

Spektralmessende Raman-Analyse der Slurry-Polymerisation

Erfolgsgeschichte Überwachung der Qualität von Polypropylen und Polyethylen bei Olefin-Polymerisationsreaktionen in kontinuierlichen Loop-Reaktoren bei Borealis



Herausforderungen und Ergebnisse

Kundenherausforderungen

Polyolefine wie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) sind wertvolle Rohstoffe in wichtigen Branchen. Schon geringste Veränderungen der Produktionsparameter haben erhebliche Auswirkungen auf die Eigenschaften der Polymere und erfordern daher eine genaue Steuerung der Prozesse.

Polypropylen und Polyethylen werden in der Regel durch Slurry-, Gasphasen-, Hybrid- oder Lösungspolymerisation hergestellt. Gasphasenpolymerisationen werden üblicherweise durch Gaschromatographie (GC) überwacht, die für diese Art der Prozessüberwachung zu einer Standardtechnik geworden ist. Gaschromatographen eignen sich jedoch nicht für die Slurry-Polymerisation in Loop-Reaktoren oder Rührautoklaven, da es schwierig ist, eine Flüssigkeit mit hohem Feststoffgehalt (Polymerpulver) zu verdampfen.

Für den Polymerisationsprozess von Polyolefinen wird eine alternative Analysetechnik benötigt. Sie muss insbesondere ermöglichen, die Monomer- und Comonomer-Konzentrationen bei Batch-Polymerisationen trotz Temperaturgradienten und des im Verlauf der Reaktion ansteigenden Feststoffgehalts der Polymere zu überwachen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Analysatoren des Raman-Spektroskopiesystems von Endress+Hauser haben gezeigt, dass sie in der Lage sind, die Polymerisationsreaktion in Suspensionen („Slurrys“) zu überwachen, für die andere gasbasierte Technologien nicht geeignet sind.

Die Ergebnisse dieser Studie bestätigten, dass die mittels Raman-Spektroskopie gewonnenen Daten das Verständnis und die Steuerung des Prozesses verbessern können, damit bestimmte, in der Spezifikation vorgegebene Eigenschaften des Materials erreicht werden.

Im nächsten Schritt soll das Projekt auf Analagengröße skaliert werden. Dabei werden folgende Vorteile erwartet:

- **Produktionsertrag:** Begrenzt die Produktion von Material außerhalb der Spezifikation bei Wechsel zwischen Qualitäten und ermöglicht einen schnelleren Wechsel.
- **Verfügbare Produktionszeit:** Verhindert ungeplante Stillstände durch genaue Überwachung des Reaktionsprozesses.



Der Polymerisationsprozess von Polyolefinen

Der Prozess der Slurry-Polymerisation von Olefinen findet in kontinuierlichen Loop-Reaktoren statt. Monomere (Propylen, Ethylen) werden mit Reaktanten (Wasserstoff) zur Steuerung des Molekulargewichts zusammen mit einem Verdünnungsmittel und einem Katalysator gemischt. Die Regelung des Abbaus der Reaktanten und der Bildung der Polymerprodukte im Verlauf des Polymerisationsprozesses unterstützt die Verbesserung von Prozesssteuerung und Produktqualität.

Bevor man sich den Prozessbedingungen zuwendet, werden Prozessanalyse-Technologien in kleinen Reaktoren im Labormaßstab – Rührautoklaven – getestet, die für Slurry- und Gasphasenpolymerisationen geeignet sind. Experimente im Labormaßstab bieten die Möglichkeit, mehrere Parameter zu verändern und Daten für die Optimierung beim Hochskalieren vom Labor bis zum Prozess zu erfassen.

