

6. Kolloquium Arbeitskreis Prozessanalytik

08. und 09. November 2010 in Waldbronn

Prozessanalytik zur Prozessoptimierung - Anwendungen in Petrochemie und Polymerindustrie

Online und inline Prozesskontrolle der Materialeigenschaften von Polymeren mittels zeitintegrierender Fluoreszenzspektroskopie

Dr. Jens Bublitz

Inhaltsübersicht

- Einführung

- Grundlagen

- Laser-induzierte Fluoreszenz Spektroskopie
- Zeitintegrierende Fluoreszenz Analyse – **FLUOVISOR**

- Anwendungsbeispiele

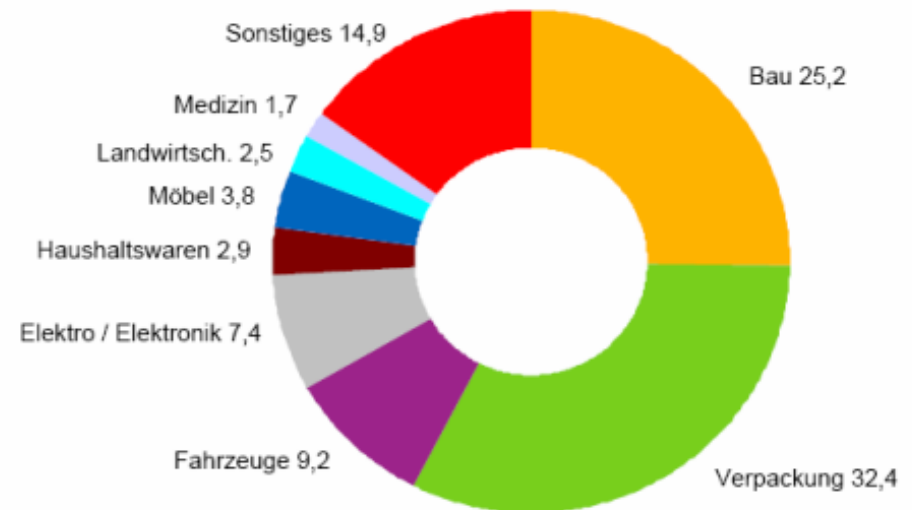
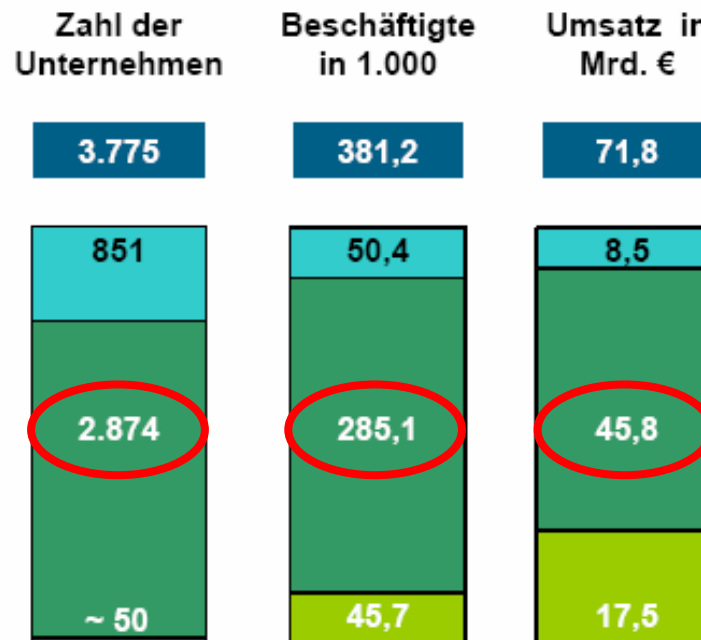
- online Analyse der Molekulargewichtsverteilung von Polyamid 6
- Nachweis des Gehaltes an Gelteilchen in EVA
- online Analyse des Polymerisationsgrad von PET Folien
- Dickenbestimmung unterschiedlicher Kunststoffbeschichtungen

- Zusammenfassung

Einführung

Motivation - Marktübersicht

Kunststoffverarbeitende Industrie in Deutschland:



Verarbeitete Menge:

2007: ca. **12.5 Mio t**

2009: ca. **10.7 Mio t**

2010: **???**

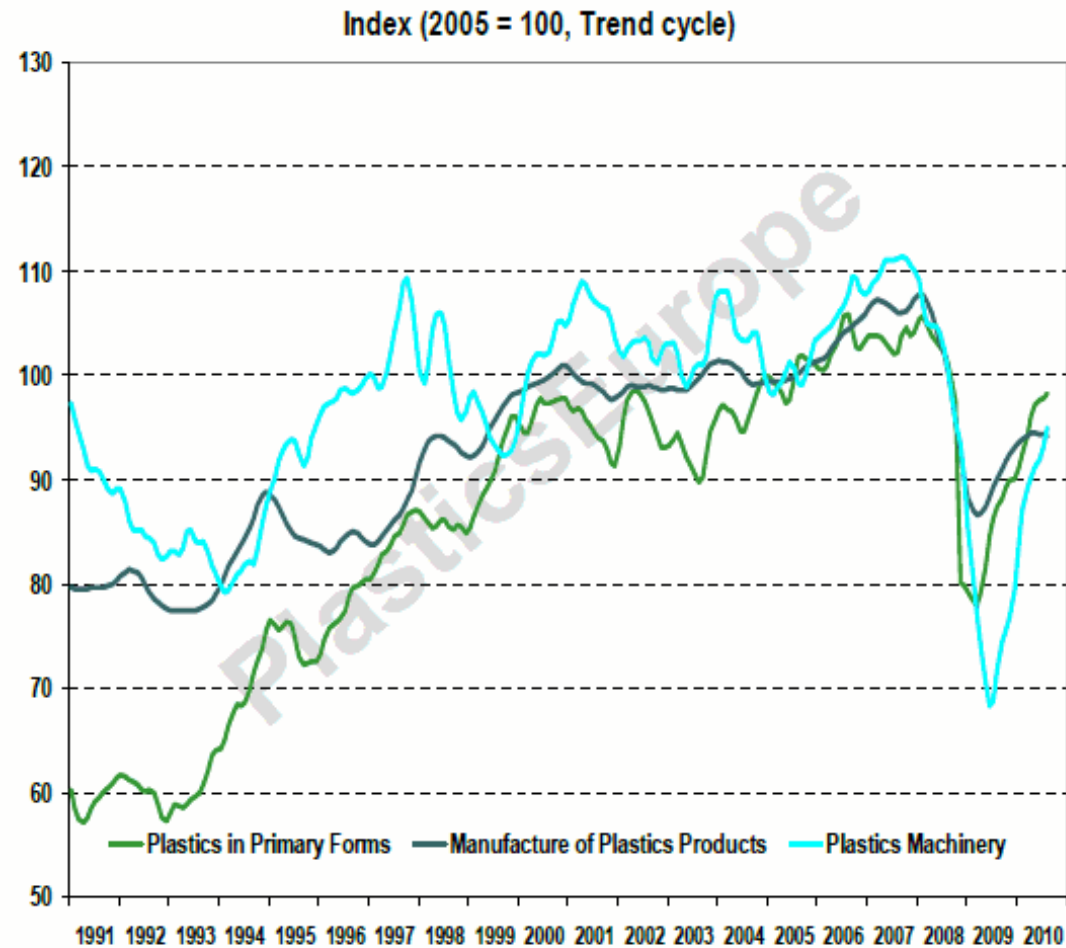
KIENZLE®
Prozessanalytik

Quelle:

PlasticsEurope
Der Verband der Kunststoffherzeuger

Einführung

Motivation - Marktübersicht



Actual data status of Production: 08/2010

Einführung

Motivation - Prozessanforderungen

Wesentliche Verarbeitungsprozesse:

- Compoundierung => Werkstoffveredelung
- Extrusion => Fertigung von Halbzeugen/Folien
- Beschichtung => Werkstoffveredelung
- ...

Steigenden Anforderungen z.B. an Qualität, Preis, Flexibilität erfordern dabei:

- Optimierung der Prozessbedingungen/-führung
- Beschleunigung von Prozessen, z.B. Chargenumstellung, Materialprüfungen
- Einsparung von Ressourcen
- ...

⇒ Einsatz geeigneter inline und online Messtechniken

Einführung

Inline/online Prozessüberwachung – Anforderungen

Grundsätzliche Systemeigenschaften:

- einfache Implementierung
- zerstörungsfrei
- möglichst berührungslos
- störungsunempfindlich
- kalibrierbar
- bedienungsfreundlich
- kosteneffizient
- ...

