

Inline – Prozessanalytik mit integralen Messverfahren

Vortrag auf dem Seminar „Prozessanalytik“ der Fa. Klinkner & Partner Saarbrücken am 14. und 15. Juni 2007 in Koblenz

Die wirtschaftliche Notwendigkeit, bei allen Prozessen in allen Industriebereichen die Kosten zu senken, führt dazu, dass die online- oder inline - Prozesskontrolle einen immer höheren Stellenwert erhält. Während bei der Messung der Temperatur, des Druckes, des Durchflusses und des Niveaus die Möglichkeiten nahezu ausgeschöpft sind, besteht bei der Messung der Zusammensetzung von Stoffgemischen und deren Konzentration (*Prozessanalytik*) nach wie vor großer Nachholbedarf. Das liegt zum einen an der höheren Kompliziertheit der Zusammenhänge zwischen der *Zielgröße* und den zur Verfügung stehenden *Messgrößen* – die ja nicht identisch sind – und zum anderen an den relativ wenigen zur Verfügung stehenden Messverfahren und Messgeräten, die den Bedingungen im Prozess – insbesondere mit dem Ziel der kontinuierlichen Reaktionskontrolle - gerecht werden.

Aber gerade durch den Einsatz von Prozessanalysetechnik werden die Prozesse wesentlich transparenter und bieten Ansatzpunkte für Optimierungen.

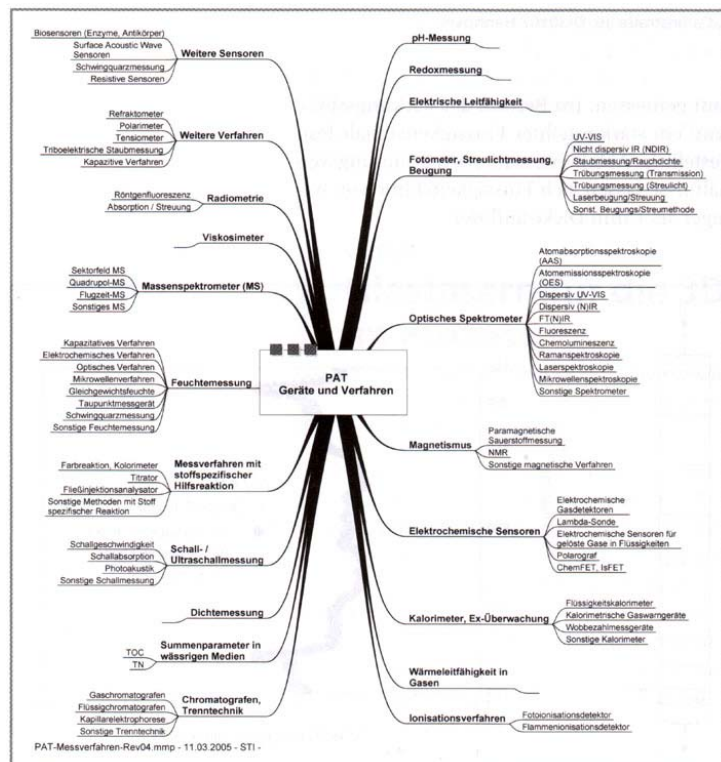
Die beiden wichtigsten *Fragen*, die man vor dem Einsatz von Prozessanalysetechnik klären muß, werden oft gar nicht gestellt:

F 1 Gibt es bei unserem Prozess Reserven, bei deren Erschließung mittels Inline – Analysetechnik ein **ökonomischer Nutzen** auftritt?

F 2 Wenn ja, *wie* kann man diese Reserven erschließen?

Mit der Beantwortung der zweiten Frage wird gleichzeitig die *Zielgröße* festgelegt!

