

A kémiai folyamatok analízise: az ipari termelés fenntartásának és a környezet megóvásának nélkülözhetetlen eszköze*

Ari IVASKA^a és Johan BOBACKA^b

Process Chemistry Centre, c/o Laboratory of Analytical Chemistry

Abo Akademi University, FI-20500 Turku/Abo Finland

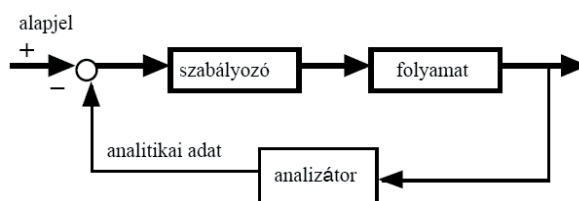
Bevezetés.

A korszerű automatikus folyamatirányítás technikája a legutóbbi évtizedekben jelentős mértékben megváltozott. A hagyományos analitikai eljárások már nem alkalmazhatók a korszerű információs technológiával történő folyamatirányítás során. Ezért indult meg a kutatás és fejlesztés olyan új típusú analitikai módszerek kifejlesztésére, melyek a technológiai folyamatok ellenőrzését, irányítását és automatikus szabályozását lehetővé tették. Így született meg az angol nyelven Process Analytical Chemistry-nek, magyarul: folyamatok kémiai analitikájának, nevezett új tudományterület, melyben a kémián kívül, az elektronikának, a matematikának, az információs technológiának, szabályozás technikának, stb. egyaránt szerepe van. Így születtek meg a folyamatos technológiák korszerű irányítását lehetővé tevő, on-line és in-line analitikai módszerek és a legkülönbözőbb fizikai mérés technikai alapelven működő érzékelők (szenzorok). Napjainkban a vegyiparban a gyártásirányítás, függetlenül attól, hogy szakaszos vagy folytonos technológiát alkalmaznak, számítógépek segítségével történik. A számítógépes ellenőrzés és szabályozás lehetővé teszi, hogy az anyag-, energia felhasználás, termék minőség és termék kizozatal optimális legyen. A jó minőség a termék értékét, eladási árát növeli. A silány minőség árcsökkenést, vagy újrafeldolgozás vagy megsemmisítés esetén a gyártás költségigényét növeli. Korunkban a selejt lerakását, a hulladékok kezelését szigorú környezetvédelmi előírások szabályozzák. Automatizálással, vagyis számítógépes irányítással és szabályozással a teljes rendszer jó működése, és a jó működést hosszú távon biztosító jellemző mérőszámok nagy stabilitása érhető el. A jó és megbízható működés viszont megköveteli az anyagáramoknak, a kémiai folyamatokban résztvevő és azokat kísérő egyes alkotók koncentrációjának gyors és megbízható, nagy pontosságú meghatározását. A környezetvédelmi hatóságok előírásai miatt egyidejűleg a keletkező melléktermékek, hulladékok, szennyvizek mennyiségének mérését, és összetételük meghatározását is el kell végezni. Ezekhez járul még az egészségügyi és közbiztonsági hatóságok által előírt, mérgező, radioaktív, testi épséget veszélyeztető anyagok mennyiségének meghatározása. Valamennyi felsorolt követelmény jelentős kihívást jelentett és jelent ma is, mind az analitikusok, mind pedig a technológusok számára.

Folyamatirányításra alkalmas analízátorok.

Az 1. ábrán a visszacsatolt szabályozási körbe illesztett analízátor látható. A folyamat állapotának helyzetét az

analízátor kimenő jele adja meg. Ez kerül összehasonlításra a program szerint megkívánt, előírt (alap) értékkel. A két érték közötti különbség (hibajel) nagyságát érzékeli a szabályozó beavatkozó egység (pl. szelep), mely működésével a folyamat állapotának helyzetét a megkívánt alap értékre állítja be. Az iparban használatos analízátorokkal kapcsolatos követelmények sok tekintetben eltérnek a hagyományosaktól. Minthogy napi 24 órán át megszakítás nélkül üzemelnek, nagyon fontos, hogy működésük üzemi körülmények között is, hosszú időn át legyen megbízható, kezelésük pedig egyszerű. Az analízis eredménye adja meg az információt a folyamat állapotáról és egyúttal biztosítja a szabályozást is. Minthogy jó és megbízható szabályozás során elsősorban a méréseredmény reprodukálhatóságának és ismételhetőségének kell nagyon jónak lennie és kevésbé a méréseredmény abszolút értékének, gyakran a kevésbé helyes eredményt adó, de kis „szórású“ analitikai módszerek előnyt élvezhetnek. Új folyamat analitikai eljárások kidolgozása során gyakran előfordul, hogy üzemi körülmények között, váratlan szempontokat is figyelembe kell venni. A laboratóriumban jól bevált hagyományos eljárások csak ritkán alkalmazhatók. Jól beválnak viszont azok az eljárások, melyek olyan jól mérhető, egyszerű fizikai tulajdonság mérésén alapulnak, melynek megváltozása nagy érzékenységgel van szoros kapcsolatban az illető vegyület mennyiségével, vagy egyéb fontos tulajdonságával.



