perdite di carico inferiori a 1 bar, ma errore di 0,5%.

La seconda priorità è data al reattore RA3 (Figura 9.3): tale scelta si è fatta sulla base del confronto tra i volumi prodotti nell'ultimo anno su RA2 ed RA3 e delle materie prime utilizzate.

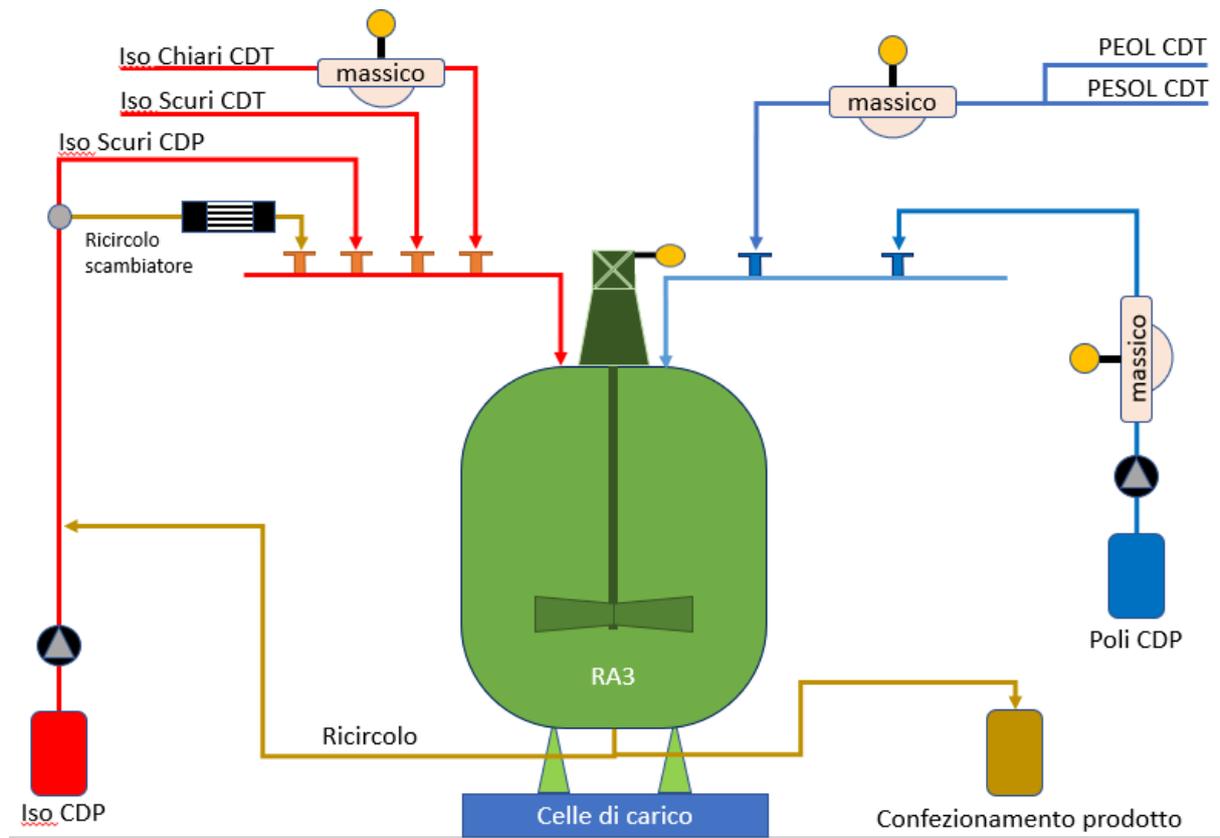


Figura 9.3: Schema di flusso attuale del reattore RA3 con implementati i tre massici necessari (in giallo).

Come si può notare dallo schema d'impianto non è necessario l'installazione di massici sulla linea degli isocianati da fusto, questo perché al momento non sono previste ricette classificate CAT2. Inoltre, rispetto al caso precedente, non sono presenti i carichi lenti per i polioli, dunque, il numero di massici che si consiglia installare sono tre:

- Isocianati chiari CDT – Promass I300 DN50FB
- Polioli CDT – Promass I300 DN50FB
- Polioli CDP – Promass I300 DN25FB

Tale soluzione strumentale (con costo previsto di circa € 20'000) non è ottimale in quanto su Iso CDT sarebbe preferibile installare un DN25FB come nel caso precedente, perché restituisce misure più precise, mentre per i Polioli CDP il Promass I300 DN25FB restituisce un valore di errore % prossimo al limite conservativo di 0,4%; per tale motivazione si consiglia di acquistare un Promass I300 DN25, oppure se si volesse contemporaneamente risolvere anche il problema del flusso bifasico, un Promass Q300 DN50, con errore% dimezzato e perdite di carico inferiori a 1 bar; in quest'ultimo caso, il costo rimarrebbe invariato.

SOLUZIONE 2 – PROPOSTA SENZA CONSIDERARE LA STRUMENTAZIONE GIA' PRESENTE

Sulla base dello studio di dimensionamento e dei risultati ottenuti si consiglia una configurazione differente rispetto al caso precedente, in modo da ottenere misure ancora più precise e minori perdite di carico.

Sicuramente, sarebbe consigliabile l'utilizzo di Promass Q300 su quasi tutte le linee. In questo modo si risolverebbe facilmente il problema dell'errata misura derivante da fluido bifasico nei primi minuti di

carico. L'unico svantaggio deriva dal costo: purtroppo questi misuratori della E-H hanno un prezzo variabile tra i 7000 e gli 11'000 euro in confronto ai 4000 – 6900 euro delle tipologie F300 ed I300.

Dunque, si potrebbero acquistare ed utilizzare in due casi:

1. Nel caso in cui le tipologie F300 e I300 restituiscono valori superiori rispetto alla tipologia Q300 (sempre per quanto concerne perdite di carico ed errore%) e prossimi ai limiti accettabili;
2. Solo dove la portata bifasica è in quantità non trascurabile oppure non è di semplice predeterminazione.

Secondo quanto appena detto, si suddividono le soluzioni proposte in base alla priorità:

RA4

Utilizzando la configurazione che minimizza il numero di massici utilizzabili, si propone:

- Isocianati chiari CDT + CDP – Promass F300 DN50, I300 DN25FB oppure Q300 DN50
- Polioli CDT + CDP veloce – Promass I300 DN50 oppure Q300 DN80
- Polioli CDP lento – Promass F300 DN25 oppure Q300 DN25

In quest'ultima linea si consiglia di installare il Q300 in quanto, per questo specifico poliolo, è necessaria una misura molto precisa: lo scorretto caricamento, anche di qualche grammo, potrebbe comportare variazioni importanti nelle proprietà del prodotto finito.

Per quanto riguarda le altre linee la scelta fra la tipologia F/I oppure Q è puramente economica (ricordando che tra le due tipologie c'è una differenza di € 2000 – 4000 a strumento). Dunque, il costo complessivo per implementare questa configurazione varia tra i 16'000 e 24'400 euro.

RA3

Mantenendo la configurazione impiantistica attuale, si potrebbero installare:

- Isocianati chiari CDT – Promass F300 DN50, I300 DN25FB oppure Q300 DN50
- Polioli CDT – Promass I300 DN50 oppure Q300 DN80
- Polioli CDP – Promass F300 DN40, I300 DN25 oppure Q300 DN50

Anche in questo caso la scelta è una questione economica, con costo molto variabile (€ 17'000 – 24'500), ma si potrebbe consigliare sulla prima linea F300, sulla seconda linea Q300 e sulla terza linea I300 ed il costo da sostenere sarebbe pari a € 20'500 (intermedio rispetto alla soluzione generale) ottenendo al contempo misurazioni particolarmente accurate.

REATTORI RA1 E RA2

RA1 è il reattore con maggior capacità produttiva, non solo dello stabilimento, ma anche di tutta la divisione poliuretani internazionale; per questo motivo, l'arresto dell'impianto e la sua modificazione impiantistica rivestono un ruolo assai delicato e non di semplice attuazione. Inoltre, RA1 è adibito alla produzione di prepolimeri per il settore calzaturiero, il che significa un uso preponderante di isocianati chiari (da tubo si caricano solo questi) e un numero molto elevato di polioli differenti (poliesteri predominanti rispetto i polieteri), questo complica maggiormente la configurazione impiantistica.

L'implementazione di massici su RA1 può essere eseguita solo dopo aver assunto una conoscenza ed esperienza consona di questi strumenti. A livello di questo lavoro di Tesi, possiamo assumere le stesse portate di RA3 per il carico da tubo, mentre per i carichi da pompa, queste sono maggiori.

Identificando le ricette definite CAT2 e CAT3 prodotte in RA1 risulta necessario installare 4 massici:

- Isocianati chiari CDT – Promass F300 DN50, I300 DN25FB oppure Q300 DN50

- Polioli CDT – Promass I300 DN50 oppure Q300 DN80
- Isocianati CDP – Promass I300 DN15FB oppure Q300 DN25
- Polioli CDP – Promass F300 DN40, I300 DN25 oppure Q300 DN50

Il costo stimato varia in base alla strumentazione scelta nel range fra € 22'000 e 30'000; siccome le quantità in gioco con questo reattore sono molto alte (20 t), si consiglia di installare una strumentazione che garantisca il minor errore % e una precisione di misura anche per la prima parte di carico con flusso bifasico, ovvero l'acquisto della sola tipologia Q300 negli opportuni diametri.

Considerazioni analoghe a quelle fatte per il reattore RA3 si possono applicare al reattore RA2:

- Isocianati chiari CDT – Promass F300 DN50, I300 DN25FB oppure Q300 DN50
- Polioli CDT – Promass I300 DN50 oppure Q300 DN80
- Isocianati CDP – Q300 DN25
- Polioli CDP – Promass F300 DN40, I300 DN25 oppure Q300 DN50

9.a.ii SENSORE DI GIRI

Per quanto riguarda la copertura dello scenario B2 (rischio D), in cui si richiede un sensore del numero di giri con livello di sicurezza SIL2, si consiglia di acquistare ed installare il sensore induttivo di prossimità della P+F con il nome NCN4-12GM35-N0 ed il relativo amplificatore switch KFA6-SOT2-Ex2, entrambi certificati fino ad un livello SIL2.

