

# Prozess im Griff

## Inline-Verfolgung von Reaktionsverläufen durch die Schallgeschwindigkeit

Viele für eine optimale Prozessführung entscheidende Stoffparameter werden noch immer über indirekte Größen wie Temperatur, Druck oder Durchfluss gemessen. Dabei gehen oftmals entscheidende Informationen verloren oder stehen nicht zeitgerecht zur Verfügung. Die Bestimmung und Verarbeitung der absoluten Schallgeschwindigkeit stellt eine interessante Alternative dar, um direkt im Prozess Stoffparameter wie Konzentration, Dichte oder direkt den Reaktionsverlauf bestimmen zu können.

Jürgen Hahn, Product Manager,  
Sensotech

Nahezu alle stoffumwandelnden verfahrenstechnische Prozesse sind mit Änderungen der Dichte und der Konzentration der beteiligten Stoffe verbunden. Die Inline-Bestimmung der Konzentration stößt jedoch in der Regel auf Schwierigkeiten, da fast alle verfügbaren Messmethoden einen direkten Kontakt des Sensors mit den in aller Regel harten und aggressiven Prozessbedingungen erfordern. Daher sind bekannte Messverfahren, wie pH-Wert- oder Leitfähigkeitsbestimmung, optische Prinzipien, wie Bestimmung von Brechungsindex, Trübung oder Farbe, sowie auf Schwingrohrsystemen basierende Dichtemessgeräte für die Verfolgung von Reaktionsverläufen meist nur bedingt geeignet.

### Herkömmliche Messverfahren unzulänglich

Bild 1 zeigt typische Einsatzspezifikationen für diese Messverfahren. Zur Prozesskontrolle in anspruchsvollen verfahrenstechnischen Prozessen wie Polymerisationen und Kristallisationen fallen die meisten Messverfahren vor allem aufgrund eingeschränkter Temperatur- und Druckbereiche aus bzw. können aufgrund anderer Randbedingungen

wie Verschmutzungsempfindlichkeit nur mit deutlich reduzierten Standzeiten oder einem unzumutbar hohen Wartungsaufwand eingesetzt werden. Als Auswechlösung werden daher häufig klassische Prinzipien wie Druck- oder Temperaturmessung angewendet. Diese Messgrößen liefern jedoch nur indirekte, verzögerte oder verfälschte Prozessinformationen.

Die Schallgeschwindigkeitsmessung hingegen ist als nahezu einzige Methode aufgrund ihres weiten Einsatztemperatur- und Druckbereiches sowie ihrer uneingeschränkten Standzeit prädestiniert zum Einsatz unter rauen Prozessbedingungen. Bild 2 zeigt einen Sensor zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und eine zugehörige Auswerteeinheit. Der gabelförmige Sensor wird direkt im Behälter oder in die Rohrleitung eingebaut und überträgt die Messdaten für die Schallgeschwindigkeit und die Prozess-temperatur digital zur Auswerteeinheit.

Die Auswerteeinheit übernimmt die Berechnung der kundenspezifischen Größen, wie Konzentration, Stoffumsatz, Polymerisationsgrad oder Übersättigung. Die besonderen Vorteile dieses Messverfahrens liegen dabei auf der Hand:

- reine Inline-Lösung, Einbau direkt in Rohrleitungen oder Behälter;
- unabhängig von Farbe, Leitfähigkeit oder Transparenz des Mediums;
- wartungsfrei;
- robust gegenüber mechanischen Schwingungen und Druckstößen;
- vollständige metallische Ausführung, keine Dichtungen oder Klebeverbindungen;
- chemisch beständig durch Sonderwerkstoffe.

Der Einbau der Sensoren an der Messstelle bedarf keinerlei spezifischer Adapter oder Wechselarmaturen.



2: Ultraschallanalysator  
Liquisonic, bestehend aus  
Sensor und Auswerteeinheit

### 1: Typische Einsatzspezifikationen für die verschiedenen Messverfahren

Messverfahren	Einsatztemperatur	Einsatzdruck	Standzeit	Bemerkung
Brechungsindex	150 °C	25 bar	eingeschränkt	verschmutzungsempfindlich
Leitfähigkeit	160 °C	40 bar	uneingeschränkt	nur bei anorganischen Stoffsystemen einsetzbar
pH-Wert	130 °C	15 bar	eingeschränkt	laufender Wartungsaufwand durch Kalibrierung
Dichte	125 °C	50 bar	eingeschränkt	Bypass erforderlich, verschmutzungsempfindlich
Schallgeschwindigkeit	200 °C	250 bar	uneingeschränkt	korrosionsbeständig durch Sondermaterial

Makromoleküle, Polymere und Kunststoffe sind allgegenwärtige Produkte und müssen höchsten Ansprüchen genügen. Die zur Herstellung entwickelten Verfahren laufen häufig unter hohen Prozessdrücken und -temperaturen ab. Überwachung und Steuerung dieser Prozesse müssen aufgrund dieser Randbedingungen höchsten Ansprüchen genügen.