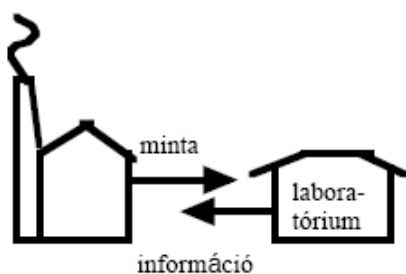
1. Ábra. Analízátor a visszacsatolt szabályozó körben.

A folyamat analízis módjai.

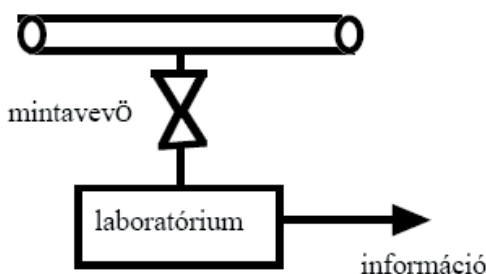
A folyamatos technológia ellenőrzésére szolgáló analíziseknek a megvalósítása többféle módon történhet. Az első megoldások „off line“ módot alkalmaztak. Az anyagáramból vett minta analízise a vizsgált rendszertől elkülönített helyen, laboratóriumban történt. Lásd 2a ábra. Ennek előnyös tulajdonsága, hogy gazdaságos, és a vizsgálatot nagy teljesítményű, megbízható műszerekkel, szakértők végzik. Hátránya a mintavétel és eredményközlés közötti nagy időigény. A következő lépés az analitikai vizsgálatok gyorsítása érdekében az „at-line“ módszerek

* Az angolnyelvű előadást fordította Inczedy János professzor az MTA rendes tagja. ^aemail: ari.ivaska@abo.fi; ^bemail: johan.bobacka@abo.fi

alkalmazása volt. Lásd 2b ábra. Az analízis az anyagáram közelében, üzemi laboratóriumban, betanított üzemi emberek segítségével történt. Hátránya a korábbival szemben, a kivitelezés alacsonyabb színvonala volt. A holt idő további csökkentését tette lehetővé az „on-line“ módszerek alkalmazása, mikoris a vizsgáló műszer közvetlenül van kapcsolatban a vizsgálandó komponens tartalmazó anyagárammal, reaktorral. Lásd 2c ábra. Az online módszerek a mintavétel különbségéből adódóan két csoportra oszthatók. Egyik esetben a főáramból érkező minta oldalcsövön át, folytonosan jut az analizátorba. Így működnek többnyire az infravörös, fluoreszcens, kemilumineszcenciás gáz analizátorok. A másik csoportba tartozó analizátorok működése esetén, automatikusan működő mintavevő segítségével vett, diszkrét minták kerülnek feldolgozásra az analizátorban. Ezesetben a mérési eredmények nem folytonosan, hanem diszkrét időközönként követik egymást. Ebbe a kategóriába tartoznak a gázkromatográfiás, titrálásos és „flow-injection“ módszerek. Meg kell jegyezni, hogy a mai korszerű folyamat gázkromatográfok és titrálók nagyon bonyolultak, de nagyon megbízhatók is.



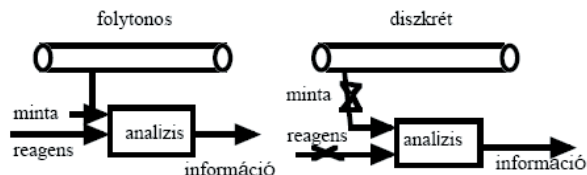
2.a. Ábra. Off-line analízis.



2.b. Ábra. At-line analízis.