Il sensore induttivo sembra funzionare in un range di temperatura tra i -20 e 100°C, mentre lo switch si arresta a 60°C.

Il prezzo complessivo è, indicativamente, di 300€

9.b_ SOLUZIONI PER L'INSTALLAZIONE IN CAMPO

Si consiglia il drenaggio dell'impianto con una pulizia programmata ogni settimana, redatta in funzione dei risultati ottenuti dalle prove allo zero.

Si consiglia l'installazione del massico in verticale per massimizzare l'autodrenaggio e la minimizzazione di materiale residuo esposto all'aria, sommato al sistema con bypass e lasciare il massico pieno con avviso in automazione di svuotamento in caso sia richiesto l'utilizzo di una sostanza CAT2 diversa dalla precedente, oppure rimane pieno e si utilizza il bypass per il passaggio di sostanze CAT1.

Per utilizzare i Promass F300 e I300 e tenere conto della parte iniziale di flusso bifasico, si dovrebbe stimare una quantità di residui di materiali della precedente ricetta all'interno delle tubazioni e tenere conto di questa stima come fattore correttivo da applicare ai primi secondi di misurazione del massico. Per determinare tale numero si è stimata la lunghezza delle tubazioni per i carichi da tubo (problematica presente solamente in questa casistica), in quanto si può ipotizzare che 1 metro di tubazione contenga 1 kg di prodotto fermo: gli isocianati percorrono una distanza maggiore, di circa 300 m, mentre i serbatoi dei polioli si trovano più vicini al reparto produzione e si può stimare un percorso di 100 m; quindi 300 kg di isocianati e 100 kg di polioli. Tenendo conto delle portate in gioco, è semplice risalire al tempo in cui potrebbe essere presente il flusso bifasico: circa 60 secondi per gli isocianati e 30 secondi per il carico dei polioli. In questo modo sappiamo che per i primi secondi il massico rileverà dati sbagliati (di cui però noi abbiamo una stima della massa inserita nel reattore), ma poi si stabilizzerà alla misurazione corretta.

Per le sostanze polioliche che necessitano di essere mantenute in temperatura, si è scelto di utilizzare una tracciatura attorno al corpo del massico facendo attenzione di non superare gli 80°C e di non andare sul collo.

Per quanto riguarda il sensore di giri, si consiglia di installare i due strumenti sopra riportati, in quanto sono presenti entrambi nella standard list BASF, sono garantiti fino a SIL2 e hanno un prezzo non troppo impegnativo. L'unica limitazione può essere l'intervallo di temperatura di lavoro: 100°C massimi per il sensore induttivo e 60°C massimi per l'amplificatore: ovviamente andranno installati vicino il motore dell'agitatore (e non all'interno del reattore o sulle linee tracciate), quindi trattandosi di temperatura ambiente non dovrebbero esserci problemi di questo genere, in quanto la massima temperatura raggiunta nel reparto produzione si aggira sui 35-40°C in estate.

10_CONCLUSIONI

Per riassumere quanto svolto da questo lavoro di Tesi, tenuto presso il sito produttivo BASF di Villanova d'Asti si deve partire dal concetto fondamentale di sicurezza industriale.

La sicurezza impiantistica è necessaria per proteggere da incidenti il personale, l'ambiente e per evitare danni economici dello stabilimento; per questi motivi le norme di sicurezza nazionali ed internazionali devono essere rispettate. Oltre a queste l'azienda BASF, con lo scopo di ridurre ulteriormente il rischio di incidenti, richiede l'adeguamento dei vari stabilimenti alle misure di sicurezza interne sempre più stringenti. Lo scopo di questa Tesi è trovare soluzioni per l'adeguamento dell'impianto di Villanova d'Asti alle misure descritte nel Global Process Safety Concept "Polyurethane Prepolymer Production" redatto dalla sezione di Sicurezza della casa madre di BASF nel 2019.

La sicurezza è definita dal concetto di rischio, calcolato solitamente tramite il prodotto tra frequenza e magnitudo, grazie al quale si possono redigere matrici di rischio che identificano e consigliano al personale di un sito quali misure tecniche ed impiantistiche occorre mettere in atto per salvaguardare il proprio personale e l'impianto stesso dal rischio di incidente. Le modalità per ridurre il rischio d'incidente si possono distinguere in prevenzione (con opere di manutenzione, ispezione programmata) e protezione (tramite l'utilizzo di sistemi di sicurezza).

La strumentazione di sicurezza, sempre indipendente da quella del controllo di processo, è organizzata in livelli di protezione che interverranno ordinatamente se la deviazione pericolosa non viene riportata in condizioni definite sicure. Questi livelli sono costituiti da strumentazione di sicurezza con un certo valore di affidabilità (SIL) e, in base alla tipologia di rischio, per poter rientrare in condizioni di non pericolo occorre implementare la strumentazione secondo dei loop garantiti SIL1, SIL2, SIL3 e SIL4, differenziati solamente dall'architettura in ridondanza dei dispositivi del loop stesso.

La reazione di pre-polimerizzazione di poliuretano è ottenuta facendo reagire poco poliolo con isocianato in eccesso. In tal modo si stabilizza l'isocianato, facendolo rimanere liquido e dunque movimentabile, ma allo stesso tempo lo si rende più viscoso in modo tale da essere più facilmente e uniformemente miscelato con la rispettiva miscela poliolica una volta inseriti nello stampo dal cliente finale. Lo stabilimento di Villanova ha così separato i reparti produttivi in "produzione del componente A" rappresentante le miscele polioliche e "produzione del componente B" ovvero il prepolimero. Il primo reparto possiede miscelatori, mentre il reparto B necessita di reattori in quanto, effettivamente, avviene al suo interno una reazione. I pericoli di questa produzione sono correlabili alle runaway reactions, principalmente derivanti dall'errato dosaggio di materie prime, che potrebbero causare un innalzamento della temperatura fino a 300°C, sovrappressione, solidificazione del prodotto e possibile cedimento strutturale del reattore. La reazione di trimerizzazione dell'MDI è un esempio di errato dosaggio di materie prime che porta alla produzione di un trimero solido, stabile termicamente e non reversibile all'interno del reattore.

Le informazioni derivanti dal Prepolymer Safety Concept 2019 esprimono la richiesta di implementare i sistemi di sicurezza solamente per la produzione del componente B, ossia il prepolimero. Un primo lavoro richiesto ed eseguito è stato categorizzare tutte le ricette attualmente prodotte nelle tre categorie: CAT1 intrinsecamente sicura, CAT2 sicure se il rapporto isocianato e poliolo è conforme alla ricetta e CAT3 sicura se, oltre ai prerequisiti delle altre categorie, anche la velocità di dosaggio del poliolo deve essere limitata secondo la ricetta per assicurarsi che l'aumento di temperatura non possa mai essere superiore a 140 °C. Per categorizzare le ricette (informazione derivante dalle procedure) è necessario basarsi sul calore di reazione prodotto (proprio perché non deve mai superare i 140°C, definita anche come T_{max}); tuttavia, l'entalpia di reazione dipende dal numero di ossidrilie introdotto, che a loro volta dipenderanno dalla T_{start} (massima temperatura di reazione prodotta all'inizio del dosaggio di poliolo). In base, quindi, al numero di OH del componente A (poliolo), le ricette saranno categorizzate tanto più pericolose quanto più sarà alto tale valore.

Una volta categorizzate le ricette è stato necessario compilare una Gap analysis per ogni categoria, grazie alla quale si è riusciti a identificare le procedure tecniche ed impiantistiche da implementare per adeguare l'impianto all'utilizzo di ricette CAT2 e predisporlo per la produzione di ricette CAT3. Da questa analisi si sono identificate le seguenti richieste:

- Revisione ed aggiornamento della quantità di acidificante da aggiungere alla ricetta per evitare la formazione di trimeri (infatti la trimerizzazione è catalizzata da KOH residuo dei polioli polieteri);
- Garantire un livello SIL1 per mantenere omogeneo il bulk di reazione tramite agitazione, viene dunque richiesto l'utilizzo di un sensore degli RPM;
- Garantire il corretto dosaggio di polioli e isocianati con livello SIL1 per la CAT2, mentre dev'essere SIL2 per la CAT3; diviene dunque necessaria, per entrambi i casi, l'implementazione di strumenti che possano restituire la massa introdotta nel reattore, con la differenza che nel caso SIL1 è necessario un misuratore ad elevata affidabilità collegato al PLC di processo, il quale faccia intervenire la chiusura della valvola dei polioli (definizione per gli standard BASF), mentre nel caso SIL2 è richiesto un intero ed indipendente loop SIL.

Grazie al lavoro di Tesi eseguito, la prima richiesta è stata svolta e completata, mentre per quanto riguarda il secondo e terzo punto sono stati svolti studi impiantistici per poter proporre diverse soluzioni a quanto richiesto.

Per quanto concerne il sensore di giri, seguendo l'aderenza alla standard list BASF è consigliato l'utilizzo del sensore di giri della marca P+F con il nome NCN4-12GM35-N0 ed il relativo amplificatore switch KFA6-SOT2-Ex2, entrambi certificati fino ad un livello SIL2. Il prezzo complessivo è, indicativamente, di 300€.

Al contrario, la proposta per l'installazione di misuratori di portata è assai più complessa, in quanto vi sono diverse problematiche tecniche da affrontare e il costo di tale strumentazione non è da sottovalutare.

I dispositivi in commercio sono numerosi, ma stando alla standard list BASF, si sono esaminati quelli proposti dalla ditta Endress+Hauser e possono essere distinti in misuratori di portata, volume e pressione. Gli ultimi due hanno un costo abbastanza contenuto, tuttavia, il loro utilizzo non è consigliato in quanto, in confronto ai misuratori di portata, restituiscono indirettamente la massa introdotta nel reattore ed inoltre, soprattutto per i sensori di livello radar, la loro applicazione è ostacolata dalle condizioni di processo e dall'utilizzo di sostanze che richiedono una pulizia giornaliera della strumentazione. La scelta, dunque, ricade sull'utilizzo dei misuratori di portata.

I misuratori di portata restituiscono direttamente la portata (massica e/o volumica) introdotta nel reattore attraverso la loro installazione sulle linee di mandata dei reagenti; inoltre, alcuni di essi sono definiti multivariabile perché restituiscono non solo la portata, ma anche altre variabili come la temperatura, l'energia, ecc. Tuttavia, per quanto possa sembrare semplice e diretto il loro utilizzo, presentano anch'essi delle problematiche: tra le varie tipologie esaminate, il massico di Coriolis è quello più completo e il più adatto al caso nostro, però è molto costoso (dai 4000 ai 10'000 euro a dispositivo) e necessita di qualche accorgimento per la sua installazione.

