

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”**

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sviluppo e Applicazione di un Reattore di  
Prepolimerizzazione in Continuo**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Francesco Conte

**RELATORE**

**Prof. Elisabetta Salatelli**

**CORRELATORE**

**Dott. Renato Paludetto**



<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1. I poliuretani</b>	<b>3</b>
1.1 Caratteristiche e storia	3
1.2 Applicazioni	4
1.3 Materie prime utilizzate per la sintesi dei PU	7
1.3.1 Isocianati	7
1.3.2 Polioli	9
1.4 Reattività dei gruppi isocianato e uretano	11
1.5 Reazione di polimerizzazione	14
1.6 Catalizzatori e additivi	16
<b>2. Tecniche di analisi</b>	<b>19</b>
2.1 Misura dell'acidità	19
2.2 Numero di OH	19
2.3 Quantità di acqua	20
2.4 CPR	21
2.5 Determinazione dell'NCO	22
2.6 FT-IR ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )	22
<b>3. Produzione industriale di prepolimeri poliuretanic</b>	<b>27</b>
3.1 Scopo del progetto	27
3.2 Reattore di prepolimerizzazione	28
3.3 Vantaggi del processo continuo	31
3.4 Bilancio di materia ed energia	31
3.5 Modello del reattore	33
3.5.1 Previsione della temperatura all'interno del reattore	35
3.5.2 Perdite di carico	36
3.5.3 Flussi di materia	42
3.6 Valutazione sperimentale con diverse ricette	43
3.6.1 Produzione prepolimero per <i>footwear</i>	43
3.6.2 Valutazione delle dispersioni termiche	50
3.6.3 Produzione prepolimero <i>binder</i>	51
<b>4. Conclusioni</b>	<b>55</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>57</b>



## **Introduzione**

Attualmente, la domanda di mercato dei prodotti poliuretanici è in continuo aumento (+12,6 % nel 2017<sup>[1]</sup>) poiché sono materiali prestanti, versatili e facilmente modificabili per diverse applicazioni, ma la richiesta è soddisfatta attraverso produzioni di tipo discontinuo o semi-continuo.

L'idea della DOW di convertire alcune di queste produzioni da processi discontinui in processi continui nasce negli anni 80, ma i recenti investimenti nella ricerca hanno permesso di riscoprire questa tecnologia e di applicarla con successo alla sintesi dei prepolimeri poliuretanici. I reattori continui sono generalmente caratterizzati da una maggiore sicurezza rispetto ai sistemi discontinui perché una volta avviati operano con condizioni stazionarie, prevedono bassi volumi di reazione con minori quantità di reagenti pericolosi e sono caratterizzati da un'elevata produttività dato che i tempi morti (avvio, manutenzione, ecc...) sono trascurabili.

Partendo da un impianto su scala di laboratorio dalla capacità di qualche chilogrammo di prodotto al giorno, è stata verificata la validità del progetto e sono state raccolte tutte le informazioni che hanno permesso di trasferire il progetto su di una scala più grande, realizzando così l'impianto pilota dello stabilimento DOW di Correggio. Esso è caratterizzato da una capacità di qualche tonnellata al giorno e rappresenta l'ultimo step prima dello *scale-up* della produzione a livello industriale.



# 1. I Poliuretani

## 1.1 Caratteristiche e storia

I poliuretani (PU) sono polimeri caratterizzati dalla presenza della funzionalità uretanica  $\text{-NH-(C=O)-O-}$ . In generale sono il prodotto della reazione di condensazione tra un isocianato e un poliolo, che porta ad un polimero lineare nel caso il numero delle funzionalità di entrambi i partner sia  $f = 2$ , mentre si arriva ad un prodotto reticolato quando almeno una delle due molecole ha  $f > 2$ . Questa definizione risulta essere riduttiva poiché il gruppo isocianico può reagire con una grande varietà di molecole che contengono idrogeni acidi, oltre agli alcoli (ottenendo poliuretani), ammine (poliuree), uretani (allofanati), poliuree (biureti). Sono inoltre possibili dimerizzazioni e trimerizzazioni dei gruppi isocianici che portano alla formazione di uretidinoni e isocianurati.

Ne risulta una famiglia di composti molto eterogenea. Un tipico poliuretano può contenere gruppi uretanici, eterei, esterei, ammidici, ureici, carboni aromatici e alifatici. Questa variabilità si riflette anche nelle caratteristiche dei materiali, che spaziano dai termoplastici ai termoindurenti (resine), ma si possono ottenere anche elastomeri, schiume rigide, flessibili, ecc... Le proprietà possono quindi essere facilmente modulate in base alla composizione.

A differenza di altri materiali polimerici che vengono sintetizzati e venduti in forma di pellet, i poliuretani sono principalmente commercializzati in forma di sistemi, ovvero di un prepolimero, ottenuto quando l'isocianato è in forte eccesso rispetto all'altro partner di reazione (poliolo o miscele di polioli). Infatti il prepolimero viene ulteriormente polimerizzato aggiungendo altri monomeri (polioli) fino all'ottenimento del poliuretano con le caratteristiche richieste dal cliente finale.

Nel 1849 Wurtz scoprì la reazione di sintesi degli isocianati, ma la prima vera sintesi industriale venne effettuata nel 1937 da Otto Bayer che lavorava per conto dell'azienda I.G.Farben. L'obiettivo era ottenere un materiale che potesse competere in costo e prestazioni con le fibre di nylon sviluppate dalla DuPont. Inizialmente furono testati isocianati alifatici con diammine e glicoli e negli anni si aggiunsero TDI (toluendiisocianato), MDI (4,4'-difenilmetano diisocianato), poliesteri e polieteri. I polieteri sono meno costosi dei poliesteri nonché più resistenti all'idrolisi. Negli anni '50 fu introdotto sul mercato il poli(tetrametilen etere) glicole (PTMG), un composto derivato dalla polimerizzazione del tetraidrofurano, utilizzato insieme all'etilen diammina e

all'MDI per produrre la fibra denominata Lycra<sup>[2]</sup>. Essa fa parte della famiglia dello Spandex, ovvero di fibre poliuretatiche sintetiche caratterizzate da una notevole elasticità e molto utilizzate per l'abbigliamento tecnico o per migliorare le caratteristiche di tessuti tradizionali come il cotone.

Durante il boom economico degli anni '60 furono sviluppate schiume flessibili a base poliuretanic, utilizzate ad esempio come imbottitura nei sedili delle automobili o come tappezzeria, che presentano caratteristiche migliori rispetto a sistemi a base di PVC, fortemente caricati di additivi. Verso la fine del decennio fecero la loro comparsa le schiume rigide.

In generale i manufatti in poliuretano mostrano un'elevata resistenza all'abrasione, all'ossidazione, agli idrocarburi e a soluzioni acide/basiche diluite, in particolare i sistemi alifatici possiedono anche una buona resistenza alla degradazione dai raggi UV. Inoltre, l'utilizzo di sostanze come l'MDI polimerico (PMDI) è in grado di incrementare la resistenza termica e di ritardare lo sviluppo della fiamma, evitando l'aggiunta di ritardanti a base di cloro e bromo la cui tossicità è ormai nota.

Nonostante i PU siano classificati come specialty la produzione di questi manufatti è paragonabile a quella delle commodity come PVC, PS, PP, infatti nel 2010 ne sono stati sintetizzati 7,7 milioni di tonnellate<sup>[3]</sup>.

## 1.2 Applicazioni

I polimeri poliuretanic possono essere modulati nella proprietà utilizzando diverse composizioni e tecniche di processo. Di seguito sono riportate le applicazioni più rilevanti.

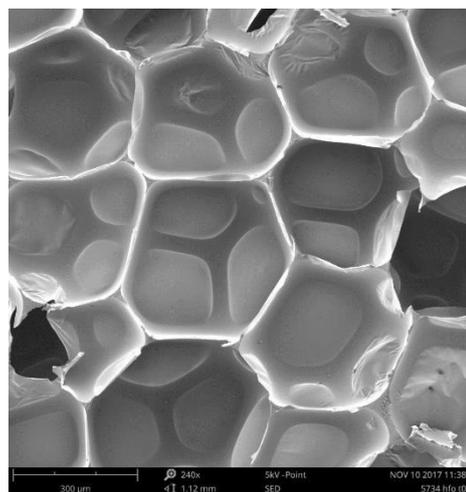
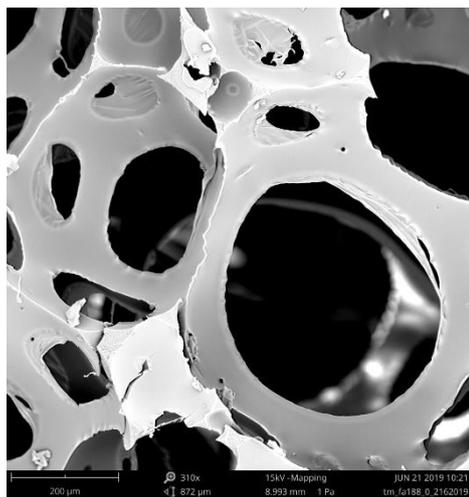
Le schiume presentano densità dell'ordine delle decine di chilogrammi per metro cubo e sono microstrutture che si formano quando sono presenti bolle di gas durante il processo di polimerizzazione che rimangono intrappolate all'interno del reticolo macromolecolare. Le bolle possono essere il frutto di una reazione dei monomeri (esempio isocianato e acqua), della decomposizione di un additivo o dell'evaporazione di un liquido bassobollente. Il calore necessario alla decomposizione/evaporazione può essere fornito dalla reazione stessa. Un tipico agente espandente (*blowing agent*) è l'azocarbonamide, che a circa 200°C decompone liberando ammoniaca, azoto, monossido di carbonio e CO<sub>2</sub>. I problemi di tossicità di questo composto hanno spinto alla ricerca di altre sostanze più

ecocompatibili, come il sodio bicarbonato, ma meno efficaci. Come espandenti fisici si possono usare idrocarburi (pentano e isomeri) e derivati alogenati, sebbene questi ultimi siano per la maggior parte in disuso o al bando perché causano la degradazione dello strato di ozono (protocollo di Montreal). Alcune applicazioni sperimentali prevedono l'utilizzo di CO<sub>2</sub> supercritica.

Le schiume vengono classificate principalmente come flessibili, semi-flessibili e rigide (figura 1.1), ma possono anche essere distinte in base al tipo di celle presenti come strutture aperte, chiuse o un mix di entrambe (figura 1.2).



**Figura 1.1.** Pannelli in poliuretano espanso rigido utilizzato come isolante termico e acustico (sinistra) e schiume flessibili utilizzate come imbottitura per i cuscini (destra)



**Figura 1.2.** Immagini al SEM di una schiuma flessibile con celle aperte (sinistra) e una rigida con celle chiuse (destra)

Esistono parametri ufficiali per categorizzarle, come la valutazione della temperatura di transizione vetrosa e della deformabilità, ma generalmente si analizzano le

curve sforzo-deformazione. A parità di densità, una schiuma flessibile si deforma facilmente con bassi carichi e recupera completamente la forma quando lo sforzo cessa. Una schiuma rigida invece richiede sforzi maggiori per essere deformata e presenta un carico di snervamento definito, oltre il quale la deformazione è permanente. Entrambi i tipi possono essere sintetizzati a partire da un prepolimero o dai monomeri (*one-shot*). I manufatti rigidi svolgono tipicamente la funzione di isolanti termici e acustici mentre quelli flessibili vengono impiegati come imbottiture e rivestimenti. Un tipo particolare di schiume flessibili è rappresentato dalle schiume integrali, le quali presentano uno strato superficiale compatto che si forma in fase di sintesi quando la spinta di espansione nello stampo è molto elevata. In questo caso gli strati esterni collassano donando al materiale la consistenza della pelle conciata.

Gli elastomeri a base poliuretaniche sono interessanti per via della loro resistenza chimica e all'abrasione, per la biocompatibilità e per il fatto che possono essere ottenuti sotto forma di materiali termoplastici (*thermoplastic polyurethane*, TPU). Un elastomero è un materiale che può allungarsi diverse volte le sue dimensioni a riposo e recuperare la forma iniziale quando lo sforzo cessa. Il recupero è reso possibile dalla presenza di reticolazioni tra le catene macromolecolari che evitano lo scorrimento durante la deformazione. Le reticolazioni possono essere di tipo chimico, con veri e propri legami spesso stabili termicamente ottenuti mediante processi radicalici o attraverso l'uso di monomeri polifunzionali, o di tipo fisico. Nel secondo caso si ha a che fare con domini cristallini o amorfi con temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) superiore a quella di esercizio, in genere dovuta a dioli a corta catena. I segmenti rigidi sono contrapposti a quelli flessibili ottenuti con i polioli ad alto peso molecolare. I vantaggi dei TPU sono molteplici. Innanzitutto, possono essere lavorati come qualsiasi altro materiale termoplastico (ad esempio per estrusione) con tempi di processo ridotti rispetto ai materiali reticolati chimicamente e con un'alta produttività. A fine vita è anche possibile recuperare questi manufatti ed introdurli nella filiera del riciclo così come è possibile riutilizzare gli scarti delle lavorazioni.

Per quanto riguarda i materiali termoindurenti, come le resine, la tecnica comunemente utilizzata nella sintesi dei poliuretani è lo stampaggio reattivo RIM (*Reaction Injection Moulding*). Essa prevede che i componenti della resina (isocianati, alcoli e ammine polifunzionali a basso peso molecolare) vengano processati in una testa di miscelazione in cui inizia la reazione, prima di essere eventualmente scaldati ed inviati ad

uno stampo dove la miscela si consoliderà adottando la forma desiderata. Rispetto allo stampaggio dei polimeri termoplastici, che vengono iniettati in forma fusa, la tecnica RIM non presenta problemi di viscosità dato che i reattivi sono tipicamente nella forma monomericamente e quindi sufficientemente fluidi. Ne risulta che la miscelazione è ottimale anche a basse temperature e pressioni di pompaggio, ma è anche possibile far passare i materiali attraverso filtri o stampi contenenti dettagli fini. Il polimero si forma in situ, quindi le superfici sono esenti da difetti e la massa di polimero non presenta stress residui o grossi fenomeni di ritiro. Inoltre eventuali materiali di rinforzo per la produzione di compositi possono essere aggiunti nello stampo dove risulteranno perfettamente impregnati e inglobati all'interno della resina<sup>[4]</sup>.

### 1.3 Materie prime utilizzate per la sintesi dei PU

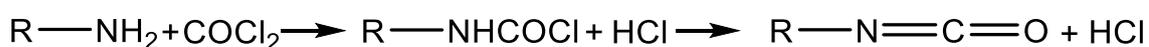
#### 1.3.1 Isocianati

La varietà di isocianati disponibile in commercio è limitata a quei prodotti che sono facilmente sintetizzabili a partire dal petrolio, principalmente da toluene e benzene. Per quanto riguarda i composti aromatici TDI e MDI dominano il mercato, anche se sono disponibili alternative come l'1,5-naftalen diisocianato (NDI).

Il **TDI (toluen diisocianato)** viene sintetizzato come una soluzione liquida di isomeri, i quali vengono separati per distillazione a pressione ridotta e venduti in miscele dalla composizione variabile (la più comune è quella 80:20 con gli isomeri 2,4 e 2,6). Attualmente rappresenta il 34% del mercato mondiale degli isocianati.

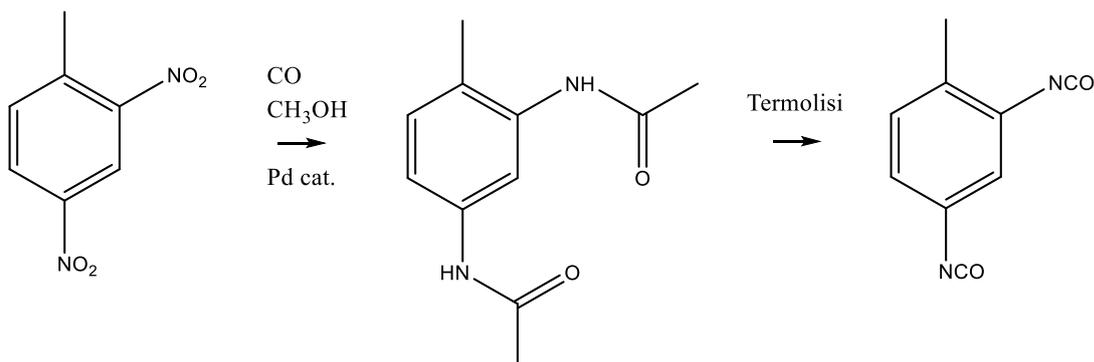
La sintesi industriale è composta da tre stadi. All'inizio il toluene viene nitrato (principalmente nelle posizioni orto/para) e il prodotto subisce un'idrogenazione catalitica per arrivare alla diammina. Essa viene poi trattata con un eccesso di fosgene per ottenere il corrispondente diisocianato ed evitare la formazione di sottoprodotti indesiderati (figura 1.3).

