

MJERNA I REGULACIJSKA TEHNIKA

Uređuje: Nenad Bolf



N. Bolf*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišta u Zagrebu
Zavod za mjerenja i automatsko vođenje procesa
Savska cesta 16/5a, 10 000 Zagreb

Novosti i napredak u procesnoj analitičkoj tehnologiji

Razmatramo nove trendove u procesnoj analitičkoj tehnologiji, uspoređujemo troškove i ostvarenu dobit kroz primjere primjene PAT-a, kao i budućnost u kontekstu digitalizacije. Razvoj laserske tehnologije i značajno porasla računalna moć šire primjenu sve do vođenja procesa u stvarnom vremenu.

Procesna analitička tehnologija (PAT) naglo se razvija posljednjih godina. Razvoj laserske tehnologije, minijaturizacija optičkih i elektroničkih komponenata i primjena složenih kemometrijskih modela omogućili su primjenu novih serija instrumenata instaliranih u polju koji mogu veoma selektivno analizirati čak i raznovrsne smjese tvari. U ovom prilogu pokušat ćemo dati kratak pregled novosti i opisati neke od novih primjena PAT-a.

Uvodno o PAT-u

Već smo pisali o PAT-u prije dvije godina (Kem. Ind. 67 (9-10) (2018) 466–469),⁴ no zapitajmo se je li Paul Gmelin bio svjestan uspješne priče koju je pokrenuo u kemijskoj procesnoj industriji. Početkom XX. stoljeća zaposlenici u fizikalnom laboratoriju *Badische Anilin-Soda Fabrik* (BASF) u Ludwigshafenu u Njemačkoj suočili su se s velikim izazovom: tijekom pokusa na sintezi amonijaka trebali su nadzirati sastav glavnih tokova plinova na postrojenju. Gmelin je tada razvio tzv. cijevni analizator. Taj analizator mjerio je omjer plinovitih dušika i vodika tijekom sinteze i tako vodio proizvodnju amonijaka. Gmelin je 1913. patentirao

svoj cijevni analizator i rođen je PAT. Nakon toga PAT je polako, ali sigurno napredovao. Njime se mjere kemijska svojstva, sastav smjesa, koncentracija i njihove kontinuirane promjene. Sve su to ključne informacije za vođenje procesa.

PAT se posljednjih godina seli iz laboratorija na postrojenja i ostvaruje ključne prednosti u usporedbi s laboratorijskim analizama. Ključ je u tome što se tradicionalna *off-line* kontrola kvalitete oslanja na uzimanje uzoraka i transport na analizu u laboratorij za kvalitetu. Proći će nekoliko sati, a često i više, prije nego što rezultati postanu dostupni. To kašnjenje onemogućuje kontinuirano održavanje i regulaciju optimalnih uvjeta u procesu. Posebno se to odnosi na šaržne procese. Budući da PAT donosi rezultate u stvarnom vremenu ili vrlo brzo, moguće je kontinuirano pratiti proces i provoditi optimiranje prema ciljanom proizvodu.

Tijekom recentnih godina PAT se etablirao i sada se već široko primjenjuje u procesnoj industriji. (Naravno, riječ široko nije primjenjiva u Hrvatskoj). Danas obuhvaća više od 80 različitih mjernih metoda za kapljevine, plinove i krutine (dio je prikazan u tablici 1). Kreće se od jednostavnih mjernih metoda, poput mje-

Tablica 1 – Odabir PAT uređaja za mjerenje različitih veličina¹

PLINOVI	KAPLJEVINE												KRUTINE
	boja	sastav	koncentracija	vodljivost	gustoća	dezinfekcija	metali nutrienti	otopljeni kisik	pH ORP	sumarni parametar	mutnoća	viskoznost	
	Photometer	Raman	Ultrasonic	Conductive	Resonance	Chlorine	Colorimetric	Amperomet	Glass	Colorimetric	Absorption	Torque	
	Spectrometer	IR-Absorption	Resonance	Inductive	Radiometric			Optical	Isfet		Scattering		
	sastav	koncentracija	gustoća	kisik	Napomene:							sastav	mokrina
	Raman	TDL-AS ¹⁾	MEMS ²⁾	QF ³⁾	¹⁾ TDL-AS = Tunable-diode laser absorption spectroscopy ²⁾ MEMS = Micro-mechanical electrical system ³⁾ QF = Quench fluorescence ⁴⁾ TDR = Time-domain reflectometry							Raman	TDR ⁴⁾

