

Raman-spektroskopische Prozessverfolgung in Destillationskolonnen

Dr. Clemens Minnich

S-PACT GmbH

Motivation

Destillationen sind das wohl älteste Beispiel für thermische Trennverfahren, denn schon früh wurden Weingeist oder Holzgeist aus vergorenen Pflanzen gewonnen. Da die Triebkraft für die Trennung der Dampfdruckunterschied ist, ist allein die Zufuhr thermischer Energie bereits ausreichend, um eine Trennung zu bewirken.

Im industriellen Maßstab stehen jedoch die Maximierung von (Energie-)Effizienz, Durchsatz und Ausbeute im Vordergrund. Dies führte in der Vergangenheit schon zu Kolonnenausführungen, in denen der Phasenkontakt zwischen heruntertropfender Flüssigkeit und aufsteigender Dampfphase optimiert wurde. Dabei haben sich beispielsweise gepackte Kolonnen von einfachen Raschig-Ringen hin zu sogenannten strukturierten Packungen wie Sulzer MellapakPlus™ gewandelt, während einfache Siebböden durch spezielle Ventilböden wie Sulzer MVG™ abgelöst wurden (Abbildung 1).

Inline-Verfolgung von Destillationen

Schwingungsspektroskopien wie die Infrarot- oder Raman-Spektroskopie sind für die Mischungsanalytik gut etabliert. Der recht einfache Zusammenhang zwischen der Signalintensität und Konzentration für die jeweilige Gemischkomponente erlaubt die Bestimmung

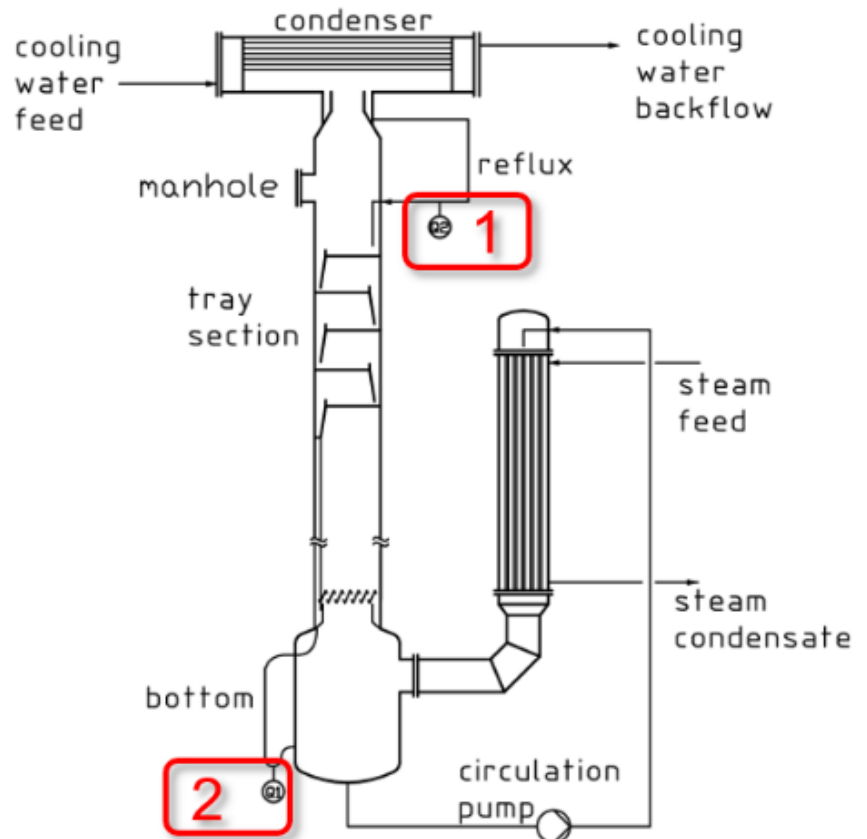


Abb. 2: Schemazeichnung der im vollen Rückfluss betriebenen Destillation mit Raman-Prozesssonden am Kopf (1) und im Sumpf (2).



Abb. 1: Typische Kolonnenpackungen und -böden.

der Zusammensetzung einer Mischung mit Hilfe verschiedener chemometrischer Methoden.