Anpassung an Produkt-/Prozesseigenschaften:

- Temperatur
- Druck
- Viskosität
- Feuchte
- Sauerstoffgehalt
- ...

Einführung

Inline/online Prozessüberwachung – Messverfahren

Klassische Messverfahren:

- Rheologie
- Ultraschall
- ...

Spektroskopische Messverfahren

- UV-VIS
- NIR
- ATR-IR
- Terahertz
- Raman
- ...
- Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

FLUOVISOR

Grundlage des Verfahrens:

**Das physikalische Prinzip der zeitintegrierenden,
laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie mit
Anregungswellenlängen überwiegend im
ultravioletten Spektralbereich in Kombination mit
faseroptischen Sensoren**

=> LIF(t)

Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

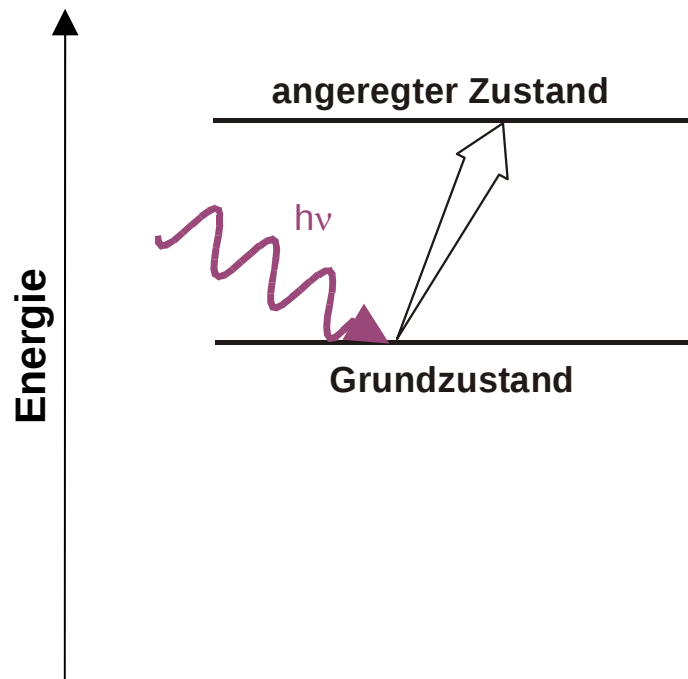
Wechselwirkung zwischen Licht und Materie



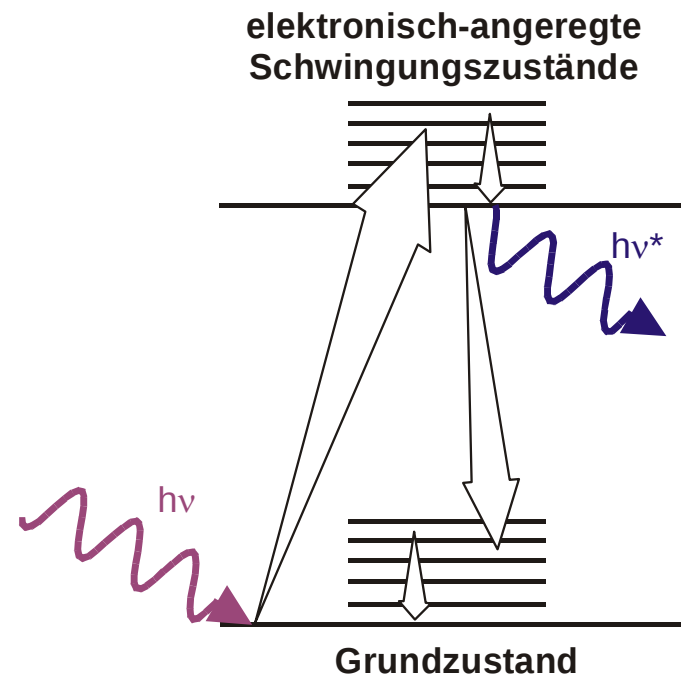
Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Wechselwirkung zwischen Licht und Materie

● Absorption:

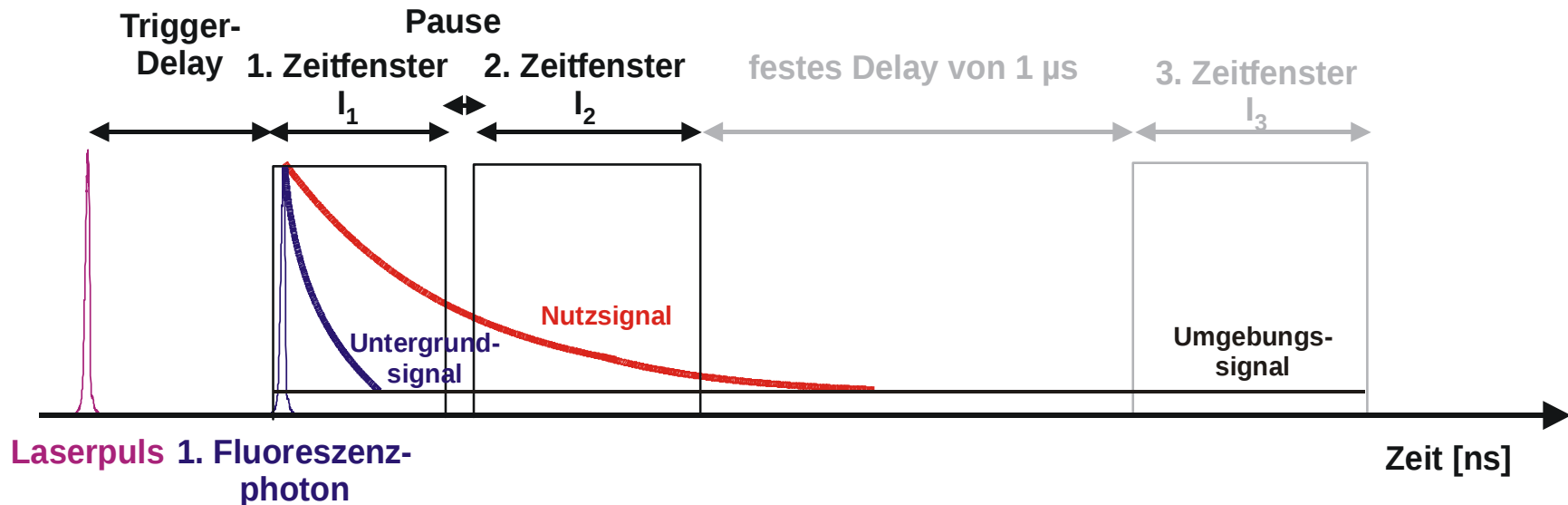


● Fluoreszenz:



Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Zeitintegrierende Registrierung LIF(t) - Messprinzip



Differentielle Messgröße I_2/I_1 in Abhängigkeit vom jeweiligen Messparameter.

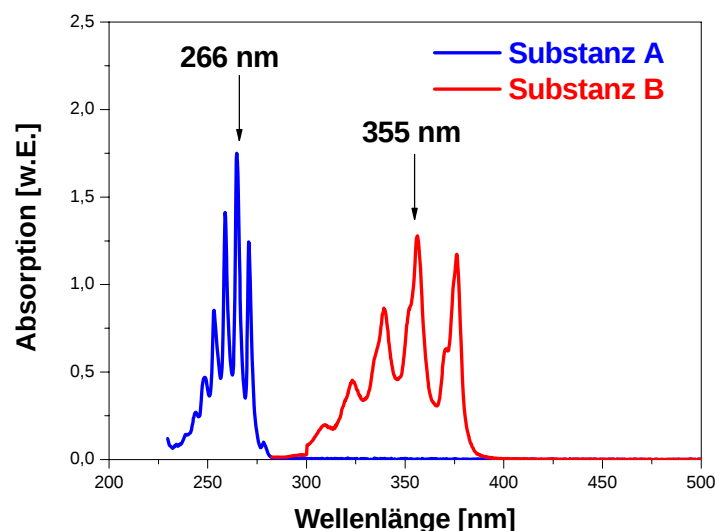
⇒ **Effiziente Unterdrückung von Störeinflüssen.**

