

accorgimenti legati alla sicurezza. Inoltre, l'analisi tramite viscosimetro (o GPC), comporta diversi minuti per la preparazione del campione (prelievo del campione ad alte temperature, diluizione con solventi e raffreddamento) e la mano di un operatore esperto che deve verificare velocemente il valore di viscosità raggiunto, per fermare il processo al momento opportuno.



Fig. 3 Prelievo del campione dal reattore



Fig. 4 Manipolazione campione

Da qui la necessità di trovare una metodica alternativa che permetta di avere un dato analitico in tempo reale, senza il prelievo del campione.

Materiali e metodi

In un primo tempo è stato effettuato un studio di fattibilità monitorando on-line tre delle principali resine prodotte nel nostro stabilimento durante la fase di condensazione. Gli spettri sono stati acquisiti con il sistema Büchi NIRFlex N-419 nel range di lettura 4000-10000 cm^{-1} . Lo strumento è stato posizionato nella sala quadri della produzione ed è stato collegato ad una coppia di fibre ottiche lunghe circa 20 m. All'altra estremità delle fibre è stata collegata una sonda inserita all'interno di uno dei reattori dedicato alla produzione di PE e PEI.

I dati ottenuti sono poi stati rielaborati dal software chemiometrico NIRCal 4.21

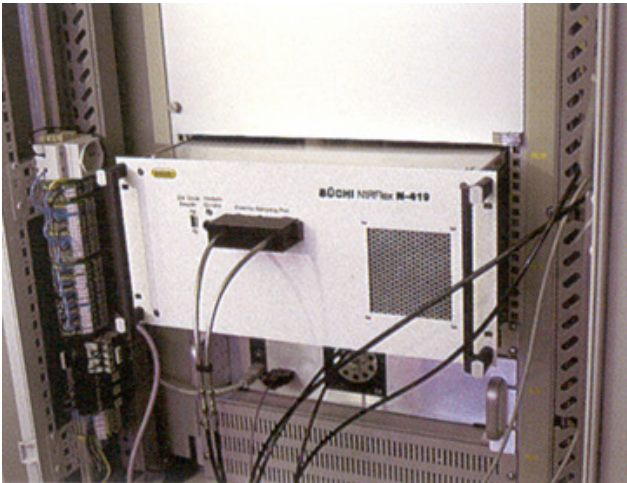


Fig. 5 Spettrometro NIRFlex N-419



Fig. 6 Sonda (cammino ottico 5 mm)

Per la calibrazione, sono stati acquisiti degli spettri facendo delle scansioni durante la fase di condensazione a vari punti della reazione. In concomitanza dell'acquisizione di ogni spettro, veniva spillato il campione, determinandone con la metodica di riferimento il valore di viscosità oppure il peso molecolare; in particolare la determinazione del peso molecolare come tecnica primaria, sebbene più impegnativa, è stata preferita per alcuni intermedi il cui controllo di viscosità oscillava in un range un pò troppo ampio a scapito dell'accuratezza della calibrazione.

Risultati e Discussioni

In fase studio di fattibilità, è stato deciso di analizzare tre resine, un poliestere (SL 225) e due poliesterimmidi (MT 533 ed EI 609) che da soli coprono l'80% circa della produzione totale delle resine PE/PEI nella nostra azienda. Dopo la fase di raccolta dati durante lo studio di fattibilità, è stato possibile costruire le tre seguenti curve di calibrazione.