* Prof. dr. sc. Nenad Bolf
e-pošta: bolf@fkit.hr

Tablica 2 – Usporedba NIR i Ramanove spektroskopije¹

	(FT)-NIR <i>in-line</i>	Raman <i>in-line</i>
Tehnički podatci		
donja granica detekcije	> 100 ppm	> 200 ppm
donja granica kvantifikacije	> 200 ppm	> 2.000 ppm
vrijeme ažuriranja	5 s (jednostavne molekule) do 4 min (kompleksne)	15 s (jednostavne molekule) do 30 min (kompleksne)
Kvalitativna usporedba		
Zajednička prednost	• jedna sonda za veliki raspon molekula – male i kompleksne istovremeno	
Posebne prednosti	<ul style="list-style-type: none"> • dobro poznata tehnika • brži odziv (visokoprecizna mjerenja unutar 1 min) • jeftinija (posebno hardver) • lakše do Ex-suglasnosti 	<ul style="list-style-type: none"> • brže procesiranje signala • analiza krute i kapljevite faze u suspenziji • vrlo osjetljiva za izomere i polimorfe u krutinama • lakše „održavanje“ modela i prijenos na druge hardverske platforme
Ograničenja	• vodeni mediji problematični za analite niske koncentracije	• Npr. amonijak < 1 g l ⁻¹

renja vodljivosti, viskoznosti i pH, preko fotometrije, paramagnet-skog mjerenja kisika i diodno-laserske spektroskopije (DLS), do novih, složenih, metoda poput Ramanove i ultraljubičaste (engl. *ultraviolet – UV*) spektroskopije.

Procesna analiza provodi se na nekoliko različitih načina, o čemu smo već pisali: *in-line*, sa senzorima izravno u reaktoru, spremniku ili cijevi; *on-line*, s pripadajućim automatskim uzorkovanjem i pripremom uzoraka; i *at-line*, s uzastopnim uzorkovanjem.²

Zahtjevi za analizatorima u procesu, posebno u kemijskoj industriji, višestruki su: trebali bi pratiti odvijanje procesa, biti prilagođeni za opasne zone, teške radne uvjete i zahtjevne medije. Zbog fluktuacije u sastavu nužna je visoka razina robusnosti i selektivnosti. Održavanje treba biti što jednostavnije. Potrebna su, također, standardizirana sučelja za prijenos podataka prema sustavu za vođenje procesa. Na taj način moguće je ostvariti ciljeve primjene PAT-a: povećanje prinosa, kapaciteta postrojenja i smanjenje utroška energije ili troškova rada.

U prošlosti spektroskopski uređaji nisu bili dovoljno brzi, bez odgovarajuće hardverske i softverske podrške, a bili su skloni kvarovima. Međutim, napredak u laserskoj tehnologiji, moćnija mikroročunala i primjena složenih kemometrijskih modela sada omogućavaju primjenu novih uređaja koji mogu visokoselektivno analizirati različite smjese tvari. Primjenom takvih uređaja mjerenja i analize relevantne za kvalitetu sele se iz laboratorija na proizvodne linije.

Trendovi u procesnoj analitici

Posljednjih godina posebno se bilježi velik napredak u Ramanovoj tehnologiji. Metoda koja se zasniva na laseru analizira plinove, kapljevine i krutine do razine molekula. Ramanova spektroskopija temelji se na interakciji upadajućeg monokromatskog snopa svjetlosti s tvari koja se analizira. Pojedinačni fotoni prenose dio svoje energije na molekule, ali i obrnuto, molekule također mogu prenijeti energiju na fotone. Raspršivanje svjetlosti stvara uzorak nalik „otisku prsta“ za svaku tvar, što nam pruža informacije o sastavu i prirodi tvari koju analiziramo. U laboratoriju se Ramanova spektroskopija već pokazala vrijednom za analizu složenih tvari,

a komercijalni Ramanovi sustavi sada su dostupni u robusnim i pouzdanim *in-line* verzijama. Ramanova tehnologija omogućuje mjerenje kroz staklene stijenke reaktora ili prozorčiče.

Zbog brze obrade signala izmjerene vrijednosti dostupne su (u najboljem slučaju) za 15-ak sekundi, stoga omogućuju viševeličinsku analizu u stvarnom vremenu. To za složene procese znači mnogo. Poznavajući detaljno sastav smjese, proces se može optimalno voditi i smanjiti potrošnju sirovina i energije. Na primjer, u proizvodnji sintetičke gume određivanjem strukture polimera i ostatka monomera, smanjujemo otpad. Ramanova spektroskopija također se može primijeniti za praćenje proizvodnje i obrade sintetskog plina (H₂ + CO) pri proizvodnji amonijaka ili uree, a time i znatno povećati prinos. Otvaraju se i nove mogućnosti za kontrolu rasta stanica u bioreaktorima. Ovdje je važno precizno određivanje koncentracije glukoze i metabolita. Zahvaljujući mjerenju *in-line*, ne čeka se na laboratorijske analize, već se proizvodi (šarže) mogu distribuirati odmah po završetku proizvodnje. Primjena Ramanove spektroskopije bitna je i za praćenje procesa destilacije.