A seguito dello studio di dimensionamento svolto, sono state proposte diverse soluzioni in relazione a quale reattore si è fatto riferimento per implementarne la sicurezza. Delle molteplici tipologie di Promass esistenti (nome commerciale della E-H per massici di Coriolis), gli unici utilizzabili, per ottenere risultati accettabili a livello di errore % della portata massica misurata e perdite di carico, sono la serie F300, I300 e Q300. Quest'ultimo in particolare è stato progettato con lo scopo di risolvere l'errore nella misurazione di flussi bifasici (liquido + gas). Questa caratteristica, nel nostro caso, è presente solo nei primi minuti di carico reagenti da serbatoi.

Sono, tuttavia, necessarie alcuni accorgimenti per l'installazione, così riassunti:

- ✓ drenaggio dell'impianto con una pulizia programmata
- ✓ monitoraggio del livello di incrostazioni all'interno del tubo del massico eseguendo prove allo zero settimanalmente
- ✓ l'installazione del massico in verticale per massimizzare l'autodrenaggio e la minimizzazione di materiale residuo esposto all'aria, munito di sistema con bypass per ricette CAT1
- ✓ per utilizzare i Promass F300 e I300 e tenere conto della parte iniziale di flusso bifasico, stimare 300 kg di isocianati per i primi 60 secondi e 100 kg di polioli per i primi 30 secondi.
- ✓ per le sostanze polioliche che necessitano di essere mantenute in temperatura, si è scelto di utilizzare una tracciatura attorno al corpo del massico

GAP ANALYSIS AGGIORNATA

A seguito di questo lavoro di Tesi e dell'acquisto ed installazione dei sistemi di sicurezza suggeriti, si può aggiornare la Gap Analysis per verificare che le richieste siano state implementate correttamente e quali misure necessitino di ulteriori studi. La **Tabella 10.1** presente nella pagina successiva mostra l'avanzamento delle operazioni, riassunte nella Gap Analysis aggiornata.

Tabella 10.1: Gap Analysis aggiornata dopo futura installazione dispositivi consigliati.

CATEGORY	SCENARIO	HAZARD / CONSEQUENCE	Risk Class	COUNTERMEASURE	STATUS	COST [€]
GENERAL	A1. Non-acidic reaction conditions	Too high alkalinity of the reaction mixture / Alkalinity of the reaction mixture (e.g. KOH from PEOLs) catalyzes PIR formation at low temperatures. This leads to viscosity increase as well as strong temperature rise which can trigger further decomposition reactions along with gas formation.	P3 x S1 = C	The addition of correct type (DIBIS, Benzoylchloride, phosphoric acid or another approved material) and correct amount of acid must be safeguarded in risk class C quality by organizational or technical measures. Quantity and kind of acid must be safeguarded in class C. Organizational: training with high quality procedure with 4-eye principle (G-P-PRS-001 Annex 2) Acid environment should be applied to all recipes	YES 4-eyes principles procedures with double signature on the OdP for Dibis/BzCl weighting and dosing YES Matrix list in Excel	0 0
	A2. Water ingress in reactor	Not applicable at ELIT: reactors do not have water jackets	-	-		0
	A3. Overfilling	Overfilling of reactor can be caused by deviations in dosing procedure, deviations in the process chain or control loop failure.	P1 x S3 = E	Overfilling protection in risk class E.	YES Risk class D implemented	0
	A4. Thermal expansion of liquids	Thermal expansion of trapped liquids can cause serious damage of process equipment due to the pressure increase over design pressure of the equipment and release of hazardous material.	P3 x S2 = D	Reactors: rupture disk implemented Piping: pumps have internal or external safety valve	YES	0
	A5. Raw material identification	Dosing of wrong raw material by misidentification / By dosing of wrong raw materials (e.g. wrong polyols) the desired recipe and therefore the related safety category might be wrong By dosing e.g. a polyol with a higher OHV as anticipated the theoretical adiabatic temperature rise of the reaction can be higher as expected. This might trigger reactions with further temperature increase and gas formation.	P3 x S1 = C	Ensure correct identity of polyols according to risk class C. Training of personal staff with a high quality standard operation procedure with four eyes principle. (G-P-PRS-001 Annex 2)	YES Alcalinity, water and OH checked according with 4-eyes principles procedures with double signature on the inspection plan in place. Automation crosscheck for unloading of raw material with inhibition of polyetherol dosing until the analysis are over. "Small prepolymer" reaction checks for polyetherol in place.	0
CAT. 1	B1. Too high temperature: Loss of temperature control in the heating circuit	Exceeding T24 value of 140°C of the polyisocyanate by external heating. Start of decomposition reactions of the polyisocyanate template with temperature increase and gas formation leading to reactor disruption	P3 x S1 = C	External heating circuit of the prepolymer reactor must be safeguarded to max. temperature of 140°C or below in risk class C quality.	YES HIMA SPLC and temperature sensor from standard list (E+H TR13) constitutes SIL2 loop with voting 1oo2 on maximum temperature in place	0
	B2. Too high starting temperature: T _{start} (defined between 20 to 110°C)	If polyol and isocyanate are dosed equimolar and the starting temperature is too high, the combination of starting temperature and adiabatic temperature rise from the reaction can lead to temperatures above 140°C of the reaction mixture. Start of decomposition reactions of the prepolymer mixture with further temperature increase and gas formation.	P3 x S2 = D	The maximum starting temperature of T _{start} (defined between 20 to 110°C) must be safeguarded in risk class D quality. To be able to measure the temperature adequately the stirrer must work properly – and safeguarded in the same risk class.	YES Temperature sensors already from standard list (E+H TR13), loop implemented on DCS and checked every 1 year. YES Inductive sensors installed to count RPM	0 300
	B3. Composition of polyol mixtures	Wrong composition of polyol mixture containing polyols with OHV > OHV _{max} resulting in an overall OHV _{mix} of the mixture of OHV _{mix} > OHV _{max} If one or more components of the polyol mixture is above OHV _{max} , and the composition of the mixture is wrong leading to mixture with OHV _{mix} > OHV _{max} the dosing of the polyol mixture could lead to a theoretical adiabatic temperature rise > 140°C - T _{start} . This can lead to reaction mixture temperatures of >140°C and therefore triggering decomposition reactions and gas formation	P3 x S1 = C	Final OHV _{mix} of the polyol mixture must be checked prior to dosing to polyisocyanate compound in risk class C quality	YES 4-eyes principles procedures with double signature on the inspection plan	0
CAT. 2	C1. Polyisocyanate quantity too low	Dosed polyisocyanate amount too low, targeted recipe not matched; Too low heat sink due to missing "inert" polyisocyanate. / Recipe is missed. Lower amount of polyisocyanate might lead to a real adiabatic temperature increase value of $\Delta T_{ad, recipe} > 140^\circ\text{C} - T_{start}$ (T _{start} is defined between 20 to 110°C). This might lead to reaction temperatures > 140°C triggering decomposition reactions and gas formation.	P3 x S2 = D	Minimum quantity of polyisocyanate must be safeguarded in risk class D quality. The minimum quantity of polyisocyanate acts as interlock for the start of the polyol dosing in risk class D quality.	YES To do on all reactors. Mass flow meter from standard list available on ISO pipeline YES To do on all reactors. Mass flow meter from standard list available on ISO pipeline must be interlocked	25'000 3'200
	C2. Polyol quantity too high	Dosed polyol quantity too high, targeted recipe not matched / The recipe is missed. Higher amount of polyol might lead to a real adiabatic temperature increase value $\Delta T_{ad, recipe} > 140^\circ\text{C} - T_{start}$ (T _{start} is defined between 20 to 110°C). This might lead to reaction temperatures > 140°C triggering decomposition reactions and gas formation.	P3 x S2 = D	Maximum quantity of polyol must be safeguarded in risk class D quality. Polyol dosing devices must be interlocked if maximum polyol quantity is exceeded in risk class D quality.	YES To do on all reactors. Mass flow meter from standard list available on polyol line YES To do on all reactors. Mass flow meter from standard list available on polyol line must be interlocked	25'000 3'200
	C3. Composition of polyol mixtures	Wrong composition of polyol mixture containing the wrong ratio of polyols resulting in an overall OHV _{mix} of the mixture of OHV _{mix} > OHV _{max} In case of dosing of polyol mixture with wrong composition (OHV _{mix} > OHV _{max}) a theoretic adiabatic temperature rise > 140°C - T _{start} is possible. This can lead to reaction mixture temperatures of > 140°C and therefore triggering decomposition reactions and gas formation	P3 x S1 = C	Final OHV _{mix} of the polyol mixture must be checked prior to dosing to polyisocyanate compound in risk class C quality.	YES Same as B3	0
	C4. Mixing	No mixing of the reaction mixture during dosing and reaction / Development of an inhomogeneous reaction mixture with the potential to generate local hot spots with temperatures > 140°C. These might initiate decomposition reactions with further temperature increase and gas formation leading to reactor disruption. Leakage to the outside no explosion.	P3 x S2 = D	Good inspection program to check the mechanical integrity of the equipment Monitoring stirrer speed in risk class D quality (included in the PCS7 new software) Regular inspection program of stirrer/blade integrity is recommended.	YES Same as B2 YES Already in maintenance plan	0 300 0
CAT. 3	D1. Loss of cooling capacity	Heat of reaction cannot be dissipated anymore Reaction mixture temperature can rise above 140°C and trigger decomposition reactions and gas formation	P2 x S2 risk class C	Maximum temperature in the reactor must be safeguarded below 140°C in risk class C quality. Safety interlock (TZ+) with trip point at 20°C above desired reaction temperature, but below 140°C, should be in place. Interlock function closes all raw material dosing valves above trigger point temperature in risk class C quality. Monitoring stirrer speed in risk class C quality	NO Monitoring stirrer speed is in class D e collegarlo al SPLC Manca l'interblocco con sensori sono già SIL2, serve interblocco su SPLC (blocco Massimo) SIL2 e attuatori SIL2, TUTTO DA STANDARD LIST	0
	D2. Too fast dosing of polyol component	Heat of reaction cannot be dissipated; Accumulation occurs According to recipe the reaction mixture temperature can rise above 140°C (with $\Delta T_{ad, recipe} > 140^\circ\text{C} - T_{start}$). This can trigger decomposition reactions and gas formation	P2 x S2 risk class C	Cooling capacity, technical max. polyol dosing speed and reaction heat development must be assessed. If necessary maximum polyol dosing speed must be limited in risk class C quality to avoid any accumulation. All measures are additionally to D1.	NO MASSICI e collegarli all'SPLC e attuatori SIL2 da standard list e valutazione dello sviluppo di calore a causa della velocità. TESI SUL CALCOLO RAFFREDDAMENTO	0
	D3. Temperature	T _{start} Too low → accumulation of reactants (polyols). During external heating the reaction can start with 100% accumulation (worst case) Temperature can rise above 140°C. This can trigger decomposition reactions and gas formation	P2 x S2 risk class C	The minimum temperature in the reactor must be safeguarded in risk class C quality. See also 3.6. To be able to measure the temperature adequately the stirrer must work properly and needs to be safeguarded in the same risk class.	NO Monitoring stirrer speed is in class D e collegarlo al SPLC. Sonda T SIL2 e collegarla al SPLC (blocco minimo) con attuatori SIL2; se si scende sotto o l'agitatore si blocca, cosa fare? Allarme e procedure?	0