Für die *Zielgrößen* Zusammensetzung / Konzentration, Umsatz, Reaktionsgeschwindigkeit, Qualität, Stoffeigenschaften, Prozesssicherheit usw. ist charakteristisch, dass sie **nicht** direkt gemessen werden können. Die *physikalische Messgröße* muss über mehr oder minder komplizierte Kalibrierzusammenhänge mit der Zielgröße verknüpft werden. Man kann gegenwärtig davon ausgehen, dass ca. 80 verschiedene Messverfahren existieren, die unter den teilweise rauen Bedingungen des Prozesses eingesetzt werden können. Eine Übersicht zeigt Abbildung 1 (Quelle: Stefan Stieler, InfraserV Höchst CIT 2005 (77), Nr. 8) :



Übersicht über Analysen - Messverfahren

Für den Einsatz von inline – Prozessanalysetechnik gelten im wesentlichen **3 Kriterien**:

1. Die physikalische Messgröße muß reproduzierbar und möglichst genau mit der Zielgröße korrelieren !
2. Der Messeffekt muß möglichst hoch sein, damit die Zielgröße mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt werden kann !
3. Das Messverfahren muß unter den gegebenen Bedingungen des Prozesses möglichst robust und langzeitstabil sein und der Wartungsbedarf muß gering sein !

F 3 Das heißt, vor dem Einsatz von Prozessanalysetechnik ist immer die Frage zu klären und eine Entscheidung zu treffen, welches Messverfahren zur Lösung der vorgegebenen Aufgabenstellung optimal geeignet ist !

Angesichts der aufgezeigten Vielfalt der möglichen Verfahren und Randbedingungen des realen Prozesses ist die Entscheidung oft nicht einfach, oder auch diese Frage wird gar nicht erst gestellt. Die Entscheidung wird auch des öfteren durch historische Gegebenheiten beeinflusst.

Man kann die Messverfahren im wesentlichen in zwei Gruppen unterteilen:

A Nichtspezifische, integrale Messverfahren

Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Informationen in einem einzigen Messwert enthalten sind. Es ist damit manchmal schwierig, an die richtige Information heranzukommen.

Vorteil ist, dass sie ohne jede Messwertverarbeitung **sofort** Daten mit einer hohen Messpunktdichte liefern können. Bei einem Messpunktstand von 1 Sekunde sind es **86 400 Messwerte** pro Tag !

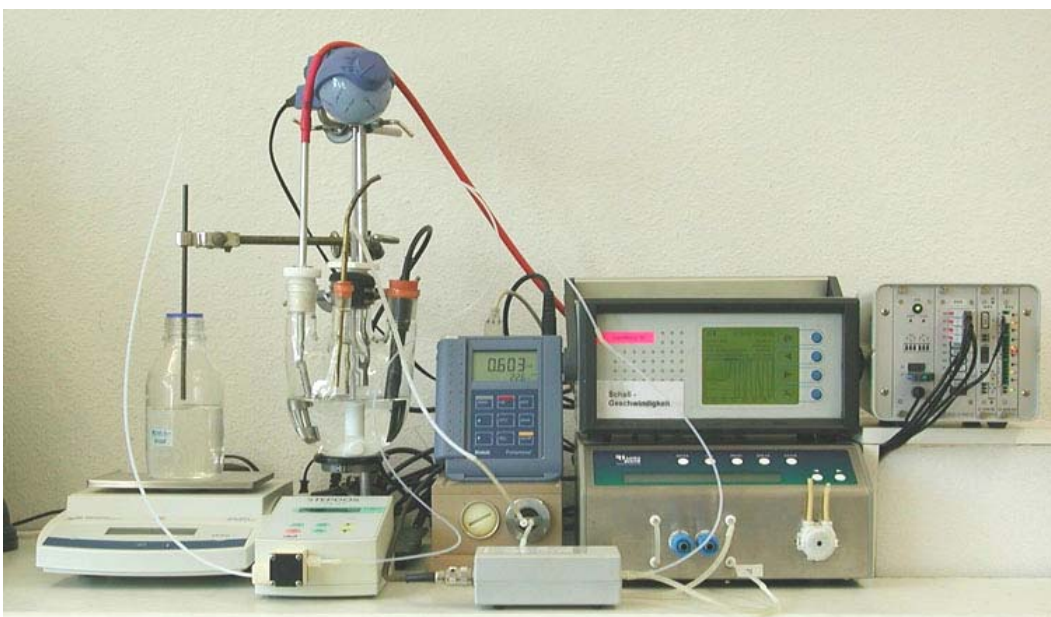
B Spezifische Messverfahren

Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine oder mehrere Informationen (Spektren) spezifisch liefern. Sie sind in der Regel ohne einen Mindestaufwand an Messwertverarbeitung **nicht** einsetzbar, der Kalibrierungsaufwand ist bei spektroskopischen Verfahren relativ hoch. Die **Kosten** sind im Schnitt **höher** als bei den integralen Verfahren.