Klassische faseroptische Sonden können auch auf Zwischenböden einer Kolonne leicht eingeführt werden. Die Gaschromatographie, die traditionell als Gemischanalyse eingesetzt wird, benötigt hingegen Probenahme, wodurch das Prozessgleichgewicht in der Kolonne jedes Mal empfindlich gestört werden kann.

Spektroskopische Messungen sind sehr schnell im Vergleich zur Chromatographie (Sekunden statt Minuten), so dass auch dynamische Betriebsphasen einer Kolonne gut zeitlich aufgelöst werden können, z.B. das An-

und Abfahren, Änderungen beim Zulauf oder Fraktionswechsel.

Dieser Beitrag stellt beispielhaft zwei Destillationsprozesse vor, die mit Raman-Spektroskopie verfolgt wurden:

- die Überwachung der Trennleistung einer kontinuierlichen Destillationskolonne im Pilotmaßstab und
- die Prozessverfolgung an einer Batchdestillation für die Produktaufreinigung.

Beispiel 1: Überwachung der Trennleistung einer Kolonne

Kontinuierlich betriebene Kolonnen, die in vollem Rückfluss arbeiten, sind ein typischer Zwischenschritt in der Anlagenauslegung, da sie im thermodynamischen Gleichgewicht betrieben werden können. Daher können sie einen zuverlässigen Eindruck davon vermitteln, wie gut eine Gemischtrennung unter nahezu idealen Bedingungen erreicht werden kann.

Systeminstallation

Zwei Raman-Tauchsonden für Flüssigmesungen (WetHead™, 1/2" Außendurchmesser) wurden mit Hilfe von Packungsdichtungen (Conax Technologies) in den Rücklauf vom Kolonnenkopf sowie in den Rücklauf von der untersten Trennpackung zur Blase installiert. Beide Sonden wurden an ein ATEX-zertifiziertes Prozessspektrometer vom Typ Raman Rxn 2™ angeschlossen, welches außerhalb der Gefahrenzone aufgestellt wurde. Am Gerät können bis zu vier Sonden angeschlossen werden, so dass zwei weitere Messpunkte auf Zwischenebenen der Kolonne möglich sind.

Zur Charakterisierung von Trennapparaten werden typischerweise weltweit einheitliche Standardgemische verwendet. Die Technikumskolonnen bei Sulzer werden je nach Prozessfenster mit Chlorbenzol (CB) / Ethylbenzol (EB) oder cis-/trans-Decalin betrieben. Diese Komponenten können anhand ihres Ramanspektrums hervorragend unterschieden werden (Abbildung 3).

Die Spektren wurden bei einer Laserausgangsleistung von 35 mW aufgenommen, um ATEX-Konformität herzustellen. Die gesamte Belichtungszeit betrug 60 sec (12 x 5 sec) bei einer Messfrequenz von 4 Minuten.

Analyse

Die aus den inline-Messungen erhaltenen Spektren zeigen die dynamischen und stationären Betriebsphasen der Kolonne (Abbildung 4).

Dank der alleinstehenden Peaks der Komponenten genügt ein Analysemodell basierend auf Peak Integration (PI), das auf wenigen bei