Come solvente, in genere, si utilizzano sostanze aprotiche come toluene, xilene e derivati alogenati. La reazione di formazione del carbammioil cloruro è molto esotermica ed è seguita dall'eliminazione dell'HCl (condotta tra 80 e 100 °C)<sup>[5]</sup>.



**Figura 1.3.** Sintesi dell'isocianato via fosgenazione

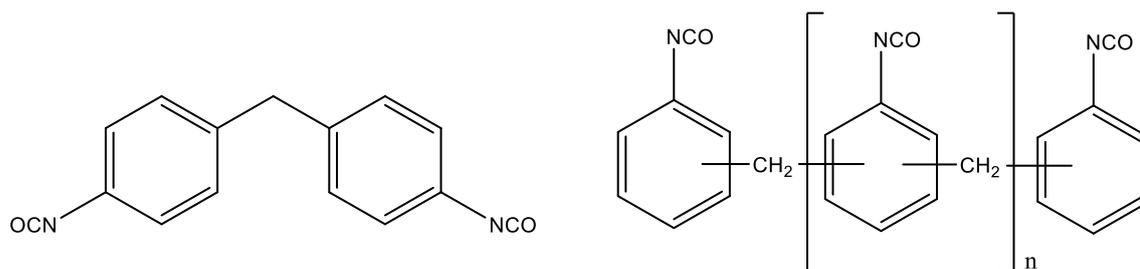
Esistono anche strade alternative come la carbonilazione riduttiva. In questa sintesi il precursore nitrato (es. 2,4-dinitrotoluene) viene trattato con CO e CH<sub>3</sub>OH in presenza di catalizzatori di Palladio per formare il bismetilcarbammato (70 bar, 140 – 180 °C), il quale viene convertito a diisocianato mediante termolisi. Questo metodo permette di evitare l'utilizzo del fosgene, che è un gas incolore estremamente tossico, e di rendere la sintesi più sostenibile dal punto di vista ambientale a patto che il catalizzatore venga recuperato dalla soluzione al termine della reazione (figura 1.4).



**Figura 1.4.** Sintesi dell'isocianato attraverso carbonilazione riduttiva

L'**MDI (4,4'-difenilmetano diisocianato)** è stato sviluppato per superare le problematiche legate all'utilizzo del volatile TDI, infatti esso è solido con temperatura di fusione di 40°C (figura x.x). La via di sintesi adottata è simile a quella del TDI ma comincia dal benzene, il quale viene nitrato, idrogenato e fatto reagire con formaldeide per formare il ponte tra i due anelli aromatici. Questo processo non è regioselettivo ma porta alla formazione di differenti isomeri separabili per distillazione, inoltre può coinvolgere più di due anelli e portare alla formazione di polianiline. Nel caso della sintesi catalizzata dal palladio la formaldeide viene aggiunta all'ambiente di reazione dopo la formazione del carbammato. Per quanto riguarda l'isomero 4,4' la reattività dei due gruppi isocianati è la stessa essendo la molecola simmetrica, mentre non è più vero per l'isomero 2,4'.

Le aniline polimeriche invece vengono convertite a **PMDI (MDI polimerico)**, che a temperatura ambiente si presenta come un liquido (figura 1.5). A seconda del numero di funzionalità della macromolecola è possibile ottenere materiali che spaziano dalle schiume ad alta densità fino alle resine.



**Figura 1.5.** Strutture dell'4,4'-MDI (sinistra) e PMDI (destra)

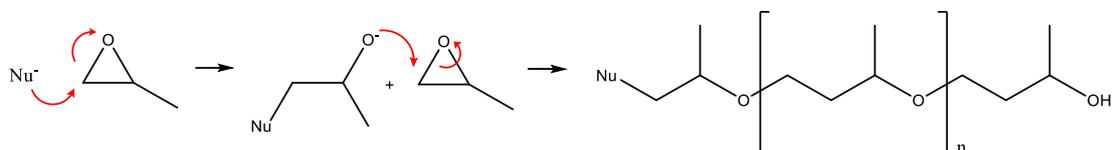
Gli isocianati alifatici sono meno utilizzati a causa della minore reattività e in genere derivano dall'idrogenazione dei corrispondenti composti aromatici o da diammine alifatiche, che vengono salificate con acido cloridrico, sospese in un solvente e fatte reagire con il fosgene. Alcuni degli isocianati più diffusi sono l'**HMDI (4,4'-metilenbis(cicloesil isocianato))**, simile all'MDI ma presenta due cicloesili, e l'**HDI (esametilendiisocianato)** che viene ottenuto a partire dall'esametildiammina.

### 1.3.2 Polioli

Quando si parla di polioli ci si riferisce ad un gruppo di sostanze, in genere liquide, che contengono almeno due gruppi funzionali in grado di reagire con gli isocianati. Nonostante sulla carta la scelta sia ampia, i gruppi funzionali più utilizzati sono di tipo idrossilico o amminico. La scelta del poliolo rappresenta un altro grado di libertà sulle caratteristiche finali del polimero.

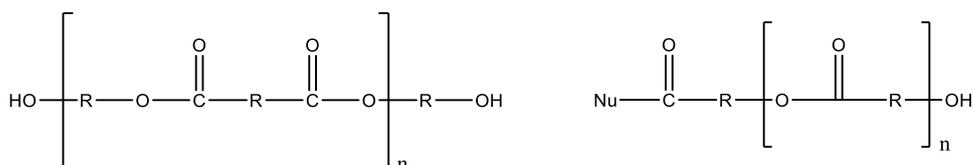
I **polioli polieteri** sono i prodotti della reazione tra un iniziatore e un etere ciclico come etilene/propilene/butilene ossido, un mix di questi o tetraidrofurano (THF). La molecola di iniziatore deve essere in grado di inserirsi sull'anello epossidico e deve essere OH terminata, motivo per cui si utilizzano composti come etilene e propilene glicole, glicerina, pentaeritritolo ma anche zuccheri come sorbitolo e saccarosio (figura 1.6). La funzionalità finale dipenderà dal tipo di iniziatore utilizzato (esempio con un glicole  $f = 2$ , con la glicerina  $f$  sarà 3). La reazione è generalmente catalizzata da basi forti, le quali devono essere presenti in bassissima quantità nel prodotto finito per evitare reazioni violente e molto esotermiche quando il poliolo viene fatto reagire con l'isocianato. Il catalizzatore genera il nucleofilo anionico che andrà ad attaccare l'anello. Nel caso di molecole asimmetriche la posizione d'attacco favorita è quella meno ingombra (è esattamente l'opposto con la catalisi acida). Questi tipi di polioli conferiscono flessibilità, tenacia, resistenza all'idrolisi ai prodotti finiti e sono utilizzati principalmente per la

produzione di elastomeri e schiume. La flessibilità diminuisce al diminuire del peso molecolare medio e all'aumentare della funzionalità. Circa il 90% dei poliuretani prodotti nel mondo è a base di polieteri.



**Figura 1.6.** Reazione di apertura dell'anello seguita dalla poliaddizione

Un'altra tipologia molto importante di reagenti è rappresentata dai **polioli poliesteri** (9% del mercato mondiale). Generalmente essi vengono sintetizzati mediante reazione di condensazione tra un glicole e un diacido. La resa di reazione è limitata dalla capacità di allontanare l'acqua o l'alcol eliminati durante la polimerizzazione. Con un eccesso di glicole si arriva ad un prodotto OH terminato. Gli acidi più utilizzati sono l'acido tereftalico (o anidride), adipico, azelaico (estratto dalla radice del cardo) e caprolattone. Partendo da quest'ultimo il meccanismo di polimerizzazione è di tipo ROP (*Ring Opening Polymerization*) che non prevede l'eliminazione di molecole ed è più efficiente (figura 1.7).



**Figura 1.7.** Struttura generale di un poliolo poliesteri ottenuto per condensazione (sinistra) e meccanismo ROP (destra)

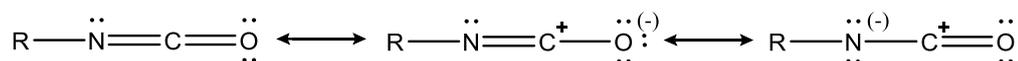
Altri poliesteri di origine naturale includono quelli ottenuti a partire dall'olio di ricino (*Castor Oil*). La resistenza all'idrolisi e alla degradazione da microrganismi aumenta all'aumentare del numero di atomi di carbonio costituenti il glicole e l'acido ma non è certamente paragonabile a quella dei polieteri, mentre strutture aromatiche sono generalmente più resistenti alla degradazione termica. I polioli poliesteri sono più viscosi e costosi dei polieteri ma presentano una maggiore resistenza a trazione, all'abrasione e agli idrocarburi. Essi sono frequentemente utilizzati per la produzione di soles per scarpe, paraurti, rivestimenti di abitacoli nonché nella produzione di resine, sia per iniezione che per deposizione della miscela reattiva su di una superficie e curing. In questo caso si devono utilizzare alcoli polifunzionali ( $f > 2$ ) al posto dei glicoli e bisogna adottare accorgimenti per evitare che tutte le funzionalità idrossiliche vengano saturate durante la

sintesi (es. protezione/deprotezione, *capping*). Questa soluzione è poco pratica perché all'aumentare della percentuale di comonomeri polifunzionali il punto di fusione aumenta, fino a superare la temperatura ambiente.

La restante fetta di mercato, seppur modesta, è coperta principalmente da **polioli a base amminica** e **policarbonati**. I primi possono essere ottenuti funzionalizzando i gruppi terminali di un polietere o facendo reagire un eccesso di diammina con un diacido. Il gruppo ammidico risulta essere più resistente all'idrolisi di quello estereo. I policarbonati invece vengono sintetizzati a partire da un precursore ciclico, il quale reagisce con meccanismo ROP quando un iniziatore apre l'anello, per esempio 1,6-esandiolo.

#### 1.4 Reattività dei gruppi isocianato e uretano

Da un punto di vista formale gli isocianati sono derivati dell'acido isocianico (H-N=C=O) in cui l'idrogeno è stato sostituito da un gruppo organico. La reattività è dovuta all'atomo di carbonio, il quale è suscettibile di attacco nucleofilo con rottura del doppio legame carbonio – azoto, ed è esaltata quando il sostituente sull'azoto è un gruppo elettron attrattore (EWG, *Electron Withdrawing Group*) in grado di sottrarre altra densità elettronica al carbonio (figura 1.8). Questo è il motivo per cui gli isocianati aromatici sono più reattivi di quelli alifatici. Al contrario gruppi ingombrati ed elettron donatori smorzano la reattività.

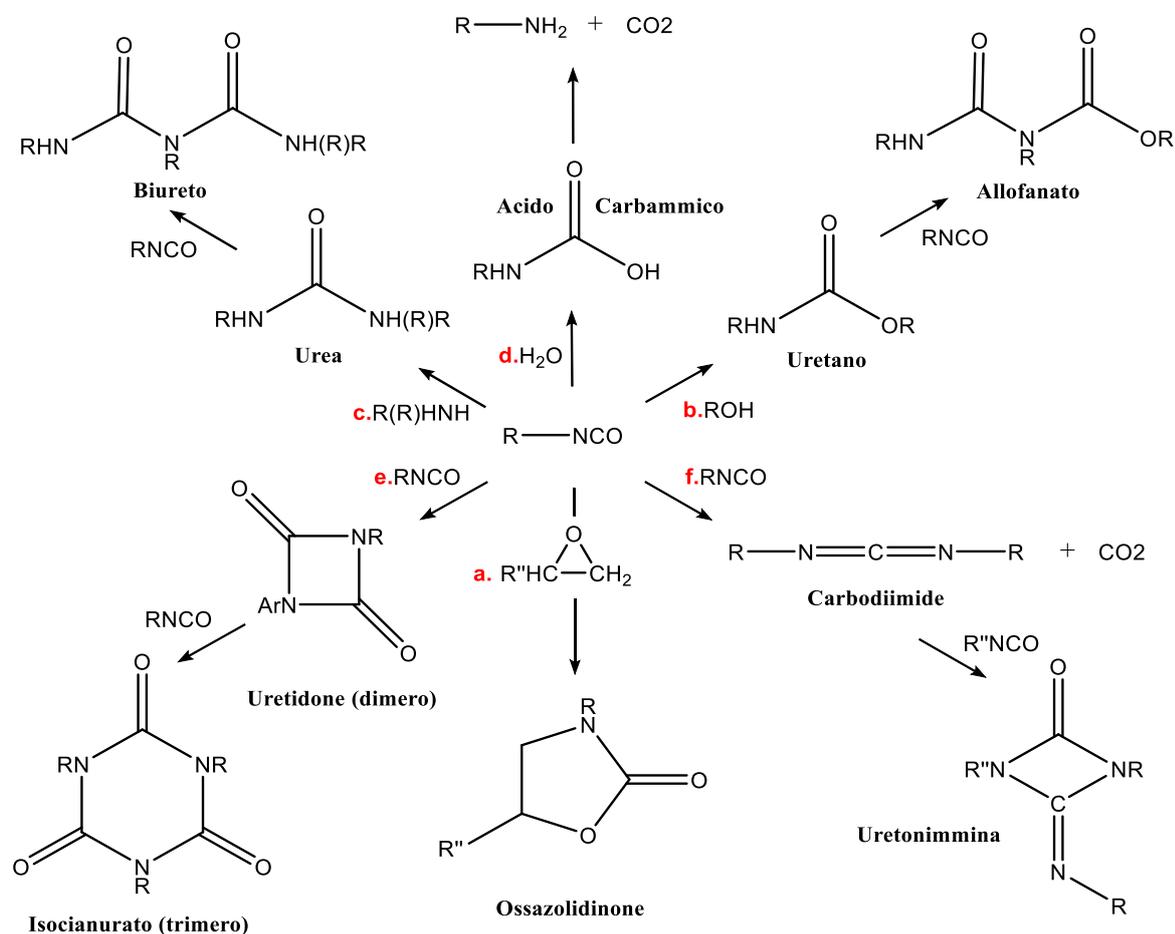


**Figura 1.8.** Formule di risonanza per il gruppo isocianato (altre sono possibili in base al tipo di sostituente)

La reazione generalmente coinvolge un nucleofilo con idrogeni acidi ma non è limitata solo a questi composti dato che possono reagire anche altre molecole con legami labili e sono possibili cicloaddizioni (es. 1,3 dipolari). L'addizione degli epossidi che porta alla formazione degli ossazolidinoni ne è un esempio (figura 1.9a). I nucleofili più comuni sono gli alcoli e le ammine.

Gli alcoli primari reagiscono velocemente e in modo quantitativo per formare l'uretano (figura 1.9b), quelli secondari sono leggermente meno reattivi mentre con gli alcoli terziari la reazione è più lenta di diversi ordini di grandezza nonché reversibile. I fenoli e i suoi analoghi sostituiti sono meno reattivi per via della stabilità dello ione fenato,

inoltre l'addizione è reversibile alle alte temperature (circa 100 °C). Questa caratteristica viene sfruttata nella sintesi di polimeri a blocchi. Gli acidi carbossilici, oltre ad essere dei catalizzatori delle reazioni degli isocianati, interagiscono blandamente con questo gruppo.



**Figura 1.9.** Percorsi di reazione più comuni per il gruppo isocianato

Le ammine primarie e secondarie reagiscono vigorosamente trasformandosi in urea e uree sostituite (figura 1.9c). Quelle aromatiche sono meno attive di quelle alifatiche. Sebbene la nucleofilicità delle ammidi sia nettamente inferiore rispetto alle ammine anch'esse reagiscono con l'isocianato per formare acil uree (il secondo carbonile esalta l'attività dell'urea). Uretani e uree non sono inerti nei confronti dell'isocianato. L'azoto che ha acquisito il protone può fungere esso stesso da nucleofilo e addizionarsi sul doppio legame. Se si parte da un uretano si ottiene un allofanato, mentre dall'urea si arriva al biureto. Questa reazione può essere sfruttata per ottenere ponti tra le catene macromolecolari, anche se l'allofanato decompone termicamente sopra i 150 °C.

Nel caso in cui sia l'isocianato che il partner di reazione siano almeno difunzionali la reazione di polimerizzazione può avere luogo.

Una reazione che si cerca assolutamente di evitare, se non in casi particolari, è quella dell'isocianato con l'acqua. Il prodotto di questa addizione è un acido carbammico, instabile, che decompone anche in condizioni blande sviluppando anidride carbonica e liberando un'ammina in soluzione (figura 1.9d).

L'ammina può potenzialmente reagire in successione con due molecole di isocianato per formare urea e poi un biureto (quando c'è un largo eccesso di gruppi NCO). Complessivamente ogni molecola di acqua ne consuma tre di reagente. Sebbene lo sviluppo di gas possa rappresentare un problema in un impianto industriale esso può essere sfruttato in sostituzione degli agenti espandenti impiegati nella produzione delle schiume. Non ha la stessa efficacia ma è sicuramente un sistema economico ed ecocompatibile.

