

Destillationsverfolgung mit faseroptischer MIR-Spektroskopie

Dr.-Ing Clemens Minnich

S-PACT GmbH

Einführung

Die Destillation (oder präziser: Rektifikation) gehört zu den wichtigsten Trennoperationen in der Produktaufbereitung. Mit nur wenigen Einschränkungen können flüssige Prozessgemische in Destillationen wenigstens teilweise thermisch aufgearbeitet werden.

Die online-Verfolgung von Destillationskolonnen ist dennoch anspruchsvoll, vor allem wegen der stark unterschiedlichen Gemischzusammensetzung in den verschiedenen Abschnitten der Kolonne. Daher werden Destillationen meist nur über physikalische Parameter wie Temperatur und Druck oder Summenparameter wie den Brechungsindex gesteuert. Eine komponentenspezifische Analyse wie Chromatographie wird typischerweise offline durchgeführt. Bekanntermaßen stört die Probenahme den stationären Betrieb insbesondere in kleinen Kolonnen.

Vorteile der inline-Spektroskopie

Schwingungsspektroskopien wie Infrarot (MIR) und Raman sind für Mischungsanalytik gut etabliert. Dank der relativ einfachen Korrelation zwischen Messsignal und Konzentrationen kann die Zusammensetzung von Mischungen mit einer Vielzahl chemometrischer Analyseverfahren ermittelt werden.

Aktuelle Gerätetechnik

In den letzten Jahren sind faseroptische Systeme für die Mittelinfrarot (MIR)- und Raman-Spektroskopie erheblich gereift und haben sich als inline-Tool für Labor-, Pilot- und Produktionsanlagen etabliert (Abb. 1).

Robuste Spektrometersysteme und flexible Lichtleiter erlauben dabei eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten, beispielsweise auch in explosionsgefährdeten Bereichen (ATEX-Zertifizierung) oder Bereichen mit erhöhten Reinheitsanforderungen.

Vorteile für die Destillationsverfolgung

Typische faseroptische Tauchsonden mit 6 mm Außendurchmesser oder weniger können leicht auch auf Trennböden einer Kolonne eingesetzt werden. Dadurch entfällt



Abb. 1: Inline-Systeme für Raman (li., RXN 2, Kaiser Optical Systems) und MIR (re., MATRIX-MF, Bruker Optik).

die Materialentnahme, die das Prozessgleichgewicht stört, für offline-Analysen aber unabdingbar ist.

Spektroskopische Messungen sind schnell im Vergleich zur Chromatographie (Sekunden statt Minuten), so dass selbst dynamische Prozesszustände wie An-/Abfahren oder Zulaufänderungen mit guter zeitlicher Auflösung verfolgt werden können. Dies ist von besonderem Interesse, weil sich die Einstellung des Stoffgleichgewichtes gegenüber dem thermischen Gleichgewicht erkennbar verzögern kann.

Messungen

Im Projekt wurde eine Labordestillationsanlage (Fa. ILUDEST) mit einem MIR-Spektrometersystem (Bruker Optik) mit vier ATR-Sonden ausgestattet. Diese Sonden tragen ein miniaturisiertes Diamantprisma (2 x 2 x 2 mm) als optisches Element auf der Sondenspitze, das mit der Probe in Kontakt gebracht werden muss. Das Volumen der Sprudelschicht auf den Glockenböden ist für die Datenaufnahme bereits völlig ausreichend.

Die spektroskopischen Sonden werden auf zwei der Böden sowie in den Sumpf

und den Kopfstrom installiert. So ergänzen sie die typische Ausrüstung mit Thermoelementen und Pt100-Widerstandsthermometern (Abb. 2).

Zu Testzwecken wurde ein Sechsstoffgemisch organischer Substanzen verwendet: MTBE, 1,3-Dioxolan, Cyclohexan, Dimethylcarbonat/DMC, Toluol und *n*-Butylacetat, Sdp. 55 – 125 °C. Die Komponenten sind in den verwendeten Gemischen vollständig mischbar.