Razvoj je, također, doživjela ultraljubičasta-vidljiva (engl. *ultra-violet-visible – UV-Vis*) i blisko infracrvena (engl. *near infrared – NIR*) spektrometrija. Ovdje je trend prijelaz s *on-line* na *in-line* mjerenje kao posljedica tehničkih inovacija. *In-line* spektrometrija može se postići vrijeme mjerenja u rasponu sekundi, što omogućuje primjenu naprednog vođenja procesa. Uz to, manja složenost instrumenata donosi veću primjenu u praksi. Do sada su spektrometri bili smješteni podalje od procesa, a s mjernim sondama bili su povezani svjetlovodnim kablovima. Inovativni *in-line* spektrometri integriraju nekad odvojene komponente u kompaktne uređaje. Na taj način izravno se instaliraju na procesu i integriraju u sustav za vođenje (U tablici 2 dana je usporedba Ramana i NIR-a.).

Korist od visokopreciznih spektrometra vidljiva je pri analizi boja proizvoda. Za razliku od fotometara, koji rade na samo jednoj ili nekoliko valnih duljina, novi procesni spektrometri mjere u cijelom vidljivom području (valna duljina UV/Vis-a kreće se od oko 200 do 750 nm), pa je time pokriven cijeli spektar boja. Raspon valnih duljina NIR-a (oko 700 – 3000 nm) u stanju je pobuditi molekularne vibracije. Iz reflektiranih spektara može se odredi-

ti molekularni sastav. NIR se može primijeniti i za identifikaciju i kvantifikaciju tvari. NIR spektroskopija je, stoga, prikladna za kemijske analize, npr. za određivanje sadržaja vode u sirovini ili proizvodu koji se suši, kao i za kontrolu kvalitete i vođenje procesa.

Razvijale su se i metode mjerenja mokrine u krutim tvarima i koncentracije u otopinama. Reflektometrija u vremenskoj domeni s inteligentnim mikromodulima (engl. *time domain reflectometry with intelligent micromodule elements* – TRIME-TDR) sve se više primjenjuje za mjerenje mokrine. Ta posebna varijanta radarskog mjerenja vrlo je precizna i pouzdana mjerna tehnika. Temelji se na generiranju impulsa koji putuje duž vodiča i reflektira se. Vrijeme prolaska impulsa izravno je povezano sa sadržajem vode ili mokrinom materijala. Za razliku od ostalih tehnika, vodljivost nema utjecaja na mjerenje, što donosi veliku točnost.

Za mjerenja koncentracije kapljevina dostupni su novi sustavi za *on-line* mjerenje u stvarnom vremenu koji rade s površinskim akustičnim valovima (engl. *surface acoustic waves*). To su visokofrekventni zvučni valovi koji se vladaju slično seizmičkim valovima. Određivanjem vremena prijelaza i amplitude vala mogu se odrediti akustični parametri kapljevine, poput brzine zvuka u mediju, impedancije i gustoće, a na temelju njih izračunati koncentracija. Sustav nema pokretnih dijelova i održavanje je jednostavno.

Za praćenja sastava plinova, ugodiva diodno-laserska apsorpcijska spektroskopija (engl. *tunable diode-laser absorption spectroscopy* – TDLAS) dobiva sve više na važnosti u usporedbi s npr. plinskom kromatografijom (engl. *gas chromatography* – GC). Suvremeni TDLAS analizatori *on-line* selektivno mjere nečistoće, poput amonijaka, vlage ili acetilena, s velikom preciznošću, čak i pri koncentracijama ispod 1 ppm. Analizatori mjere unutar nekoliko sekundi, što omogućuje brzo djelovanje i bolju regulaciju. Time se održava specifikacija proizvoda, izbjegava se trovanje katalizatora i minimizira potreba za spaljivanjem na baklji.