Gli isocianati sono reattivi anche nei confronti di se stessi e possono convertirsi in forme oligomeriche, come dimeri e trimeri che in genere più stabili (figura 1.9e). Substrati alifatici oligomerizzano solamente in presenza di un catalizzatore, come alchil fosfine, dimetilimidazolo e ammine terziarie, al contrario di quelli aromatici che sono già sufficientemente reattivi. Il tipo di meccanismo e il prodotto della reazione dipendono comunque dalla struttura del composto di partenza, ad esempio gli isocianati con un sostituente arilico dimerizzano formando un uretidone e in presenza di un catalizzatore della trimerizzazione la reazione procede formando un isocianurato. Le forme trimeriche sono commercialmente sfruttate nelle schiume per incrementare la stabilità termica e alla fiamma. Se in alfa al gruppo isocianato sono legati dei nucleofili (O, S, NH) anch'essi partecipano alla formazione del dimero ciclico. Lo stesso MDI, nella forma 4,4', tende a dimerizzare già a temperatura ambiente e il processo è favorito dall'impaccamento allo stato solido che avvicina i gruppi reattivi (se stoccato per lunghi periodi va mantenuto a -20 °C). E' possibile inoltre ottenere l'MDI in una forma liquida a temperatura ambiente quando esso viene scaldato in presenza di quantità catalitiche di fosfinossidi. Parte dell'isocianato viene convertito in carbodiimmide e si libera anidride carbonica (figura 1.9f). La carbodiimmide a sua volta può reagire reversibilmente con altre funzionalità isocianiche formando un uretonimmina. Questa reazione è comunemente sfruttata per stabilizzare gli isocianati durante lo stoccaggio<sup>[6]</sup>.

## 1.5 Reazione di polimerizzazione

Per quanto riguarda la polimerizzazione, essa è generalmente una reazione di addizione che procede con un meccanismo a stadi (*step polymerization*). I monomeri scompaiono quasi subito dall'ambiente di reazione e formano corte catene che solo alla fine reagiscono tra di loro, incrementando enormemente il peso molecolare. Questo meccanismo è tipico di sistemi che contengono due funzionalità diverse (es. isocianato e alcol) ed è virtualmente esente da fenomeni di terminazione e trasferimenti di catene, sebbene la presenza di impurezze (es. monomeri monofunzionali) possa determinare questi effetti. Per ottenere caratteristiche meccaniche accettabili è quindi necessario operare ad elevate conversioni e avere un grado medio numerico di polimerizzazione elevato ( $\bar{x}_n$ ). Esso è definito come:

$$\bar{x}_n = \frac{N_0}{N}$$

con  $N_0$  che rappresenta le moli di monomero all'inizio della reazione ed  $N$  le moli alla fine. Dato che le due quantità sono legate dalla conversione  $p$  possiamo riscrivere  $N=N_0*(1-p)$ .

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$$

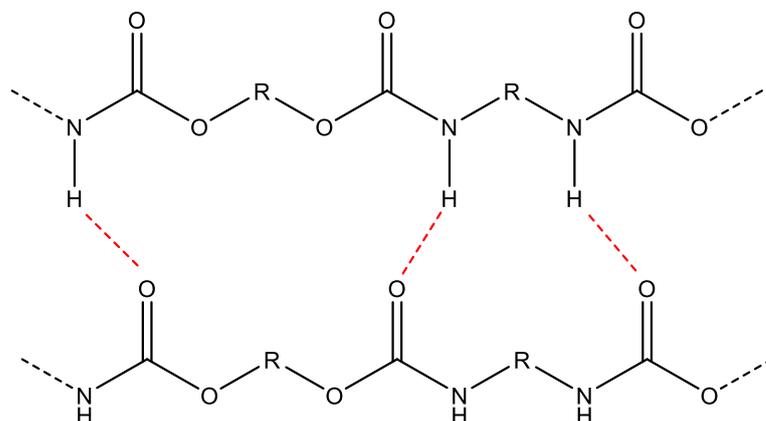
Con una conversione del 90%  $x_n$  vale 10, ma il valore minimo per ottenere buone prestazioni del prodotto finale è 50 ( $p = 98\%$ ). Dato che i precursori del polimero sono due e se sono bifunzionali reagiscono 1:1, anche il loro rapporto stechiometrico influisce sul grado di polimerizzazione. Definendo  $r$  come il rapporto tra le moli di reagente A e B ( $N_A/N_B$ ) o  $2NB'$  nel caso di impurezze monofunzionali, è possibile riscrivere il grado di polimerizzazione come:

$$\bar{x}_n = \frac{1+r}{1+r-2p}$$

Se prendiamo come riferimento una conversione di 0,98 si può calcolare che un eccesso del 2% di un monomero porta il grado di polimerizzazione da un valore di 50 ad uno di 33,5.

Elevati pesi molecolari e buone proprietà meccaniche vanno di pari passo. Infatti all'aumentare della lunghezza delle catene polimeriche si rafforzano anche le interazioni tra di esse. Le più semplici sono le forze di Van del Waals di tipo induttivo, ad esempio tra

i segmenti alifatici delle macromolecole, ma i ponti a idrogeno sono decisamente più determinanti. La loro forza non sta nell'energia del legame (10-30 kJ/mol contro gli 891 kJ/mol della combustione del metano per esempio) ma nel numero dato che ogni ossigeno carbonilico può potenzialmente coordinarsi con l'idrogeno legato all'azoto del gruppo uretanico/ureico (figura 1.10).



**Figura 1.10.** Legami a idrogeno (in rosso) tra le catene macromolecolari di poliuretano

Tipicamente la reazione con composti contenenti idrogeni attivi è fortemente esotermica, circa 100 kJ/mol nel caso degli alcoli ma anche superiore per le ammine, e il calore sviluppato rappresenta un grosso problema di sicurezza durante le sintesi del polimero. Per contenere gli aumenti di temperatura sono state sviluppate tecniche di aggiunta controllata o sistemi in continuo, dove il calore viene costantemente asportato dal flusso all'interno del reattore.

In genere i poliuretani vengono sintetizzati in forma di prepolimero liquido, facendo reagire l'isocianato con del poliolo in quantità inferiori a quelle stechiometriche. Oltre ad essere un ulteriore metodo di stabilizzazione dei reagenti, il prepolimero consente alle aziende manifatturiere di modulare le proprietà del prodotto finito aggiungendo additivi ed estensori di catena. Questi ultimi altro non sono che polioli e poliammine a basso peso molecolare che completano la reazione di polimerizzazione. Etilen glicole, 1,4-butandiolo e etilen diammina sono tipiche molecole che portano ad un polimero lineare e sono utilizzati ad esempio nella produzione degli elastomeri termoplastici, dove formano i segmenti rigidi ( $T_g \approx 200\text{ }^\circ\text{C}$  per l'etandiolo ma diminuisce con il numero di  $\text{CH}_2$ ). Altri additivi come la glicerina ( $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OH}$ ) permettono di ottenere reticolazioni (*cross-linkers*).

I poliuretani possono anche essere depolimerizzati; l'acqua è infatti in grado di idrolizzarli, così come può avvenire solvolisi ad opera di solventi nucleofili come alcoli e ammine. Sia gli acidi che le basi catalizzano questo processo, ma possono avvenire anche fotodegradazione ad opera dei raggi UV e biodegradazione. E' stato infatti osservato che i gruppi uretano e ureico possono essere scissi da enzimi come le esterasi e uretano idrolasi, che sono spesso secreti da muffe e funghi. La loro attività risulta ridotta qualora le funzionalità labili della catena macromolecolare siano difficilmente accessibili dai siti attivi, come nel caso di segmenti cristallini e uretani ingombrati stericamente. Inoltre i polioli polietere sono meno sensibili a questo tipo di degradazione rispetto ai poliesteri<sup>[7]</sup>.

## 1.6 Catalizzatori e additivi

Alcuni additivi, come la carbodiimide, sono già stati discussi. Altri composti spesso usati in piccole quantità sono per esempio il glicole di- e tripropilenico (DPG e TPG). Essi sono polietere a basso peso molecolare, dimeri e trimeri del glicole propilenico (miscela di isomeri) utilizzati come iniziatori. Rispetto ai polietere più lunghi possiedono molti gruppi OH in rapporto al peso molecolare e anche in piccole quantità aumentano in modo sensibile il  $\Delta T$  adiabatico della reazione, ovvero l'aumento di temperatura della miscela reagente nel caso si arrivi a conversione completa.

Il benzoin cloruro invece viene utilizzato come moderatore della reazione di polimerizzazione (riduce la reattività dell'isocianato e il rischio di *run away*) e come stabilizzante per i prepolimeri. In questo caso neutralizza la basicità dovuta ai polioli che potrebbe portare a reazioni indesiderate come la formazione di biureti, allofanati, reticolazioni, etc... aumentando in questo modo il tempo di stoccaggio (*shelf life*).

I siliconi, come ad esempio i polimetilsilossani, sono spesso utilizzati come surfattanti nella preparazione delle schiume. Essi emulsionano i componenti della miscela e riducono la tensione superficiale, evitando che la struttura collassi durante la sua formazione.

Per quanto riguarda i catalizzatori, i due principali tipi presenti in commercio sono a base di ammine terziarie, come il **DABCO (1,4-diazobicycloottano)**, o sali organici di metalli di transizione, come il dibutilstagno diacetato (in genere molto più tossici). Nel caso delle ammine, la catalisi passa attraverso la coordinazione del doppietto elettronico dell'atomo di azoto, che risulta essere più reattivo quando i sostituenti sono poco ingombranti ed elettrone donatori (esempio gruppo metilico)<sup>[8]</sup>.





## 2. Tecniche di analisi

### 2.1 Misura dell'acidità

La misura dell'acidità viene eseguita sugli isocianati per determinare la loro tendenza a reagire con i polioli. La tecnica fa riferimento alla norma ASTM D5629-05 e prevede una titolazione diretta con una soluzione di KOH in metanolo, seguita per via potenziometrica<sup>[9]</sup>. A seconda che il campione sia un isocianato monomero o polimerico si utilizzano solventi diversi. Nel primo caso si scioglie il campione in una miscela di toluene e etanolo, a cui viene addizionata una soluzione concentrata di LiCl in etanolo (1µL di soluzione 3M in 2,5L). Questo sale di litio permette di capire se l'elettrodo di misura funziona correttamente. Nel caso di campioni polimerici invece si esegue una prima solubilizzazione con THF e successivamente si aggiunge metanolo contenente LiCl.

Il peso del campione prelevato per l'analisi è inversamente proporzionale alla sua acidità. Prima della misura è opportuno effettuare un bianco per aumentare l'accuratezza del metodo.

Una volta eseguita la titolazione è possibile calcolare la corrispondente acidità, espressa come mg di potassio idrossido necessari a neutralizzarla, con la seguente formula:

$$\text{Acidità} = \frac{56,1 \cdot (M_{OH}) \cdot (V_{\text{titolazione}} - V_{\text{bianco}})}{W}$$

dove 56,1 è il peso molecolare dell'idrossido di potassio,  $M_{OH}$  la concentrazione della soluzione titolante,  $V_{\text{titolazione}}$  il volume in mL di soluzione titolante utilizzato per neutralizzare il campione acetilato,  $V_{\text{bianco}}$  il volume in mL utilizzato per determinare il bianco e  $W$  il peso del campione in grammi.

### 2.2 Numero di OH

Il numero di OH rappresenta indirettamente la quantità di gruppi idrossido primari e secondari di una data sostanza che sono disponibili a reagire. L'isocianato può reagire con questi idrossili per formare poliuretano ma dato che la reazione è fortemente esotermica è necessario conoscere il potenziale di reattività delle materie prima per poter condurre i processi in sicurezza. Esso viene espresso dalla norma ASTM D4274 come milligrammi di KOH necessari per neutralizzare l'acido acetico (o l'anidride ftalica, in certi casi) liberato in soluzione dopo acetilazione di 1 grammo di campione con anidride acetica (o ftalica)<sup>[10]</sup>. Il numero di OH viene calcolato utilizzando la seguente formula:

$$n^{\circ} \text{ OH} = [56,1 * (M_{\text{OH}}) * (V_{\text{titolazione}} - V_{\text{bianco}})] / W + AV$$

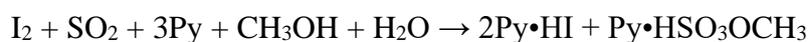
dove 56,1 è il peso molecolare dell'idrossido di potassio,  $M_{\text{OH}}$  la concentrazione della soluzione titolante,  $V_{\text{titolazione}}$  il volume in mL di soluzione titolante utilizzata per neutralizzare il campione acetilato,  $V_{\text{bianco}}$  il volume in mL utilizzato per determinare il bianco e  $W$  il peso del campione in grammi. Nel caso si analizzino dei campioni che presentano una propria acidità essa può essere determinata con altri metodi e inserita nella formula al posto di AV.

Inizialmente il campione viene pesato, sciolto in piridina e viene addizionata anidride ftalica in eccesso. Se il campione è molto viscoso o ci si aspetta un numero di OH elevato, come nel caso dei polioli polietere, non si pesano mai più di 2,5 g, mentre vale l'opposto per i polioli poliesteri. Successivamente la soluzione viene scaldata in un forno a microonde (compatibilmente con la temperatura di degradazione del campione) per favorire la cinetica della reazione tra l'anidride e gli OH liberi nella soluzione e infine si esegue la titolazione con una soluzione a titolo noto di KOH. L'andamento della titolazione è seguito per via potenziometrica.

### 2.3 Quantità di acqua

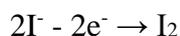
Determinare il contenuto iniziale di acqua delle materie prime è importante al fine di evitare reazioni indesiderate, anche violente, all'interno del reattore. L'analisi viene in genere eseguita sui polioli ma può essere estesa anche ad additivi e catalizzatori, i quali possono assorbire una significativa quantità d'acqua nel caso vengano stoccati per lungo periodo in contenitori non sigillati.

L'analisi standard è descritta dalla norma ASTM E203 e prevede l'esecuzione di una Titolazione Karl Fisher, nel nostro caso seguita per via amperometrica<sup>[11]</sup>. Questo metodo coinvolge l'acqua presente nel campione in una reazione quantitativa e irreversibile con una miscela composta da metanolo (il solvente), iodio, biossido di zolfo e piridina. Quest'ultima può esser sostituita con miscele di altre basi organiche qualora la sua tossicità dovesse rappresentare un problema. La reazione può essere così schematizzata:



Il campione, nel nostro caso sempre liquido, viene pesato e aggiunto alla cella elettrochimica che contiene la soluzione reattiva in agitazione. In genere si pesa 1g di

campione ma dipende dal tenore d'acqua che ci si aspetta: se è elevato si analizzerà meno sostanza. Lo iodio viene generato direttamente in situ utilizzando un elettrodo di platino per ossidare per via elettrochimica dello ioduro di potassio.



Lo iodio generato reagisce con l'acqua secondo la reazione prima descritta e le moli di H<sub>2</sub>O consumate sono quindi proporzionali alle moli di elettroni fornite dall'elettrodo secondo la legge di Faraday:

$$Q = n * N_A * e * z$$

dove  $Q$  è la quantità totale di carica (Coulomb) che passa per l'elettrodo,  $n$  le moli di sostanza coinvolte,  $e$  la carica elementare dell'elettrone,  $N_A$  il numero di Avogadro e  $z$  il valore assoluto della carica dello ione. Il prodotto  $N_A * e$  è anche chiamato costante di Faraday, con  $F = 96485 \text{ C/mol}$ . Poiché due moli di ioduro reagiscono con una mole di acqua e la sua massa molecolare è  $18,016 \text{ g/mol}$ , risulta che  $1 \text{ mg}$  di H<sub>2</sub>O corrisponde a  $10,71 \text{ Coulomb}$ . Quando non è disponibile più acqua lo iodio viene prodotto in eccesso e determina un cambiamento nella resistenza della soluzione che viene rilevato da un secondo elettrodo di misura. Il processo è automatizzato, basta inserire il campione e far partire l'analisi.

## 2.4 CPR

Questo metodo ha come obiettivo la determinazione della basicità dei polioli espressa come CPR (*Controlled Polymerization Rate*). Insieme al numero di OH, quest'analisi permette di condurre i processi in sicurezza dato che conoscendo la basicità delle materie prime è possibile se c'è una basicità tale da poter innescare la reazione di trimerizzazione dell'isocianato in modo significativo e pericoloso. I polioli, in particolare i polieteri, possono contenere tracce del catalizzatore basico utilizzato in fase di sintesi. Dato che il catalizzatore è di solito una molecola a basso peso molecolare, eventuali residui incrementano notevolmente il numero di OH, CPR e di conseguenza il  $\Delta T$  adiabatico della reazione. I catalizzatori, come le ammine, possono essere anche parte della formulazione e il CPR permette di stabilire se il dosaggio è corretto.