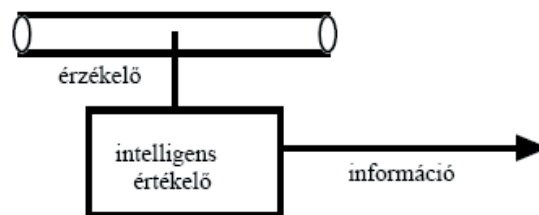
Holt idő nélküli analízis valósítható meg az „in-line“ módszerekkel, melyeknél az érzékelők közvetlenül a vizsgálandó anyag áramban foglalnak helyet. Lásd 2d. ábra. Ezen módszerekkel a folyamat állapota folyamatosan figyelhető meg és folyamatosan irányítható. Ezek közé tartozik a pH-, elektromos vezetés, oldott oxigén mérés és az ionszelektív elektróddal történő ion aktivitás mérése. Egyes kémiai üzemekben, erőművekben az érzékelőket hálózatban kapcsolják össze a legfontosabb alkotók mennyiségének egyidejű, folyamatos ellenőrzése céljából. Kezdetben az in-line módszerek működtetésének nagy problémája a megbízható kalibrálás, és az érzékelők jó működésének folyamatos fenntartása volt. Ma a korszerű, intelligens mikroprocesszorral irányított technika lehetővé teszi, hogy mérések során a kalibráció ellenőrzése, az alapvonal korrigálása és az érzékelők teljesítményének biztosítása mind folyamatos, mind bizonyos időközönként

történő vizsgálatok során megvalósítható legyen. A korszerű intelligens analizátorok el tudják végezni a további információkhoz szükséges adatfeldolgozást, a jelértékek átlagolását, sőt bizonyos bonyolultabb műveleteket is, pl. az összegyűjtött adatsorok Fourier transzformáltjának kiszámítását.

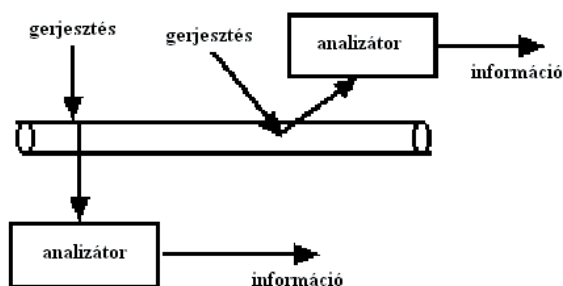


2.c. Ábra. On-line analízis.

Holtidő nélküli analízisek, bizonyos esetekben, elvégezhetők úgy is, hogy a vizsgált minta és a mérőműszer egymással nincsenek fizikai kapcsolatban. Ezeknek az u.n. „non-invasive“ módszereknek működési alapja a vizsgálandó minta és a sugárzó gerjesztő jel között létrejövő, energetikai kölcsönhatás. Ezen módszerek közül említhető példa a gázok összetételének közvetlen mérése infravörös abszorpcióval, vagy a folyadék áramok összetétel ellenőrzése IR-ATR módszerrel, továbbá szilárd anyagok vizsgálata diffúz reflexióval, Röntgen fluoreszcens spektroszkópia alkalmazása a kohászatban, és folyadék áramok koncentrációjának ellenőrzése elektród nélküli vezetőképesség méréssel. Lásd 2e ábra.

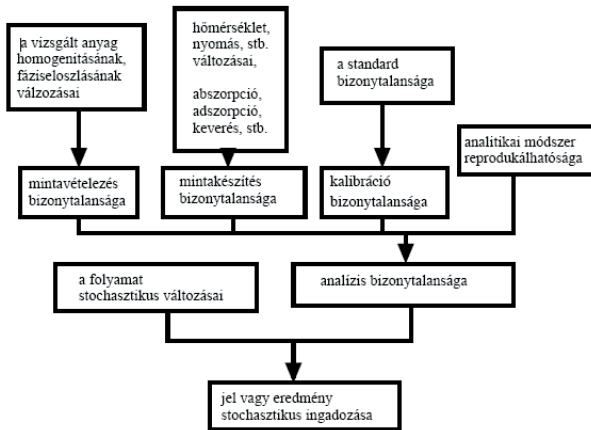


2d. Ábra. In-line mérés.



2e. Ábra. Nem invazív-analízis.