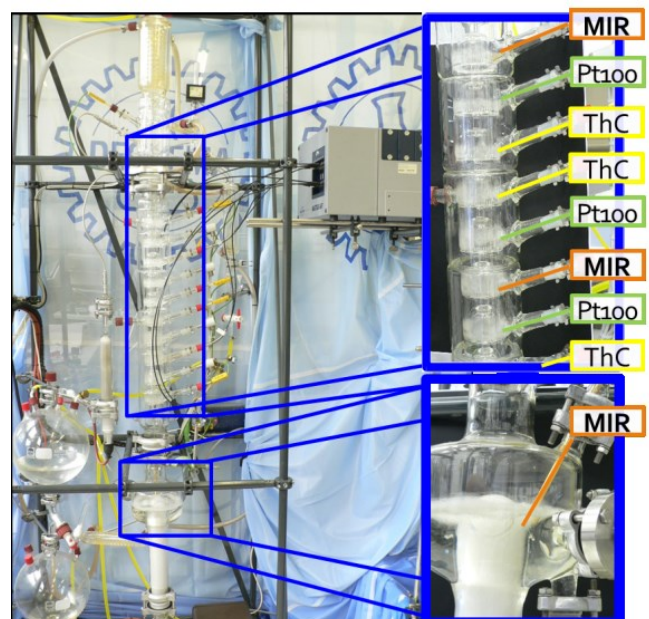


Abb. 2: Destillationsaufbau mit MIR-System.

Modellerstellung mit IHM

Schon aufgrund der weiten Zusammensetzungsbereiche und der großen Temperaturvariationen verlangt die Anwendung nach einer modellbasierten Analyseverfahren wie dem **Indirect Hard Modeling (IHM)**:

- Übertragung in nicht-kalibrierte Bedingungen (z.B. Temperatur, Zusammensetzung) ist erlaubt.
- Kalibrierung mit Teilmischungen ist möglich.
- Starke Peakveränderungen werden vom Spektrenmodell erfasst und müssen nicht über Kalibrierspektren bereitgestellt werden.
- Der Kalibriertransfer zwischen den verschiedenen Sonden ist unkritisch.

Die Reinstoffe lassen sich recht einfach unterscheiden. Die Hard Models der Reinstoffe sind paarweise in Abb. 3 abgebildet:

Folgende Gemischspektren wurden bei Raumtemperatur als Doppelbestimmung aufgenommen:

- 6 Reinstoffe
- 36 Zweistoffgemische
- 12 Dreistoffgemische
- 4 Vierstoffgemische
- 1 Fünfstoffgemisch
- Kein vollständiges Sechsstoffgemisch!

Schon mit diesen wenigen Proben wird ein mittlerer Kreuzvalidierfehler (RMSECV) von 1.6 % erreicht. Die externe Validierung (Test-Set) mit online-Proben aus dem Kopfstrom, die mit GC analysiert werden, liefert einen hervorragenden RMSEP von 1.4 %.

Analyse

Spektren aus der online-Messung werden mit dem kalibrierten Modell analysiert. Typische Vorhersagen zeigt Abb. 4 zusammen mit den GC-Analysewerten.

In beiden gezeigten Fällen ist die Übereinstimmung zwischen online-Vorhersage und offline-Analyse bemerkenswert, insbesondere wegen des nicht speziell kalibrierten Temperaturbereiches. Gerade in den Phasen nach Änderung der Prozessparameter (Rücklaufverhältnis, Zulaufstrom) kann die Dynamik unmittelbar beobachtet werden. Die deutlich

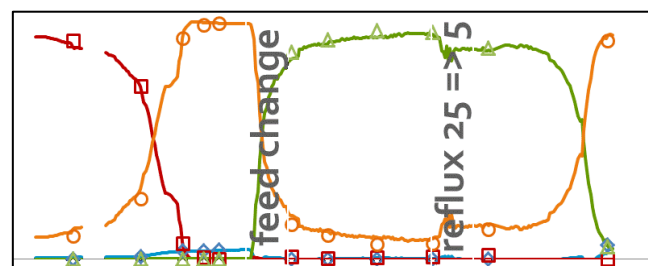
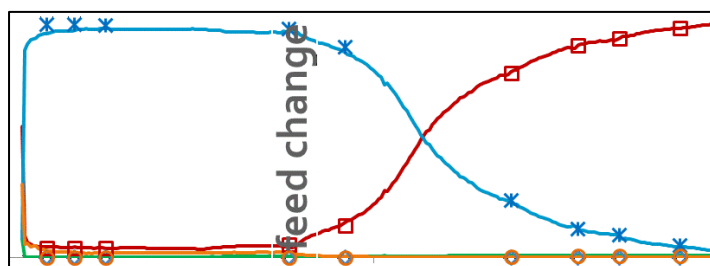


Abb. 4: Vorhersage der Kopfkonzentrationen. links: Cyclohexan, DMC, Toluol, Butylacetat; rechts: MTBE, Cyclohexan, Toluol, Butylacetat.