11_LISTA DEI SIMBOLI

Simbolo	Significato	Unità di misura
<i>acid</i>	Concentrazione acidità isocianato	ppm Cl
<i>alk</i>	Concentrazione alcalinità poliolo	ppm K
c_p	Calore specifico	kJ/kg K
d	Diametro tubo	mm
<i>DN</i>	Diametro nominale tubo	mm
e_r	Coefficiente dell'effetto di raffreddamento nel dosaggio	°C
f	Funzionalità delle molecole polioliche	
g	Modulo accelerazione gravitazionale	m/s ²
h	Altezza o livello del fluido in un recipiente	m
<i>acid</i>	Eccesso di acidità	ppm Cl
<i>alk</i>	Eccesso di alcalinità	ppm K
\tilde{H}_r	Variazione di entalpia causata dalla reazione di una mole di gruppi ossidrilici	kJ/mol _{OH}
m_{NCO}	Massa del numero di gruppi isocianici	kg
m_{OH}	Massa del numero di gruppi ossidrilici	kg
M	Magnitudo del danno	
n_{OH}	Moli del numero di gruppo ossidrilici	mol
OH_v	Numero di ossidrilici	mg KOH/g
p	Probabilità o frequenza di accadimento di un danno	
p	Pressione	bar
ρ	Densità	kg/m ³
PFD_{avg}	Affidabilità media di un'unità di sicurezza	1/anno
PM	Peso o Massa atomica	u
PM_{DIBIS}	Peso molecolare DIBIS	u
Q	Portata del fluido (volumica o massica)	kg/h
R	Rischio	
s	Spazio o distanza	m

t	Tempo	s
T	Temperatura	°C
T_{start}	Temperatura degli isocianati all'inizio del carico di polioli	°C
T_{max}	Temperatura massima permessa riferita al PSC	°C
ΔT_{ad}	Variazione di temperatura in condizioni di reazione adiabatica	°C
$\Delta T_{effettivo}$	Variazione di temperatura effettiva di reazione	°C
λ_{DU}	Tasso di guasto strumento	occ/anno
TI	Intervallo fra 2 test	anno
μ	Viscosità	kg/m*s
v	Velocità	m/s
V	Volume	m ³
$W\%$	Percentuale in massa	kg/kg
$\%Cl_{add,min}$	Percentuale minima di Cloro da aggiungere	
$\%DIBIS_{add,min}$	Percentuale minima di DIBIS da aggiungere	
$\%NCO$	Percentuale in massa del numero di NCO presenti in una molecola di isocianato	kg/kg

12_RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] <http://www.treccani.it/enciclopedia/sicurezza-industriale>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [2] [https://www.treccani.it/enciclopedia/metodologie-e-applicazioni-sicurezza_\(Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica\)](https://www.treccani.it/enciclopedia/metodologie-e-applicazioni-sicurezza_(Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica)). Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [3] Y. Shashoua, *Conservation of plastics*. Butterworth Heinemann, 2008, 01803 Burlington, USA, ISBN: 978-0-7506-6495-0, pp. 53.
- [4] G.Woods, *The ICI Polyurethanes Book*. John Wiley & Sons, Inc. 1990, New York, USA, ISBN 0-471-92658-2, pp.1.
- [5] Leppkes R. *Polyurethanes, a versatile specialty plastic*. Süddeutscher Verlag onpact GmbH, 2012, 81677 Munich, Germany, ISBN 978-3-86236-039-0 (sixth, revised edition), pp. 4, 5, 7, 9, 10, 11, 14, 17, 20, 22, 36, 39, 40, 42,43, 48,49, 58, 61, 62, 64 .
- [6] https://it.wikipedia.org/wiki/Controllore_logico_programmabile. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [7] van Gysel W., Thiele K., Thiemann U., Guffens W., Gutschoven F., & Wolff T, *New Prepolymer Safety Concept*. Antwerpen, Lemforde, 2019, Ludwigshafen, (internal), pp. 2, 6, 11-29.
- [8] [https://it.wikipedia.org/wiki/Runaway_\(chimica\)](https://it.wikipedia.org/wiki/Runaway_(chimica)). Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [9] D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju, *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*. Elsevier, 2007, Progress in Polymer Science, pp. 355.
- [10] <https://www.emerson.com/documents/automation/brochure-tecnologia-elite-a-effetto-coriolis-entrained-gas-italian-micro-motion-it-64440.pdf>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [11] <https://www.crossco.com/resources/articles/determining-safety-integrity-levels-for-your-process-application/>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [12] Materiale didattico del corso di Sicurezza Industriale fornito dalla professoressa Micaela Demichela, Politecnico di Torino
- [13] Materiale informativo BASF
- [14] Van Gysel et al. 2011
- [15] https://en.wikipedia.org/wiki/Memory_foam. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [16] <https://www.wallpaperflare.com/2007-911-997-cabriolet-interior-porsche-supercar-turbo-wallpaper-mywio>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [17] Materiale interno BASF
- [18] https://lascuolatrалenuvole.wordpress.com/2016/12/29/bhopal_disastro-ambientale-repubblica-it/. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [19] <https://www.pepperl-fuchs.com/italy/it/index.htm>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [20] Siemens, *SIMATIC Process Control System PCS7: Getting Started*. Siemens AG, 2003, 90026 Nuernberg, Germany, pp. 19.
- [21] Procedure interne BASF
- [22] <https://www.it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [23] <https://www.it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo/Misura-di-livello/nuovo-Liquiphant-FTL51B>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.

- [24] <https://www.it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo/Misura-di-livello/Micropilot-FMR52>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [25] <https://www.it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo/Misura-di-pressione/Cerabar-PMC71>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [26] <https://www.it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo/Misura-di-pressione/Deltabar-PMD75>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [27] <https://www.it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo/Misura-temperatura/TR13>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [28] <https://www.it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo/Misura-di-portata/Proline-Promass-F-300>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [29] <https://www.it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo/Misura-di-portata/Proline-Promass-I-300>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [30] <https://www.it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo/Misura-di-portata/Proline-Promass-Q-300>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [31] <https://www.it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo/Misura-di-portata/Prosonic-92F>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [32] <https://www.it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo/Misura-di-portata/Promag-L-400>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [33] <https://www.it.endress.com/it/panoramica-strumentazione-da-campo/Misura-di-portata/Proline-Prowirl-F-200>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [34] https://portal.endress.com/wa001/dla/5001055/5563/000/07/SD01727DEN_0820.pdf. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [35] https://cache.industry.siemens.com/dl/files/167/109744167/att_1025569/v1/simatic-st70-complete-italian-2019.pdf. Data ultimo accesso: 01/10/2020.
- [36] <https://www.omal.it/FilesProdotti/Certificate-202053402-OMAL-ValvoleMagnum-Thor.pdf>. Data ultimo accesso: 01/10/2020.

13_APPENDICE

APPENDICE A – CATEGORIZZAZIONE RICETTE

Per la determinazione dell'incremento adiabatico di temperatura si usa la **Formula (6.2)**, inserendo i dati di ΔH_R , c_p , m_{NCO} , m_{OH} e n_{OH} :

$$\frac{\Delta H_R}{c_p} = \frac{\Delta T_{ad} \cdot (m_{NCO} + m_{OH})}{n_{OH}} \quad (6.2)$$

Per la determinazione del $OHv_{critico}$ è necessario fare riferimento al Prepolymer Safety Concept, dove si definisce CAT1 quando la T_{max} è arrestata a $140^\circ C$, dunque il $\Delta T_{ad,critico}$ è calcolato grazie all'**Equazione 13.1**:

$$\Delta T_{ad,critico} = T_{max} - T_{start} = 140^\circ C - T_{start} \quad (13.1)$$

Successivamente, attraverso il grafico della **Figura 13.1**, frutto di prove sperimentali, è possibile calcolare il numero di OH in funzione del ΔT_{ad} .