L'analisi prevista dalla norma ASTM D6437-05 è una titolazione diretta seguita per via potenziometrica<sup>[12]</sup>. Inizialmente  $30 \text{ g}$  di campione vengono sciolti in una soluzione 50:50 di metanolo e acetone, a cui viene aggiunta anche  $1 \mu\text{L}$  di una soluzione  $1 \text{ M}$  di

NaOH. In questo modo l'analisi risulta più veloce poiché il contributo del bianco è essenzialmente dovuto alla soda aggiunta. La titolazione avviene con una soluzione standard di HCl. Il CPR viene fornito come milliequivalenti su 30 Kg di poliolo e viene così calcolato:

$$\text{CPR} = (V_{\text{titolazione}} - V_{\text{bianco}}) * M_{\text{HCl}} * 30000 / W$$

Qualora ci si aspetti un CPR molto elevato è possibile pesare meno campione (tipicamente 10 g).

## 2.5 Determinazione dell'NCO

Questa tecnica è per lo più utilizzata per verificare se i prepolimeri prodotti rientrano nelle specifiche richieste ed in particolare serve per rilevare il contenuto residuo di gruppi isocianato, espresso come percentuale sul peso totale. L'analisi fa riferimento alla norma ASTM D 5155 – 01 o ISO 14896 e come le altre tecniche sopracitate si avvale di una titolazione potenziometrica<sup>[13]</sup>. Lo svolgimento prevede di sciogliere un campione di massa nota (la quantità varia dipendentemente dal contenuto di NCO che ci si aspetta) in un opportuno solvente, di solito Toluene o THF, a cui successivamente si addiziona un eccesso di N-Butilammina. L'ammina reagisce con l'isocianato formando urea e l'eccesso di reagente viene titolato con una soluzione standard (1 M) di HCl. La percentuale di NCO può essere calcolata con la seguente formula:

$$\% \text{ NCO} = [(V_{\text{bianco}} - V_{\text{titolazione}}) * M_{\text{HCl}} * MM_{\text{iso}} * 100\%] / (1000 * W)$$

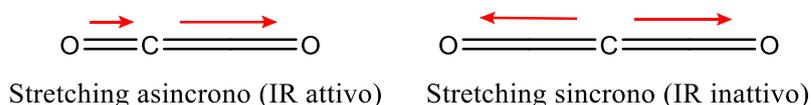
dove  $M_{\text{HCl}}$  è la concentrazione di titolante,  $MM_{\text{iso}}$  è la massa molecolare dell'isocianato utilizzato, 1000 il fattore di conversione da grammi a milligrammi e  $W$  la massa totale del campione.

## 2.6 FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

La spettroscopia infrarossa è una tecnica che permette il riconoscimento delle sostanze basandosi sull'analisi delle frequenze assorbite in seguito all'irraggiamento del campione (spettroscopia di assorbimento). Lo sviluppo in trasformata di Fourier permette di visualizzare una funzione dipendente dal tempo nel dominio delle frequenze.

La radiazione infrarossa è compresa tra le regioni del visibile e delle microonde ed è in genere divisa in vicino ( $13000-4000 \text{ cm}^{-1}$ ), medio ( $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ ) e lontano IR ( $200-10 \text{ cm}^{-1}$ ). L'assorbimento di queste radiazioni da parte dei legami presenti all'interno della

molecola determina la vibrazione degli stessi e si parla di *stretching* quando il legame viene stirato, mentre ci si riferisce al *bending* quando si ha la variazione dell'angolo di legame (atomi che si muovono in un gruppo). Una molecola risulterà attiva all'IR solamente se l'assorbimento della radiazione causa una variazione del momento di dipolo (figura 2.1).



**Figura 2.1.** Due possibili moti di stretching per la molecola di CO<sub>2</sub>

Le frequenze di assorbimento dei gruppi funzionali sono calcolabili a priori attraverso la legge di Hooke, conoscendo le masse degli atomi coinvolti e la costante di forza del legame.

$$\nu_{vibrazione} = \frac{1}{2\pi c} * \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

dove  $c$  è la velocità della luce,  $k$  la costante di forza e  $\mu$  la massa ridotta del sistema (rapporto tra prodotto e somma delle masse). Da questa legge si ricava che la frequenza di vibrazione aumenta quando il legame è debole ( $k$  non elevata) o la massa è piccola. Poiché l'assorbimento riguarda un certo gruppo di atomi o legami ne risulta che gruppi uguali in molecole differenti presenteranno all'incirca le stesse frequenze di assorbimento ed è possibile suddividere lo spettro in regioni caratteristiche<sup>[14]</sup>.

Lo strumento utilizzato in impianto è di tipo *online* e permette di seguire in tempo reale l'andamento della reazione monitorando gli assorbimenti tipici del gruppo isocianato (circa 2275 cm<sup>-1</sup>). L'analisi tradizionale dell'NCO residuo prevede di collezionare un campione dal flusso in uscita dall'impianto per farlo analizzare dal laboratorio di Controllo e Qualità attraverso uno spettroscopio IR o una titolazione (metodo umido). Rispetto ad essa l'analisi in situ permette di ottenere risultati più attendibili in quanto il campione non subisce contaminazioni o manipolazioni che potrebbero ridurre la percentuale di NCO. La sonda è situata dopo la fine del reattore ed è collegata allo spettroscopio attraverso una fibra ottica in cui il segnale viaggia per il principio della Riflessione Totale Interna. Inoltre, essa è inserita perpendicolarmente al flusso per evitare accumuli di materiale e conseguente sporcamento della sonda (*fouling*).

La tecnica di analisi utilizzata è quella della Riflessione Totale Attenuata (ATR) e prevede l'utilizzo di una sonda al cui termine è presente un cristallo con elevato indice di rifrazione. Quando la radiazione viene inviata nel cristallo con un angolo di incidenza maggiore di quello critico essa rimane intrappolata al suo interno, rimbalzando più volte per poi uscire alla fine del cristallo stesso e ritornare allo spettroscopio. Nonostante si parli di riflessione totale in realtà l'onda penetra oltre l'interfaccia cristallo-campione (fenomeno dell'Onda Evanescente) per alcuni micron prima di essere riflessa e se il campione è una sostanza che assorbe nell'IR alcune componenti della radiazione verranno sottratte. La profondità di penetrazione dipende dalla lunghezza d'onda (tipicamente 2  $\mu\text{m}$ ) ma questo processo si ripete ad ogni rimbalzo sull'interfaccia, cosicché la distanza totale coperta dipende anche dall'angolo di riflessione<sup>[15]</sup>. Utilizzando la legge di Lambert-Beer è possibile svolgere analisi quantitative:

$$A = b \cdot d \cdot C$$

con  $A$  che è l'intensità dell'assorbimento,  $b$  il coefficiente di estinzione molare (assorbimento a concentrazione unitaria),  $d$  il cammino ottico della radiazione e  $C$  la concentrazione del campione. Ne risulta che, mantenendo costanti  $b$  e  $d$ , l'intensità della radiazione assorbita è direttamente proporzionale alla concentrazione del campione.





### 3. Produzione industriale di prepolimeri poliuretanic

#### 3.1 Scopo del progetto

I prepolimeri poliuretanic sono sostanze che vengono ottenute facendo reagire un poliolo con un eccesso di diisocianato. Il prodotto finale è prevalentemente composto da molecole di poliolo terminate con gruppi NCO e in minor misura da prodotti a più elevato peso molecolare. Rispetto all'isocianato puro il prepolimero presenta minore volatilità, in genere un punto di fusione più basso e stabilità in fase di stoccaggio. L'attuale domanda del mercato viene soddisfatta attraverso produzioni di tipo BATCH o semi-BATCH, che prevedono il caricamento della materia prima isocianato e rispettivamente l'aggiunta del poliolo in un'unica soluzione (processo discontinuo) o gradualmente per contenere l'aumento di temperatura (processo semi continuo). Sebbene si operi questa distinzione, quando si parla di reattori dalla capacità produttiva di diverse tonnellate l'effettiva velocità di aggiunta del poliolo è limitata dalla portata della pompa. A meno che non si lavori a temperature moderate (ad esempio inferiori a 50 °C) le materie prime iniziano a reagire non appena vengono in contatto, quindi la definizione di processo BATCH è più adatta ad una sintesi da laboratorio che ad una produzione industriale.

Questa tipologia di reattori presenta alcuni problemi. Innanzitutto, il calore liberato dalla reazione rimane confinato all'interno dell'apparato e, se da un lato esso favorisce la cinetica, dall'altro rende il processo più rischioso poiché si deve lavorare con diverse tonnellate di isocianato ad elevata temperatura. In genere le aree superficiali sono basse in confronto al volume e risulta difficile smaltire il calore in eccesso attraverso uno scambio termico con un fluido di servizio, quindi per quelle produzioni caratterizzate da un elevato  $\Delta T$  adiabatico viene adottato il sistema semi continuo, dove l'aumento di temperatura viene gestito addizionando gradualmente il poliolo all'isocianato. Aggiungere altra materia prima senza essersi accertati che nel reattore essa sia stata consumata può essere molto pericoloso poiché la reazione è autocatalitica. Infatti, il calore generato comporta un aumento della velocità della reazione e il rilascio di altro calore, in un circolo vizioso che può potenzialmente portare a fenomeni di *runaway*.

Oltre alla sicurezza, un altro aspetto importante è rappresentato dai costi di investimento ed esercizio. Un sistema BATCH richiede l'utilizzo di un reattore di diversi metri cubi (es. 20 m<sup>3</sup>) eventualmente accoppiato ad altri apparati in cui avviene la

premiscelazione dei componenti (additivi, catalizzatori, etc...). Sul reattore sono presenti molteplici bocchelli per il carico delle materie prime, scarico dei prodotti, per il campionamento, per la gestione della pressione (linee dell'azoto, dischi di rottura), l'alloggiamento di sensori (pressione, livello, temperatura) e strumenti come il miscelatore. Inoltre, ogni avvio dell'impianto prevede la produzione di una quantità minima di prepolimero che corrisponde comunque a qualche tonnellata e aggiungendo il fatto che tra una lavorazione e l'altra è necessario svuotare, pulire e ricaricare il reattore è evidente che la produttività di questo sistema non sia elevata.

Tutto ciò fa sì che il reattore discontinuo sia oneroso da mantenere e molto dispendioso in termini di tempo.

La ricerca è attualmente incentrata sullo sviluppo su scala industriale di un reattore pilota continuo di tipo plug flow che andrà a sostituire i tradizionali processi BATCH, con un guadagno in termini di sicurezza e costi di investimento. In particolare, il progetto prevedeva di sperimentare le "ricette" attuali di prepolimeri per applicazioni nel settore della calzatura per valutarne l'equivalenza con quelli fatti in BATCH, e di calibrare un modello del reattore pilota che supporti lo scale-up.

### **3.2 Reattore di prepolimerizzazione**

L'impianto pilota situato nello stabilimento DOW di Correggio è costituito da un reattore tubolare incamiciato in acciaio inossidabile dalla lunghezza di circa 110 metri. Per ragioni di spazio esso si sviluppa in verticale con 12 sezioni ciascuna separata da due curve a 90° e un piccolo tratto rettilineo. Inoltre, a metà di ogni sezione lunga (esclusa la prima) è collocata una termocoppia ed è quindi possibile seguire gli andamenti della temperatura. Le camicie, invece, sono suddivise in 3 sezioni e vengono riempite con olio diatermico che viene utilizzato come vettore termico per regolare la temperatura della corrente all'interno del reattore.

Alla fine del reattore è presente uno scambiatore di calore posizionato in verticale che riduce la temperatura del prodotto (in genere di una decina di gradi) prima dell'infustaggio. Lo scambio termico avviene in equicorrente con entrambi i flussi che entrano dal basso, così da essere sempre sicuri che lo scambiatore sia pieno. La soluzione di acqua e glicole utilizzata come fluido di servizio viene successivamente riportata alla temperatura iniziale da una centralina (*chiller*). E' anche possibile selezionare le frazioni da scartare o collezionare attraverso due circuiti separati.

A monte, invece, è collocata la sezione di alimentazione al reattore. Le materie prime sono contenute all'interno di fusti da 200 Kg mantenuti caldi dentro un forno. Oltre a mantenere allo stato fuso materiali come l'MDI, i reagenti caldi risultano anche meno viscosi. Dai fusti essi vengono pompati dentro tre serbatoi di processo, uno per l'isocianato e due per i polioli, dalla capacità massima di 14 Kg dotati di agitatore e anch'essi riscaldati da una camicia ad olio. Le materie prime vengono richiamate dai fusti quando entra in funzione l'indicazione di livello minimo.

Sotto ogni serbatoio è presente una pompa volumetrica. Il sistema di alimentazione di ogni singolo componente entra in ricircolo fino al raggiungimento della portata di lavoro, dopodiché tutti i reagenti vengono inviati contemporaneamente in un miscelatore dinamico (*Dynamic Mixer*), il quale altro non è che una camera dalla capacità di qualche centinaio di mL contenente un agitatore meccanico operante ad un elevato numero di giri al minuto. La testa di miscelazione non è autopulente, quindi alla fine di ogni produzione (*run*) è necessario avviare uno o più cicli di lavaggio con un solvente. Precedentemente era stato utilizzato un miscelatore statico (*Static Mixer*) ma, con sostanze molto viscosi come i poliesteri, la miscelazione non era ottimale.

La capacità del reattore è di circa 70 litri e dato che la portata totale dei reagenti è in genere 50 g/s il tempo di riempimento si attesta sui 30 minuti. Questo tempo è stato fissato sulla base dei dati di cinetica chimica disponibili poiché è stato osservato che esso è sufficiente per arrivare a conversione completa del poliolo. A titolo d'esempio, prendendo come riferimento dei dati di cinetica ricavati per via sperimentale di una tipica formulazione da footwear, è possibile calcolare qual è il tempo necessario per raggiungere una conversione prossima al 100%, fissata la temperatura. Per un reattore BATCH, nell'ipotesi che la reazione venga condotta in modo isoterma, è possibile scrivere un bilancio di materia locale:

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = -C_{OH,0} * \frac{dX_{OH}}{dt} = -k * C_{OH} * C_{NCO}$$

dove al numero di moli è possibile sostituire le concentrazioni poiché il volume è costante. La reazione è di ordine 1 rispetto ad ogni reagente ed è possibile riscrivere le concentrazioni in funzione della conversione del reagente limitante (in genere il poliolo):

$$dX_{OH} * \frac{C_{OH}}{k * C_{OH,0} * (1 - X_{OH}) * [C_{OH,0} - C_{OH,0} * (1 - X_{OH})]} = dt$$

da integrare nell'intervallo  $X = 0-0,99$ . La risoluzione analitica non è immediata quindi risulta più pratico risolvere l'integrale con il metodo dei trapezi (discretizzando la conversione del poliolo,  $\Delta X_{OH}$ ). Assumendo una costante cinetica pari a  $4,08385E-07 \text{ s}^{-1}\text{mol}^{-1}$  (ad  $85^\circ\text{C}$ ), una concentrazione di isocianato iniziale di  $7200 \text{ mol/m}^3$  e un rapporto 1:9 tra poliolo e isocianato si ottengono i dati riportati in tabella 3.1.

**Tabella 3.1.** Esempio di calcolo del tempo di reazione necessario ad ottenere una conversione completa del poliolo utilizzando un reattore di tipo BATCH

$\Delta X_{OH}$	[OH] $\text{mol/m}^3$	[NCO] $\text{mol/m}^3$	f(x)	f(x) media	Area trapezio
0,00	800	7200	340,093		
0,05	760	7160	359,993	350,0430835	17,50215417
0,10	720	7120	382,127	371,0600839	18,5530042
0,15	680	7080	406,891	394,5092716	19,72546358
...	...	....	.....	.....	.....
0,80	160	6560	1866,37	1675,204483	83,76022413
0,85	120	6520	2503,75	2185,059885	109,2529943
0,90	80	6480	3778,81	3141,284216	157,0642108
0,95	40	6440	7604,57	5691,69223	284,5846115
0,99	8	6408	38212,7	22908,64917	1145,432458
				totale (s)	2278,40
				totale (min)	37,97
				totale (h)	0,63

Per convertire quasi tutto il poliolo ci vogliono circa 38 minuti di conduzione del BATCH, un tempo simile a quello scelto in fase di progetto del reattore continuo. All'interno di quest'ultimo però è possibile variare la temperatura delle tre sezioni del mantello riscaldante per ottenere un profilo che massimizzi la cinetica di reazione, ad esempio scaldando molto nel tratto iniziale, nel caso si utilizzino quei polioli derivati dal propilenossido che presentano ossidrili secondari e quindi meno reattivi.

Contrariamente al poliolo, che può possedere ossidrili primari o secondari, la tipologia di isocianato non varia molto in quanto si utilizzano principalmente MDI e

derivati in cui i gruppi NCO al massimo sono collocati in posizioni differenti dell'anello aromatico e non mostrano differenze drammatiche nella reattività.