Deutsches Patent: DE 195 07 119

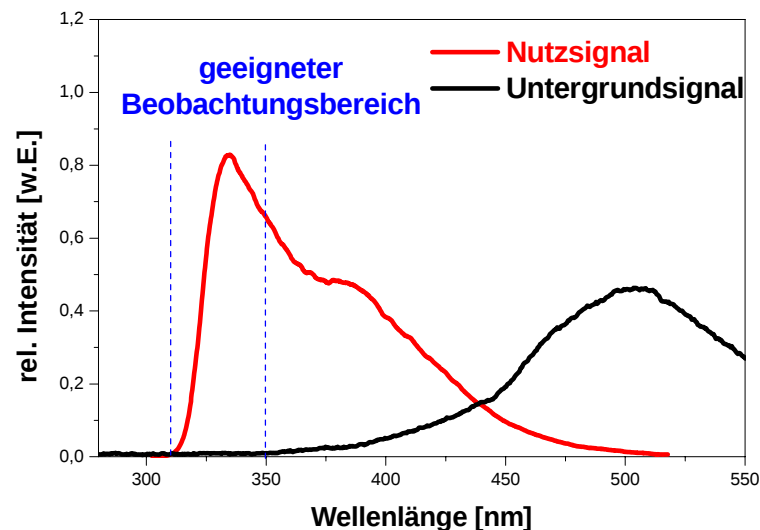
Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Zeitintegrierende Registrierung LIF(t) - Systemanpassung

Anregungswellenlänge



Beobachtungswellenlänge



Zusätzlicher Parameter: Unterschiede im zeitlichen Abklingverhalten der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren

⇒ Drei Parameter zur Systemkonfiguration

Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Zeitintegrierende Registrierung LIF(t) - Systemmerkmale

Edelstahl Geräteversion

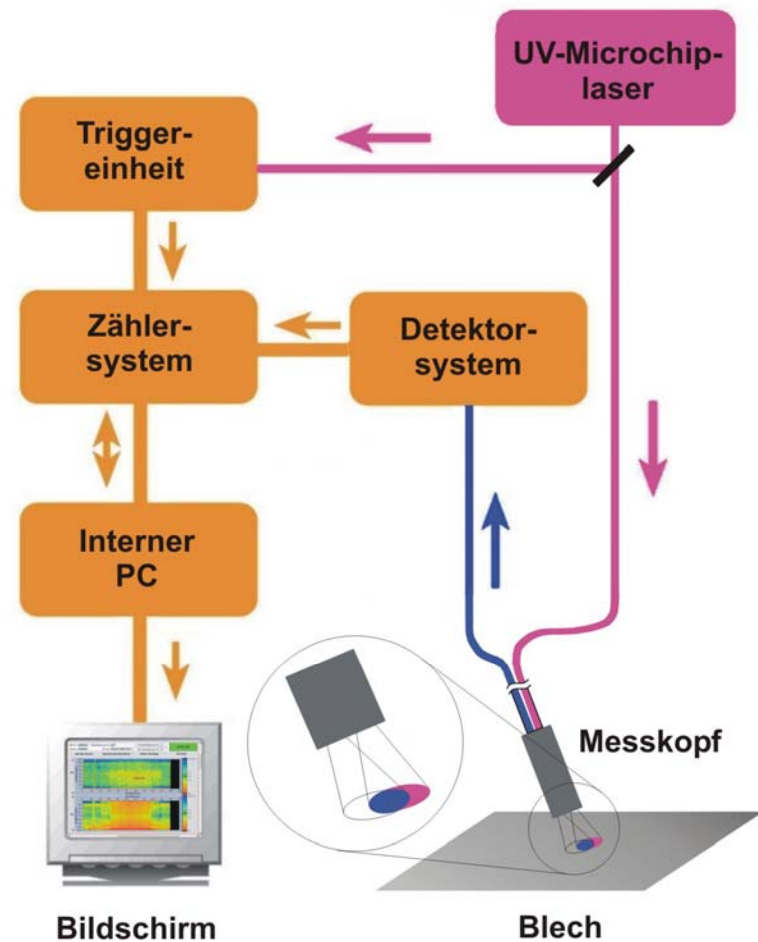


19" Geräteversion



KIENZLE®
Prozessanalytik

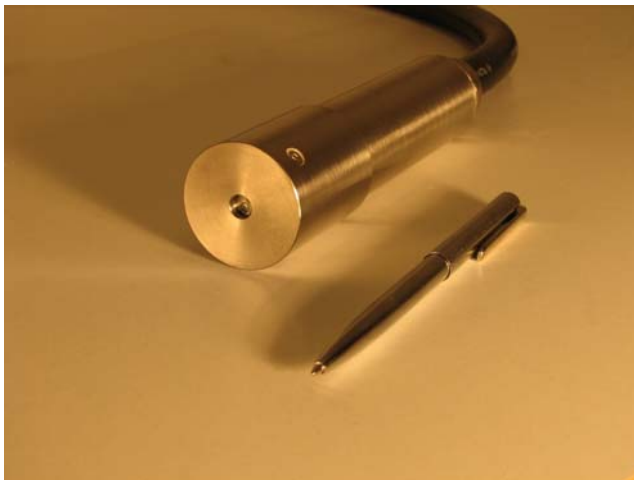
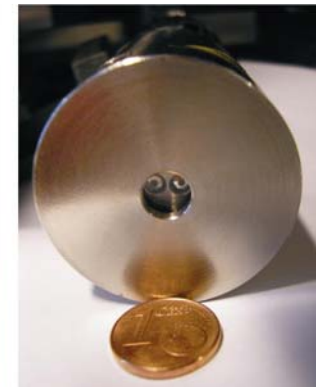
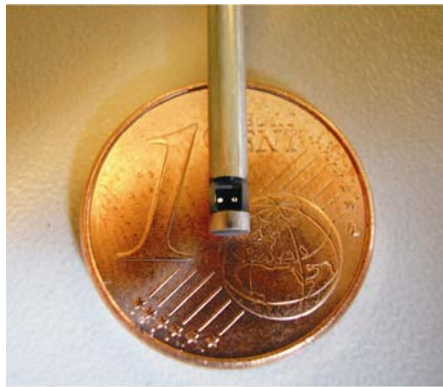
Funktionsschema



Grundlagen

Zeitintegrierende Registrierung LIF(t)

Systemmerkmale - Messkopfvarianten

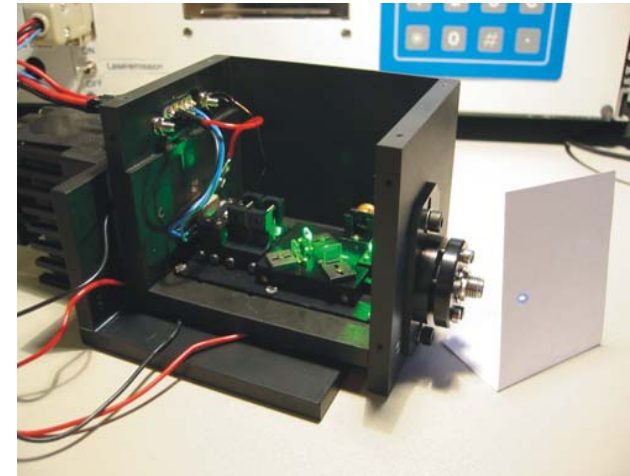
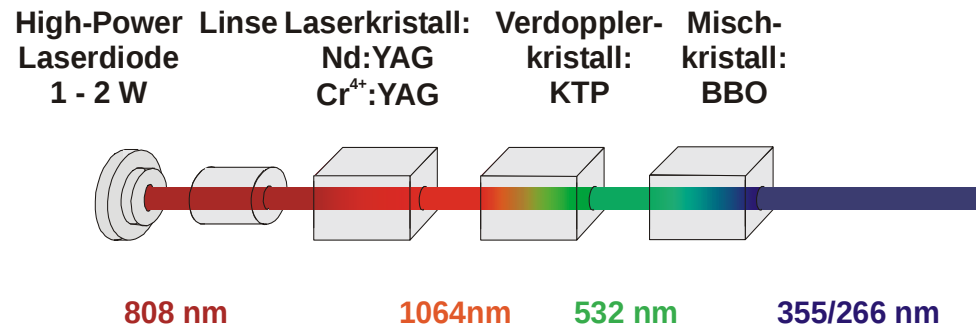


KIENZLE®
Prozessanalytik

Grundlagen

Zeitintegrierende Registrierung LIF(t)

Systemmerkmale - UV-Microchiplaser



Wellenlänge:	1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm
Mittlere optische Leistung:	typ. 20 mW, typ. 250 µW
Pulswiederholrate:	5-15 kHz
Pulslänge:	1.0 ns

Anwendungsbeispiel

Analyse der Molekulargewichtsverteilung von Polyamid 6

Qualitätsparameter (offline Bestimmung alle 3/6/9-Stunden):

Lösungsviskosität:

2.3 % bis 2.8 % (nach EN ISO 307.1997)

Yellow Index:

gibt die Gelbfärbung des Granulates durch
oxidative Schädigung wieder

Feuchte:

max. 0.06 %

Extrakt:

gibt den Restgehalt an nicht umgesetzten
Caprolactam/Monomer an, max. 0.6 %

Aminoendgruppen:

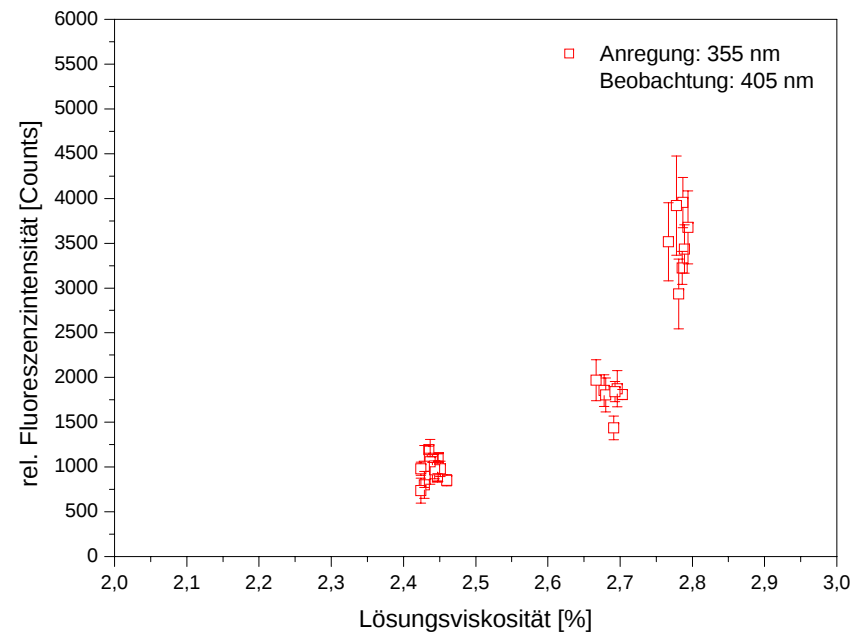
Anzahl der Aminendgruppen

Anwendungsbeispiel

Analyse der Molekulargewichtsverteilung von Polyamid 6

FLUOVISOR Laboranalysen an Polyamidgranulat

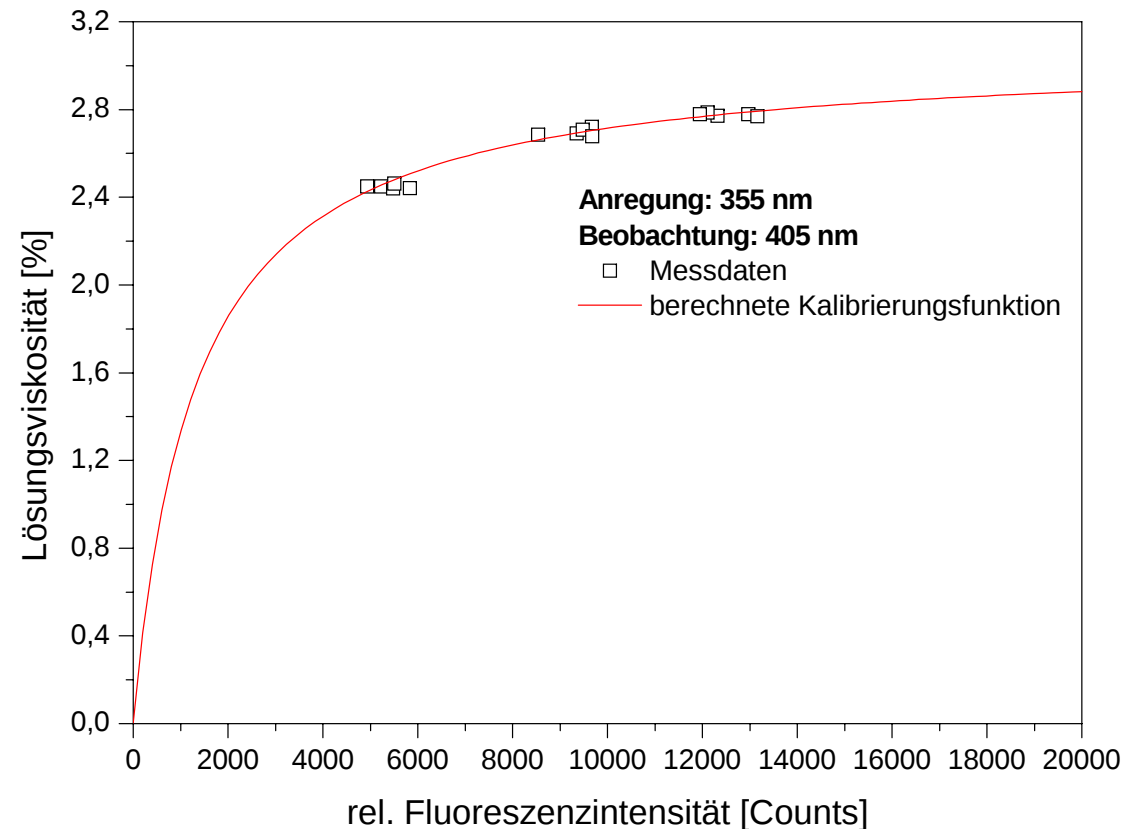
Lösungsviskosität



Anwendungsbeispiel

Analyse der Molekulargewichtsverteilung von Polyamid 6

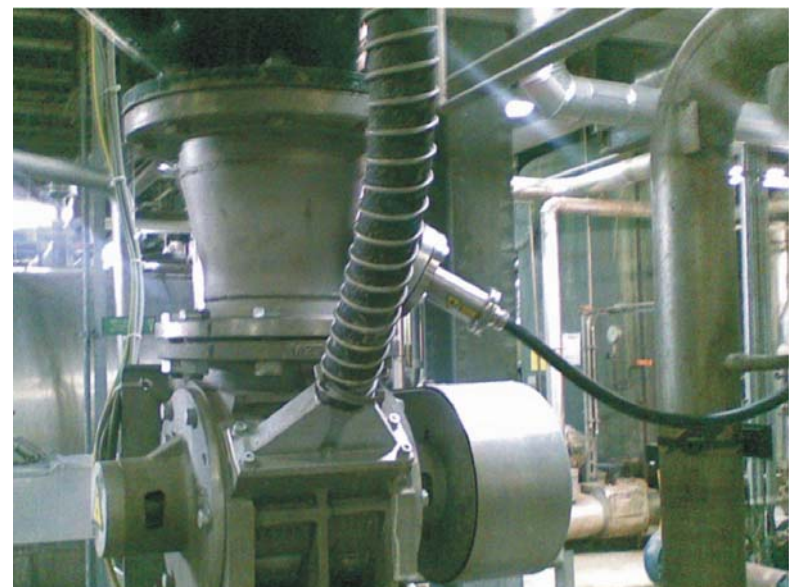
Typische Systemkalibrierung an Polyamidgranulat