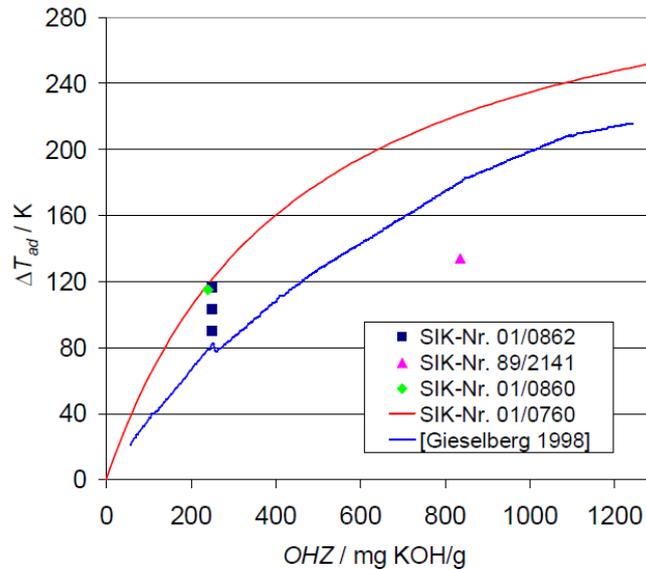


Figura 13.1: Grafico sperimentale per la determinazione del numero di OH in funzione dell'incremento adiabatico di temperatura. Figura tratta da [17].

$$\frac{n_{NCO,start}}{kg_{iso}} = \frac{\sum w\% * \%NCO}{\sum w\%} \quad (13.2)$$

$$OHv_{miscela} = \frac{\sum w\% * OHv}{\sum w\%} \quad (13.3)$$

$$\Delta T_{effettivo} = \Delta T_{ad} + e_r \quad (13.4)$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H_r * n_{OH}}{(m_{iso} c_{p,iso} + m_{poli} c_{p,poli})} \quad (13.5)$$

$$T_{effettiva,finale} = T_{start} + \Delta T_{effettivo} \quad (13.6)$$

Condizioni per la categorizzazione:

- CAT1 se $OH_v < OH_{v,critico}$
- CAT1 con premiscelazione se $OH_v > OH_{v,critico}$ ma $OH_{v,premix} < OH_{v,critico}$
- CAT2 se $OH_{v,max} > OH_{v,critico}$ e $T_{finale,effettiva} < 140^{\circ}C$
- CAT3 se $OH_{v,max} > OH_{v,critico}$ e $T_{finale,effettiva} > 140^{\circ}C$

APPENDICE B – ACIDIFICAZIONE

$$alk_{max} = \frac{\sum w\% * alk}{100} \quad (13.7)$$

$$acid_{min} = \frac{\sum w\% * acid}{100} \quad (13.8)$$

$$\Delta acid = (acid - alk) * \frac{PM_{Cl}}{PM_K} \quad (13.9)$$

$$\Delta alk = acid - \left(alk * \frac{PM_{Cl}}{PM_K} \right) \quad (13.10)$$

Per ottenere un risultato conservativo (in termini di sicurezza nel dosaggio), occorrono 10 ppmCl in più rispetto la quantità richiesta per neutralizzare l'alcalinità in eccesso. Dunque, sussistono due casistiche differenti:

- Se $\Delta alk < 0$ occorre raggiungere i 10 ppmCl prima citati, quindi si utilizzerà la **Formula 13.11**:

$$\%Cl_{add,min} = \frac{10 - \Delta alk}{10000} \quad (13.11)$$

- Se $\Delta alk > 0$ occorre aggiungere i 10 ppmCl prima citati oltre a quelli necessari per neutralizzare il Δalk , quindi si utilizzerà la **Formula 13.12**:

$$\%Cl_{add,min} = \frac{\Delta alk * \frac{PM_{Cl}}{PM_K} + 10}{10000} \quad (13.12)$$

$$\%DIBIS_{add,min} = \%Cl_{add,min} * 3.26 \quad (13.13)$$

3.26 è un fattore di conversione da ppm Cl in %DIBIS facente fede alla struttura molecolare del DIBIS (**Formula 13.14**):

$$3.26 = \frac{100}{\frac{2 * PM_{Cl}}{PM_{DIBIS}}} \quad (13.14)$$

APPENDICE C – DIMENSIONAMENTO

Verranno di seguito riportati i risultati ottenuti dal tool di dimensionamento per i soli strumenti scelti nelle varie soluzioni annunciate nel capitolo 9.

- REATTORE RA1 (Figura 13.2, Figura 13.3, Figura 13.4, Figura 13.5, Figura 13.6, Figura 13.7, Figura 13.8, Figura 13.9, Figura 13.10, Figura 13.11, Figura 13.12)

Compto di misura: Monitoraggio/Controllo

Fluido: Isocianato

Stato/Standard: Punti di linearizzazione

TAG: []

Flussimetro: Promass F 300

Codice d'ordine esteso: 8F3B50- SAD2SA +DC

Dati di processo

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	5 000	15 000	30 000	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	100	100	100	cP
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	40		60	°C

Sensore / Tubatura

Frazionatore di flusso ottimizzato:

Dimensione del tubo ≠ dimensione del misuratore:

Materiale (sensore): acciaio inox 1.4539 / 904L

Standard / forma del tubo: DIN/UNI/ISO (circolare)

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	70 000	70 000	70 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	5 000	15 000	30 000	kg/h
Velocità	0.589	1.768	3.537	m/s
Velocità di deflusso max.	1.09	3.27	6.54	m/s
Perdita di pressione	46.56	224.16	653.72	mbar
Errore di misura Volume	0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura mass-Premium	0.07	0.05	0.05	%
Numero di Reynolds	340	1 020	2 040	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 50	-	+	Confronta i sensori

Figura 13.2: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass F300 DN50, riferito al reattore RA1, carico da tubo isocianati.

Compto di misura: Monitoraggio/Controllo

Fluido: Isocianato

Stato/Standard: Punti di linearizzazione

TAG: []

Flussimetro: Promass I 300

Codice d'ordine esteso: 8I3B26- CAD2WA +DC

Dati di processo

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	5 000	15 000	30 000	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	100	100	100	cP
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	40		60	°C

Sensore / Tubatura

Materiale (sensore): Titan, Grade 9

Standard / forma del tubo: DIN/UNI/ISO (circolare)

Connessione al processo: PN 40 EN 1092-1, Titanium, Grade 2 Flangia

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	45 000	45 000	45 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	5 000	15 000	30 000	kg/h
Velocità	2.249	6.746	13.49	m/s
Velocità di deflusso max.	2.249	6.746	13.49	m/s
Perdita di pressione	88.48	362.45	995.27	mbar
Errore di misura Volume	0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	0.1	0.1	0.1	%
Numero di Reynolds	691	2 072	4 145	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 25FB	-	+	Confronta i sensori

Figura 13.3: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass I300 DN25FB, riferito al reattore RA1, carico da tubo isocianati.

Compito di misura	Monitoraggio/Controllo	Flussimetro	Promass Q 300
Fluido	isocianato	<input type="button" value="Scelta del flussimetro"/> <input type="button" value="Confronta i sensori"/>	
Stato/Standard	Punti di linearizzazione	<input type="button" value="Find and compare flow meter"/>	
TAG		Codice d'ordine esteso: 803850- SAD65A +DC	

Valori di riferimento				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	5 000	15 000	30 000	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	50	50	50	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	100	100	100	cP
Tensione di vapore	0.1134	0.1134	0.1134	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	50		50	°C

Campi operativi (alle condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	80 000	80 000	80 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	5 000	15 000	30 000	kg/h
Velocità	0.589	1.768	3.537	m/s
Velocità di deflusso max.	0.94	2.819	5.639	m/s
Perdita di pressione	64.47	294.92	823.72	mbar
Errore di misura Volume	<input type="radio"/>	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	<input checked="" type="radio"/>	0.1	0.1	%
Errore di misura mass-Premium	<input type="radio"/>	0.05	0.05	%
Numero di Reynolds	316	947	1 895	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			<input type="button" value="Dettagli"/>
Dimensione del flussimetro	DN 50	<input type="button" value="-"/>	<input type="button" value="+"/>	<input type="button" value="Confronta i sensori"/>

Sensore / Tubatura	
Dimensione del tubo * dimensione del misuratore	<input type="checkbox"/>
Materiale (sensore)	acciaio inox 1.4404/316L, temp. est.
Standard / forma del tubo	DIN/UNI/ISO (circolare)
Connessione al processo	PN 40 EN 1092-1 D, 1.4404/316L Flangia con solcatura

Figura 13.4: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass Q300 DN50, riferito al reattore RA1, carico da tubo isocianati.

Compito di misura	Monitoraggio/Controllo	Flussimetro	Promass F 300
Fluido	POLIOLO POLIETERE	<input type="button" value="Scelta del flussimetro"/> <input type="button" value="Confronta i sensori"/>	
Stato/Standard	Punti di linearizzazione	<input type="button" value="Find and compare flow meter"/>	
TAG		Codice d'ordine esteso: 8F3850- SAD25A +DC	

Valori di riferimento				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	5 000	10 000	20 000	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	1 000	1 000	1 000	cP
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	40		60	°C

Campi operativi (alle condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	70 000	70 000	70 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	5 000	10 000	20 000	kg/h
Velocità	0.589	1.179	2.358	m/s
Velocità di deflusso max.	1.09	2.18	4.36	m/s
Perdita di pressione	305.86	635.24	1 429.16	mbar
Errore di misura Volume	<input type="radio"/>	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	<input checked="" type="radio"/>	0.1	0.1	%
Errore di misura mass-Premium	<input type="radio"/>	0.07	0.05	%
Numero di Reynolds	34	68	136	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			<input type="button" value="Dettagli"/>
Dimensione del flussimetro	DN 50	<input type="button" value="-"/>	<input type="button" value="+"/>	<input type="button" value="Confronta i sensori"/>

Sensore / Tubatura	
Frazionatore di flusso ottimizzato	<input type="checkbox"/>
Dimensione del tubo * dimensione del misuratore	<input type="checkbox"/>
Materiale (sensore)	acciaio inox 1.4539 / 904L
Standard / forma del tubo	DIN/UNI/ISO (circolare)

Figura 13.5: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass F300 DN50, riferito al reattore RA1, carico da tubo polioli.

Compito di misura | Monitoraggio/Controllo

Fluido | POLIOLIO POLIETERE

Stato/Standard | Punti di linearizzazione

TAG |

Flussimetro | Promass I 300

Codice d'ordine esteso | 813B50- CAD2WA +DC

Dati di processo

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	5 000	10 000	20 000	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	1 000	1 000	1 000	cP
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	40		60	°C

Sensore / Tubatura

Materiale (sensore) | Titan, Grade 9

Standard / forma del tubo | DIN/UNI/ISO (circolare)

Connessione al processo | PN 40 EN 1092-1, Titanium, Grade 2 Flangia

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	70 000	70 000	70 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	5 000	10 000	20 000	kg/h
Velocità	0.496	0.992	1.985	m/s
Velocità di deflusso max.	1.161	2.323	4.646	m/s
Perdita di pressione	253.1	371.46	802.78	mbar
Errore di misura Volume	0.11	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	0.11	0.1	0.1	%
Numero di Reynolds	50	99	199	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del Flussimetro	DN 50			Confronta i sensori

Figura 13.6: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass I300 DN50, riferito al reattore RA1, carico da tubo polioli.