### Fehlchargen vermeiden

Neben der sicherheitstechnischen Relevanz ist eine gezielte Prozessführung zum Einhalten der gewünschten Eigenschaften des Polymers erforderlich. Für diese Aufgaben werden bei verschiedenen Polymerisationsprozessen erfolgreich Schallgeschwindigkeitsmesssysteme eingesetzt:

- Lösungspolymerisation von Butadien;
- Emulsionspolymerisation von Vinylacetat,

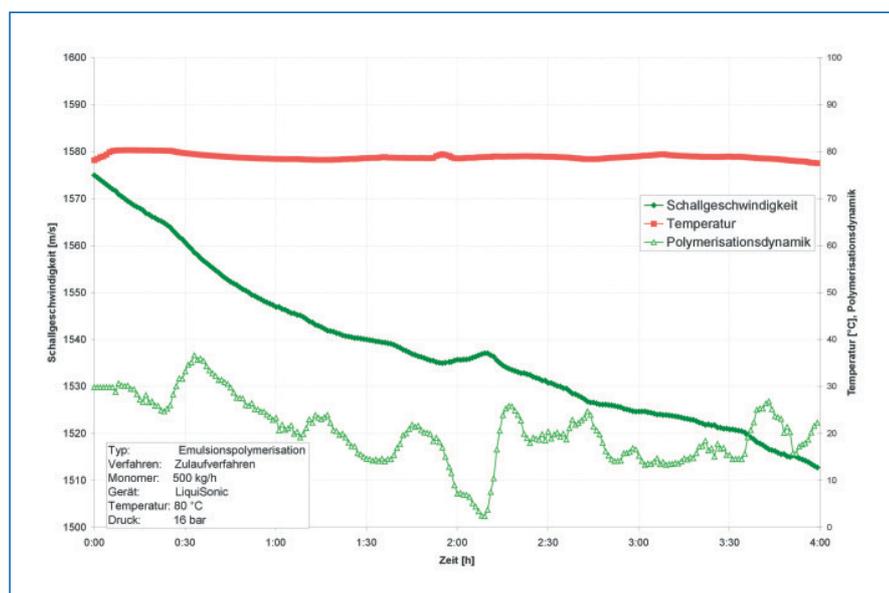
Butadien-Styrol, Vinylchlorid oder Acrylaten;

- Suspensionspolymerisation von Styrol oder Vinylchlorid;
- Polykondensation von Harnstoff und Formaldehyd sowie von Phenol und Formaldehyd.

Dabei wird die Eigenschaft genutzt, dass sich die Schallgeschwindigkeit zwischen Monomer und Polymer durch die Kettenlänge und den Grad von Verzweigungen und Vernetzungen deutlich ändert. Die Auswerteeinheit (Controller) berechnet aus der gemessenen Schallgeschwindigkeit zur Prozessführung notwendige Größen wie

- Polymerisationsgrad (Umsatz),
- Polymerisationsdynamik (Geschwindigkeit) sowie
- Konzentration des Monomers bzw. des Polymers.

Ein häufig anzutreffender Prozess ist die Emulsionspolymerisation im Zulaufverfahren. Dieser Batch-Prozess wird in aller Regel



3: Trendverlauf von Temperatur, Schallgeschwindigkeit und Polymerisationsdynamik einer Zulaufpolymerisation

in Rührwerksbehältern durchgeführt und dient beispielsweise zur Herstellung von Farben, Klebstoffen und Leimen. Bei einem derartigen Prozess wird ein Schallgeschwindigkeitsmessgerät direkt im Batch-Behälter eingesetzt. Bild 3 zeigt den Trendverlauf der Temperatur, der Schallgeschwindigkeit und der Polymerisationsdynamik während eines kompletten Batches. Im dargestellten Prozess

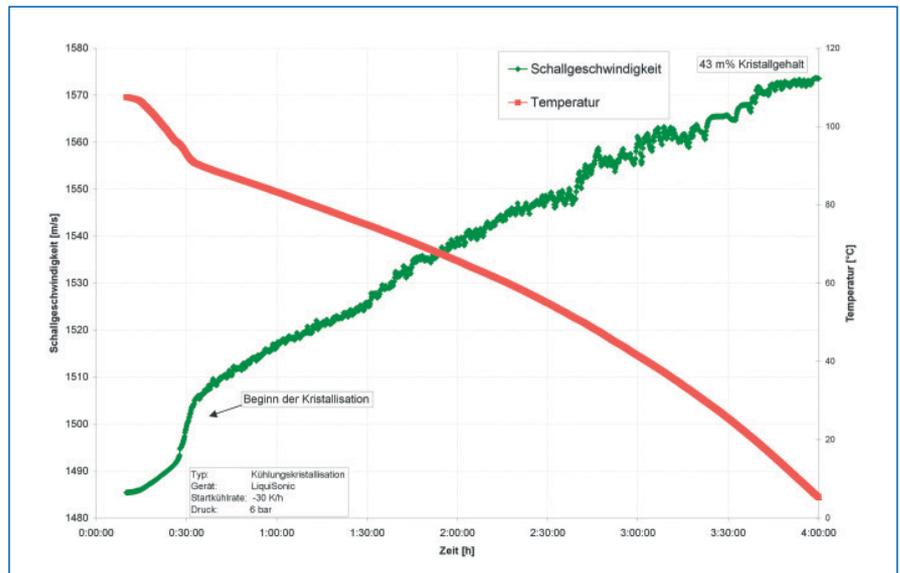
kam es rund zwei Stunden nach Reaktionsbeginn zu einer Polymerisationsstörung, die eindeutig durch die Verringerung der berechneten Polymerisationsdynamik detektiert werden konnte. Die Temperatur blieb während dieser Zeit unauffällig und ermöglichte keinen Rückschluss auf diese Prozessstörung. Die Störung selbst resultierte aus einem Fehler bei der Monomer-Dosage. Ohne das Erkennen dieser Störung und ihr Beheben hätte das komplette Endprodukt aufgrund ungenügender Qualität verworfen werden müssen.