Anwendungsbeispiel

Analyse der Molekulargewichtsverteilung von Polyamid 6

Einbausituation direkt in der Produktion unterhalb eines Sammeltrichters

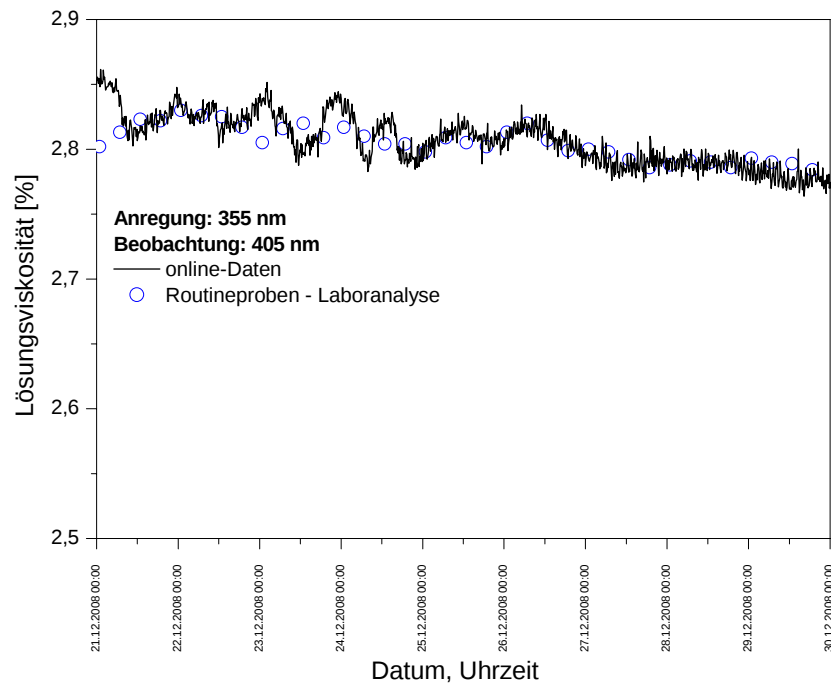


Anwendungsbeispiel

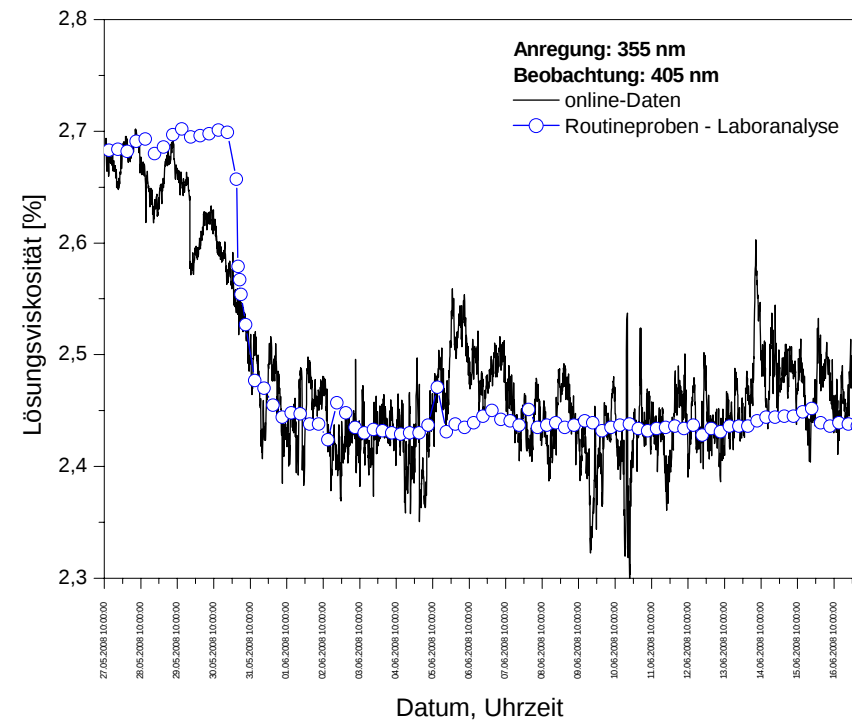
Analyse der Molekulargewichtsverteilung von Polyamid 6

Typische online Messwerte an Polyamidgranulat

Regelbetrieb



Produktumstellung

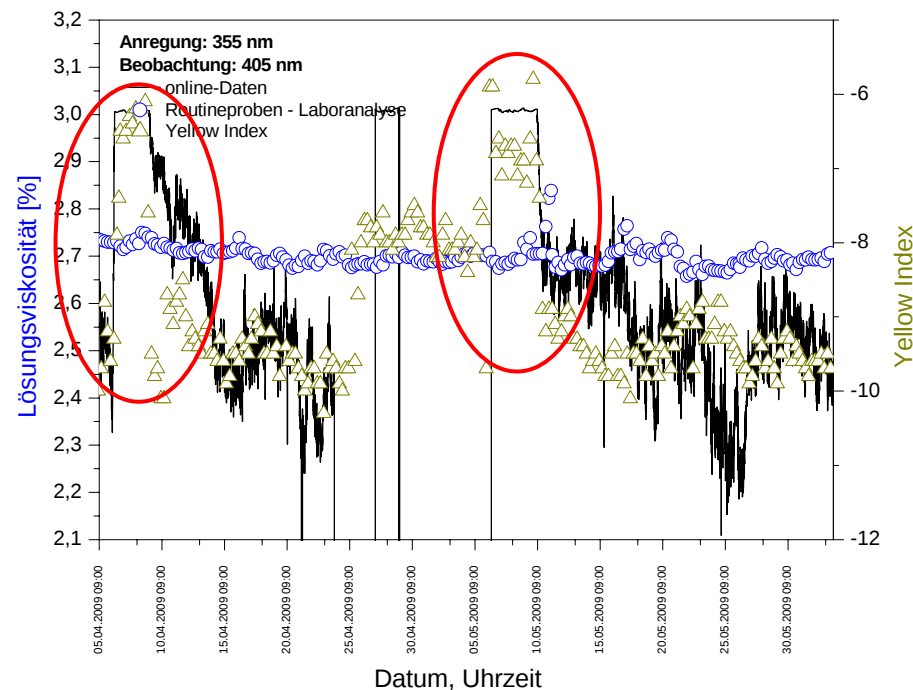


Anwendungsbeispiel

Analyse der Molekulargewichtsverteilung von Polyamid 6

Typische online Messwerte an Polyamidgranulat

Zusätzlicher Parameter – Yellow Index durch erhöhten Sauerstoffgehalt



Anwendungsbeispiel

Analyse der Molekulargewichtsverteilung von Polyamid 6

- Wartungs- und nahezu störungsfreier online-/inline-Betrieb des FLUOVISORS unter Produktionsbedingungen. Eine Reinigung des Messfensters erwies sich als nicht notwendig.
- Der online-Nachweis der Lösungsviskosität von Polyamid 6 ist prinzipiell sehr gut möglich. Produktumstellungen wurden sehr signifikant nachgewiesen.
- Abweichungen zwischen den online-Daten und den Werten der Laboranalyse zeigten sich insbesondere nach Störungen/Schwankungen im Prozess. Anstieg der FLUOVISOR Ergebnisse durch Yellow Index Werte > -8 bedingt durch sehr hohe Sauerstoffgehalte von > 400 ppm werden beobachtet.

⇒ Sofortige Warnung bei Störungen im Prozess.

⇒ Geplant: Analysen direkt im Produktstrom nach dem Reaktor (Sonde im Schmelzrohr: 260 °C , 4 bar).

Anwendungsbeispiel

Analyse von Gelteilchen in EVA Granulat

Grundlegende FLUOVISOR Laboranalysen

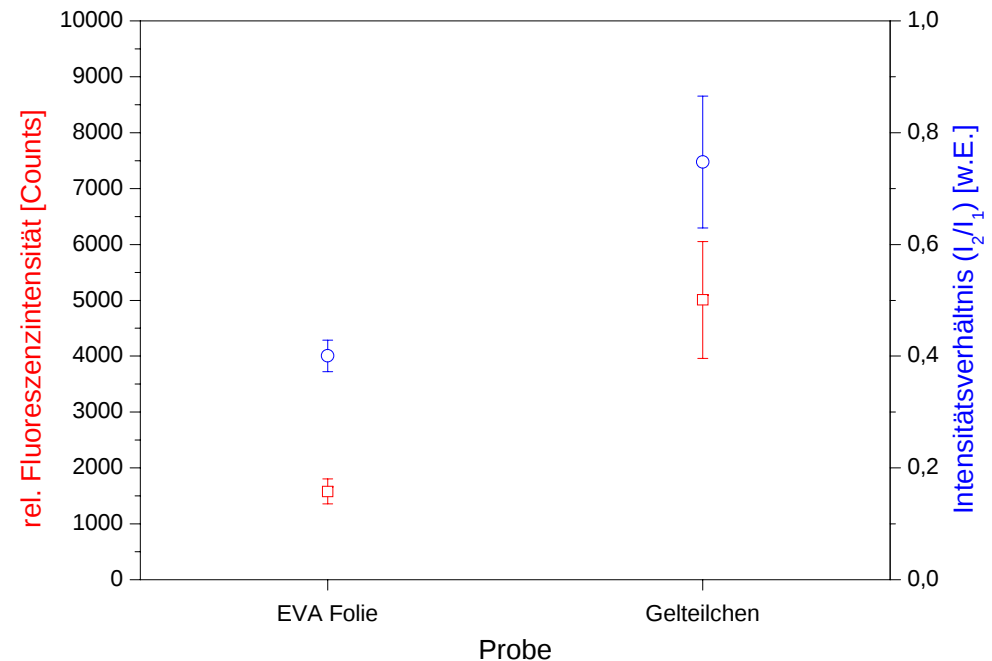
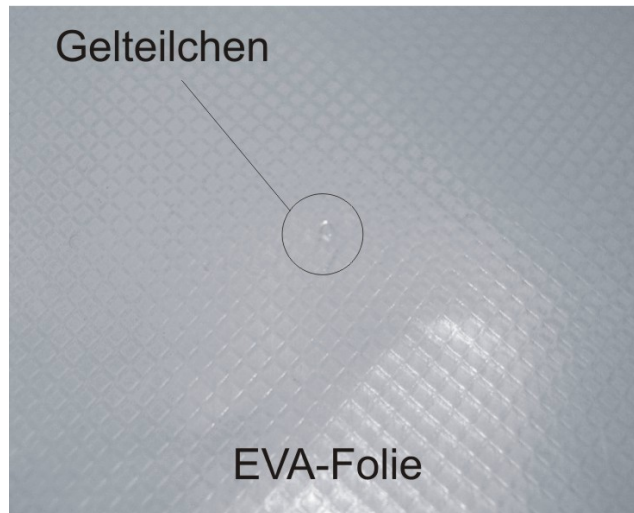


⇒ Deutliche Änderung mit der Gelteilchenkonzentration.