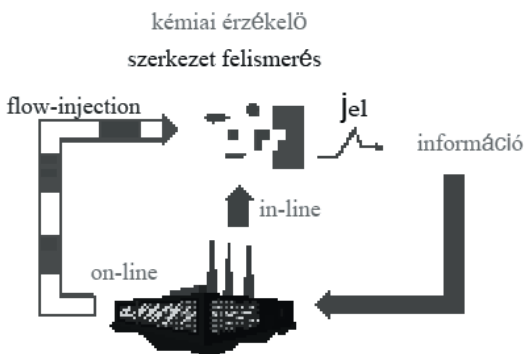
Az analitikai mérések eredményességét, megbízhatóságát számos tényező befolyásolja. Ezek nagyrésze ellenőrizhető, de vannak ellenőrizhetetlenek is. A jel vagy mérési eredmény véletlenszerű (stochasztikus) változásai származhatnak a vizsgált folyamat változásaiból és az analitikai eljárás bizonytalanságából is. A mintavételnek, a minta előkészítésnek, a kalibrálásnak bizonytalansága és az analitikai eljárás ismételtetéséből adódó ingadozás, együttesen határozzák meg a mérési eredmény bizonytalanságát. Hogy a különböző tényezők hogyan befolyásolják, illetve befolyásolhatják a mért jel értékét és az analitikai mérési eredményt, vázlatosan a 3. ábrán láthatjuk.



3. Ábra. A mérési eredményt befolyásoló tényezők.

A 4. ábra azt mutatja be, hogy a folyamat kémiai analízise hogyan illeszkedik (integrálódik) a termelő technológiai üzem működésének folyamatába. Folyamat analitikai módszerek példájaként on-line és in-line csatlakozások láthatók. On-line példaként flow-injection analízis szerepel. Mindkét esetben egyes alkotók specifikus meghatározása történik kémiai szenzor (érzékelő) segítségével. A szenzor felülete csak egyetlen vegyület jelenlétét érzékeli. Az elektromos- vagy fotometriás-, hőmérséklet-, tömeg-, stb. válaszjel nagysága a meghatározandó alkotó koncentrációjától függ. A mért jelek feldolgozásának eredménye az információ, mely megadja a vizsgált folyamat pillanatnyi állapotát. Ez az információ kerül felhasználásra a beavatkozás és szabályozás során. Megjegyezzük, hogy teljesen hasonló visszacsatolt rendszereket alkalmaznak a legkülönbözőbb technológiai szerkezetek, folyamatok irányítására, és döntések előkészítésére.

Kémiai folyamat analízis



4. Ábra. Kémiai folyamat analitikai rendszer egy termelő üzemben. Méréstől az információig.

Kémiai szenzorok szerepe a korszerű folyamatirányításban

Az in-line módszerek alkalmazásának legnagyobb gondja napjainkban a megbízható működésű kémiai szenzorok hiánya. Várható azonban, hogy amint korábban a mikroelektronika az elektronikát forradalmasította, a legújabb mikro- és nanoszerkezet alapú, értelmes eszközök jelenlegi lendületes fejlődése további eredményeket hozhat a kémiai szenzorok fejlesztése terén. A kísérleti laboratóriumokban jelenleg nagy számú szenzor van

kísérleti stádiumban, de a kereskedelemben hozzáférhető szenzorok száma viszonylag csekély. A szenzorok gyakorlati felhasználásáról megjelenő közlemények nagy része a szenzorok válaszával kapcsolatos zavaró hatásokról szól, és csak nagyon kevés a sikeres alkalmazásokról. A szenzor fejlesztésnek legfontosabb kutatási területe ma, olyan új anyagok előállítása, melyeknek kémiai érzékelő funkciója van. Ilyen anyagok: egyes vezető polimerek, különböző szén anyagok, fullerének, szén nanocsövek, grafének stb. A nano szerkezetű kémiai szenzorok kutatása a legutóbbi években vált intenzívvé. Alkalmazhatóságuk kutatása az anyagok kémiai és fizikai tulajdonságainak rendkívül alapos, és részletes megismerését követeli meg. A szenzorfejlesztésben az analitikusoknak szorosan együtt kell működniük az anyagmérnökökkel.