Die Fa. **MAT** hat sich aus diesen Gründen auf den Einsatz **integraler Messverfahren** spezialisiert. Dazu kommt, dass bei einem Einsatz die Herangehensweise oft ähnlich oder gleich ist.

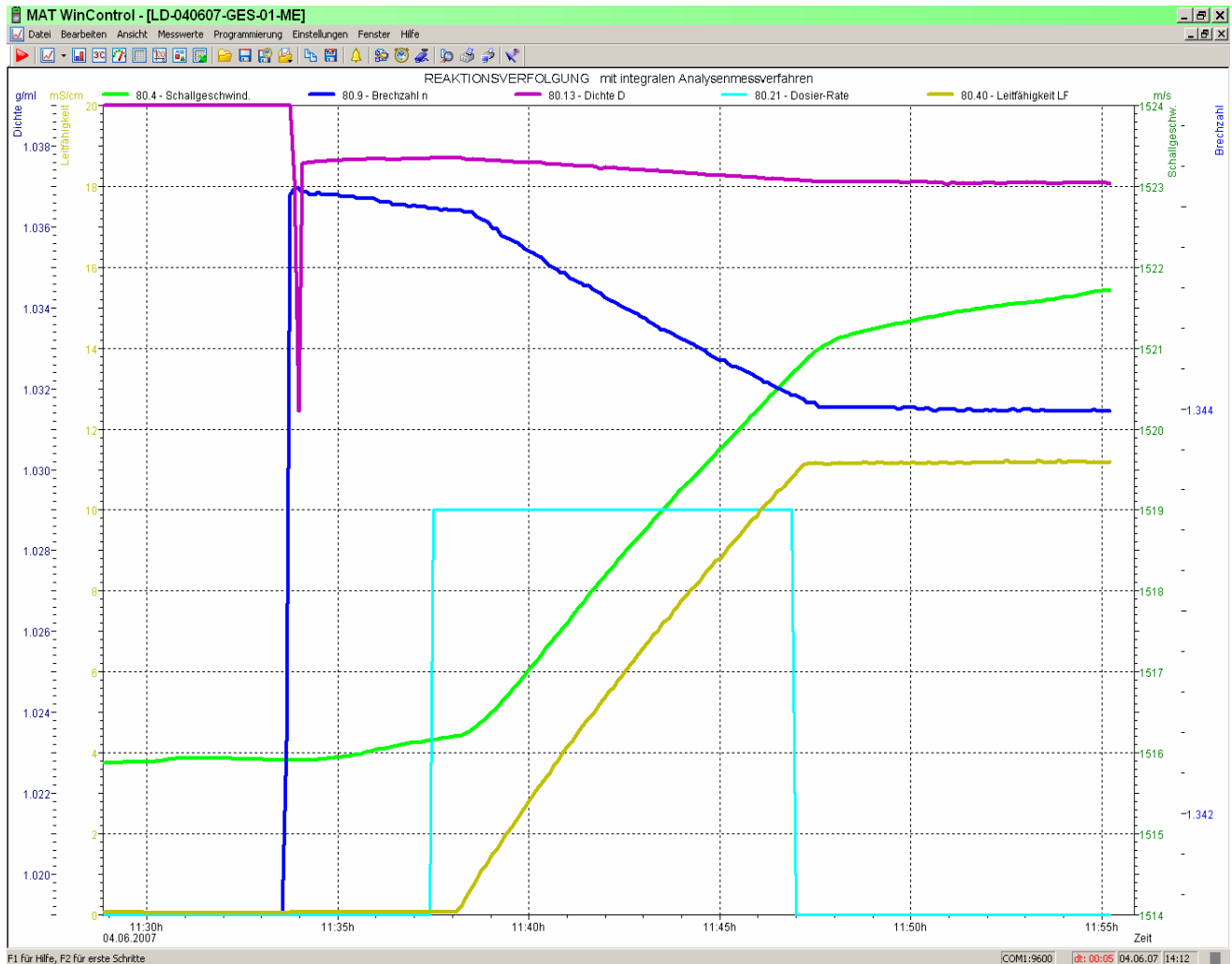
Integrale Messgrößen, die die genannten Aufgaben lösen können, sind z.B. Dichte, Brechzahl, Viskosität, Leitfähigkeit, Trübung, Farbe, Dielektrizitätskonstante und insbesondere die **Schallgeschwindigkeit** und auch die Schalldämpfung.

