

Spektroskoopia tööstusprotsesside kontrollis

Process Spectroscopy (Process Analysis)

Tööstusprotsesside juhtimiseks tehtaval analüüsil on iseärasusi võrreldes laborianalüüsiga

J. Andrews, P. Dallin, *Spectroscopy Europe* 2003, 15(3), 27-29
J. Andrews, P. Dallin, *Spectroscopy Europe* 2003, 15(4), 23-26
F. Baco-Antonioli, *Axel/One* <http://www.axel-one.org/>

Process Analyzers, Gas Chromatography, and Spectroscopy Markets worth 4.98 Billion USD, 3.90 Billion USD, and 22.04 Billion USD by 2020
<http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/process-analyzers.asp>

29.11.2018

1

Tööstus-protsesside kontroll

- Tööstusprotsesside kontrollis on igasugused analüsaatorid väga levinud:
 - Termomeetrid, rõhuandurid, pH mõõturid, juhtivuse mõõturid jne
 - Spektroskoopilised
 - GC, MS, ...
- Meie vaatame siin spektroskoopilisi analüsaatoreid

29.11.2018

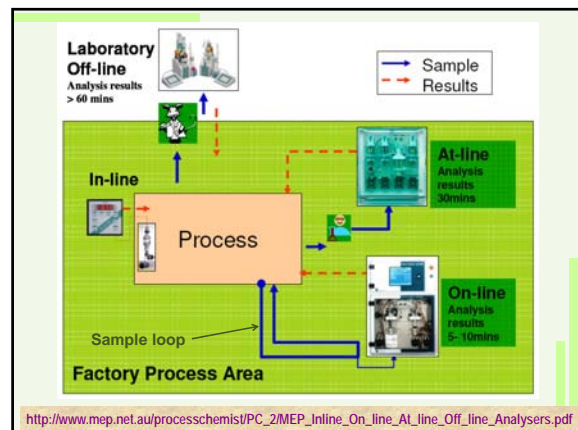
2

Spektroskoopia tööstus- protsesside kontrollis

- Spektroskoopiliste meetodite selline kasutamine tööstusprotsessi monitoorimiseks, mille puhul analüüs tehakse (sageli automatiseeritult)
 - vahetult reaktoris (*in-line*)
 - tootmisliinil (*on-line*)
 - või selle juures (*at-line*)
 - mitte ei võeta proovi ega tooda seda laborisse analüüsimiseks (*off-line*)
- Siin vaatame eeskätt keemia- ja toiduainetetööstuse seisukohast

29.11.2018

3



http://www.mep.net.au/processchemist/PC_2MEP_Inline_On_line_At_line_Off_line_Analysers.pdf

Miks?

- **Kiire, võimaldab kohest tagasisidet protsessi juhtimiseks**
 - Näide: joodiarvu saab tiitrimise asemel määrata NIR spektroskoopiaga (margariini tootmine)
- **Kulude kokkuhoid, kõrgem efektiivsus**
 - Selle asemel, et reaktsiooni igaks juhuks kauem käia lasta, määratakse lõpphetk ja lõpetatakse õigel ajal, mis võimaldab sama aja jooksul saada rohkem toodangut
 - Spektroskoopilised analüsaatorid on sageli kallid, seetõttu rakendatakse kas suuremahulisele või suure väärtusega toodangule
 - **Algne ostmis- ja paigaldamiskulu võib olla suur**
 - Pigem suuremate ettevõtete teema

29.11.2018

5

Miks?

- **Tootmises on alati kiire!**
- Suur osa kulused – palgakulud, hoonete haldus, masinate laenud ja liisingud jne – **moodustavad jooksva aja järgi**, olenemata sellest kui palju selle aja jooksul toodangut anti
- Seega, mida suurem hulk toodangut samas ajaühikus antakse, seda rentaablim
- Tootmise (vähe)efektiivsuse oluline näitaja on "**down-time**" – aeg, mille jooksul tootmisprotsess seisab

29.11.2018

6

Miks?

- **Ohutus inimese jaoks**
 - Paljud kemikaalid on väga ohtlikud, paljud protsessid toimuvad kõrge temperatuuril ja/või rõhul
 - on väga hea, kui inimesed ei pea käima proovi võtmas
- **“Ohutus” toodangu jaoks**
 - Reaktori avamine proovi võtmiseks võib põhjustada toodangu osalist riknemist
- **Varajane probleemide avastamine**
 - pideva monitoorimisega on vahel võimalik avastada probleeme varajases staadiumis ja korrigeerida neid enne, kui see muutub väga kulukaks

29.11.2018

7

“Protsessi proov”

- **“Protsessi proov” (process sample) on see, mida protsessianalüüsiga analüüsitakse**
 - Enamasti mitte reaalne proovivõtmisega saadav proov
- Enamasti on selleks mingi segu, mis mingil ajahetkel on kuskil reaktoris, torus vms
 - Enamasti on ligipääs piiratud
 - sageli kõrge temperatuur
 - sageli kõrge rõhk
 - sageli korrosiivne
 - mitte alati homogeenne
 - Emulsioon, suspensioon, ...