Anwendungsbeispiel

Analyse von Gelteilchen in EVA Folie

Grundlegende FLUOVISOR Laboranalysen



⇒ Gezielte Erkennung von Fehlern in den Folien.

Anwendungsbeispiel

Analyse des Kristallisationsgrades von PET-Folien

Physikalische Grundlagen



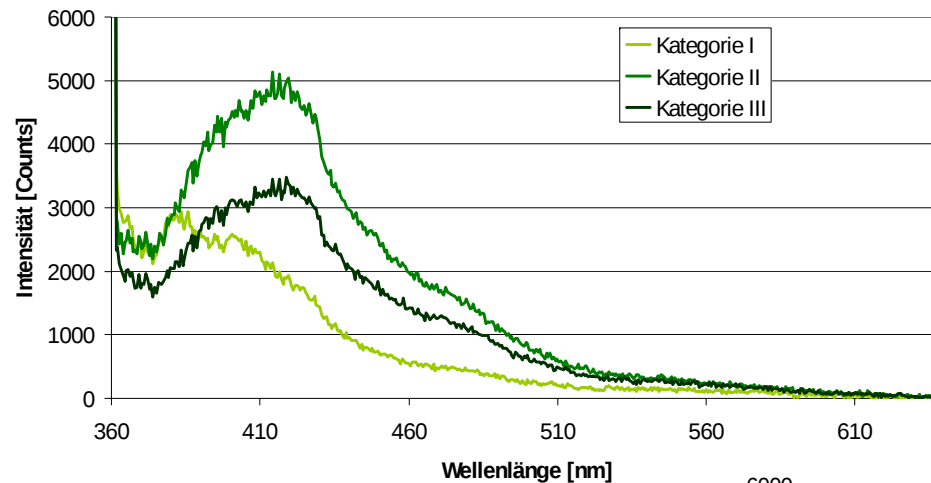
Blech 1, geringe BO %

Blech 2, hohe BO%

Anwendungsbeispiel

Analyse des Kristallisationsgrades von PET-Folien

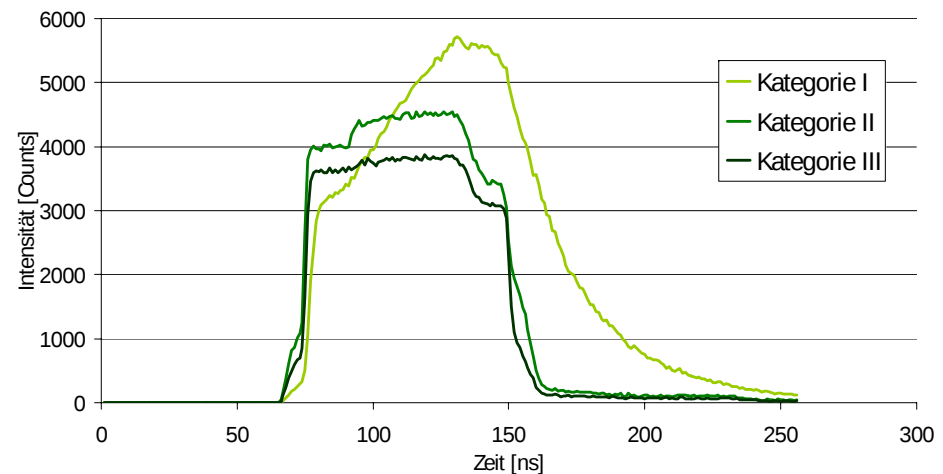
Fluoreszenzspektroskopische Grundcharakterisierung
spektral aufgelöst