In ähnlicher Weise würde auch eine Verzögerung des Polymerisationsbeginns erkennbar sein, die zu einer Monomeranreicherung führt und damit ein Sicherheitsrisiko darstellt. Der Einsatz der Schallgeschwindigkeitsmesstechnik ermöglicht sowohl die Reaktionsüberwachung des Prozesses damit die ständige Kontrolle der Produktqualität als auch die Erkennung von sicherheitskritischen Zuständen.

### Definiertes Kristallisationsergebnis

Die Kristallisation gehört zu den Grundoperationen der thermischen Verfahrenstechnik mit dem Ziel, eine definierte feste Phase zu erzeugen. Als thermisches Verfahren zum Trennen, Reinigen und Aufkonzentrieren von Stoffen ist sie von großer Bedeutung in der Lebensmittel- (Zucker, Fruchtsaft), der pharmazeutischen (Tablettenwirkstoffe, Vitamine) und chemischen Industrie (Faserrohstoffe, Düngemittel, Salze). Die feste Phase wird je nach den speziellen Erfordernissen durch Verdampfungs- oder Kühlungskristallisation aus einer Lösung oder einer Schmelze gebildet.

Bild 4 zeigt einen Prozessverlauf bei der diskontinuierlichen Kühlungskristallisation eines anorganischen Stoffes in Wasser. Ziel der Inline-Messung ist die Überwachung des



4: Trendverlauf von Temperatur und Schallgeschwindigkeit einer Kühlungskristallisation

Kristallisationsprozesses bei Teilchengrößen von rund 50 bis 100  $\mu\text{m}$ . Das Einstellen definierter Produktqualitäten erfordert die Impfung mit Kristallen bei definierten Übersättigungsgraden. Vor Einsatz der Schallgeschwindigkeitsmesstechnik erfolgte keine Impfung. Die Kristallisation begann spontan. Das Einsetzen der Kristallisation konnte lediglich visuell beobachtet werden.

Bei einer Kühlungskristallisation wird jedoch die mittlere Kristallgrößenverteilung maßgeblich durch Übersättigung und Kühlrate zu Beginn der Kristallisation bestimmt. Eine Impfung ermöglicht eine einheitliche Kristallgrößenverteilung und damit eine bessere Produktqualität.

Der Controller berechnet aus der Schallgeschwindigkeit direkt den Übersättigungsgrad und ermöglicht damit die Impfung an reproduzierbaren und definierten Prozess-

zuständen. Darüber hinaus kann das System folgende Parameter eines Kristallisationsprozesses ermitteln:

- Übersättigung oder Temperaturdifferenz zur Sättigungstemperatur,
- Kristallgehalt,
- Temperatur,
- Kühlrate sowie
- Konzentration der Mutterlauge.

Mit der Schallgeschwindigkeitsmessung steht eine Messmöglichkeit zur Verfügung, um bei anspruchsvollen verfahrenstechnischen Prozessen einen reproduzierbaren Reaktionsverlauf zu gewährleisten. Das ermöglicht ein hohes Maß an Prozesssicherheit und damit die definierte Einstellung reproduzierbarer Endproduktqualitäten.

Info

CT 615

KOMPAKT

## Schallgeschwindigkeit ermöglicht Inline-Prozessverfolgung

Die Schallgeschwindigkeit des Ultraschalls in Flüssigkeiten hängt von der Dichte und der adiabatischen Kompressibilität ab. Da sowohl die Dichte als auch die Kompressibilität temperaturabhängige, stoffspezifische Konstanten sind, breitet sich der Schall in jedem Stoff mit einer charakteristischen Geschwindigkeit aus, die temperaturabhängig ist. Bei Gasen liegt die Schallgeschwindigkeit unter 700 m/s, bei Flüssigkeiten im Bereich von 700 bis 2500 m/s und bei Feststoffen bis zu 7000 m/s. Die Schallgeschwindigkeit wird durch die Struktur des Stoffes bestimmt, d.h. durch Atom- und Molekülgruppen, Isomeren oder Kettenlängen. Dieser Zusammenhang bietet damit die Möglichkeit, Stoffe durch Ultraschall zu charakterisieren.