29.11.2018

8

Protsessianalüüsi meetodika valimise etapid

1. Lõpp-eesmärk
 2. Saadav info
 3. “Proov”
 4. Meetod
 5. Meetodi realiseerimine
 6. Modelleerimine/kalibreerimine
-
- ```
graph LR; 1[1. Lõpp-eesmärk] --> P[“Protsessi proov”]; 2[2. Saadav info] --> P; 3[3. “Proov”] --> P; 4[4. Meetod] --> P; 5[5. Meetodi realiseerimine] --> P; P --> 6[6. Modelleerimine/kalibreerimine];
```

29.11.2018

9

## 1. Lõpp-eesmärk

- Mida soovitakse saada?
- Reeglina: **majanduslikult tasuv kvaliteetse toodangu andmise efektiivsuse kasv**
  - Majanduslikult tasuv tähendab reeglina: **tasuv 1 majandusaasta jooksul**
    - Kaetud peavad saama: kapitalikulud, installeerimiskulud, “down-time” kulud, omamiskulud
  - Kvaliteetne toodang: spetsifikatsioonile vastav
    - Mitte spetsifikatsiooni ületav e “igaks juhuks ületöödeldud”

29.11.2018

10

## 1. Võimalik lõpp-eesmärk: “de-bottlenecking”

- **“De-bottlenecking”**: Leitakse tootmise kiirust limiteeriv etapp ja seda efektiivistatakse
- Näide:
  - Sageli on kemikaali sünteesiprotsess kiire
  - Aeglane etapp võib olla hoopis saadud produkti kuivatamine
  - Kui ei analüüsita, siis enamasti kuivatatakse varuga
  - Parem on mitte kuivatada igaks juhuks liiga kaua vaid jälgida, millal on kuiv, ja lõpetada täpselt õigel ajal
  - Siis saab toodangu läbilaskevõimet suurendada

29.11.2018

11

## 2. Milline on saadav info?

- Analüütiline keemik tahaks, et info oleks a la “aine X sisaldus segus väljendatuna g/kg”
- See võib olla saavutatav, aga sageli aeganõudev ja seega kallis (pikem “down-time”!)
  - vajalik kalibreerimine, sageli multilineaarne kalibreerimine paljude proovidega, mis on muul meetodil analüüsitud
- **Tihti on täiesti piisav “JAH/EI” tüüpi info**
  - Näiteks: kui on vaja selgitada välja, kas reaktsioon on lõpule jõudnud, siis enamasti piisab, kui on näha, et segu mõni omadus enam ei muutu

**Selle analüüsi mõte on protsessi juhtimine, mitte ainete sisalduse määramine!**

29.11.2018

12

## 2. Milline on saadav info: protsessianalüüs vs laborianalüüs

| Laborianalüüs                                    | Protsessianalüüs                         |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Analüüt on olemas                                | Analüüt võib puududa                     |
| Võetakse proov                                   | Otseses mõttes proovi sageli ei võeta    |
| Analüüs võtab aega                               | Analüüs kiire                            |
| Meetodite valik lai                              | Meetodite valik kitsas                   |
| Proovi ettevalmistuse meetodite valik on lai     | Proovi ettevalmistus on enamasti võimatu |
| Tulemuseks on enamasti analüüdi sisaldus proovis | Tulemuseks on sageli JAH/EI tüüpi vastus |
| Kalibreerimine enamasti hästi tehtav             | Kalibreerimine sageli väga tülikas       |

29.11.2018

13

## 3. "Proov"

- "Proov": segu tootmisprotsessi mingis asukohas
- Protsessianalüüsis on harva võimalik vabalt valida, millises protsessi osas analüüsi tehakse
  - Reaktorid on reeglina kinnised süsteemid
  - Sageli kõrgete temperatuuride ja rõhkudega
  - Kraanide, haru-torude vms lisamine on sageli erakordselt kulukas
    - Hõlmab tootmise seismapanemist, reaktori puhastamist, peale kokkupanemist jälle uut testimist või ka sertifitseerimist (rõhkude korral)

29.11.2018

14

## 3. "Proovi võtmise" võimalused

- Põhilised võimalused "proovi võtmiseks":
  - kraan reaktori küljes
  - Port kiudoptilise sensori sisestamiseks
    - UV-Vis, IR, NIR
  - vaateklaas
    - NIR peegeldus, Raman
  - külgtoru läbivoolurakuga

29.11.2018

15

## 3. "Proov": tingimused

- Arvestada tuleb:
  - temperatuuri
  - rõhku
  - keemilist agressiivsust
  - proovi olekut: lahus, pudru, suspensioon, ...
    - võib külgharus tahkuda, polümeriseeruda, ...