Az in-line csatlakozású szenzoroknak a folyamat szabályozás szempontjából, számos előnyös tulajdonságuk van. Idő-állandójuk nagyságrendje általában néhány másodperc, míg a szabályozandó folyamaté rendszerint néhány perc, sőt óra. Ez azt jelenti, hogy a folyamat időállandójából adódó időtartam alatt, in-line csatlakozású szenzorokkal, nagyszámú mérés végezhető el, vagyis több, különböző szenzorból származó, különféle információ kapható meg. Szenzor hálózat alkalmazásával nagy mértékben megkönnyíthetővé, jobbá, megbízhatóbbá és flexibilisebbé tehető a szabályozás. Ezáltal a technológiai folyamat hatékonysága növelhető, a termék minősége javítható, és egyszerűsíti a termelés paramétereinek esetleges megváltoztatását. A hasznos és fontos analitikai információk száma jelentősen megnövelhető érzékelő-sorok alkalmazásával. Az érzékelő sorok olyan különböző szenzorokat tartalmaznak, melyek a jelenlévő vegyületekre különbözőképpen válaszolnak. A sorok alkalmazása lehetővé teszi, hogy kevésbé szelektív szenzorok felhasználásával is számos, egymástól eltérő tulajdonságú és viselkedésű alkotó egymás jelenlétében meghatározhatóvá váljék. Normális körülmények között, rendszerint a vizsgálandó, jelenlévő alkotók koncentrációjának változása csak szűk határok között mozog. Rendszerint jól ismert a zavaró alkotók minősége és koncentrációja is, továbbá a szenzorokra adott válaszjelük nagysága is. Ez teszi lehetővé a kevésbé szelektív és kevésbé érzékeny szenzorok felhasználását is, mert a válasz megzavarásának kiszűréséhez szükséges korrekciók előzetesen elvégezhetők. Ilyen jellegű korrekció alkalmazására példa: gáz szűrők használata gázáramok egyes fontos alkotóinak folyamatos meghatározására infravörös abszorpciós módszerrel. Ha egyidejűleg a zavaró anyagok koncentrációját is kívánjuk meghatározni, és ismerjük az alkalmazott szenzorok szelektivitását, továbbá az alkotók egységnyi koncentrációjához tartozó válaszjelek nagyságát, úgy egyszerű kemometriás számítással valamennyi kísérő alkotó koncentrációját megkaphatjuk. Hasonló elgondolás alapján működnek a különböző szenzorokat tartalmazó neurális hálózatok. A kemometriai módszerek jelentős és fontos szerepet játszanak a mérési adatokból számítás útján történő, különleges és értékes, releváns analitikai információk kivonásában.

A kevésbé szelektív és kevésbé érzékeny szenzorok alkalmazása azonban kockázatot is jelent. Egyes olyan esetekben, melyekben a folyamatváltozók, mint pl. a hőmérséklet vagy a nyomás, drasztikusan megváltozhatnak, vagy a nyersanyag minőségében történhet jelentős változás.

Ilyen esetekben előfordulhat, hogy a kevésbé érzékeny szenzorok nem adnak megbízható információt a folyamat állapotáról, és mind a szabályozó rendszer, mind pedig annak kezelője, téves korrekciós beavatkozásra kapnak utasítást. Az analitikai műszerek hibás működése tehát súlyos károkat, vagy baleseteket is okozhat. Az érzékelő szenzor elektromos válaszele átalakítható, viszonylag egyszerűen és nagyon előnyösen, optikai jellé. Fényvezető szál alkalmazásával a jel nagyon egyszerűen vihető el az üzemi szabályozó egységéhez. Az optikai jel további előnye az is, hogy az elektromos jeltől eltérően, kevésbé érzékeny elektromágneses zavarokra.

Összefoglaló megállapítások.

A technológiai folyamatok analitikai kémiájában folyamatos működésű analitikai műszereket alkalmaznak. Nagyon fontos hangsúlyozni, hogy a folyamat analitikai rendszer sikeres megtervezésében és megvalósításában alapvető szerepet játszik a mélyenszántó mérnöki tudáson és a műszerezés feladatainak ismeretén túl, a feladat kémiai hátterének, problémáinak alapos, részletekbe menő feltárása és megismerése. A folyamat kémiai analízis gyökerei a valóságban nagyon mélyek, és módszerei a hagyományos kémiai analízis módszerein alapulnak. Végül nagyon fontos kijelenteni, hogy a folyamat analitikai mérésekben, éppen úgy mint bármilyen analitikai munkában, egy analitikai módszert csak akkor tekinthetünk használhatónak, ha annak korlátait ismerjük, és az analízis eredménye csak akkor fogadható el helyesnek (korrektnek), ha a hibáját ismerjük.