Troškovi u usporedbi s koristi

Prethodno prikazana poboljšanja pokazuju da PAT može biti koristan u svakom koraku proizvodnog procesa, od analize sirovine, analitike u procesu i analize proizvoda. PAT uređaji mogu se primijeniti pri praćenju čistoće sirovine i koncentracije katalizatora, kao i za podešavanje stehiometrijskog odnosa u reakcijskim smjesama. Podatci o koncentraciji i stanju iz procesa omogućuju bo-

lje razumijevanje procesa primjenom korelacijske analize. Brzo dostupna PAT mjerenja poboljšavaju vođenje procesa i primjenu vođenja u stvarnom vremenu.

Prema tome, upotreba PAT-a dovodi do veće konverzije i nadzora cjelokupnog procesa do gotovog proizvoda. Neadekvatne šarže i tako nastali otpad izbjegavaju se, a nusproizvodi smanjuju. Povećava se prinos, poboljšava kvaliteta proizvoda, optimizira se proizvodni proces i štedi energija i reaktanti. Kapacitet i dostupnost postrojenja su veći.

Međutim, oko primjene postoje i rezerve. Jedan od razloga je što su troškovi PAT-a često precijenjeni, a koristi podcijenjene. Iz proizvodnje dolazi tipični prigovor: "PAT je vrlo skup, zar ne?" Na prvi pogled čini se da je investicija visoka. To je zato što su PAT rješenja specifična. Štoviše, uvijek se moraju individualno prilagoditi određenom procesu i zahtjevima korisnika. PAT sustav čini senzor ili uzorkovanja i pripreme uzorka, analizator, recirkulacija ili odlaganja uzorka. Ako je potrebno, dodaje se sustav za umjeravanje. Kao i kod svih investicijskih odluka, koristi moraju biti jasne od početka, a troškovi moraju biti u razumnoj proporciji. Uz to, uvijek treba uzeti u obzir različita mjerna načela i dizajn.

Postavlja se i pitanje troškova održavanja: "Nisu li i oni visoki?" I ovdje je obično odgovor "Da". Iako je postignut velik napredak, PAT sustavi skuplji su za održavanje od standardnih mjerenja temperature, tlaka, protoka i razine. Budući da su procesni analizatori složeniji, s više mehaničkih komponenata i osjetljivih dijelova, održavanje čini prosječno 5 do 10 % ukupnih troškova (kapitalnih izdataka, CAPEX-a) za određeno mjerenje. Međutim, izdatak se može unaprijed smanjiti predviđanjem i pripremom mjerne lokacije prema zahtjevima. Tada je zadatak analitičkog inženjera odabrati prikladan senzor s niskim troškovima održavanja ili projektirati prilagođeni sustav uzorkovanja s, npr., pravilno odabranim filtrima, separatorima i odgovarajućim materijalima za konstrukciju.

Neki PAT uređaji, kao što su TDLAS ili Ramanovi analizatori, također već imaju funkcije dijagnostike, provjere i praćenja vlastitih funkcija. Inteligentna tehnologija suvremenih senzora omogućava proračun i obradu signala s više senzora već u samom uređaju. Standardizirane dijagnostičke poruke s uputama za rad omogućuju praćenje stanja uređaja. Kontinuirana samodijagnostika jamči siguran rad postrojenja. Automatski generirani ispitni protokoli podržavaju provjeru u skladu s propisima, zakonima i standardima specifičnim za industriju. Funkcije nadzora omogućuju provedbu prediktivnog održavanja na temelju praćenja trendova.

Tablica 3 – Primjeri odabira i primjene PAT-a³

Zadatak	Mjerno načelo	Korist	Investicija	Povrat investicije
Praćenje reakcije, trovanje katalizatora	Mjerenje toplinske vodljivosti	Poboljšanje u procesu i smanjivanje gubitka H ₂	120 000 €	3 mjeseca
<i>On-line</i> praćenje ravnotežne koncentracije karboksilnih kiselina	NIR spektroskopija	Stabilizacija procesa kristalizacije	675 000 €	12 mjeseci
Praćenje procesa destilacije, sastava pojne smjese	NIR spektroskopija	Napredno automatsko vođenje kolone	350 000 €	6 – 12 mjeseci
Određivanje zaostale vlage u prašcima	Mikrovalna apsorpcija	Manje vrijeme sušenja i bolja kvaliteta proizvoda	50 000 €	24 mjeseca
Detektor tinjajućih požara	Nedisperzivni IR	Sigurnost procesa	200 000 €	Smanjenje rizika
Nadzor konačnog proizvoda	NIR spektrofotometrija	Distribucija proizvoda bez čekanja na laboratorijsku analizu	350 000 €	12 mjeseci
Praćenje procesa u svrhu vođenja	Ramanova spektrofotometrija	Manje proizvoda izvan specifikacije zbog čekanja na laboratorijske analize	300 000 €	6 mjeseci