### 3.3 Vantaggi del processo in continuo

I vantaggi sono molteplici e in parte sono già stati accennati. Rispetto al BATCH la quantità minima di PU da produrre in una lavorazione è pari al volume del reattore, il quale può essere successivamente svuotato spingendo il prodotto con un fluido di lavaggio o con l'ausilio di una *pigline*.

Un altro vantaggio è rappresentato dal fatto che quando si svolgono reazioni molto esotermiche, come nel caso della produzione dei PU, in un reattore continuo il calore generato dal processo è costantemente asportato dal flusso di materiale e non rimane confinato nell'apparecchiatura. Inoltre, la quantità di isocianato caldo in circolo nel reattore è di molto inferiore rispetto al sistema discontinuo (< 100 Kg contro diverse tonnellate), riducendo il rischio di esposizione nel caso di eventi indesiderati (come la perdita del materiale).

### 3.4 Bilancio di materia ed energia

In un reattore di tipo BATCH il caricamento dei reagenti avviene solo all'inizio della fase di produzione e durante la reazione non ci sono correnti entranti o uscenti, se non campioni di massa trascurabile prelevati per essere analizzati. La massa totale è quindi costante mentre le concentrazioni cambiano per effetto della reazione chimica come descritto dalla seguente equazione di bilancio:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(C_i * V)}{dt} = r_i * V \rightarrow \frac{dC_i}{dt} = r_i$$

dove  $V$  è il volume dell'apparecchiatura,  $dn_i/dt$  è la derivata del numero di moli rispetto al tempo di conduzione della reazione del componente  $i$ esimo e  $r_i$  la velocità netta delle reazioni chimiche in cui è coinvolto, che risulterà negativa per i reagenti e positiva nel caso dei prodotti. Questa formulazione è valida nel caso in cui le concentrazioni per ogni componente siano omogenee nel volume, ovvero se si assume che il reattore sia perfettamente miscelato.

Nel caso di un reattore continuo di tipo PFR (*Plug Flow Reactor*) sono presenti sia correnti entranti che uscenti e le condizioni (concentrazione, portata, temperatura) possono variare lungo il reattore. E' possibile scrivere sia un bilancio integrale su tutta

l'apparecchiatura che un bilancio locale su una sezione di spessore infinitesimo, assumendo che la composizione sia omogenea all'interno della sezione.

$$\text{Bilancio integrale} \rightarrow 0 = \dot{V} * (C_i^e - C_i^u) + \int_0^V r_i * dV$$

$$\text{Bilancio locale} \rightarrow 0 = -\dot{V} * dC_i + r_i * dV \text{ con } V/\dot{V} = \tau$$

con  $C_i^e$  e  $C_i^u$  che sono le concentrazioni entranti e uscenti del componente  $i$ -esimo,  $\tau$  il tempo di permanenza/riempimento e  $\dot{V}$  la portata volumetrica totale, che è costante se la densità non cambia. Poiché il modello ideale di flusso a pistone assume che gli elementi di volume attraversino il reattore senza mescolarsi tra loro è possibile trovare delle analogie tra il sistema BATCH e PFR. Infatti, il processo in continuo può essere schematizzato come una serie di volumi infinitesimi con un tempo di conduzione  $t$  che coincide con il tempo di permanenza  $\tau$ .

$$\frac{dC_i}{d\tau} = r_i = \frac{dC_i}{dt}$$

Se l'equazione di bilancio è la stessa allora anche le soluzioni dell'equazione differenziale sono le stesse<sup>[16]</sup>.

Nonostante queste similitudini, le condizioni che vengono sperimentate dai reagenti durante il processo sono differenti. In un reattore semi-BATCH la concentrazione dell'isocianato è sempre massima poiché è il poliolo che viene aggiunto ad esso in piccole dosi. Diversamente, in un reattore continuo le materie prime vengono miscelate all'inizio e, ipotizzando che la reazione proceda in modo trascurabile durante la miscelazione, essi si troveranno a reagire nei rapporti finali.

Per quanto riguarda il bilancio di energia, nel reattore discontinuo gli unici contributi presenti sono quelli dello scambio termico dell'apparato e del calore sviluppato dalla reazione. Prendendo come stato di riferimento la condizione finale del reattore, è possibile scrivere l'equazione di bilancio entalpico:

$$\frac{d}{dt} [n * (\tilde{H} - \tilde{H}_{SR})] = \frac{d}{dt} [n * \tilde{C}_p * (T - T_{Rif})] = \dot{Q}_S + \dot{Q}_R + \dot{L}_m$$

dove  $n$  è il numero totale di moli,  $C_p$  la capacità termica media della miscela,  $H$  l'entalpia media,  $H_{SR}$  l'entalpia dello stato di riferimento,  $\dot{Q}_S$  il flusso di calore scambiato con l'ambiente,  $\dot{Q}_R$  il flusso di calore dovuto alla reazione chimica e  $L_m$  il lavoro meccanico

compiuto dall'agitatore, anche se questo contributo è solitamente trascurabile rispetto agli altri due.

Integrando tra  $t = 0$  e  $t = t_{\text{finale}}$  e mantenendo  $H_{SR} = H_f$  si avrà:

$$n_f * (\tilde{H}_f - \tilde{H}_{SR}) - n_0 * (\tilde{H}_0 - \tilde{H}_{SR}) = Q_S + \Delta n_A * [-\Delta\tilde{H}_r(T_{Rif})]$$

$$-n_0 * (\tilde{H}_0 - \tilde{H}_f) = Q_S + n_{A0} * X_{Af} * [-\Delta\tilde{H}_r(T_{Rif})]$$

dove  $\Delta H_r$  è il calore molare di reazione alla temperatura di riferimento,  $X_{af}$  il valore finale di conversione del reagente limitante,  $n_0$  le moli iniziali totali e  $n_{A0}$  le moli iniziali del reagente limitante. Questa formulazione equivale a scaldare la corrente entrante fino alla temperatura finale e far avvenire la reazione in quelle stesse condizioni. Essendo l'entalpia una funzione di stato, non ha rilevanza la strategia di calcolo che si sceglie in quanto il risultato dipende solo dalle condizioni iniziali e finali del sistema. Poiché non ci sono passaggi di fase, le variazioni di entalpia sono associate solamente ai calori sensibili ed è possibile esplicitare l'equazione:

$$n_0 * \tilde{C}_{p\text{ miscela}}(T_f - T_i) = Q_S + n_{A0} * X_{Af} * [-\Delta\tilde{H}_r(T_f)]$$

Il calore scambiato dipende dalle caratteristiche fisiche del reattore (area di scambio, materiale, spessore parete), dal tipo di fluidi coinvolti e dalle caratteristiche fluodinamiche:

$$Q_S = U * A * \Delta T_{ML} \text{ con } \Delta T_{ML} = (\Delta T_{\text{ingresso}} - \Delta T_{\text{uscita}}) / \text{Ln}\left(\frac{\Delta T_{\text{ingresso}}}{\Delta T_{\text{uscita}}}\right)$$

dove  $U$  è il coefficiente di scambio termico globale, calcolato come somma delle resistenze al passaggio di calore.

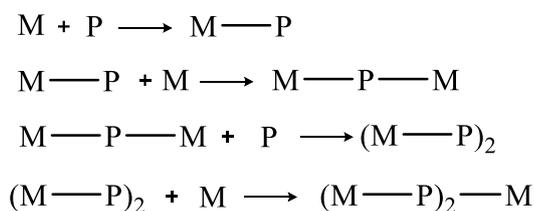
Nel caso di un reattore continuo, si può ricavare un'equazione analoga dove al posto di  $n_0$ ,  $n_{A0}$  e  $Q_S$  compaiono i rispettivi flussi. Rispetto al reattore discontinuo, in cui si sommano i vari contributi nell'arco di tempo preso in esame, qui si sommano delle porzioni infinitesime di volume prese lungo tutta la lunghezza del reattore.

### 3.5 Modello del reattore

Il modello è stato sviluppato attraverso l'uso del programma di calcolo Excel. Esso permette di prevedere le prestazioni del reattore partendo dai dati sperimentali di cinetica ( $k_0$ ,  $E_a$ ), dalle proprietà chimico-fisiche ( $C_p$ ,  $\Delta H_r$ , OH number, NCO, Peso Molecolare) e da variabili indipendenti come la portata dei reagenti, le loro proporzioni e le temperature in gioco. Tutti questi dati vengono utilizzati nelle equazioni di bilancio di materia ed

energia, che non vengono integrate ma risolte con metodi numerici operando una discretizzazione ad intervalli di tempo di cinque secondi. Fissata la portata questi cinque secondi corrispondono ad un determinato volume di reazione. Le condizioni finali di un volume (concentrazioni, temperatura, etc...) vengono utilizzate come dati di input per il volume successivo (metodo di Eulero).

Attualmente il modello può trattare la presenza di un isocianato difunzionale e due polioli difunzionali. Per gli isocianati questa approssimazione è sufficiente, dato che si utilizzano in prevalenza MDI e derivati, calcolando una media ponderata delle proprietà nel caso si utilizzino delle miscele. Nel caso dei polioli si cerca di accorpare i materiali simili, distinguendo principalmente tra poliesteri e polieteri o tra reagenti ad elevato peso molecolare e glicoli. Inoltre, è stato assunto che le reazioni siano sempre bimolecolari (reazioni trimolecolari sono comunque molto rare). Per la maggior parte delle ricette, il prodotto principale è composto da una molecola di poliolo che ha reagito con due molecole di isocianato attraverso gli idrossili terminali. Questa molecola è ancora reattiva e può subire reazioni consecutive formando prodotti a più elevato peso molecolare (figura 3.1).



**Figura 3.1.** Alcuni possibili prodotti della reazione tra isocianato e poliolo difunzionali (M è il monomero isocianato mentre P è una molecola di poliolo)

Ognuna di queste reazioni diventa statisticamente più rilevante al crescere della concentrazione dei reagenti. Nel caso si utilizzino due polioli non si può escludere che alcune molecole li leghino entrambi. Quando i reagenti contengono più funzionalità essi possono combinarsi in modi diversi, per esempio un poliolo base terminato con due gruppi OH può reagire in quattro modi diversi con una molecola di MDI (OH<sub>1</sub> con NCO<sub>1</sub> o NCO<sub>2</sub> e OH<sub>2</sub> con NCO<sub>1</sub> o NCO<sub>2</sub>). Questa probabilità viene tenuta in considerazione moltiplicando il fattore pre-esponenziale dell'equazione di Arrhenius per il numero di possibili combinazioni *p*.

### 3.5.1 Previsione della temperatura all'interno del reattore

La temperatura influenza la velocità della reazione chimica e lavorare con un profilo di temperatura ottimale permette di massimizzare le prestazioni del reattore. I contributi termici principali sono rappresentati dal calore sviluppato dalla reazione e quello fornito o sottratto dallo scambio termico con l'olio.

Nel modello, la temperatura di un volume è calcolata tenendo conto di quella del volume precedente e degli altri contributi:

$$T_n = T_{n-1} + \frac{\dot{Q}}{\bar{C}_p * \dot{M}} * \Delta t + \frac{U * A * (T_{n-1} - T_{n-1,olio})}{\bar{C}_p * M} * \Delta t$$

$$\text{con } \dot{Q} = \left( \sum_{i=1}^m r_m * \Delta H_r \right) * V \quad \text{e} \quad r_m = p * k_0 * e^{-\frac{Ea}{R} * \left( \frac{1}{T_{n-1}} - \frac{1}{T_{rif}} \right)} * C_{OH} * C_{NCO}$$

dove  $M$  è la quantità di materia nel volume ennesimo,  $C_p$  la capacità termica media della miscela,  $Q$  il flusso di calore dovuto alla reazione chimica,  $U$  il coefficiente globale di scambio termico,  $A$  l'area di scambio e  $\Delta t$  l'intervallo di tempo preso in esame. La capacità termica media non è costante ma dipende dalla composizione, la quale cambia continuamente man mano che la reazione procede. Con una buona approssimazione è stato assunto un  $C_p$  medio costante per ogni zona del reattore (le tre sezioni più lo scambiatore di calore).

Per quanto riguarda la temperatura dell'olio, il bilancio è analogo, con la temperatura del blocco successivo che dipende da quella del precedente, dallo scambio termico con l'interno del reattore e dalle dispersioni termiche nell'ambiente. Nonostante il reattore sia coibentato, quest'ultimo aspetto non può essere trascurato quando si utilizzano formulazioni che sviluppano poco calore di reazione o nell'ultimo tratto del reattore, dove le temperature di olio e prodotto sono simili. Risulta:

$$T_{n,olio} = T_{n-1,olio} - \frac{U * A * (T_{n-1} - T_{n-1,olio})}{\bar{C}_p * \dot{M}_{olio}} * \Delta t$$

dove  $\dot{M}$  è la portata in massa dell'olio diatermico, che sarà diversa nei tre circuiti perché i tubi che collegano le centraline al reattore hanno lunghezza diversa e le perdite di carico non saranno le stesse. Il coefficiente di scambio per unità di lunghezza ( $UA$ ) è specifico per questo reattore e dovrà essere rivalutato sull'impianto industriale poiché non verranno

rispettati gli stessi rapporti tra diametro e lunghezza. In particolare, la lunghezza sarà aumentata molto di più rispetto alla sezione ma così facendo, effettuando la discretizzazione attraverso il tempo di permanenza, l'area di scambio di ogni volumetto sarà differente rispetto a quella dell'impianto pilota.

### 3.5.2 Perdite di carico

Le proprietà fisiche dell'olio circolante nella camicia del reattore, come densità, viscosità e capacità termica, sono influenzate dalla temperatura e poiché la potenza della pompa della centralina che regola il riscaldamento è fissa anche la portata effettiva che si riuscirà ad ottenere dipende dalla temperatura. In particolare, un olio più caldo risulta più facile da pompare poiché meno viscoso, ma in contrasto esso è meno denso e a parità di portata volumetrica verrà movimentata una massa minore. La capacità termica aumenta all'aumentare della temperatura ma l'effetto è trascurabile per piccole variazioni.

La portata dell'olio è influenzata anche dalle perdite di carico, ovvero perdite di pressione dovute agli attriti tra il fluido che scorre e le tubazioni. Esse si distinguono in perdite di carico distribuite e concentrate. Le prime sono appunto dovute all'attrito tra l'olio che circola e le pareti dei tubi, mentre le seconde sono associate ad ostacoli o brusche variazioni che il fluido può incontrare lungo il suo percorso come curve, restringimenti, allargamenti, giunzioni. Le perdite di carico dipendono dal tipo di moto del fluido, che è calcolabile attraverso il numero di Reynolds, dalla sua velocità e dal diametro del tubo.

$$Re = \frac{\tilde{v} * \rho * D}{\mu}$$

dove  $v$  è la velocità media,  $\rho$  la densità,  $D$  il diametro del tubo e  $\mu$  la viscosità. Per valori di Reynolds al di sotto di 2100 si ha a che fare con un moto laminare, per cui si assume che il fluido sia suddivisibile in strati che scorrono l'uno sugli altri, mentre sopra i 4000 si parla di moto turbolento, con le molecole che si muovono in modo caotico con il fluido soggetto a vortici e rimescolamenti. Nel caso del regime laminare, gli strati di liquido a contatto con le pareti tenderanno ad avere velocità di movimento nulla, quindi un moto turbolento sarà associato a minori perdite di carico. Per valori di Reynolds compresi tra 2100 e 4000 ci si trova in una fase di transizione non ben definita, da valutare caso per caso.

Le perdite di carico distribuite sono calcolabili con la seguente equazione:

$$P_d = f * \frac{L}{D} * \rho * \frac{\tilde{v}^2}{2} [Pa] \text{ e } \tilde{v} = \frac{Q}{s}$$

dove  $f$  che è il fattore di attrito,  $L$  la lunghezza del tubo,  $Q$  la portata e  $s$  la sezione.

$f$  vale  $64/Re$  per il regime laminare, altrimenti può essere ricavato dal grafico di Moody conoscendo la rugosità media del tubo (scabrezza). Le perdite di carico concentrate possono essere valutate con una formula analoga:

$$P_c = \beta * \rho * \frac{\tilde{v}^2}{2} [Pa]$$

dove  $\beta$  è un coefficiente tipico dell'oggetto che determina la perdita di pressione (ad esempio vale due per una curva a gomito a  $90^\circ$ ).

La conoscenza dell'effettiva portata dell'olio ad una certa temperatura di lavoro fornisce al modello una maggiore accuratezza e capacità di previsione. Sebbene le perdite di carico fossero già state valutate si è resa necessaria un'altra stima in quanto i tubi flessibili che collegavano le centraline dell'olio al reattore sono stati sostituiti da tubi rigidi meglio coibentati.