Compito di misura | Monitoraggio/Controllo

Fluido | POLIOLIO

Stato/Standard | Punti di linearizzazione

TAG |

Flussimetro | Promass Q 300

Codice d'ordine esteso | 803B80- SAD6SA +DC LK

Dati di processo

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	5 000	15 000	20 000	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	1 000	1 000	1 000	cP
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	40		60	°C

Sensore / Tubatura

Dimensione del tubo = dimensione del misuratore

Materiale (sensore) | acciaio inox 1.4404/316L, temp. est.

Standard / forma del tubo | DIN/UNI/ISO (circolare)

Connessione al processo | PN 40 EN 1092-1 D, 1.4404/316L Flangia con solcatura

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	200 000	200 000	200 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	5 000	15 000	20 000	kg/h
Velocità	0.23	0.691	0.921	m/s
Velocità di deflusso max.	0.397	1.19	1.587	m/s
Perdita di pressione	81.01	275.51	385.68	mbar
Errore di misura Volume	0.11	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	0.11	0.1	0.1	%
Errore di misura mass-Premium	0.11	0.05	0.05	%
Numero di Reynolds	21	62	82	
PED	Applicazione = Cat. II			Dettagli
Dimensione del Flussimetro	DN 80			Confronta i sensori

Figura 13.7: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass Q300 DN80, riferito al reattore RA1, carico da tubo polioli.

Compito di misura | Monitoraggio/Controllo
 Fluido | ISOCIANATO (2) | Caratteristiche
 Stato/Standard | Punti di linearizzazione | Liquido
 TAG |

Flussimetro | Promass F 300
 Scelta del flussimetro | Confronta i sensori
 Find and compare flow meter
 Codice d'ordine esteso | 8F3B25- | SAD25A +DC

Dati di processo | Valori di riferimento

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	1 000	5 000	10 000	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	100	100	100	cP
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	40		60	°C

Sensore / Tubatura

Frazionatore di flusso ottimizzato |
 Dimensione del tubo = dimensione del misuratore |
 Materiale (sensore) | acciaio inox 1.4539 / 904L
 Standard / forma del tubo | DIN/UNI/ISO (circolare)

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	18 000	18 000	18 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	1 000	5 000	10 000	kg/h
Velocità	0.472	2.358	4.716	m/s
Velocità di deflusso max.	1.023	5.117	10.23	m/s
Perdita di pressione	84.12	709.76	2 040.71	mbar
Errore di misura Volume	<input type="radio"/> 0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	<input checked="" type="radio"/> 0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura mass-Premium	<input type="radio"/> 0.05	0.05	0.05	%
Numero di Reynolds	147	737	1 474	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 25			Confronta i sensori

Figura 13.8: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass F300 DN25, riferito al reattore RA1, carico da pompa isocianati.

Compito di misura | Monitoraggio/Controllo
 Fluido | ISOCIANATO (2) | Caratteristiche
 Stato/Standard | Punti di linearizzazione | Liquido
 TAG |

Flussimetro | Promass I 300
 Scelta del flussimetro | Confronta i sensori
 Find and compare flow meter
 Codice d'ordine esteso | 8I3B16- | CAD2WA +DC

Dati di processo | Valori di riferimento

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	1 000	5 000	10 000	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	100	100	100	cP
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	40		60	°C

Sensore / Tubatura

Materiale (sensore) | Titan, Grade 9
 Standard / forma del tubo | DIN/UNI/ISO (circolare)
 Connessione al processo | PN 40 EN 1092-1, Titanium, Grade 2 Flangia

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	18 000	18 000	18 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	1 000	5 000	10 000	kg/h
Velocità	1.011	5.057	10.11	m/s
Velocità di deflusso max.	1.011	5.057	10.11	m/s
Perdita di pressione	66.32	411.81	1 028.27	mbar
Errore di misura Volume	<input type="radio"/> 0.14	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	<input checked="" type="radio"/> 0.14	0.1	0.1	%
Numero di Reynolds	207	1 036	2 072	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 15FB			Confronta i sensori

Figura 13.9: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass I300 DN15FB, riferito al reattore RA1, carico da pompa isocianati.

Compito di misura | Monitoraggio/Controllo | Fluido | Isocianato | Stato/Standard | Punti di linearizzazione | TAG |

Flussimetro | Promass Q 300 | Codice d'ordine esteso | 803B25- SAD65A +DC

Dati di processo

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	1 000	5 000	10 000	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	50	50	50	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	100	100	100	cP
Tensione di vapore	0.1134	0.1134	0.1134	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	50		50	°C

Sensore / Tubatura

Dimensione del tubo * dimensione del misuratore | Materiale (sensore) | acciaio inox 1.4404/316L, temp. est. | Standard / forma del tubo | DIN/UNI/ISO (circolare) | Connessione al processo | PN 40 EN 1092-1 D, 1.4404/316L Flangia con solcatura

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	20 000	20 000	20 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	1 000	5 000	10 000	kg/h
Velocità	0.472	2.358	4.716	m/s
Velocità di deflusso max.	0.638	3.189	6.378	m/s
Perdita di pressione	54.22	425.95	1 133.27	mbar
Errore di misura Volume	0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura mass-Premium	0.05	0.05	0.05	%
Numero di Reynolds	116	582	1 163	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 25			Confronta i sensori

Figura 13.10: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass Q300 DN25, riferito al reattore RA1, carico da pompa isocianati.

Compito di misura | Monitoraggio/Controllo | Fluido | polioliolo | Stato/Standard | Punti di linearizzazione | TAG |

Flussimetro | Promass I 300 | Codice d'ordine esteso | 813B26- CAD2WA +DC

Dati di processo

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	1 000	5 000	10 000	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	1 000	1 000	1 000	cP
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	40		60	°C

Sensore / Tubatura

Materiale (sensore) | Titan, Grade 9 | Standard / forma del tubo | DIN/UNI/ISO (circolare) | Connessione al processo | PN 40 EN 1092-1, Titanium, Grade 2 Flangia

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	45 000	45 000	45 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	1 000	5 000	10 000	kg/h
Velocità	0.45	2.249	4.497	m/s
Velocità di deflusso max.	0.45	2.249	4.497	m/s
Perdita di pressione	152.74	782.82	1 545.83	mbar
Errore di misura Volume	0.34	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	0.34	0.1	0.1	%
Numero di Reynolds	14	69	138	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 25FB			Confronta i sensori

Figura 13.11: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass I300 DN25FB, riferito al reattore RA1, carico da pompa poliolioli.

Compito di misura	Monitoraggio/Controllo	Flussimetro	Promass Q 300
Fluido	POLIOLIO	<input type="button" value="Scelta del flussimetro"/> <input type="button" value="Confronta i sensori"/>	
Stato/Standard	Punti di linearizzazione	<input type="button" value="Find and compare flow meter"/>	
TAG		Codice d'ordine esteso: 803850- SAD65A +DC	

Dati di processo					Valori di riferimento				
	minimo	nominale	massimo	Unità		minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	1 000	5 000	10 000	kg/h	Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Pressione (a portata min/nom/nom/max)	6	6	6	bar_a	Limite massimo del campo di funzionamento	80 000	80 000	80 000	kg/h
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C	Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3	Portata richiesta	1 000	5 000	10 000	kg/h
Viscosità	1 000	1 000	1 000	cP	Velocità	0.118	0.589	1.179	m/s
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a	Velocità di deflusso max.	0.188	0.94	1.88	m/s
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a	Perdita di pressione	82.38	419.69	903.34	mbar
Temperatura (min/max)	40		60	°C	Errore di misura Volume	<input type="radio"/> 0.18	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	%

Sensore / Tubatura	
Dimensione del tubo = dimensione del misuratore	<input type="checkbox"/>
Materiale (sensore)	acciaio inox 1.4404/316L, temp. est.
Standard / forma del tubo	DIN/UNI/ISO (circolare)
Connessione al processo	PN 40 EN 1092-1 D, 1.4404/316L Flangia con solcatura

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	80 000	80 000	80 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	1 000	5 000	10 000	kg/h
Velocità	0.118	0.589	1.179	m/s
Velocità di deflusso max.	0.188	0.94	1.88	m/s
Perdita di pressione	82.38	419.69	903.34	mbar
Errore di misura Volume	<input type="radio"/> 0.18	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	%
Errore di misura della portata massica	<input checked="" type="radio"/> 0.18	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	%
Errore di misura mass-Premium	<input type="radio"/> 0.18	<input type="radio"/> 0.05	<input type="radio"/> 0.05	%
Numero di Reynolds	6	32	63	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			<input type="button" value="Dettagli"/>
Dimensione del flussimetro	DN 50	<input type="button" value="+"/>	<input type="button" value="Confronta i sensori"/>	

Figura 13.12: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass Q300 DN50, riferito al reattore RA1, carico da pompa polioli.

● REATTORE RA2 E RA3 (Figura 13.13, Figura 13.14, Figura 13.15, Figura 13.16, Figura 13.17)

Compito di misura	Monitoraggio/Controllo	Flussimetro	Promass F 300
Fluido	Isocianato	<input type="button" value="Scelta del flussimetro"/> <input type="button" value="Confronta i sensori"/>	
Stato/Standard	Punti di linearizzazione	<input type="button" value="Find and compare flow meter"/>	
TAG		Codice d'ordine esteso: 8F3825- SAD25A +DC	

Dati di processo					Valori di riferimento				
	minimo	nominale	massimo	Unità		minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	1 000	2 500	5 000	kg/h	Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Pressione (a portata min/nom/nom/max)	6	6	6	bar_a	Limite massimo del campo di funzionamento	18 000	18 000	18 000	kg/h
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C	Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3	Portata richiesta	1 000	2 500	5 000	kg/h
Viscosità	100	100	100	cP	Velocità	0.472	1.179	2.358	m/s
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a	Velocità di deflusso max.	1.023	2.558	5.117	m/s
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a	Perdita di pressione	84.12	267.05	709.76	mbar
Temperatura (min/max)	40		60	°C	Errore di misura Volume	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	%

Sensore / Tubatura	
Frazionatore di flusso ottimizzato	<input type="checkbox"/>
Dimensione del tubo = dimensione del misuratore	<input type="checkbox"/>
Materiale (sensore)	acciaio inox 1.4539 / 904L
Standard / forma del tubo	DIN/UNI/ISO (circolare)

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	18 000	18 000	18 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	1 000	2 500	5 000	kg/h
Velocità	0.472	1.179	2.358	m/s
Velocità di deflusso max.	1.023	2.558	5.117	m/s
Perdita di pressione	84.12	267.05	709.76	mbar
Errore di misura Volume	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	%
Errore di misura della portata massica	<input checked="" type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	%
Errore di misura mass-Premium	<input type="radio"/> 0.05	<input type="radio"/> 0.05	<input type="radio"/> 0.05	%
Numero di Reynolds	147	368	737	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			<input type="button" value="Dettagli"/>
Dimensione del flussimetro	DN 25	<input type="button" value="+"/>	<input type="button" value="Confronta i sensori"/>	

Figura 13.13: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass F300 DN25, ai reattori RA2 e RA3, carico da pompa isocianati.