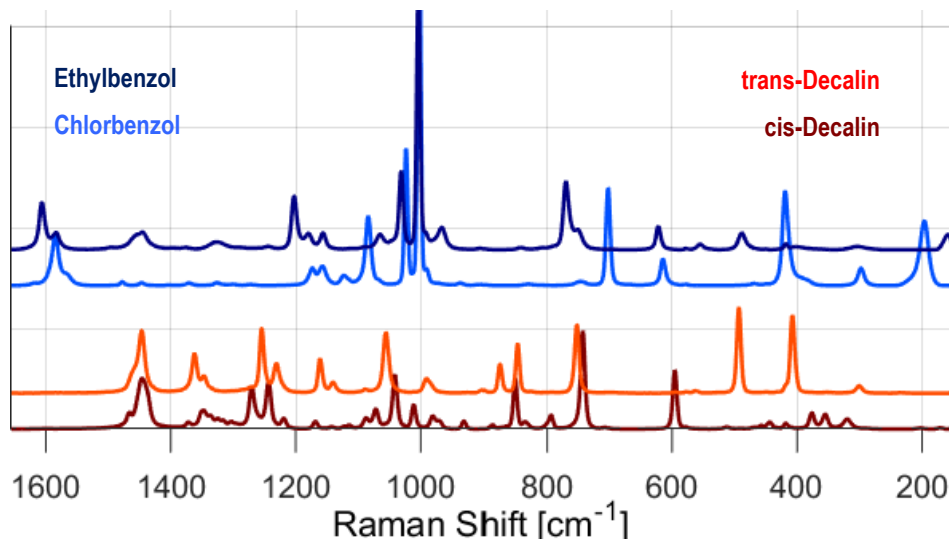


Abb. 3: Ramanspektren binärer Stoffgemische für die Charakterisierung von Kolonnen.

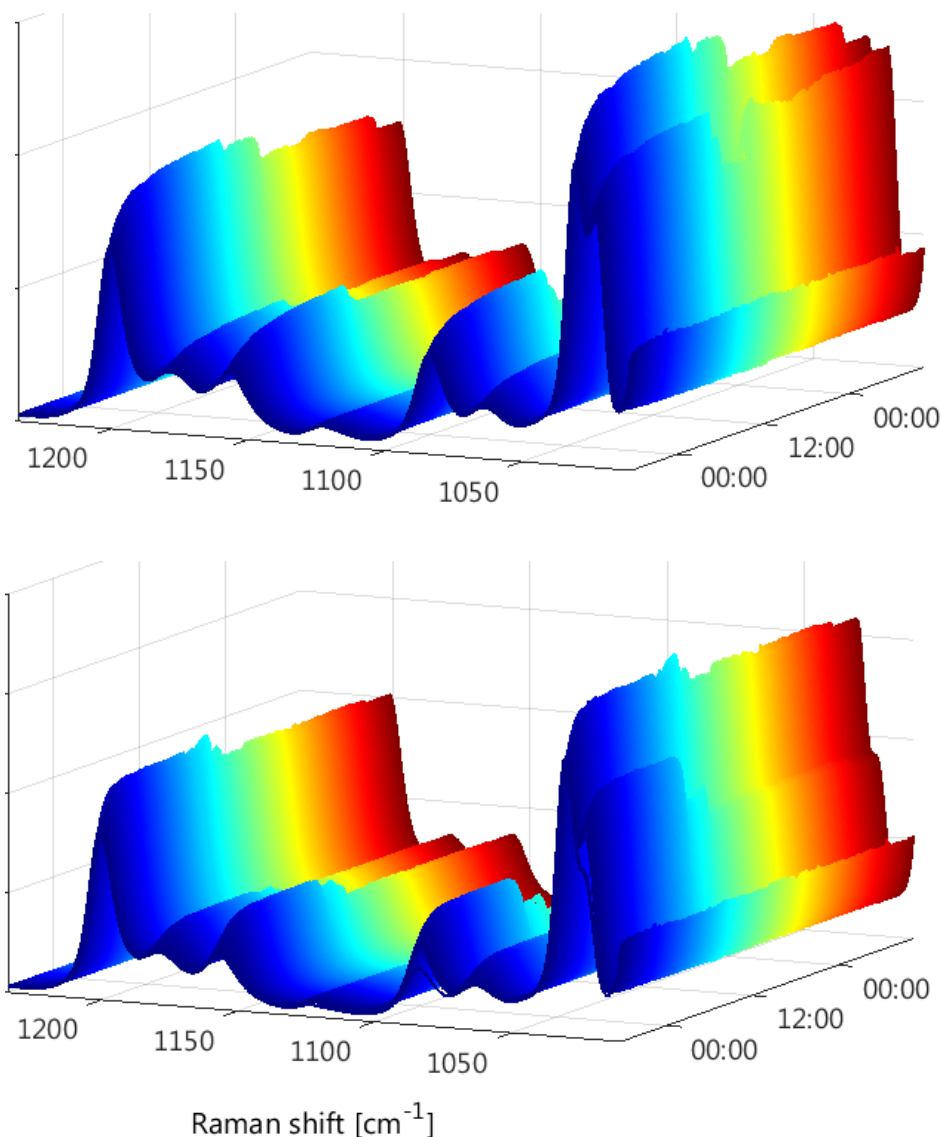


Abb. 4: Zeitverläufe der Ramanspektren aus Kolonnenkopf (oben) und Blase (unten) aus dem Betrieb mit CB+EB-Gemischen.