⇒ Charakterisierung von
Folien verschiedener
Zulieferer

KIENZLE®
Prozessanalytik

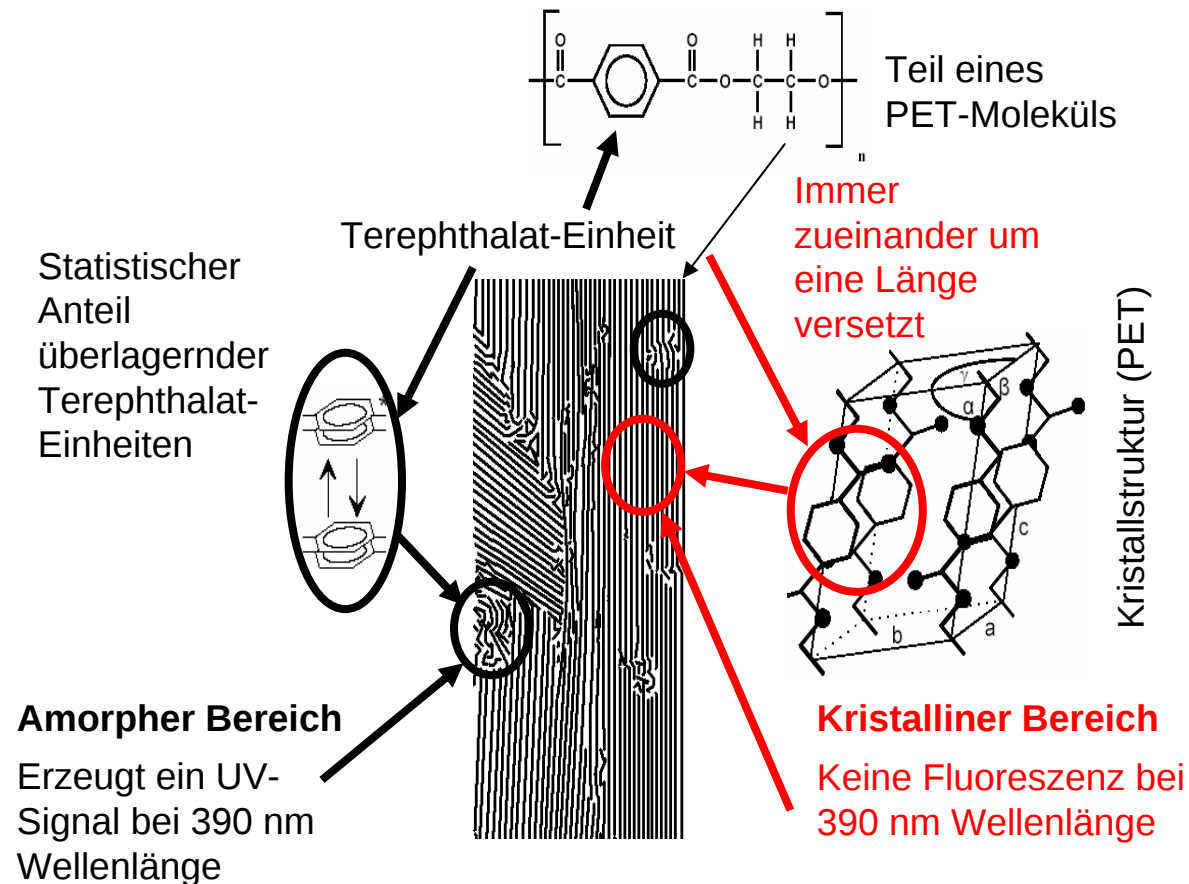
zeitaufgelöst



Anwendungsbeispiel

Analyse des Kristallisationsgrades von PET-Folien

Physikalische Grundlagen

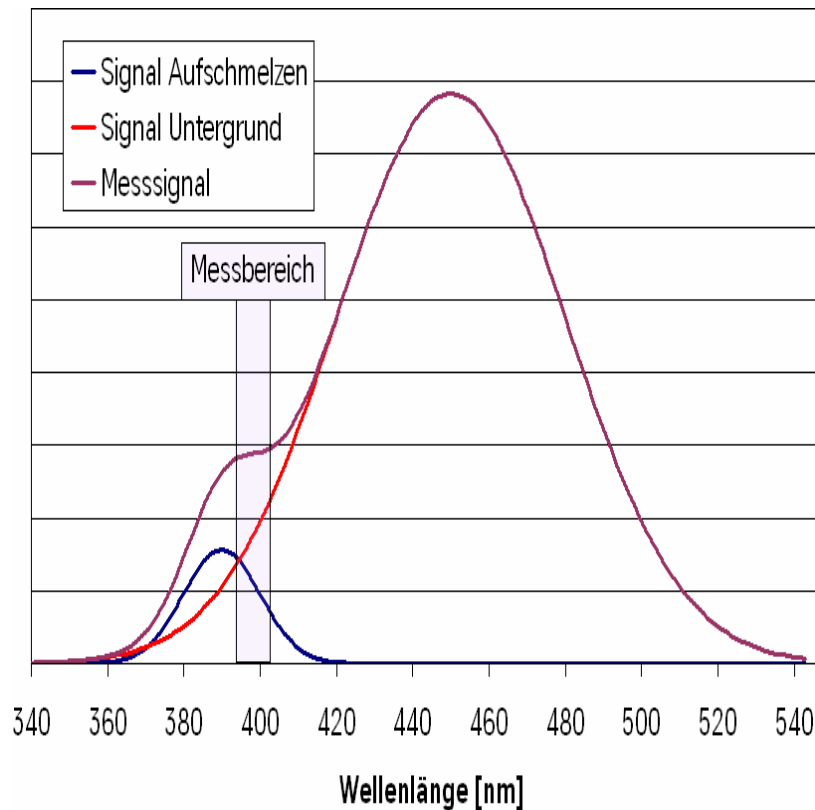


Anwendungsbeispiel

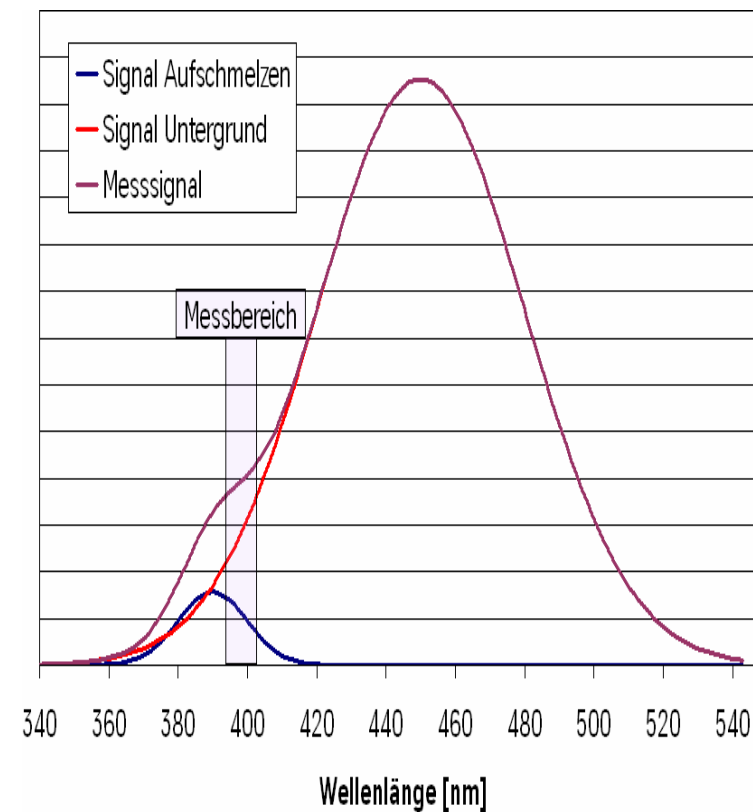
Analyse des Kristallisationsgrades von PET-Folien

Fluoreszenzspektroskopische Grundcharakterisierung

niedrige Kristallisationsgrad



hoher Kristallisationsgrad

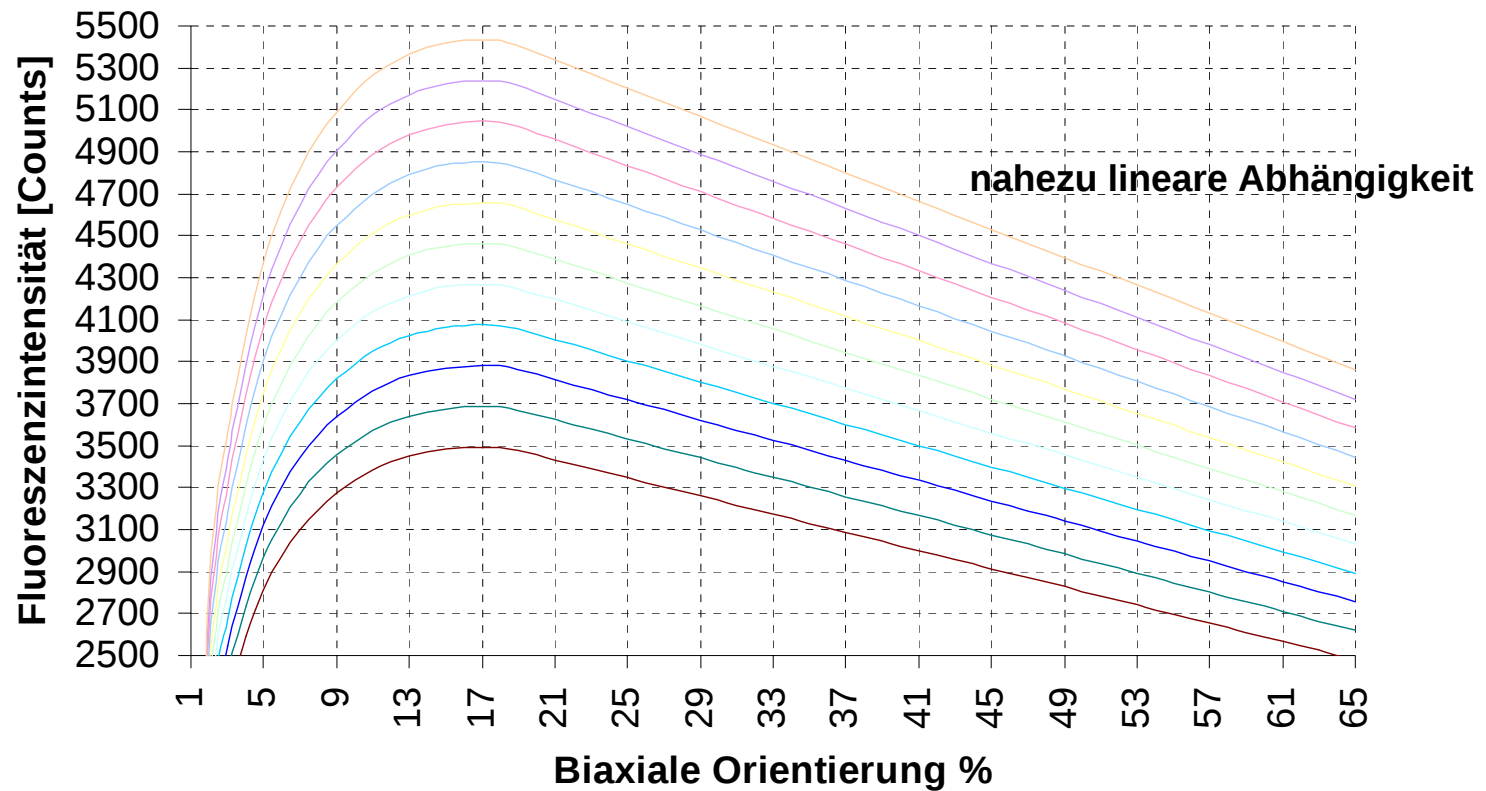


Anwendungsbeispiel

Analyse des Kristallisationsgrades von PET-Folien

Kalibrierungsmessungen

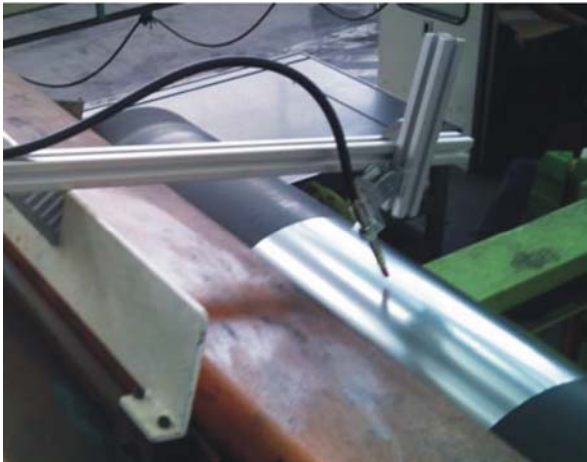
unterschiedliche Untergrundwerte (materialspezifisch)