An einem Beispiel wird demonstriert, welches Messverfahren für eine Aufgabenstellung optimal geeignet ist. Eine Reaktion wird gleichzeitig mit 4 Messverfahren verfolgt: der **Dichtemessung, Brechzahlmessung, Leitfähigkeitsmessung** und **Schallgeschwindigkeitsmessung**. Bild 1 zeigt den Messaufbau:



Dabei wird Komponente A vorgelegt und Komponente B zudosiert. Lösungsmittel ist Wasser. Die Dosierung erfolgt mittels Membran - Dosierpumpe, die Kontrolle der Dosiermenge erfolgt über eine Waage. Die Realisierung und Ablaufsteuerung erfolgt mit einem kleinen Prozessleitsystem, bestehend aus den entsprechenden Hardwarekomponenten und der Software **MAT WinControl**.

Das Ergebnis zeigt Grafik 1. Dabei sind die einzelnen Messgrößen so skaliert, dass die Schritte (Gesamt-Messeffekt / Auflösung des Messverfahrens) immer gleich sind (**200 Schritte**).

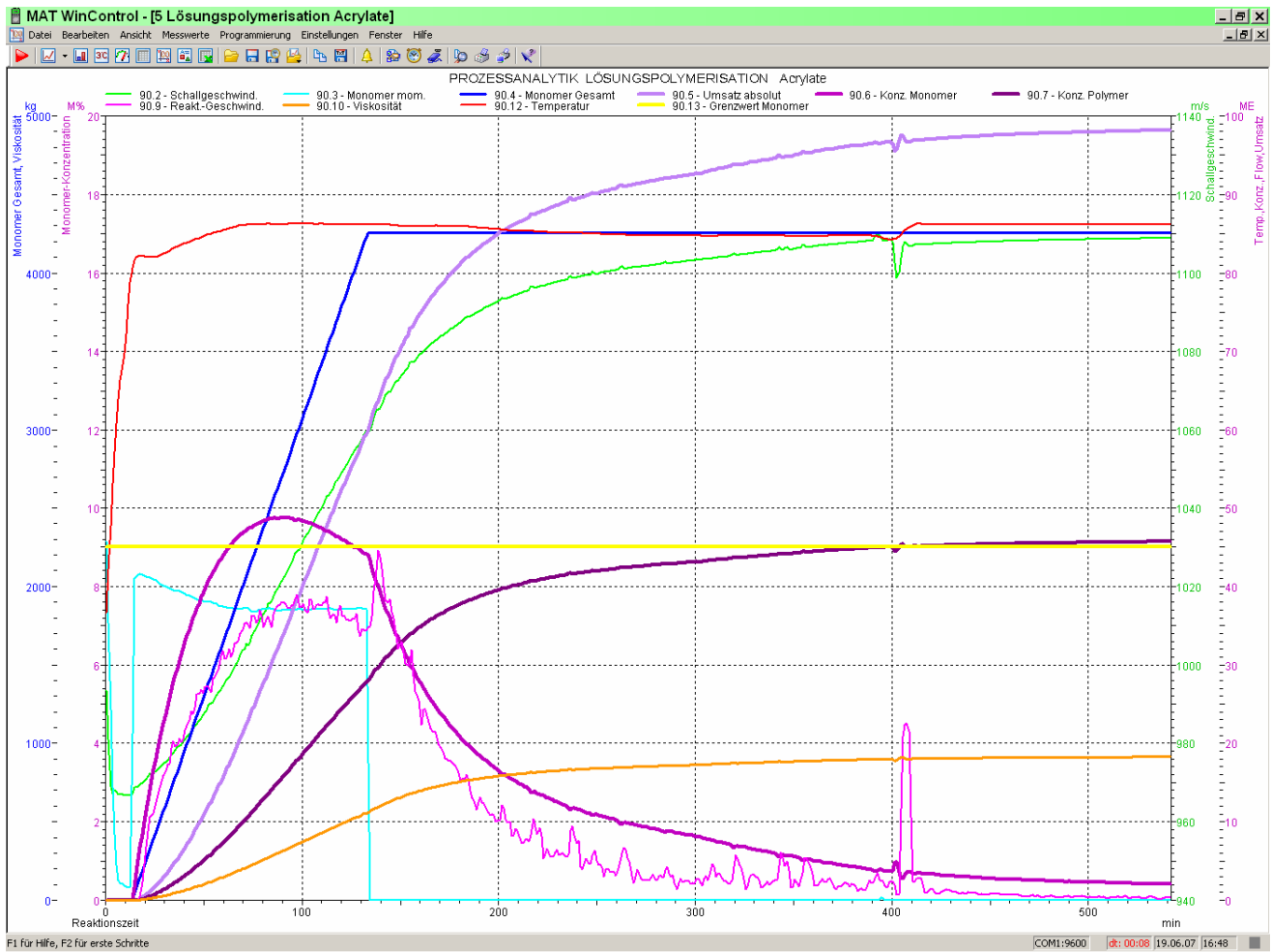


Der Messeffekt ist bei der Schallgeschwindigkeit und der Leitfähigkeit etwa gleich, danach folgen die Brechzahl und die Dichte. **Das heißt, genau in dieser Reihenfolge sind die Messverfahren zur Reaktionsverfolgung geeignet !** Da es sich um ein Dreikomponenten – Stoffsystem handelt, ist zur **Bestimmung aller Konzentrationen eine Kombination von zwei Messverfahren** notwendig. Da ein Stoff keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert, ist hier die Kombination **Schall – Leitfähigkeit** ideal !

Der Weg der Entscheidungsfindung ist immer ähnlich, wobei auch einzelne Proben im Labor untersucht werden können. Auch ein Einsatz im Prozess kann der Entscheidungsfindung dienen, die Vorentscheidung über das einzusetzende Messverfahren muß allerdings hier schon getroffen sein.