Compto di misura | Monitoraggio/Controllo | Fluido | Isocianato | Stato/Standard | Punti di linearizzazione | TAG |

Flussimetro | Promass Q 300 | Scelta del flussimetro | Confronta i sensori | Find and compare flow meter

Codice d'ordine esteso | 803B25- | SAD65A +DC

Dati di processo		Valori di riferimento			
	minimo	nominale	massimo	Unità	
Portata richiesta (min/nom/max)	1 000	2 500	5 000	kg/h	
Pressione (a portata min/nom/nom/max)	6	6	6	bar_a	
Temp. (a flusso min/nom/max)	50	50	50	°C	
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3	
Viscosità	100	100	100	cP	
Tensione di vapore	0.1134	0.1134	0.1134	bar_a	
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a	
Temperatura (min/max)	50		50	°C	

Sensore / Tubatura

Dimensione del tubo = dimensione del misuratore

Materiale (sensore) | acciaio inox 1.4404/316L temp. est.

Standard / forma del tubo | DIN/UNI/ISO (circolare)

Connessione al processo | PN 40 EN 1092-1 D, 1.4404/316L Flangia con solcatura

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	20 000	20 000	20 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	1 000	2 500	5 000	kg/h
Velocità	0.472	1.179	2.358	m/s
Velocità di deflusso max.	0.638	1.595	3.189	m/s
Perdita di pressione	54.22	168.89	425.95	mbar
Errore di misura Volume	<input type="radio"/> 0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	<input checked="" type="radio"/> 0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura mass-Premium	<input type="radio"/> 0.05	0.05	0.05	%
Numero di Reynolds	116	291	582	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 25	-	+	Confronta i sensori

Figura 13.14: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass Q300 DN25, ai reattori RA2 e RA3, carico da pompa isocianati.

Compto di misura | Monitoraggio/Controllo | Fluido | POLIOLIO | Stato/Standard | Punti di linearizzazione | TAG |

Flussimetro | Promass I 300 | Scelta del flussimetro | Confronta i sensori | Find and compare flow meter

Codice d'ordine esteso | 803B25- | CAD2WA +DC

Dati di processo		Valori di riferimento			
	minimo	nominale	massimo	Unità	
Portata richiesta (min/nom/max)	1 000	2 500	5 000	kg/h	
Pressione (a portata min/nom/nom/max)	6	6	6	bar_a	
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C	
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3	
Viscosità	1 000	1 000	1 000	cP	
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a	
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a	
Temperatura (min/max)	40		60	°C	

Sensore / Tubatura

Materiale (sensore) | Titan, Grade 9

Standard / forma del tubo | DIN/UNI/ISO (circolare)

Connessione al processo | PN 40 EN 1092-1, Titanium, Grade 2 Flangia

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	18 000	18 000	18 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	1 000	2 500	5 000	kg/h
Velocità	0.363	0.907	1.814	m/s
Velocità di deflusso max.	1.011	2.529	5.057	m/s
Perdita di pressione	649.45	1 280.66	2 453.61	mbar
Errore di misura Volume	<input type="radio"/> 0.14	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	<input checked="" type="radio"/> 0.14	0.1	0.1	%
Numero di Reynolds	21	52	104	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 25	-	+	Confronta i sensori

Figura 13.15: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass I300 DN25, riferito ai reattori RA2 e RA3, carico da pompa polioli.

Compto di misura | Monitoraggio/Controllo | Fluido | POLIOLIO | Stato/Standard | Punti di linearizzazione | TAG |

Flussimetro | Promass Q 300 | Scelta del flussimetro | Confronta i sensori | Find and compare flow meter | Codice d'ordine esteso | 803850- | SAD65A +DC

Dati di processo					Valori di riferimento				
	minimo	nominale	massimo	Unità		minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	1 000	2 500	5 000	kg/h					
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a					
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C					
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3					
Viscosità	1 000	1 000	1 000	cP					
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a					
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a					
Temperatura (min/max)	40		60	°C					

Sensore / Tubatura | Dimensione del tubo * dimensione del misuratore | Materiale (sensore) | acciaio inox 1.4404/316L, temp. est. | Standard / forma del tubo | DIN/UNI/ISO (circolare) | Connessione al processo | PN 40 EN 1092-1 D, 1.4404/316L Flangia con solcatura

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	80 000	80 000	80 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	1 000	2 500	5 000	kg/h
Velocità	0.118	0.295	0.589	m/s
Velocità di deflusso max.	0.188	0.47	0.94	m/s
Perdita di pressione	82.38	206.84	419.69	mbar
Errore di misura Volume	0.18	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	0.18	0.1	0.1	%
Errore di misura mass-Premium	0.18	0.07	0.05	%
Numero di Reynolds	6	16	32	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 50			Confronta i sensori

Figura 13.16: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass Q300 DN50, riferito ai reattori RA2 e RA3, carico da pompa polioli.

Compto di misura | Monitoraggio/Controllo | Fluido | POLIOLIO | Stato/Standard | Punti di linearizzazione | TAG |

Flussimetro | Promass Q 300 | Scelta del flussimetro | Confronta i sensori | Find and compare flow meter | Codice d'ordine esteso | 803825- | SAD65A +DC

Dati di processo					Valori di riferimento				
	minimo	nominale	massimo	Unità		minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	1 000	2 500	5 000	kg/h					
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a					
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C					
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3					
Viscosità	1 000	1 000	1 000	cP					
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a					
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a					
Temperatura (min/max)	40		60	°C					

Sensore / Tubatura | Dimensione del tubo * dimensione del misuratore | Materiale (sensore) | acciaio inox 1.4404/316L, temp. est. | Standard / forma del tubo | DIN/UNI/ISO (circolare) | Connessione al processo | PN 40 EN 1092-1 D, 1.4404/316L Flangia con solcatura

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	20 000	20 000	20 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	1 000	2 500	5 000	kg/h
Velocità	0.472	1.179	2.358	m/s
Velocità di deflusso max.	0.638	1.595	3.189	m/s
Perdita di pressione	432.62	1 100.32	2 456.87	mbar
Errore di misura Volume	0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	0.1	0.1	0.1	%
Errore di misura mass-Premium	0.05	0.05	0.05	%
Numero di Reynolds	12	29	58	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 25			Confronta i sensori

Figura 13.17: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass Q300 DN25, riferito ai reattori RA2 e RA3, carico da pompa polioli.

● REATTORE RA4 (Figura 13.18, Figura 13.19, Figura 13.20)

Compito di misura Flussimetro

Fluido Caratteristiche

Stato/Standard Liquido

TAG

Codice d'ordine esteso 8I3B16- CAD2WA +DC

Dati di processo Valori di riferimento

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	1 000	2 500	5 000	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	100	100	100	cP
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	40		60	°C

Sensore / Tubatura

Materiale (sensore)

Standard / forma del tubo

Connessione al processo

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	18 000	18 000	18 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	1 000	2 500	5 000	kg/h
Velocità	1.011	2.529	5.057	m/s
Velocità di deflusso max.	1.011	2.529	5.057	m/s
Perdita di pressione	66.32	179.55	411.81	mbar
Errore di misura Volume	0.14	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	0.14	0.1	0.1	%
Numero di Reynolds	207	518	1 036	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 15FB			Confronta i sensori

Figura 13.18: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass i300 DN15FB, riferito al reattore RA4, carico da pompa isocianati.

Compito di misura Flussimetro

Fluido Caratteristiche

Stato/Standard Liquido

TAG

Codice d'ordine esteso 8F3B25- SAD2SA +DC

Dati di processo Valori di riferimento

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	500	800	1 500	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3
Viscosità	1 000	1 000	1 000	cP
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a
Temperatura (min/max)	40		60	°C

Sensore / Tubatura

Frazionatore di flusso ottimizzato

Dimensione del tubo * dimensione del misuratore

Materiale (sensore)

Standard / forma del tubo

Campo operativo (alle condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Limite massimo del campo di funzionamento	18 000	18 000	18 000	kg/h

Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)

	minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta	500	800	1 500	kg/h
Velocità	0.236	0.377	0.707	m/s
Velocità di deflusso max.	0.512	0.819	1.535	m/s
Perdita di pressione	335.67	540.66	1 029.47	mbar
Errore di misura Volume	0.11	0.1	0.1	%
Errore di misura della portata massica	0.11	0.1	0.1	%
Errore di misura mass-Premium	0.11	0.07	0.05	%
Numero di Reynolds	7	12	22	
PED	Buona pratica ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 25			Confronta i sensori

Figura 13.19: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass F300 DN25, riferito al reattore RA4, carico da pompa polioli con diametro tubazione DN15.