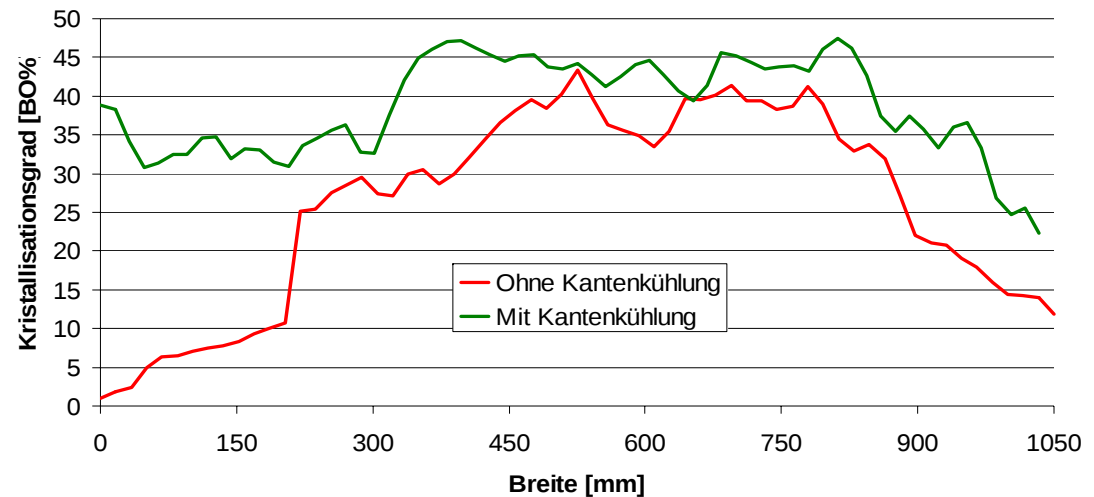
Anwendungsbeispiel

Analyse des Kristallisationsgrades von PET-Folien

Traversierende online Messung direkt nach dem Aufschmelzen



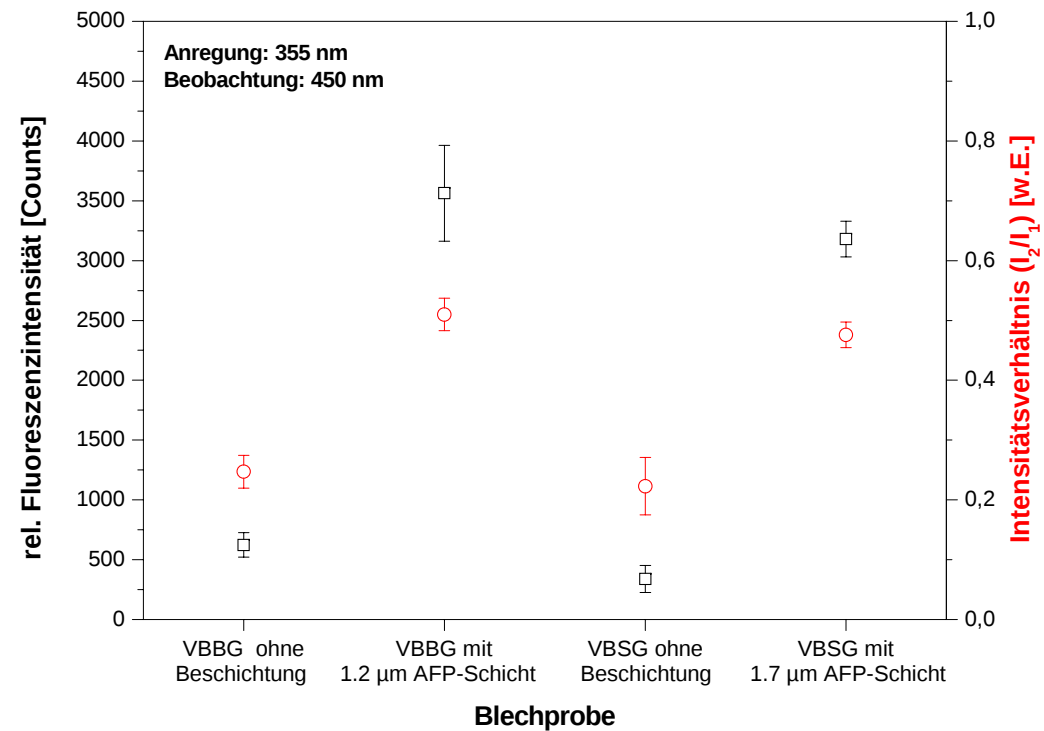
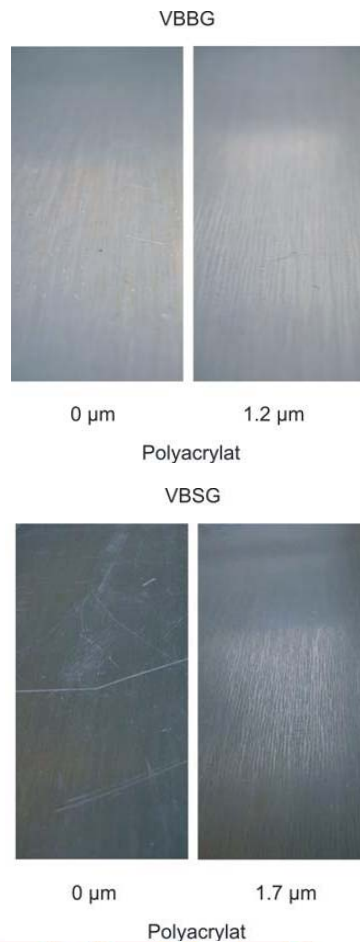
⇒ Automatische
Steuerung der
Lüftungsgebläse
möglich.



Anwendungsbeispiel

Polyacrylat-Beschichtungen auf Blech

Grundlegende FLUOVISOR Laboranalysen

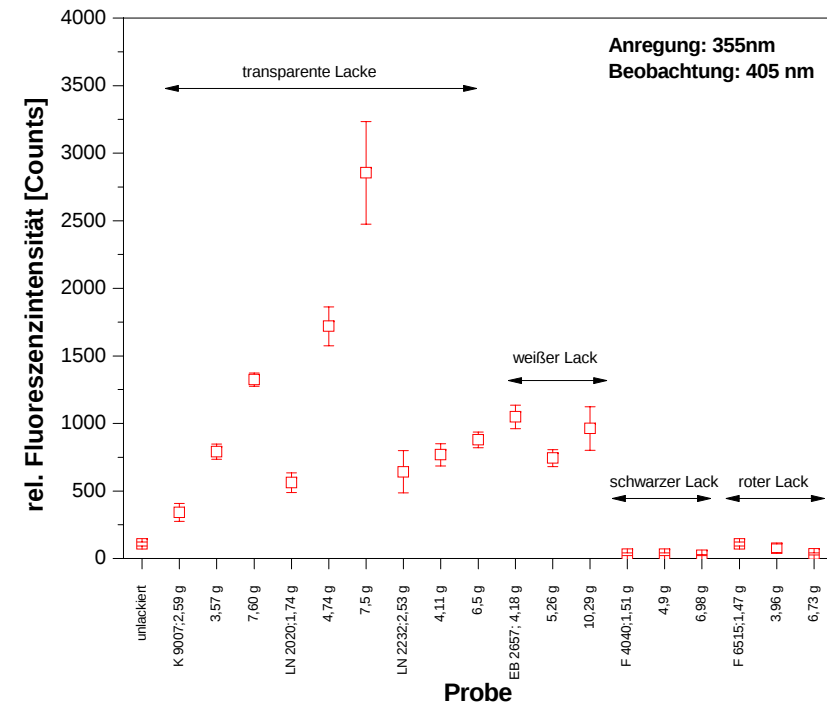


⇒ Gezielte quantitative Analyse der Beschichtungen.

Anwendungsbeispiel

Analyse von Polymerlacken auf Blechoberflächen

Grundlegende FLUOVISOR Laboranalysen



⇒ Gezielte quantitative Analyse der transparenten Polymerlacke.

Zusammenfassung

Die zeitintegrierende laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie LIF(t) ermöglicht:

- Inline und online Prozesskontrolle von Materialeigenschaften verschiedener Polymere (z.B. Polyamid 6, PET, EPA...)
 - Erkennung von Prozessstörungen in Echtzeit
 - keine aufwendige, zeitversetzte Laboranalyse
 - automatisierte Prozessführung möglich
 - Grundcharakterisierung von Materialien möglich (Wareneingangsprüfung)
 - Erkennung von Produktfehlern durch Gelteilchen
 - Quantifizierung von Beschichtungsdicken
 - Charakterisierung von Beschichtungen (Homogenität)
 - ...
- Grundlegende Laboruntersuchungen zur Charakterisierung von Polymeren, dabei Messungen direkt im Extruder....

6. Kolloquium Arbeitskreis Prozessanalytik
08. und 09. November 2010 in Waldbronn
Prozessanalytik zur Prozessoptimierung - Anwendungen in Petrochemie und Polymerindustrie

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !

Besuchen Sie uns an unserem Stand

oder im Internet unter:

www.kienzle-pa.de

KIENZLE®
Prozessanalytik