Il primo passo per valutare la caduta di pressione è stato la misura della lunghezza dei circuiti dell'olio e la quantificazione, in numero e tipologia, degli elementi che determinano le perdite concentrate. Ogni circuito è stato diviso in quattro tratti, distinti in base al diametro. Il primo è relativo ai tubi rigidi che collegano le centraline al reattore, il secondo è la camicia del reattore, il terzo e il quarto sono relativi ai tubi che collegano le varie camicie. Infatti, l'olio esce dalla camicia a metà di ogni sezione lunga e vi rientra per mezzo di un tubo flessibile, con lo stesso sistema che viene adottato nelle curve, dove invece scorre in tubi rigidi d'acciaio. In tabella 3.2 sono riportati i dati relativi al primo tratto (la valutazione è analoga per gli altri due), insieme all'elenco degli elementi che determinano una perdita di carico concentrata.

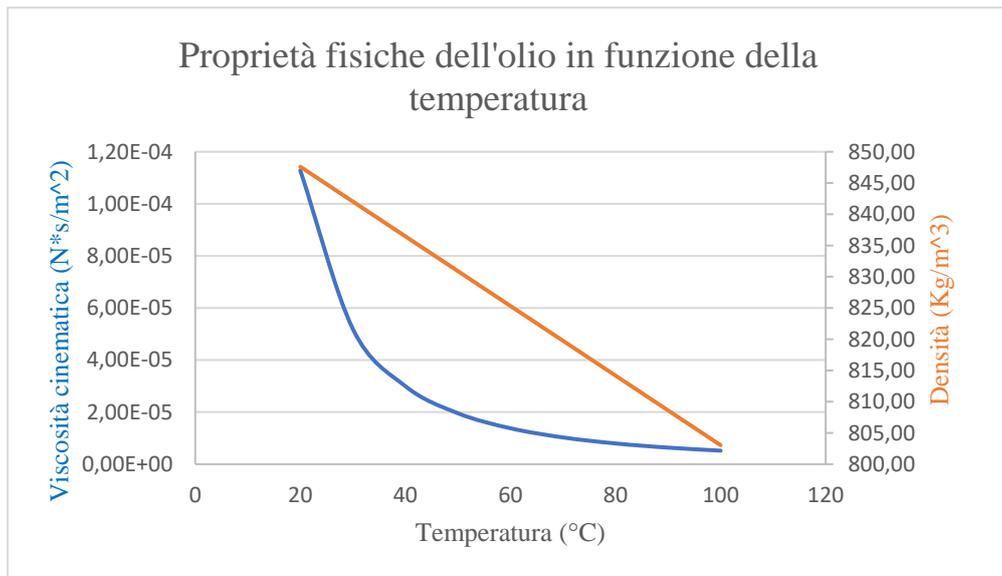
**Tabella 3.2.** Dimensioni geometriche del primo circuito di riscaldamento dell'olio e elenco degli elementi che possono determinare una perdita di carico concentrata

1	D interno tubo olio (m)	0,019
	Sezione (m <sup>2</sup> )	2,84E-04
	L tubo esterno (m)	7,95
2	D equiv. tubo reattore (m)	0,00936
	Sezione (m <sup>2</sup> )	5,60E-04
	L tubo reattore (m)	35,92
3	D interno tubi bypass (m)	0,017
	Sezione (m <sup>2</sup> )	2,27E-04
	L tubi flessibili (m)	4,4
4	D interno tubi curve (m)	0,017
	Sezione (m <sup>2</sup> )	2,27E-04
	L tubi curve (m)	3,6
	Numero elementi	$\beta$
Valvole	4	3
Ingresso spigoli vivi	22	0,5
Uscite spigoli vivi	22	1
Gomiti	47	0,6
	k tot.	33,2

Nel caso della camicia del reattore si utilizza un diametro equivalente, ovvero il diametro che avrebbe una sezione circolare con lo stesso rapporto tra perimetro e sezione. Nel caso di una sezione ad anello (tubo in tubo) il diametro equivalente è pari a due volte la differenza tra i raggi dei due tubi, ovvero la differenza dei diametri.

Successivamente è stata effettuata una ricerca online per ottenere i dati relativi alla densità e viscosità dell'olio diatermico in esame, Essotherm 500, al variare della temperatura (figura 3.2).

Una volta ottenuti questi dati è stato possibile calcolare il numero di Reynolds e la velocità del fluido di servizio in ogni tratto, più una velocità media ponderata (in base alla lunghezza totale di ogni tratto) da applicare per semplicità nel caso del calcolo delle perdite di carico distribuite. In base ai dati raccolti, il tipo del moto dell'olio durante le usuali temperature di esercizio è turbolento e anche se nella camicia del reattore il valore di



**Figura 3.2.** Grafico che mostra la dipendenza dalla temperatura della densità e viscosità cinematica ( $\mu/\rho$ ) dell'olio Essotherm 500

Reynolds indicherebbe un regime laminare, nella realtà è altamente probabile che i vari ostacoli che il fluido incontra (spigoli, gomiti, ecc...) rendano il moto più caotico. Lavorare con un moto turbolento è essenziale per aumentare i coefficienti di scambio termico. Completato anche il calcolo della scabrezza e del fattore di attrito c'era tutto l'occorrente per calcolare le perdite di carico. In tabella 3.3 sono riportati i dati ricavati a 85 °C.

La pressione di mandata (relativa rispetto all'ambiente) viene mostrata da un manometro analogico collocato sulla centralina dell'olio. Per evitare sovrappressioni, la dilatazione dell'olio causata da un aumento di temperatura viene sfogata in un vaso di espansione in comunicazione con l'ambiente. I serbatoi sono collocati a 2,5 metri di altezza e tenendo conto delle densità dell'olio la pressione generata alla colonna di liquido è di circa 0,15 bar. La velocità che assume l'olio deve essere tale per cui questa differenza di pressione tra mandata e scarico venga annullata dalle perdite di carico. Utilizzando la funzione obiettivo di Excel è possibile reiterare il calcolo finchè la differenza tra il valore teorico di  $\Delta P$  e quello calcolato non sia prossima allo zero, come mostrato in tabella 3.4.

**Tabella 3.3.** Calcolo dei valori di velocità del fluido nei vari tratti della prima sezione del circuito di riscaldamento, numero di Reynolds, scabrezza dei tubi e fattore d'attrito

T (°C)	<b>85,0</b>
Densità (kg/m <sup>3</sup> )	811,397
Viscosità cinematica (m <sup>2</sup> /s)	7,08457E-06
Viscosità (N*s/m <sup>2</sup> )	5,75E-03
Portata Q (m <sup>3</sup> /s)	<b>5,27E-04</b>
L/min	28,43
Velocità v1 (m/s)	1,86E+00
v2 (m/s)	9,40E-01
v3 (m/s)	2,32E+00
v4 (m/s)	2,32E+00
v media ponderata (m/s)	1,29E+00
Re1	4980,53
Re2	1242,52
Re3	5566,47
Re4	5566,47

epsilon acciaio	<b>0,00005</b>
e/D - 1	0,002631579
e/D - 2	0,0053
e/D - 3	0,0029
e/D - 4	0,0029
	<b>turbolento</b>
f 1 (da Moody)	0,06
f 2 (64/Re)	0,0572
f 3	0,064
f 4	0,064

**Tabella 3.4.** Calcolo delle varie cadute di pressione relative alla prima sezione del circuito di riscaldamento

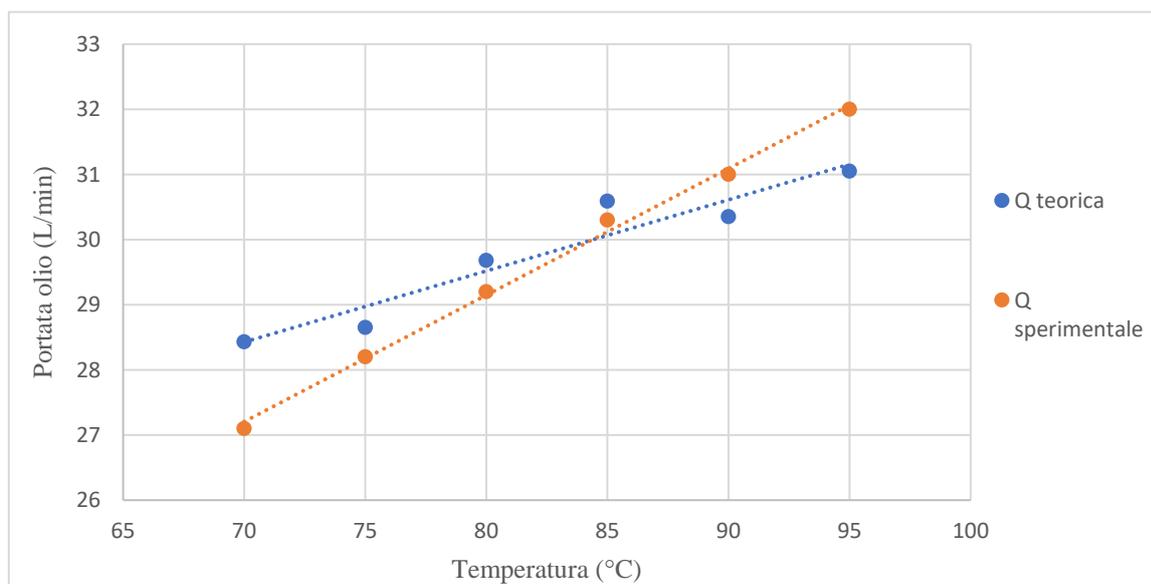
	Pa	bar
$\Delta P$ 1	35127	0,351
$\Delta P$ 2	70929	0,709
$\Delta P$ 3	36164	0,362
$\Delta P$ 4	29589	0,296
$\Delta P$ conc.	22542	0,225
P dinamica	679	0,007
tot.	194351	1,950
P mandata		<b>2,1000</b>
P scarico		0,1497
$\Delta P$		1,9503
$\Delta P$ teorico-sperimentale		0,0000

In questo esempio, prendendo una temperatura di 85 °C la portata che teoricamente si dovrebbe ottenere è pari a 28,43 L/min.

Calcolando le portate per diverse temperature è possibile costruire un'equazione da inserire nel modello. Per verificare la correttezza delle previsioni sono state anche registrate delle portate sperimentali attraverso l'ausilio di un manometro digitale collocato prima dell'ingresso dell'olio nella centralina. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 3.5 e in figura 3.3:

**Tabella 3.5.** Confronto tra le portate dell'olio registrate sperimentalmente e quelle teoriche a diverse temperature

<b>Circuito 1</b>			
<b>T (°C)</b>	<b>F (L/min) sper.</b>	<b>P (bar)</b>	<b>Turbolento</b>
70	27,1	2,1	28,43
75	28,2	2,0	28,65
80	29,2	2,0	29,68
85	30,3	2,0	30,59
90	31,0	1,9	30,35
95	32,0	1,9	31,05



**Figura 3.3.** Grafico in cui sono messe a confronto le portate (Q) sperimentali dell'olio registrate per diverse temperature con quelle teoriche utilizzando le perdite di carico

### 3.5.3 Flussi di materia

Le quantità dei vari componenti, riportata in percentuale rispetto alla massa totale del volume discretizzato, è poi convertita in una concentrazione per poter effettuare il calcolo della velocità di ogni reazione statisticamente rilevante all'interno del reattore.

Al tempo zero si assume che sia presente solamente l'isocianato e nel primo volume analizzato esso viene diluito in seguito all'aggiunta del poliolo. L'avanzamento della reazione è di fatto trascurabile in questi cinque secondi. Le materie prime, gli intermedi e i prodotti vengono consumati o generati sulla base di una velocità netta che tenga conto di ogni reazione in cui sono coinvolti, ciascuno con il suo coefficiente stechiometrico. Il bilancio di materia dipende quindi dalla quantità (o concentrazione) del componente ennesimo nel volume precedente a cui va aggiunto o sottratto il contributo della reazione:

$$M_n = M_{n-1} + \left( \sum_{i=1}^m r_m \right) * V$$

Un utile strumento di controllo è rappresentato dal fatto che la somma della percentuale in peso dei gruppi isocianato, idrossile e uretano deve essere costante. Infatti, trattandosi di

una reazione di addizione, non vengono liberate piccole molecole e gli atomi dei gruppi funzionali coinvolti sono ancora presenti nel prodotto.

### **3.6 Valutazione sperimentale con diverse ricette**

Come precedentemente enunciato, uno dei principali obiettivi di questa ricerca era l'ottimizzazione delle condizioni di reazione per far sì che fossero adatte alla produzione un'ampia gamma di prepolimeri. Inizialmente sono state testate ricette destinate a supportare la produzione di materiale per il *footwear* (per esempio produzione delle suole per le scarpe), che utilizza per la maggior parte polioli polietere e poliestere con OH primari.

#### **3.6.1 Produzione prepolimero per *footwear***

Attraverso il modello del reattore si è tentato di ricavare le condizioni di reazione (portata, temperatura) ottimali per consumare tutto il poliolo durante il tempo di permanenza della miscela reagente nell'apparecchiatura. Questa valutazione tiene conto di alcuni limiti pratici come la portata delle pompe delle materie prime e la capacità delle centraline dell'olio e del *chiller*. Per esempio, non è possibile lavorare con elevati tempi di conversione abbassando le temperature dell'olio e impostando una portata di qualche grammo al secondo perché le pompe andrebbero in blocco, così come non si può aumentare la produttività utilizzando portate elevate (in genere comprese tra i 30 e 50 g/s) e scaldando molto i reagenti con l'olio perché le centraline avrebbero un carico di lavoro troppo elevato.

Il poliolo viene analizzato (CPR, OH number, acqua) prima di essere caricato nel serbatoio. In questo caso si utilizza una miscela di tre polioli polietere con idrossili primari, dove due hanno un alto peso molecolare e uno basso. Quest'ultimo presenta una maggiore quantità di gruppi rispetto al peso totale della molecola, quindi rende il sistema più reattivo e sviluppa più calore di reazione anche se aggiunto in piccole quantità. Per semplicità nel modello i polioli simili vengono considerati come uno che presenta delle caratteristiche medie ponderate (MW, OH number, ecc...), quindi trattiamo il sistema come se avesse solo due componenti. Come isocianato si utilizza l'MDI puro.

I dati di input da inserire nel software che controlla la macchina sono riportati in tabella 3.6:

**Tabella 3.6.** Parametri operativi validi per la produzione di questo prepolimero per applicazione *footwear*

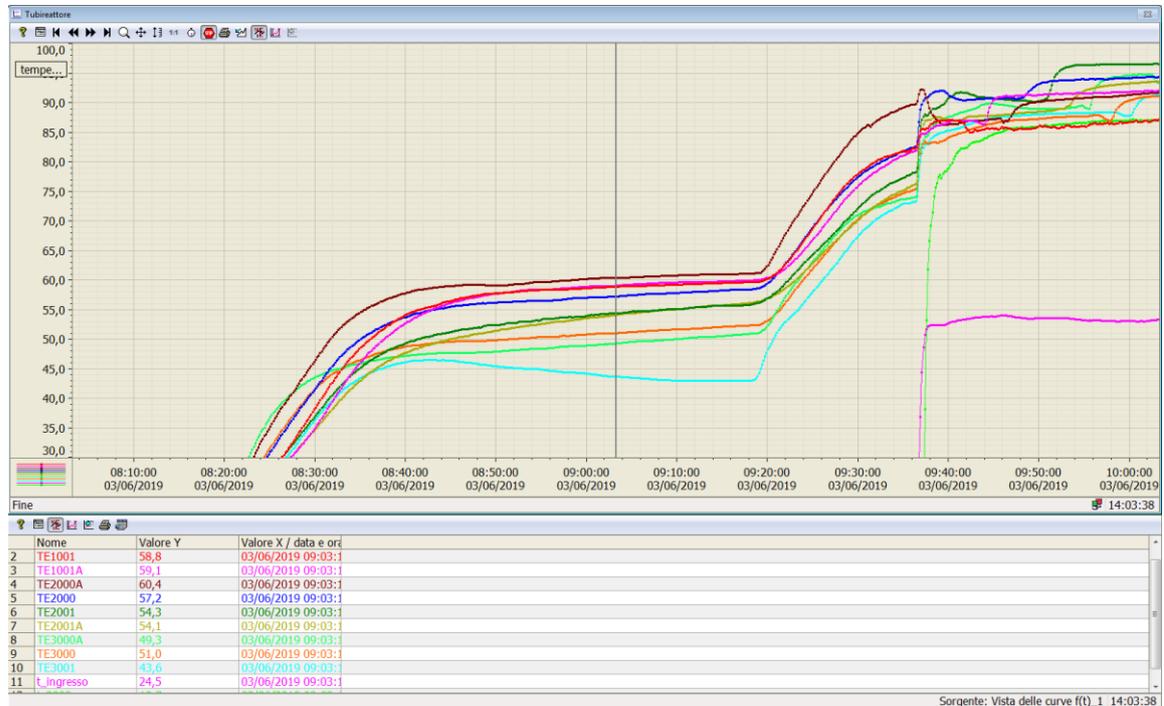
<b>Portata totale (g/s)</b>	50,53
<b>Rapporto ISO/POL</b>	1,849
<b>Temperatura serbatoio ISO (°C)</b>	50
<b>Temperatura serbatoio POL (°C)</b>	55
<b>Temperatura centralina 1 (°C)</b>	90
<b>Temperatura centralina 2 (°C)</b>	95
<b>Temperatura centralina 3 (°C)</b>	90
<b>Temperatura <i>chiller</i> (°C)</b>	15

Le centraline dell'olio, così come il *chiller*, vanno impostate manualmente su ogni unità. Le materie prime vengono tenute calde principalmente per far sì che siano poco viscosi. Il sistema entra in ricircolo sui serbatoi finché non vengono raggiunte le portate e quindi il rapporto di lavoro, successivamente deve essere l'operatore a lanciare la ricetta ed iniziare la produzione.