Umgebungstemperatur gemessenen Mischungsspektren beruht, um einen mittleren

Vorhersagefehler (RMSEP) von etwa 0.5 % zu erreichen.

Prozessverfolgung

Das Analysemodell wurde zur Echtzeitanalyse der aufgenommenen Spektren mittels des PEAXACT Application Server direkt in die Messsoftware HoloPro™ eingebunden. Dadurch wurde jedes Ramanspektrum automatisch in Konzentrationswerte für CB und EB umgewandelt. Die Konzentrationsverläufe für ein typisches Experiment mit Lastwechsel zeigt Abbildung 5.

In den stationären Betriebsphasen ist die Vorhersage außerordentlich robust und reproduzierbar, so dass die Trennleistung sehr genau bestimmt werden kann. In den dynamischen Phasen wiederum ist die gute zeitliche Auflösung bei gleichbleibend hoher Zuverlässigkeit hervorzuheben, so dass Anfahrverhalten oder das Verhalten bei Lastwechsel präzise vorhergesagt werden können, was der Auslegung erheblich nützt. Prozess-Raman-Spektroskopie stellt dank der Kombination aus zeitlicher Auflösung und Genauigkeit somit ein universelles Design-Werkzeug für Trennkolonnen dar.

Beispiel 2: Aufreinigung eines hochschmelzenden Produktes in einer Batch-Destillation

Die AlzChem produziert hochschmelzende und hochfunktionalisierte Organika, meist aus funktionalisierten Vorstufen. Typischerweise werden während der Synthesesequenzen CN-, NH₂- oder ähnliche funktionelle Gruppen gebildet, die Schmelz- und Siedepunkte ansteige im Produkt hervorrufen, aber auch die Bildung hochschmelzender Neben- und Folgeprodukte fördern.

Daher ist die Destillation unter vermindertem Druck der wesentliche Prozessschritt zur Abtrennung von Substratrückständen oder zur Aufreinigung des Zielproduktes. Eine Probenahme für externe Analysen aus dem heißen Kondensatstrom ist wegen der Erstarrungsgefahr grundsätzlich problematisch, weshalb eine temperaturunempfindliche inline-Messung der Zusammensetzung von sehr großem Interesse ist. Dabei verspricht man sich den größten Nutzen von der schnellen Erkennung des Umschaltpunktes zwischen den Fraktionen, so dass die Querverunreinigung und der Verlust von Wertprodukt vermieden werden können.

Systeminstallation und Konfiguration

Die Installation des Raman-Analysators erfolgte wie bereits oben beschrieben. Zwei ½" WetHead™ Flüssigsonden wurden durch Verbinder mit Packungsdichtungen, die in die Prozessflansche geschweißt bzw. geschraubt wurden, direkt in die Prozessleitungen montiert. Die Messstellen befanden sich in der extern beheizten Umlaufleitung der Blase und in