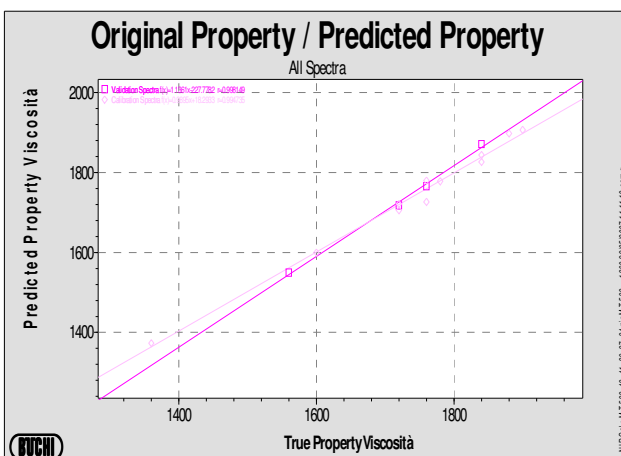


Fig. 7 Calibrazione provvisoria per MT533

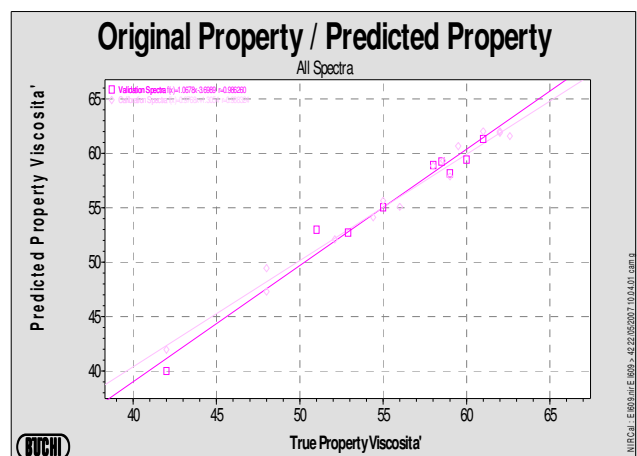


Fig. 8 Calibrazione provvisoria per EI609

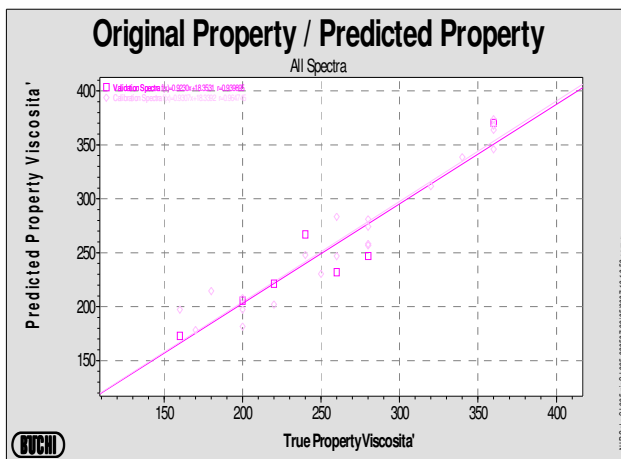


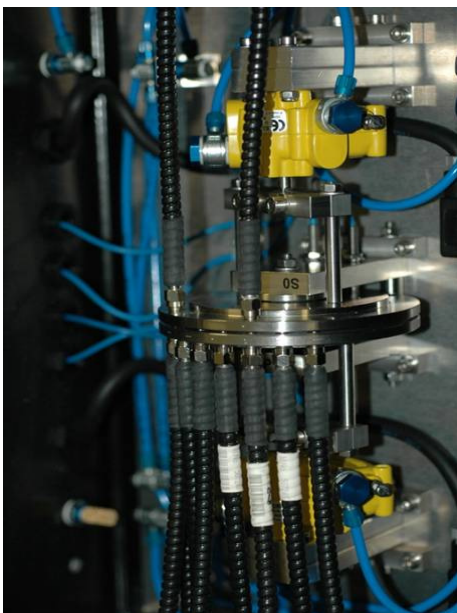
Fig. 9 Calibrazione provvisoria per SL225

Prodotto	Numero di campioni	Range di calibrazione	Coefficiente di correlazione	Errore standard
MT 533	15	1350-1900	0,99	18
EI 609	25	40-65	0,98	1,0
SL 225	28	160-400	0,94	22

Tab. 1 Caratteristiche delle curve di calibrazione ottenute dallo studio di fattibilità

Visto la tendenza positiva esplicitata sostanzialmente da tutte e tre le tipologie di prodotto, le curve di calibrazione sono state quindi implementate con ulteriori campioni, confermando la tendenza positiva intravista e potendo così finalizzare lo studio di fattibilità.