29.11.2018

16

## 4. Analüüsimeetod

- Suures plaanis 3 perekonda:
- Hästi protsessianalüüsiks sobivad, üldised
  - UV/Vis, NIR, Raman
- Spetsiifilisteks rakendusteks sobivad
  - IR, Fluorestsents, MS
- Halvasti sobivad
  - NMR

29.11.2018

17

## 4. „In-Line“/“On-Line” vs “At-line” analüüs

- *In-line/On-line*
  - Analüüs toimub vahetult tehnoloogilises segus
- *At-line*
  - Analüüs toimub tehnoloogilisest segust võetud reaalse prooviga
- *At-line* on lihtsam installeerida, aga:
  - vähem efektiivne
  - proov analüüsimise hetkel pole enam see, mis ta oli segus
    - segud on sageli väga reaktiivsed

29.11.2018

18

## 5. Meetodi realisatsioon

- Spektromeetri tüüp:
  - **Dispersiivne:** Palju infot
    - Monokromaatoriga: aeglane, tundlik tingimuste suhtes, keskmine hind
    - Diodriviga: kiire, tundetu tingimuste suhtes, väike, odav
  - **FT:** kiire, kallid, palju infot, kardab vibratsiooni
  - **Filter-fotomeeter:** odav, lihtne, infot vähe
- Vastasmõju prooviga:
  - **Läbiv kiirgus:** vajab kontakti prooviga, ei sobi häguste lahuste ja pudrude jaoks
  - **ATR:** vajab kontakti prooviga
  - **Hajumine:** saab läbi klaasakna, signaal nõrk
  - **Peegeldus:** saab läbi klaasakna, signaal nõrk

29.11.2018

19

## 5. Meetodi realisatsioon

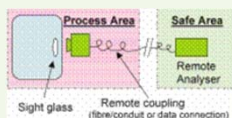
- Soovitav oleks, et:
  - Analüsaator **ei karda vibratsiooni, soojust**, teda võib pöörata
    - mida vähem liikuvaid osi, seda parem
  - Analüsaator oleks võimeline **mõõtma distantsilt**
    - Raman ja peegeldus-NIR on eriti head, kiud-optikat võimaldavad analüsaatorid on ka head
  - Enamasti tuleb töötada juba **olemas olevate tootmiseseadmetega**, mille ümbertegemine võib olla erakordselt kulukas

29.11.2018

20

## 5. "Proovile" ligisaamise meetodid

- 1. Mittekontaktne analüüs
  - *In-line*
  - Parim, mis olla saab
  - Raman, NIR peegeldus, Fluorestsents
  - Vajab vaateklaasi

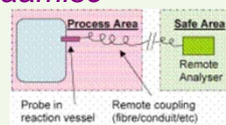


29.11.2018

21

## 5. "Proovile" ligisaamise meetodid

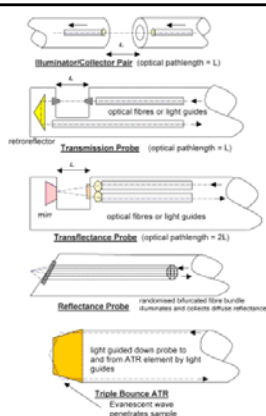
- 2. Distantsanalüüs
  - *In-line*
  - Ka küllalt hea
  - Vaja on kiudoptilist sensorit
  - Enamus meetodeid on kasutatavad
    - IR jaoks on enamasti vaja liiga õhukest kihipaksust
    - IR kiud on väga kallid
  - Võib esineda ummistumist
  - Võib esineda sensori purunemist



29.11.2018

22

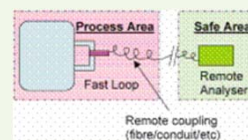
- Läbiv mõõtmine
- Läbiv mõõtmine
- Läbiv mõõtmine
- Hajumise/peegeldumise mõõtmine
  - Pudrud, suspensioonid
- ATR



29.11.2018

## 5. "Proovile" ligisaamise meetodid

- 3. Lävivoolurakus (*sample loop*) mõõtmine
  - *on-line*
  - Sarnane eelmisele
  - Võimalus vajadusel andurit välja võtta ja hooldada ilma protsessi katkestamata
  - Lävivoolurakk võib olla väga vastupidav rõhkudele ja temperatuuridele
  - Lävivoolurakus võivad toimuda soovimatud protsessid
    - ummistumine, tahkumine, kristalliseerumine, ...

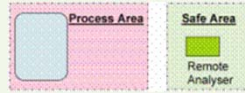


29.11.2018

24

## 5. "Proovile" ligisaamise meetodid

- 4. Tõelise proovi võtmine
  - *At-line* või *off-line*
  - Ei anna nii palju efektiivsuse kasvu
    - Sellest püütakse pigem loobuda



29.11.2018

25

## 6. Modelleerimine/kalibreerimine

- Saadav spekter (või neelduvuse, kiirgusintensiivsuse vms väärtus) tuleb muundada arvuliseks tulemuseks või JAH/EI tulemusteks
- Kaalutlused
  - Enamasti pole võimalik sama reaktori peal viia läbi pikki kalibreerimisi ja uuringuid
  - Sageli piiratakse mingi parameetri (neelduvus mingil lainepikkusel vms) muutumise monitoorimisega

29.11.2018

26

## Kodus:

- Mõelge välja kategooriad meie kursuses läbitud meetodite UV, Vis, NIR, IR, Raman, Fluorestsents sobivuse hindamiseks protsessianalüüsil ja hinnake nende sobivust
- Tulemused vormistage tabelina

29.11.2018

27