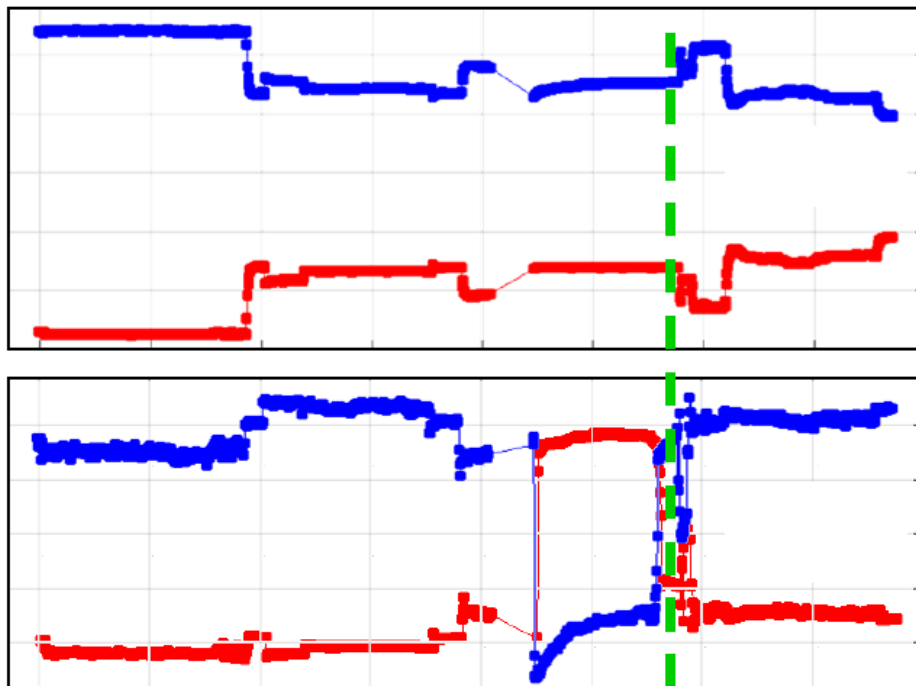


Abb. 5: Konzentrationsvorhersage für EB (•) und CB (•) im Kolonnenkopf (oben) und im Rücklauf zur Blase (unten). Die grüne Linie zeigt eine Druckminderung an.



Abb. 6: Installation der Sonden in die Produktleitungen von Blase und Kopf einer Batch-Destillationskolonne.

der Produktleitung hinter dem Kolonnenkopf (Abbildung 6).

Um von der hohen zeitlichen Auflösung der optischen Messungen zu profitieren, wurde eine Belichtungszeit von 10 x 1 sec eingestellt, so dass die Spektren an jeder der beiden Messstellen im Abstand von 30 sec aufgenommen werden konnten.

Prozessverfolgung

Auch ohne chemometrische Analyse können die Umschaltunkte zwischen den Fraktionen

in der Produktleitung am Kolonnenkopf leicht erkannt werden (Abbildung 7).

Um dennoch Schwellwerte für den Fraktionswechsel festzulegen, kann ein quantitatives Analysemodell leicht durch Integration des freistehenden charakteristischen Produktsignals und eines der Substratpeaks aus dem Fingerprintbereich erstellt werden.

Die Vorhersage eines typischen Fraktionswechsels zeigt, dass der entscheidende Produktübergang in weniger als 5 Minuten

geschieht, also innerhalb von 10 Vorhersagewerten aus der Raman-Prozessverfolgung (Abbildung 8).

Somit kann bei Vorgabe einer typischen Grenzkonzentration von 0.5 % der optimale Zeitpunkt für den Produktwechsel mit einer Zuverlässigkeit von besser als einer Minute gefunden werden. So wird die Verunreinigung des Produktes mit Nebenfraktionen vermieden und die finale Produktaufarbeitung kann entfallen.

Zusammenfassung

Raman-Prozessspektroskopie kann sowohl für kontinuierliche als auch für batch-Destillationen gewinnbringend eingesetzt werden. Anwender können ihren Energiebedarf reduzieren, weil Kolonnen optimal ausgelegt und dank der Echtzeitüberwachung nahe am Idealverhalten betrieben werden können. Somit wird typischerweise auch der Durchsatz gesteigert und eine höhere Produktreinheit erreicht.

In ihrem Zusammenspiel bieten die hohe Flexibilität spektroskopischer Methoden, die erreichbaren Vorhersagegenauigkeiten und die hohe zeitliche Auflösung hervorragende Voraussetzungen zum optimalen dynamischen wie stationären Betrieb von Destillationsanlagen.

Danksagung

Anwendung 1 wurde in den Technikumeinrichtungen der Sulzer Chemtech in Winterthur (CH) mit dem Team von I. Ausner, F. Kehrer und P. Schaeffer entwickelt.

SULZER

Anwendung 2 wurde für die Nitrilanlagen der AlzChem AG, Trostberg (DE) entwickelt. Ein Dank gilt A. Garnreiter und S. Putz für die Freigabe in dieser Publikation.