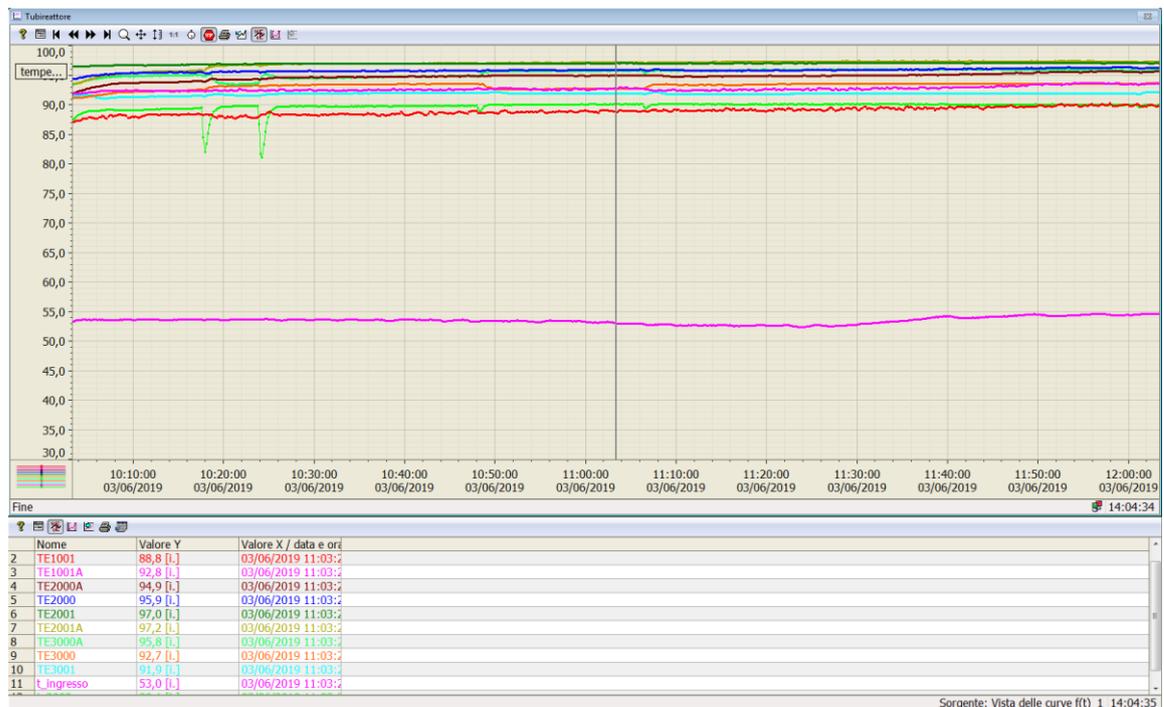
Il reattore non viene mai lasciato pieno d'aria ma quando non è in funzione o in manutenzione è sempre riempito con MDI modificato con carbodiimmide, il quale è liquido anche a temperatura ambiente. I reagenti che entrano spingono fuori questo isocianato, che può quindi essere collezionato e riutilizzato. Generalmente si raccolgono 80 Kg, scartando qualche chilo all'inizio, perché il flusso a pistone è un concetto ideale e qualche rimescolamento con i reagenti avviene. Dal grafico delle temperature è abbastanza facile capire a che punto del reattore sia arrivata la miscela reagente perché quando le termocoppie sperimentano un deciso cambio di composizione la loro misurazione risulta perturbata per qualche minuto (figura 3.4). Le misure vengono effettuate sei volte al minuto e registrate in un file Excel.

Raccolto l'isocianato vengono scartati altri 40-50 Kg di materiale prima di iniziare a collezionare il prodotto, poiché si è osservato attraverso l'analisi di laboratorio di alcuni campioni che dopo 130 Kg l'inquinamento da parte del fluido di riempimento e lavaggio è minimo.

Quando il reattore raggiunge lo stato stazionario il grafico delle temperature si stabilizza, come mostrato in figura 3.5. I dati raccolti durante questa finestra temporale vengono utilizzati nel modello e confrontati con le previsioni teoriche.

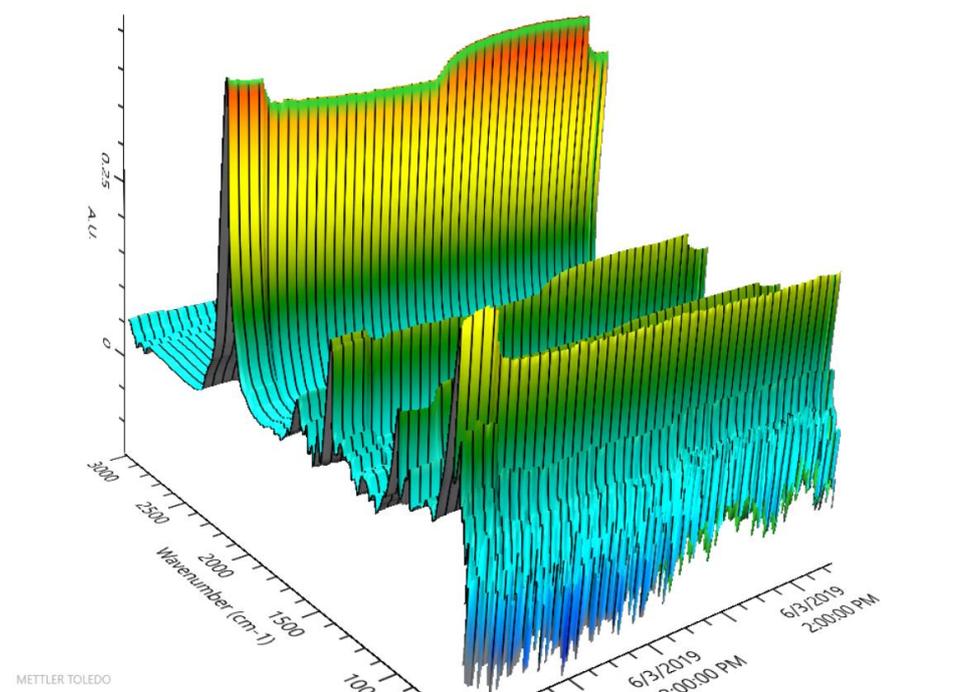


**Figura 3.4.** Grafico in cui sono riportate tutte le misure delle termocoppie in tempo reale

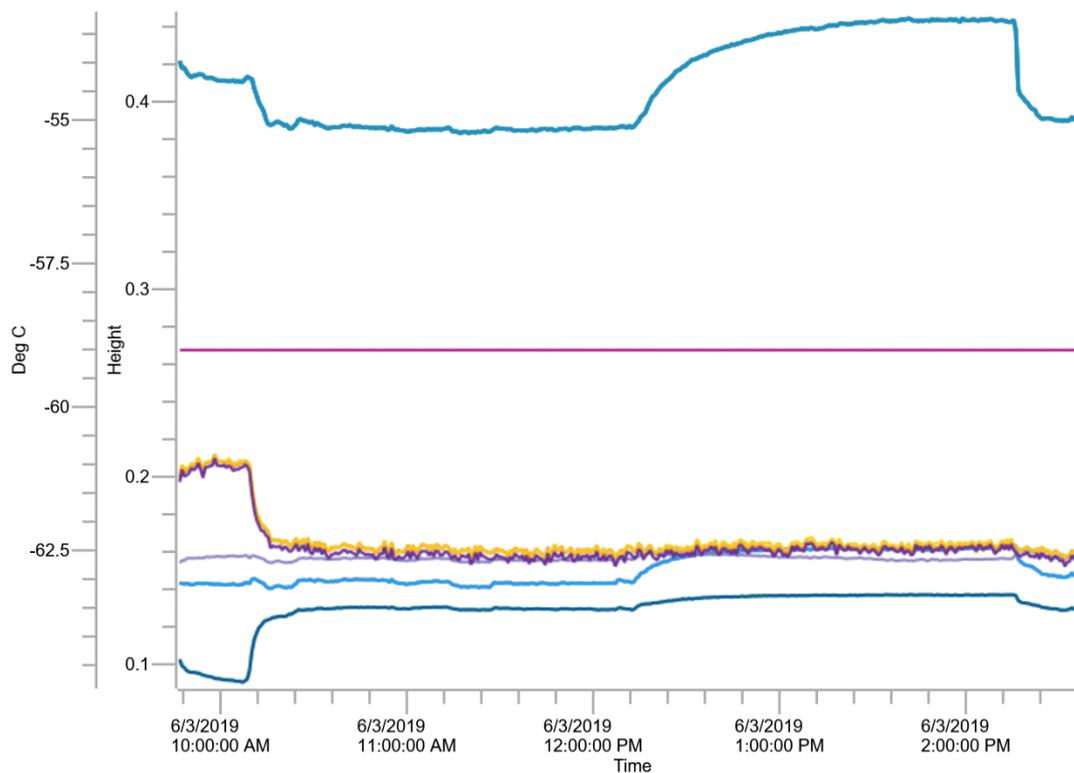


**Figura 3.5.** Andamento della temperatura del reattore allo stato stazionario

Durante la produzione viene effettuato qualche campionamento per verificare che l'NCO residuo sia in linea con le specifiche del prodotto (in questo caso circa 18,5). In genere si prelevano due campioni, uno prima dello scambiatore di calore e uno prima dell'infustaggio, perché quando si ha a che fare con miscele relativamente lente a reagire la reazione potrebbe continuare anche dopo la fine del reattore. Questo non è il caso, infatti una volta raggiunto lo stato stazionario l'NCO oscilla tra 18,57 e 18,42, che sono valori in linea con le nostre aspettative. La tecnica di laboratorio è affiancata dall'FT-IR online montato dopo lo scambiatore di calore. Esso fornisce un'analisi qualitativa e permette di visualizzare i cambiamenti di composizione nel tempo, monitorando il segnale attorno ai  $2255\text{ cm}^{-1}$ , ovvero la zona di assorbimento del gruppo isocianato (figura 3.7). Inoltre, se si conosce il valore dell'NCO ad un determinato istante è possibile tarare il sistema associandolo all'area del picco registrato durante il prelievo del campione. Alla fine, si ottiene un grafico 3D dove sono riportate tutte le scansioni (1 ogni 45 secondi) rispetto al tempo (figura 3.6).



**Figura 3.6.** Grafico 3D della variazione di assorbimento del prodotto



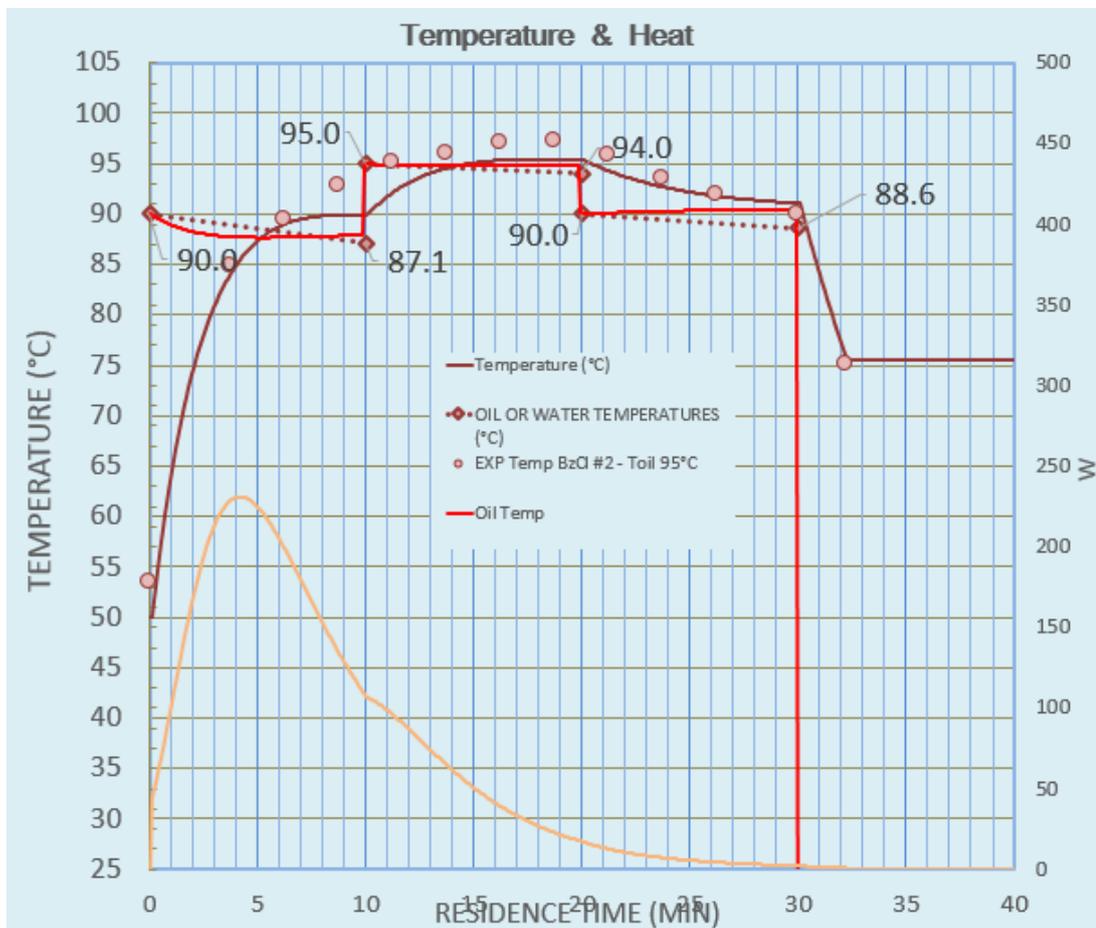
Trend	Color	Units
Probe Temp		Deg C
Peak at 2255 cm-1		Height
Peak at 1520 cm-1		Height
Peak at 1520 cm-1 1		Height
Peak at 804 cm-1		Height
Peak at 1520 cm-1 2		Height
Peak at 1100 cm-1		Height
Peak at 1100 cm-1 1		Height
Peak at 804 cm-1 1		Height
Peak at 2255 cm-1 1		Height
Peak at 804 cm-1 2		Height
Peak at 2255 cm-1 2		Height
Peak at 2255 cm-1 3		Height

**Figura 3.7.** Variazione nel tempo degli assorbimenti IR misurati sul flusso in uscita dallo scambiatore di calore

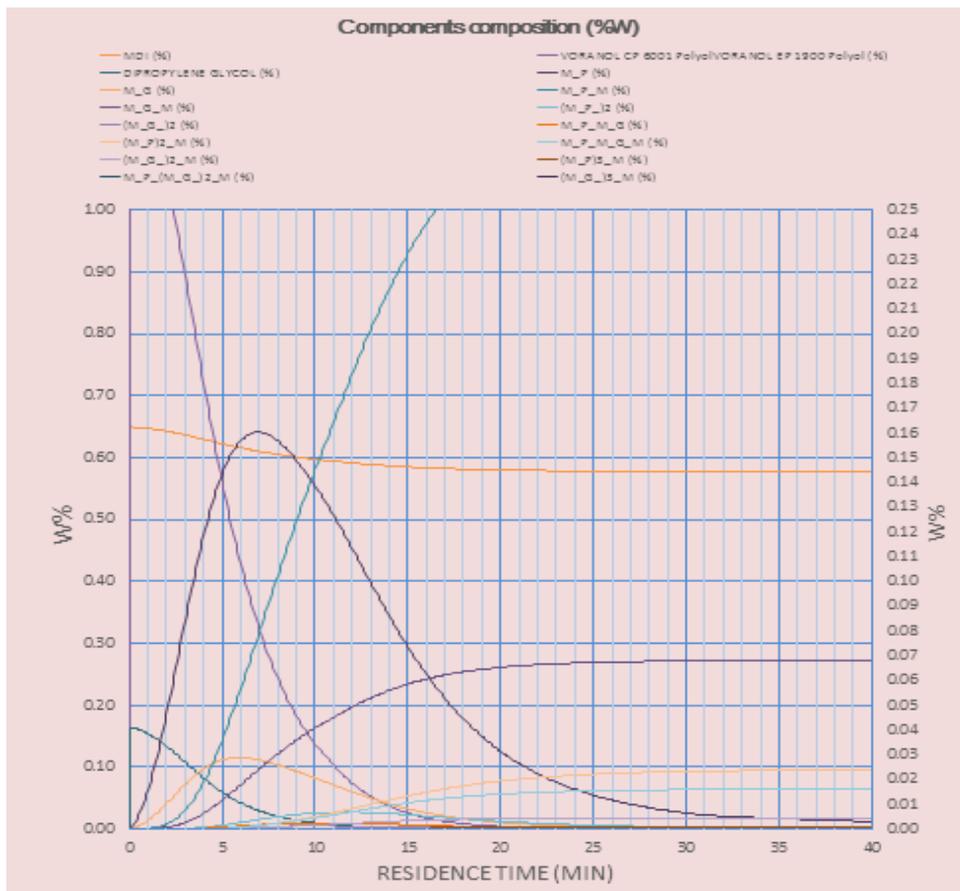
Purtroppo, la sonda non è provvista di termocoppia per la misura della temperatura (che influenza l'intensità dei picchi), ma allo stato stazionario questo non rappresenta un problema.