Compto di misura	Monitoraggio/Controllo	Flussimetro	Promass Q 300
Fluido	POLIOLIO	Scelta del flussimetro Find and compare flow meter	
Stato/Standard	Punti di linearizzazione	Confronta i sensori	
TAG	Liquido	Codice d'ordine esteso 803825- SAD65A +DC	

Dati di processo					Valori di riferimento				
	minimo	nominale	massimo	Unità		minimo	nominale	massimo	Unità
Portata richiesta (min/nom/max)	500	800	1 500	kg/h	Limite minimo del campo di funzionamento	0	0	0	kg/h
Pressione (a portata min/nom/max)	6	6	6	bar_a	Limite massimo del campo di funzionamento	20 000	20 000	20 000	kg/h
Temp. (a flusso min/nom/max)	40	50	60	°C	Risultati calcolati (in condizioni di processo min/nom/max)				
Densità	1 200	1 200	1 200	kg/m3	Portata richiesta	500	800	1 500	kg/h
Viscosità	1 000	1 000	1 000	cP	Velocità	0.236	0.377	0.707	m/s
Tensione di vapore	0.0676	0.1134	0.1869	bar_a	Velocità di deflusso max.	0.319	0.51	0.957	m/s
Pressione di progetto (min/max)	6		6	bar_a	Perdita di pressione	216.5	345.9	651.56	mbar
Temperatura (min/max)	40		60	°C	Errore di misura Volume	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	%

Sensore / Tubatura	
Dimensione del tubo ≠ dimensione del misuratore	<input type="checkbox"/>
Materiale (sensore)	acciaio inox 1.4404/316L, temp. est.
Standard / forma del tubo	DIN/UNI/ISO (circolare)
Connessione al processo	PN 40 EN 1092-1 D, 1.4404/316L Flangia con solcatura

Errore di misura della portata massica	<input checked="" type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.1	%
Errore di misura mass-Premium	<input type="radio"/> 0.07	<input type="radio"/> 0.05	<input type="radio"/> 0.05	%
Numero di Reynolds	6	9	17	
PED	Buona pratica Ingegneristica - nessuna classificazione PE			Dettagli
Dimensione del flussimetro	DN 25	-	+	Confronta i sensori

Figura 13.20: Schermata dei risultati del tool di dimensionamento della E-H per il Promass Q300 DN25, riferito al reattore RA4, carico da pompa polioli con diametro tubazione DN15.

APPENDICE D – CALCOLO DEL LIVELLO SIL ATTESO

TEORICO

Per il calcolo della PFD_{avg} dell'architettura di **Figura 2.7**, si utilizzano le seguenti formule:

$$PFD_{avg} = \frac{\lambda_{DU} * TI}{2}$$

TI = 1 anno

$$\lambda_{DU, valvola} = 0.1 \text{ y}^{-1}$$

$$\lambda_{DU, PLC} = 0.001 \text{ y}^{-1}$$

$$\lambda_{DU, sensore} = 0.01 \text{ y}^{-1}$$

$$PFD_{avg, valvola} = 0.05$$

$$PFD_{avg, PLC} = 0.0005$$

$$PFD_{avg, sensore} = 0.005$$

$$PFD_{avg, totale} = 0.05 + 0.005 + 0.0005 = 0.0555 = 5.5 * 10^{-2}$$

Per il calcolo della PFD_{avg} dell'architettura di **Figura 2.8**, si utilizzano le seguenti formule:

$$PFD_{avg} = \frac{\lambda_{DU} * TI}{2} \quad PFD_{avg, voting 1002} = \left(\frac{\lambda_{DU} * TI}{2}\right)^2$$

TI = 1 anno

$$\lambda_{DU, valvola} = 0.1 \text{ y}^{-1}$$

$$\lambda_{DU, PLC} = 0.001 \text{ y}^{-1}$$

$$\lambda_{DU, sensore} = 0.01 \text{ y}^{-1}$$

$$PFD_{avg, valvola} = 0.0025$$

$$PFD_{avg, PLC} = 0.0005$$

$$PFD_{avg, sensore ridond} = 0.000025$$

$$PFD_{avg, totale} = 0.0025 + 0.000025 + 0.0005 = 0.003025 = 3.025 * 10^{-3}$$

INSTALLAZIONE IN BASF

Per il calcolo della PFD_{avg} dell'architettura di **Figura 7.16**, si utilizzano le seguenti formule:

$$PFD_{avg} = \frac{\lambda_{DU} * TI}{2}$$

$$TI = 1 \text{ anno}$$

$$\lambda_{DU, valvola} = 0.026 \text{ y}^{-1}$$

$$\lambda_{DU, sensore} = 1.9231 * 10^{-2} \text{ y}^{-1}$$

$$PFD_{avg, valvola} = 0.013$$

$$PFD_{avg, PLC} = 2 * 10^{-5}$$

$$PFD_{avg, sensore} = 0.009615$$

$$PFD_{avg, totale} = 0.009615 + 0.013 + 0.00002 = 0.02264$$

Per il calcolo della PFD_{avg} dell'architettura di **Figura 7.17**, si utilizzano le seguenti formule:

$$PFD_{avg} = \frac{\lambda_{DU} * TI}{2}$$

$$TI = 1 \text{ anno}$$

$$\lambda_{DU, valvola} = 6.52 * 10^{-4} \text{ y}^{-1}$$

$$\lambda_{DU, sensore} = 1.9231 * 10^{-2} \text{ y}^{-1}$$

$$PFD_{avg, valvola} = 3.26 * 10^{-4}$$

$$PFD_{avg, PLC} = 2 * 10^{-5}$$

$$PFD_{avg, sensore} = 0.009615$$

$$PFD_{avg, totale} = 0.009615 + 0.000326 + 0.00002 = 0.00996$$

Dimezzando il tempo intercorrente fra due test:

$$TI = 6 \text{ mesi} = 0.5$$

$$\lambda_{DU, valvola} = 6.52 * 10^{-4} \text{ y}^{-1}$$

$$\lambda_{DU, sensore} = 1.9231 * 10^{-2} \text{ y}^{-1}$$

$$PFD_{avg, valvola} = 1.63 * 10^{-4}$$

$$PFD_{avg, PLC} = 1 * 10^{-5}$$

$$PFD_{avg, sensore} = 0.0048075$$

$$PFD_{avg, totale} = 0.0048075 + 0.000163 + 0.00001 = 0.00499$$

14_RINGRAZIAMENTI

Vorrei dedicare questa pagina del presente elaborato a tutte le persone che mi hanno supportata nella realizzazione della mia attività di Tesi e nel percorso di studio.

Mi sento in dovere di ringraziare l'azienda BASF per avermi dato la possibilità di realizzare, ugualmente, questo percorso nonostante le difficoltà riscontrate durante il periodo della pandemia Covid-19. In particolare, vorrei dire "Grazie" al mio supervisore aziendale Andrea Nasuti che mi ha mostrato, con costante dedizione e pazienza, tutto il materiale utile attraverso il lavoro a distanza, ma non solo: nonostante i suoi numerosi impegni, è sempre stato presente per aiutarmi nei miei dubbi, nelle mie perplessità e, a volte, anche nelle mie ansie. Vorrei esporre un altro "Grazie" a Martino Carena che mi ha aiutata a comprendere il mondo dell'automazione industriale mostrandomi esempi pratici e diretti, ma soprattutto dedicandomi, anch'esso, parte del suo poco tempo libero. Ringrazio anche Rosalba Lapalermo per avermi dedicato tempo e pazienza nelle infinite pratiche per potermi far svolgere questo lavoro di Tesi in azienda. Infine, vorrei ringraziare l'intero personale BASF, sempre molto gentile nei miei confronti, facendomi sentire a mio agio, nonostante sentendomi l'ultima arrivata e una semplice tesista. "Grazie di nuovo" alla BASF, perché mi ha permesso di approfondire, ampliare e collegare al mondo del lavoro quanto appreso dal mio corso di studi.

Un altro "Grazie" vorrei dire al mio relatore Davide Fissore e correlatrice Micaela Demichela, per avermi permesso di svolgere questa attività nonostante le difficoltà riscontrate e per avermi aiutata nella revisione anche a ridosso delle scadenze.

Come non ringraziare tutti i miei amici del corso di Ingegneria chimica: senza di loro non avrei potuto condividere mille indimenticabili momenti, come le risate delle cadute altrui ("vero Nadia?!"), gli inciampi e gli scontri fisici con le professoressa (sempre "vero Nadia?!"), le battaglie di spugna piena di gesso, le frasi molto comprensibili "questo è sia con che con senza" "questo è con con" e "questo è con senza", frutto di ore passate davanti a P&ID e matrici illeggibili, le pause "gelato Romana" e quelle "cannolino siciliano" e gli infiniti gossip. Momenti di respiro, per distrarmi dal peso emotivo e mentale richiesto per studiare e per passare gli esami. Ma un "Grazie" vorrei esprimerlo anche per avermi aiutata con lo studio, scambiandoci materiale, informazioni, idee e tempo; soprattutto a te, Nadia Grifasi, per avermi supportata e sopportata con i miei infiniti dubbi.

Grazie a tutte le mie amiche e i miei amici, che nonostante la mia poca presenza, mi sono sempre stati vicini, senza rompere l'amicizia. Grazie a voi posso affermare che "l'amicizia non è quanto tempo trascorri, ma come lo trascorri".

Vorrei ringraziare la mia famiglia, la mia grande famiglia, per numero e per emozioni: ci sono state tantissime difficoltà, di salute, di ansie, di esami non passati, ma la mia famiglia mi ha sempre dato supporto e ha sempre creduto nelle mie capacità. In particolare, vorrei ringraziare mia madre per essere sempre presente fisicamente ed avermi aiutata con i miei piccoli problemi di salute, corse all'ospedale anche in piena notte e attacchi di panico derivanti dallo stress degli esami. "Grazie Vitto!" per avermi aiutato tante volte, per farmi sentire il tuo punto di riferimento e per ricordarmi che sono "forte" anche quando, ogni tanto, me lo dimentico. "Grazie Nadia Grande" per avermi spronata (e rimproverata qualche volta), soprattutto nel momento del grande ed importante passo della vita, non semplice, ma che ora mi riempie di felicità. Ed infine, grazie ai miei due Jack: Mirtilla e Milo, per essere una parte di me, di quello che sono; è indescrivibile l'amore mi danno.

"Grazie" a te, Paolo (alias Buloso), per aver sopportato i miei momenti di nervosismo e per essermi stato sempre vicino, appoggiandomi e portando pazienza (per quanta poca tu possa avere), capendo che lo studio è un lavoro a tempo pieno e anche di più.

Vorrei concludere ringraziando te, papà. Dedico a te questa Tesi, questa Laurea e questa felicità. Solo in pochi conoscono (e comprendono) i sacrifici affrontati per potermi permettere un futuro dignitoso: spero, così, di averli ricambiati concludendo il mio lungo percorso di studio. Mi sento di ricordarti che senza di te, senza i tuoi sacrifici e senza il tuo appoggio (economico ed emotivo) non avrei mai potuto raggiungere questo traguardo. Questo è il mio riscatto dalla vita ed è possibile solo grazie a te.