AlzChem

S-PACT und Kaiser Optical Systems Inc., Anbieter von Raman-Prozessanalytoren und eine 100%ige Tochter von Endress+Hauser, haben kürzlich eine verstärkte Zusammenarbeit bekannt gegeben, um Raman-Prozessanalytoren und segment-spezifische Komplettlösungen anbieten zu können. Dank der gemeinsamen Ausrichtung von S-PACT und Kaiser können neue Kunden in neuen Branchen und Regionen von neuartigen prozessanalytischen Lösungen profitieren.

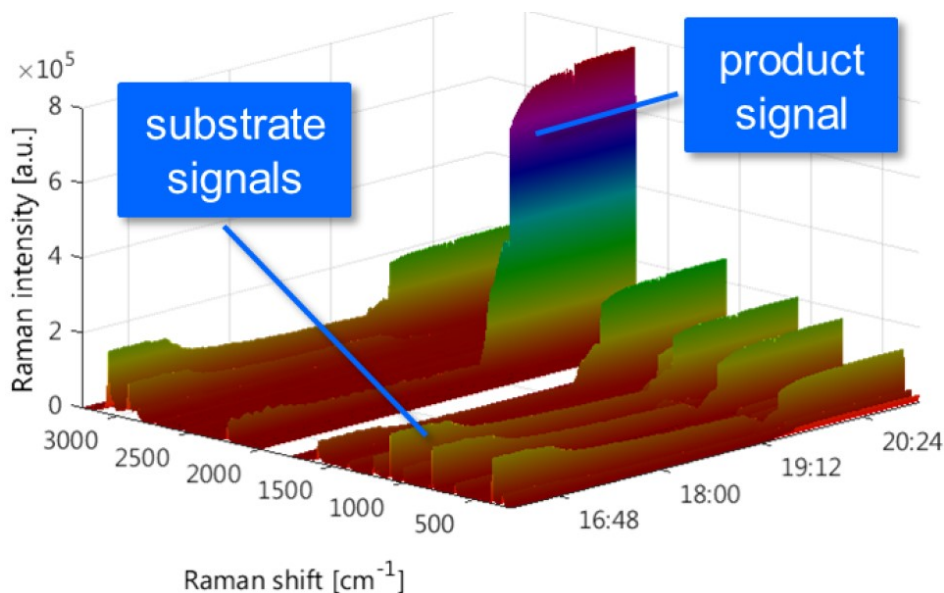


Abb. 7: Zeitlicher Verlauf der Spektren am Kopf.

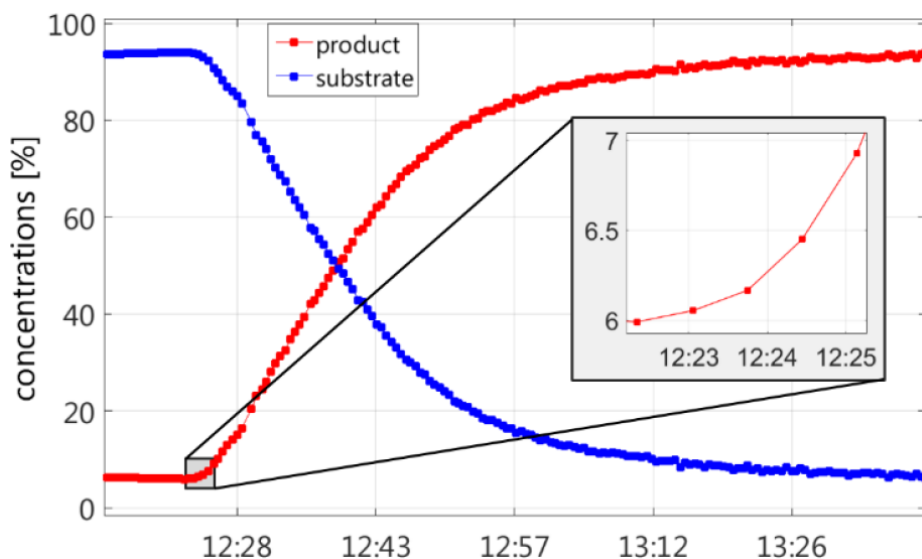


Abb. 8: Typisches Vorhersageprofil eines Fraktionswechsels während einer Batch-Destillation.



Abb. 9: Ramansystem von Kaiser Optical Systems, Inc.