Die Schallgeschwindigkeit ist zur Reaktionsverfolgung und analytischen Charakterisierung von Poly – Reaktionen besonders geeignet, da z.T. sehr große Unterschiede zwischen Monomer und Polymer auftreten. Die Eignung wurde bereits im Jahr 1955 vorhergesagt. Diese Gedanken wurden von Dinger in den Jahren 1981 bis 1984 aufgegriffen, es wurden Modellvorstellungen über quantitative Zusammenhänge entwickelt. Er setzte das Verfahren zur Umsatzbestimmung im Prozess bei der Emulsionspolymerisation von Butadien und Styren (Kaltkautschuk) im Jahr 1987 in BUNA mit Erfolg ein.

Am Beispiel der Kombination des **Ultraschallgeschwindigkeits – Messverfahrens** mit der universellen Rechen-, Anzeige und Speichersoftware **MAT WinControl** wird die intelligente Auswertung von Daten für die Kontrolle einer **Lösungspolymerisation** nach dem Monomer - Zulaufverfahren gezeigt:



Es können folgende Optimierungseffekte erreicht werden:

- Optimierung des **zeitlichen Ablaufs** der Reaktion
- Erhöhung der Reproduzierbarkeit der Fahrweise und damit Verbesserung der **Produktqualität**
- Erhöhung der **energetischen Effizienz**
- Entscheidende **Verbesserung der sicherheitstechnischen Überwachung** durch die Bestimmung / Beeinflussung (Regelung) der momentanen Monomerkonzentration

Eine Lösungspolymerisation liegt als **Demo - Version** vor und kann offline mit dem Programm **MAT WinControl** dargestellt werden. Die Regelung der Monomer - Dosierung auf der Grundlage der aktuellen Monomer - Konzentration ist in dieser Reaktion bereits realisiert. Die entsprechenden Grenzwerte können beliebig eingestellt werden.