Indirect Hard Modeling (IHM)

IHM ist eine Methode zur Vorhersage von Konzentrationen aus Mischungsspektren mit Hilfe eines Hard Model. Dieses Hard Model ist die mathematische Nachbildung eines Mischungsspektrums. Aus der Physik wissen wir, dass ein Mischungsspektrum aus den Einzelpeaks der enthaltenen Komponenten besteht, deren Konzentrationen wiederum für die Bandenintensitäten verantwortlich sind. Diese strukturelle Information wird im Hard Model durch die Bildung einer Summe bandenförmiger Kurven beibehalten. Teilgruppen dieser Peakfunktionen, die Component Models, repräsentieren Reinstoffspektren; sie werden zur Nachbildung des Gemisches mit konzentrationsbezogenen Gewichtungsfaktoren multipliziert. Tatsächlich entsprechen somit alle Modellparameter physikalischen Größen wie Peakpositionen oder Halbwertsbreiten und geben dem Modell die Flexibilität, Störeffekte aus der Messung auszugleichen (z.B. Peakverschiebungen).

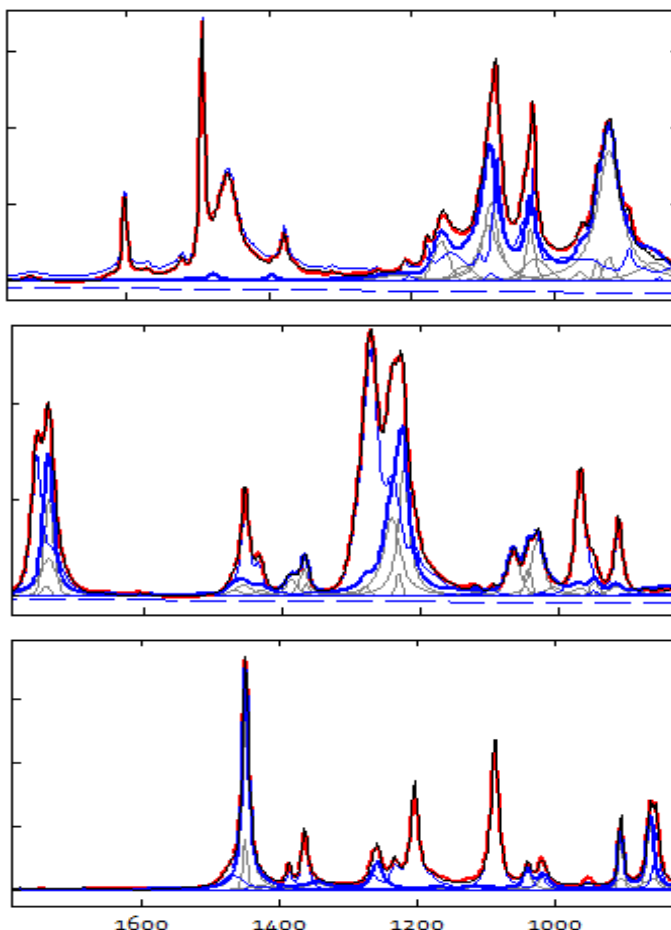


Abb. 3: Hard Models der Reinstoffe; Dioxolan / Toluol, Butylacetat / DMC, Cyclohexan / MTBE (v. o. n. u.).

bessere zeitliche Auflösung bei immer noch guter Genauigkeit stellt einen ganz erheblichen Vorteil gegenüber reinen offline-Analysemethoden aus.

Danksagung

Die Studie wurde 2011 gemeinsam mit der Technischen Chemie (Dr. L. Greiner, W. Rüh, S. Leuchs, N. Bogolowsky) am DECHEMA Forschungsinstitut in Frankfurt am Main durchgeführt.