A seguito dei buoni risultati ottenuti con lo studio di fattibilità, si è deciso di installare un Multiplex ottico che permette di monitorare fino a 4 canali con un unico strumento FT-NIR. Sono state quindi posizionate tre sonde, ciascuna su ognuno dei tre reattori dedicati alla sintesi di questo tipo di resine, dando così inizio all'acquisizione in massa di dati su tutti i batch prodotti.



E' stato pertanto possibile implementare velocemente le curve di calibrazione realizzate durante lo studio di fattibilità, creandone anche di nuove, per ognuna delle resine prodotte nei tre reattori. Di seguito si possono osservare i risultati ottenuti per il peso molecolare dei diversi prodotti.

Fig. 10 Multiplex Ottico

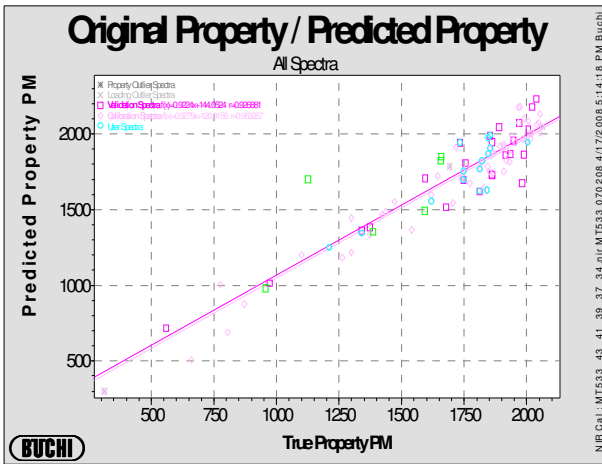


Fig. 12 Calibrazione definitiva per MT533

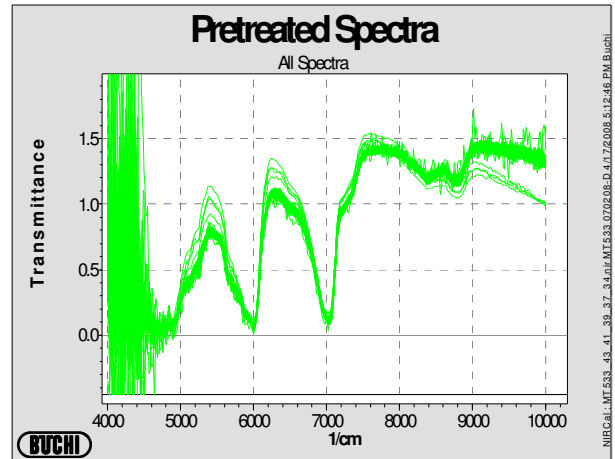


Fig. 13 Spettri pretrattati per MT533

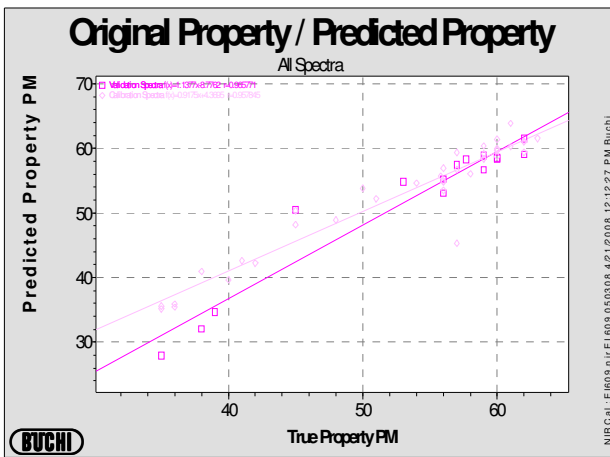


Fig. 14 Calibrazione definitiva per EI609

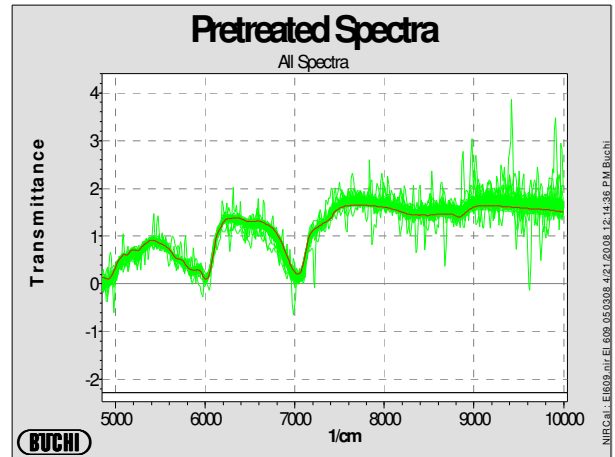


Fig. 15 Spettri pretrattati per EI609

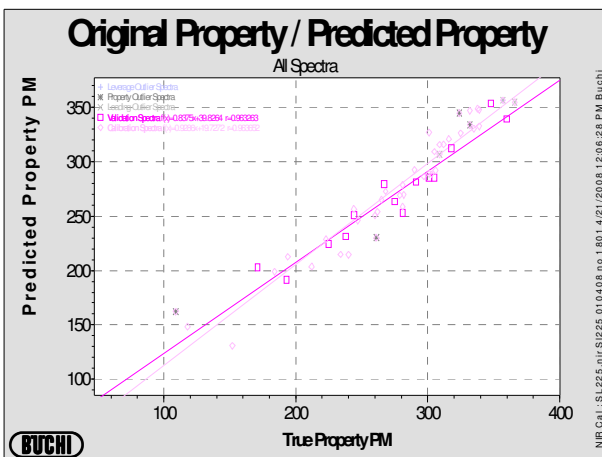


Fig. 16 Calibrazione definitiva per SL225

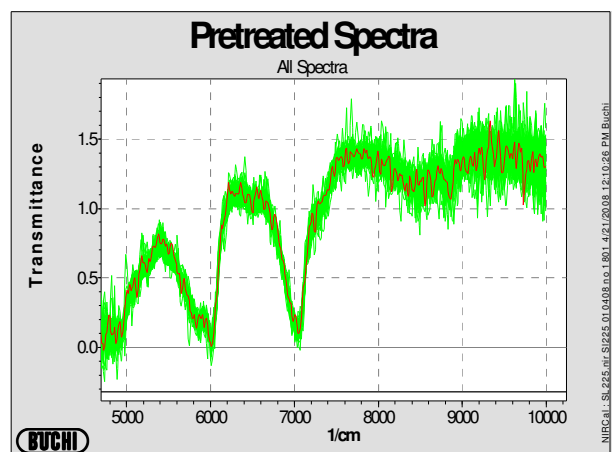


Fig. 17 Spettri pretrattati per SL225

Prodotto	Numero di campioni	Metodo	Pretrat.	Coefficiente di regressione	Errore standard	Range