Das Schallgeschwindigkeitsverfahren wurde und wird ebenso erfolgreich bei der **Emulsionspolymerisation**, bei der **Suspensionspolymerisation**, bei der **Polyaddition**, bei **Polykondensationsreaktionen** und bei **chemischen und physikalischen Reaktionen** ganz allgemein eingesetzt.

Die Vorteile des Schallverfahrens führen dazu, dass die Grenzen der Einsetzbarkeit weiter als bei allen anderen Messverfahren gesteckt sind:

- Die Sensoren der Schallmesssysteme sind sehr robust, langzeitstabil und wartungsarm.
- Untersuchungen können mit einfachen Mitteln im Labor und Prozess durchgeführt werden.
- Die Ergebnisse können sofort aus dem Labor in den Prozess übertragen werden.
- Es gibt keine Einschränkungen beim zu messenden Medium – es können Lösungen, Emulsionen, Dispersionen und Suspensionen bis zu sehr hohen Feststoffgehalten gemessen werden.
- Die Messwerte liegen in Echtzeit und kontinuierlich mit einer sehr hohen Messpunktdichte vor.
- Es gibt nahezu keine Einschränkungen beim Messort und bei den notwendigen Sensormaterialien.



Schallsensor in einem Polymerisations – Reaktor Schallsensor und Refraktometer in einer Rohrleitung

Mit dem Einsatz der **integralen Prozessanalysenverfahren** und insbesondere des Schall - Verfahrens ist es möglich, folgende Informationen zu erhalten und folgende Aufgaben zu lösen:

- **Konzentrations- und Dichtemessungen**
- **Mehrkomponentenanalytik durch eine Kombination von integralen Messverfahren**
- **Umsatzbestimmung bei chemischen, physikalischen und biologischen Reaktionen**
- **Qualitätskontrolle und Qualitätsüberwachung, Produktfreigabe in Echtzeit**
- **Überwachung und Kontrolle des zeitlichen Ablaufs von Reaktionen**
- **Kontrolle der Prozess- und Anlagensicherheit**

- **allgemeine Prozessüberwachung und Prozesskontrolle**
- **Kontrolle und Steuerung von Kristallisationsprozessen**
- **Überwachung von Misch- und Trennprozessen**
- **Überwachung und Kontrolle von Sedimentationsprozessen**

- **Medien- und Phasentrennung, Produkterkennung**
- **Erkennung von Schäumen in Behältern und Rohrleitungen**
- **Leermeldesensor in Behältern und Rohrleitungen**

- **Einsatz im Labor für Entwicklungsarbeiten und als Routine - Messverfahren**

Letztendlich können alle Prozesse auf der Basis von Inline – Analysendaten **geregelt** werden.

Zur **sicherheitstechnischen Überwachung** speziell bei exothermen Reaktionen ist das Schall - Verfahren besonders geeignet, da es **verzögerungsfrei** arbeitet und sehr robust und langzeitstabil ist.

Zur **Unterstützung der Entscheidungsfindung** über die Einsatzmöglichkeiten und den Nutzen von Prozessanalysetechnik wurde durch die Fa. **MAT** ein **Fragenkatalog** erarbeitet. Er dient ausschließlich dem Selbstverständnis der potentiellen Anwender und erfüllt **nicht** die Funktion eines Fragebogens. Der Fragenkatalog liegt als PDF – Datei bei **MAT** vor und kann bei Bedarf und Interesse angefordert werden.

Weitere Informationen zur Prozessanalytik werden in den Fachbeiträgen in der Zeitschrift **CHEMIETECHNIK**,

- **Heft 3, 2006, Seite 28**

„Indirekt direkt zum Ziel“

Inline – Prozessanalytik mittels integraler Messverfahren

- **Heft 7, 2006, Seite 18**

„Polymerbildung unter der Lupe“

Neueste Ergebnisse bei der Polymerisationsüberwachung mit Ultraschall

gegeben. Beide Beiträge stehen auch auf der Internetseite der Fa. **MAT** in der Rubrik Veröffentlichungen.



Dr. Frank Dinger