Una volta terminata la reazione, è possibile raccogliere i dati dal file Excel generato dalla macchina. Da esso viene selezionato un periodo di stabilità delle condizioni (temperatura, portate di materie prime e olio, pressioni, ecc...) e per ogni variabile si calcola la media e la deviazione standard. Questi dati vengono poi inseriti all'interno del modello e confrontati con gli andamenti teorici attraverso l'ausilio di un grafico, visibile in figura 3.8. Nel grafico la linea rossa scura rappresenta la temperatura prevista all'interno del reattore e la linea tratteggiata è la temperatura dell'olio o dell'acqua calcolata, mentre la linea rossa e i pallini rappresentano i dati sperimentali rispettivamente dell'olio e dell'interno del reattore. Dell'olio è possibile misurare solamente la temperatura di ingresso e di uscita dal reattore. La linea gialla permette di visualizzare lo sviluppo del calore (in W sull'asse di destra) rispetto al tempo di residenza. L'area sottesa alla curva è il calore totale ed è facilmente visualizzabile il fatto che in queste condizioni la reazione avanzi per la maggior parte all'interno della prima sezione. Precedentemente a questo esperimento era stata provata una ricetta simile con due fusti di isocianato, di cui uno contenente lo 0,13% in peso di benzoil cloruro. In teoria questo additivo avrebbe dovuto smorzare la reattività del sistema ma nella pratica non è stato rilevato un cambiamento significativo nella distribuzione delle temperature all'interno del reattore. Dal grafico delle temperature in figura 3.8 si nota che i dati sperimentali non ricadono esattamente sulla curva teorica. In particolare, tra la fine del primo tratto e l'inizio del secondo le temperature registrate in impianto risultano più elevate di quelle previste.

Un secondo grafico (figura 3.9) permette di visualizzare la distribuzione in peso e la composizione statistica di reagenti e prodotti dopo un determinato tempo di residenza. Il modello utilizza dei dati termodinamici e di cinetica ( $k_0$ ,  $E_a$ ,  $\Delta H_r$ ,  $C_p$ ) ricavati sperimentalmente ma adatti per una vasta famiglia di polioli (l'isocianato è sempre a base MDI). Alcune discrepanze sono dovute a questa semplificazione così come alla presenza di scambi termici con l'ambiente che sono stati trascurati.



**Figura 3.8.** Grafico che riporta l'andamento delle temperature teoriche e sperimentali dei fluidi all'interno del reattore



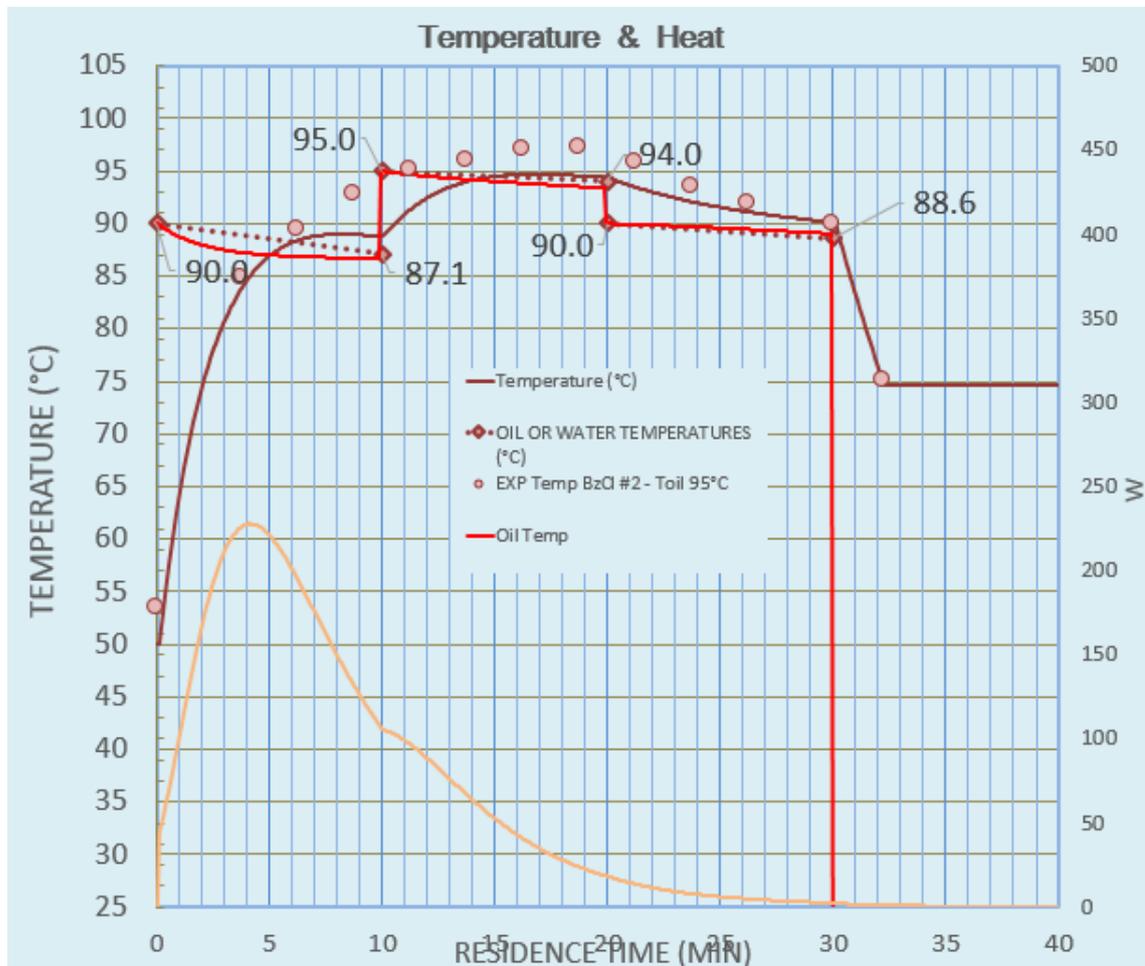
**Figura 3.9.** Grafico che riporta la concentrazione dei reagenti e dei principali prodotti al procedere della reazione.

### 3.6.2 Valutazione delle dispersioni termiche

Per quantificare il calore che viene perso attraverso la coibentazione è stata condotta una prova facendo circolare solamente MDI modificato all'interno del reattore. Questa quota di energia non sfruttata per la reazione altro non è che la differenza tra l'entalpia dell'olio tra il punto di ingresso e quello d'uscita a cui va sottratto il calore acquisito dall'isocianato. Utilizzando il flusso di calore trovato sperimentalmente e ipotizzando una temperatura dell'aria media pari a 20 °C (variabile in base alla stagione) e la temperatura dell'olio all'inizio del volume è stato calcolato il coefficiente di scambio termico  $U$  per ciascuno dei tre tratti del reattore. Però, ciò che è stato utilizzato è il coefficiente per unità di lunghezza del reattore ( $UA$ ), in particolare quello relativo al volume discretizzato che è calcolabile a partire dalla portata e dalle dimensioni del reattore. Per esempio,  $UA$  per il primo tratto vale 0.0316 W/°C. La formula per il calcolo della temperatura dell'olio è stata dunque integrata aggiungendo queste perdite:

$$T_{n,olio} = T_{n-1,olio} - \frac{U * A * (T_{n-1} - T_{n-1,olio})}{\bar{C}_p * \dot{M}_{olio}} * \Delta t - \frac{UA * (T_{n-1,olio} - T_{aria})}{\bar{C}_p * \dot{M}_{olio}} * \Delta t$$

La figura 3.10 mostra il modello in cui viene aggiornata la precedente equazione e applicato alla produzione del prepolimero da *footwear*.



**Figura 3.10.** Grafico che riporta le temperature registrate sperimentalmente e quelle calcolate con l'equazione dello scambio termico con l'ambiente aggiornata

Rispetto al grafico in figura 3.8 è visibile che gli andamenti della temperatura dell'olio calcolata e registrata sperimentalmente sono più simili, soprattutto per il secondo e terzo tratto del reattore.

### 3.6.3 Produzione prepolimero *binder*

Questo prepolimero viene utilizzato nella produzione di adesivi, rivestimenti o elastomeri. La ricetta di questo composto prevede l'utilizzo di una miscela di isomeri dell'MDI con un rapporto ben definito e un poliolo ad elevato peso molecolare contenente in prevalenza ossidrili secondari. Il rapporto di reazione è a favore di quest'ultimo, quindi

l'NCO finale sarà molto basso (circa 10,56). Essendo un poliolo meno reattivo è necessario lavorare con elevate temperature dell'olio e maggiori tempi di riempimento (40 minuti circa). In tabella 3.7 vengono riportate le condizioni di reazione.

**Tabella 3.7.** Parametri operativi validi per la produzione di questo prepolimero di tipo *binder*

<b>Portata totale (g/s)</b>	30,80
<b>Rapporto ISO/POL</b>	0,65
<b>Temperatura serbatoio ISO (°C)</b>	43-51
<b>Temperatura serbatoio POL (°C)</b>	50
<b>Temperatura centralina 1 (°C)</b>	90
<b>Temperatura centralina 2 (°C)</b>	90
<b>Temperatura centralina 3 (°C)</b>	90
<b>Temperatura <i>chiller</i> (°C)</b>	15

Sono stati prelevati in tutto sei campioni durante la *run* ed escludendo i primi che solitamente sono inquinati dall'MDI modificato, sono stati registrati dei valori di NCO compresi tra 10,67 e 10,46, che sono valori in linea con le specifiche del prodotto.

Una volta terminata la produzione sono stati confrontati i dati sperimentali con le previsioni teoriche. Dal grafico di figura 3.11 è chiaramente visibile che il calore sviluppato dalla reazione è decisamente inferiore rispetto a quello della formulazione per applicazione calzatura. Inoltre la reazione è lenta, nell'arco del tempo di permanenza la non viene completata e la temperatura continua a salire anche dopo lo scambiatore di calore.

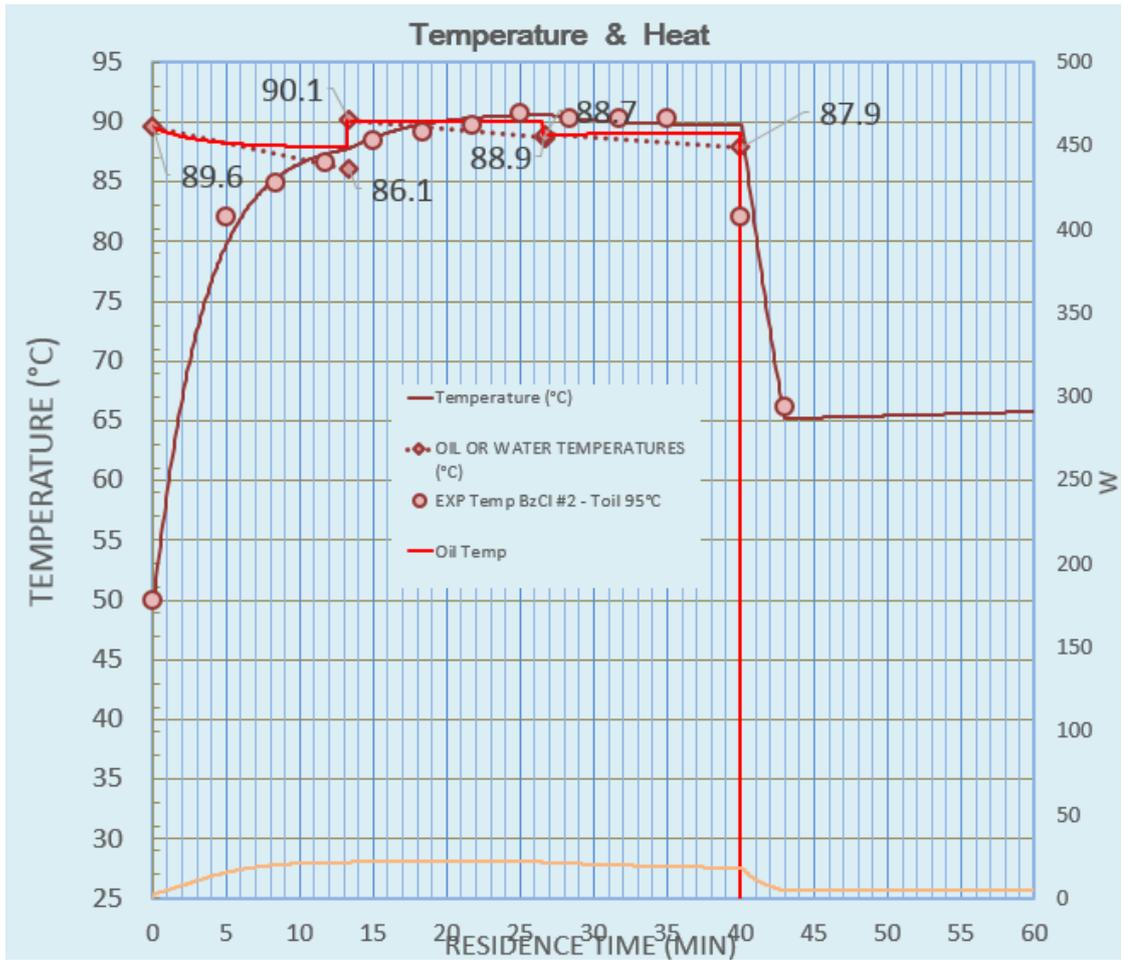


Figura 3.11. Modello della reazione e risultati sperimentali per la ricetta del binder



## 5. Conclusioni

Alla fine di questo progetto è possibile affermare che sono stati raggiunti i seguenti obiettivi:

- **Validazione tecnologica.** Non è sufficiente avere un'idea innovativa ma bisogna anche saperla realizzare e l'impianto pilota ha dimostrato i pregi e le potenzialità della tecnologia in continuo applicata ai prepolimeri poliuretanic
- **Trasferimento della produzione.** E' stato dimostrato che gli attuali sistemi batch (per prodotti da *footwear* e non solo) possono essere convertiti in produzioni in continuo. Questa operazione ha richiesto la raccolta di molti dati relativi ai profili di temperatura e ai tempi di residenza, ovvero delle variabili che influenzano la reattività del sistema. Sebbene le condizioni di reazione siano differenti dal reattore in continuo è stato possibile ottimizzarle per l'impianto pilota in modo da ottenere conversioni del poliolo vicine al 100%
- **Possibilità di *scale-up*.** In futuro è previsto l'avvio di un impianto industriale e sebbene esso non sarà una riproduzione in scala dell'impianto pilota le caratteristiche di quest'ultimo, come ad esempio i coefficienti di scambio termico, saranno utili per guidare la fase di *scale-up*.



## **Bibliografia**

- [1] Conferenza Europur 2017
- [2] E. Sharmin and F. Zafar, Polyurethane: An Introduction, 3
- [3] M. Szycher, Szycher's Handbook of Polyurethanes, 6
- [4] RIM Manufacturing LLC, RIM Part and Mold Design Guide
- [5] M. Szycher, Szycher's Handbook of Polyurethanes, 110
- [6] K. Skok, R. Tuinman, New modified liquid pure MDI for CASE applications , 1
- [7] S. N. Singh, Microbial Degradation of Xenobiotics, 371
- [8] Eram Sharmin, Fahmina Zafar, Polyurethane: An Introduction, 5
- [9] <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D5629-05.htm>
- [10] <https://www.astm.org/Standards/D4274.htm>
- [11] <https://www.astm.org/Standards/E203.htm>
- [12] <https://www.astm.org/Standards/D6437.htm>
- [13] <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D5155-01.htm>
- [14] Rober M. Silverstein, Identificazione spettrometrica di composti organici
- [15] Mettler Toledo, Brochure presentazione strumento
- [16] Appunti professor Pinelli dal corso "Complementi di Impianti Chimici M"