Ajánlott irodalom:

1. D.P.Manka (Ed.): *Automated Stream Analysis for Process Control*, Vol 1 and 2, Academic Press: New York, **1982**.
2. K.J.Clevett: *Process Analyzer Technology*, John Wiley & Sons: New York, **1986**.
3. R. Annino and R. Villalobos: *Process Gas Chromatographs - Fundamentals and Applications*, Instrument Society of America, Research Triangle Park, **1992**.
4. F. McLennan and B.R. Kowalski: *Process Analytical Chemistry*, Blackie Academic Professionals: London: **1995**.
5. K.G. Carr-Brion and J.R.P. Clarke: *Sampling Systems for Process Analysers*, Butterworth-Heinemann: Oxford, **1996**.
6. K.H. Koch: *Process Analytical Chemistry - Control, Optimization, Quality, Economy*, Springer - Verlag: Berlin, **1997**.
7. Inczédy J.: *Kémiai folyamatok műszerezés ellenőrzése* Veszprémi Egyetemi Kiadó: Veszprém, **2001**.

Process Analytical Chemistry, necessity for the modern industry and environment.

Technological development in the chemical industry has gone towards automation and computer control of manufacturing processes. Monitoring and control of emissions to the environment are also automated to a large extent. Therefore development of the analytical methods for process industry is of great importance and has led to development of a new scientific discipline: Process Analytical Chemistry, which is in the crossroad of Chemistry and Chemical Engineering. By using computer control it is possible to automate processes with narrow stability range or which are unstable without control. This requires accurate measurements of the material streams and concentrations of the

active compounds in the process. Continuous analysis of main and by-products is also important. The environmental authorities require continuous monitoring of discharges and effluent streams. Analysis of poisonous and radioactive materials has also to be done automatically.

In developing process analytical methods the analytical problems often have to be seen from a completely new point of view. There are several ways to perform analyses in the chemical process industry. The first and oldest way is to use off-line methods. In those methods samples are taken manually and then transferred to a central laboratory serving the whole plant or even several plants. The samples are then analyzed by the staff of the laboratory who reports the results to the people in charge of the operation of the process. Next stage towards more automation of analytical work in chemical processes is the use of at-line methods. In these methods samples are still taken manually but analyzed in close proximity to the process line in a plant laboratory by plant operating staff. To minimize the dead time in connection with analysis, the instruments can directly be connected to the process for monitoring the key component in reactors, process streams and gases. The on-line methods can be divided into two groups depending on the sampling procedure. In the continuous methods the sample is led by a side tube directly to the analyzer. Most of the gas analyzers are working according to this principle. In the other type of on-line methods the analysis is done on discrete samples withdrawn automatically from the main stream by a sampling system. The sample is then processed by an automatic analyzer. The results are not received continuously but at discrete time intervals. Analyses without dead-time can be done by inline methods where the sensors are placed directly in the process stream. By using these methods the state of the process is continuously monitored.

Analyses without dead-time can also be performed with methods where the instrument is not in physical contact with the sample. These non-invasive methods, are based on energetic interaction between the excitation signal and the material to be analyzed. As examples of these methods can be mentioned measurement of IR-absorption directly through the process gas, use of IR-ATR method in monitoring liquid process streams.

The analytical determination is influenced by many factors. Some of them can be controlled and some of them are uncontrollable. The stochastic variations in the signal or the result are basically affected by stochastic variations in the process itself and by the uncertainty in the analytical procedure. Uncertainty in sampling, sample preparation and calibration together with reproducibility of the analytical method will contribute to the uncertainty in the result of the analysis.

The use of in-line working sensors gives several advantages to process control. The time constant of a sensor is in the order of few seconds whereas the time constant of a chemical process is typically several minutes or even hours. This results in increase in the efficiency of the process, better quality of the end product and makes it also easy to change production parameters. More analytical information can be received by using an array of sensors where the sensors respond differently to different compounds. The electrical response of a sensor can with advantage be transformed to an optical signal. Use of fiber optics makes it then easy to transport the signal to the control units of the plant. Understanding of the chemical background of the problem are the necessary increments in planning and implementation of a successful process analytical system. The roots of process analytical chemistry are deep in the traditional analytical chemistry. Finally, it should be emphasized that even in process analytical measurements, as in any analytical work, an analytical method is useful only when know its limitations and the result of an analysis is correct only when we know its error.