MT 533	91 (62Cal / 29Val)	PLS	NCL	0,96Cal / 0,92Val	114,2Cal / 135,7Val	1700-1900
EI 609	53 (38Cal / 15Val)	PLS	NCL	0,96Cal / 0,96Val	2,6Cal / 3,1Val	59-62
SL 225	55 (41Cal / 14Val)	PLS	NCL	0,96Cal / 0,92Val	16,2Cal / 15,5Val	360-380

Tab. 2 Caratteristiche delle curve di calibrazione definitive.

Conclusioni

Il lavoro mostra come la tecnica FT-NIR, possa essere positivamente impiegata per il controllo in tempo reale del grado di condensazione delle resine in questo processo produttivo.

Infatti, dopo gli opportuni controlli in parallelo, già due delle tre calibrazioni sopra citate (MT 533 e EI609) vengono applicate in routine con ottimi risultati, mentre la terza (SL225) è tuttora in fase di validazione e sarà presto implementata in produzione.

I vantaggi apportati dall'introduzione della tecnica FT-NIR sono molteplici, tra cui:

- Migliori condizioni di lavoro per gli operatori che evitano di prelevare il campione di resina dal reattore
- Eliminazione di rifiuti derivanti dall'utilizzo delle metodiche classiche
- Riduzione dei tempi di analisi
- Incremento di riproducibilità dei batch prodotti
- Eliminazione dell'errore causale dovuto alla diversa manualità di ogni singolo operatore
- Diminuzione delle non conformità sul prodotto finito



Fig. 18 Determinazione del grado di condensazione delle resine ON-LINE