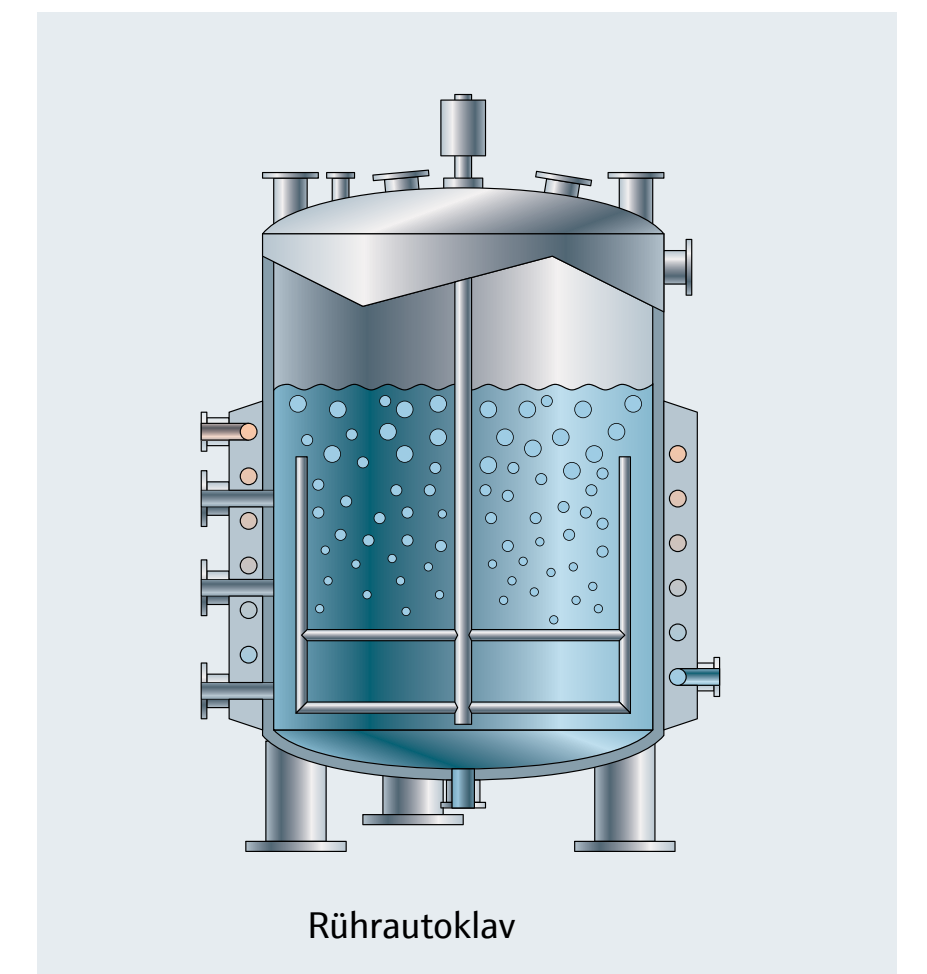
Die Bedingungen bei der Polymerisationsreaktion verändern sich fortlaufen. Beispielsweise gibt es signifikante Temperaturgradienten in der Größenordnung von $\Delta 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie eine Zunahme des Feststoffgehalts der Polymere.

Die Hauptkomponenten der Reaktion sind Propylen, Ethylen, Wasserstoff und ein Katalysator. Mit fortschreitender Polymerisation werden die flüssigen Bestandteile aufgebraucht und bilden das feste Polypropylen.

Polyethylen-Anlage in Porvoo, Finnland



© Borealis



Reaktor im Labormaßstab –
temperaturgeregt, entwickelt zum
künftigen Hochskalieren der Pilotanlage
vom Labor bis zum Prozess

Verbesserungen der Prozessanalyse bei der Slurry-Polymerization

Borealis suchte nach einer innovativen Lösung, um den Abbau der Monomere und Reaktanten sowie die Bildung des Polymerprodukts in einer Suspension zu verfolgen. Damit sollten folgende Ziele erreicht werden:

- **Steigerung der Produktionseffizienz:** Ein ununterbrochener Betrieb und hochwertige Qualität sind entscheidend für rund um die Uhr laufende Fertigungsprozesse. Ohne genaue Überwachung können außerhalb der Spezifikation liegende Materialien produziert werden, vor allem nach Anlagenstillständen oder bei Sortenwechseln. Das führt zum Verkauf von minderwertiger Ware oder einer teuren Entsorgung.
- **Verbesserung der Produktqualität:** Echtzeitüberwachung des Polymer-Outputs hält die Materialproduktion innerhalb der Spezifikation.
- **Reduzierung von Stillständen:** Das ungeplante, kostspielige Abschalten von Anlagen, beispielsweise wenn Rohrleitungen während des Reaktionsprozesses verstopfen, stellt eine große Herausforderung dar. Bessere Überwachung von Anomalien im Polymerisationsprozess kann solche Stillstände begrenzen.



Endress+Hauser Lösung

Borealis hat sich zu einer Partnerschaft mit Endress+Hauser entschieden, da Endress+Hauser seit langem als zuverlässiger Anbieter für Raman-Spektroskopie in ATEX-Umgebungen anerkannt ist.

In der ersten Phase des Projekts wurde die Raman-Spektroskopie in einem Reaktor im Labormaßstab zur Überwachung der Slurry-Polymerisation eingesetzt. Der Test wurde mit einem für ATEX-Umgebungen geeigneten Endress+Hauser Raman-Rxn-Analysator durchgeführt. Die Tauchsonde war dabei im Reaktor angeordnet. Der Erfolg könnte dann weitere Investitionen rechtfertigen, um die spätere Umsetzung im Pilot- und Produktionsmaßstab zu bewerten.

Das Raman-System bestand aus den folgenden Komponenten:

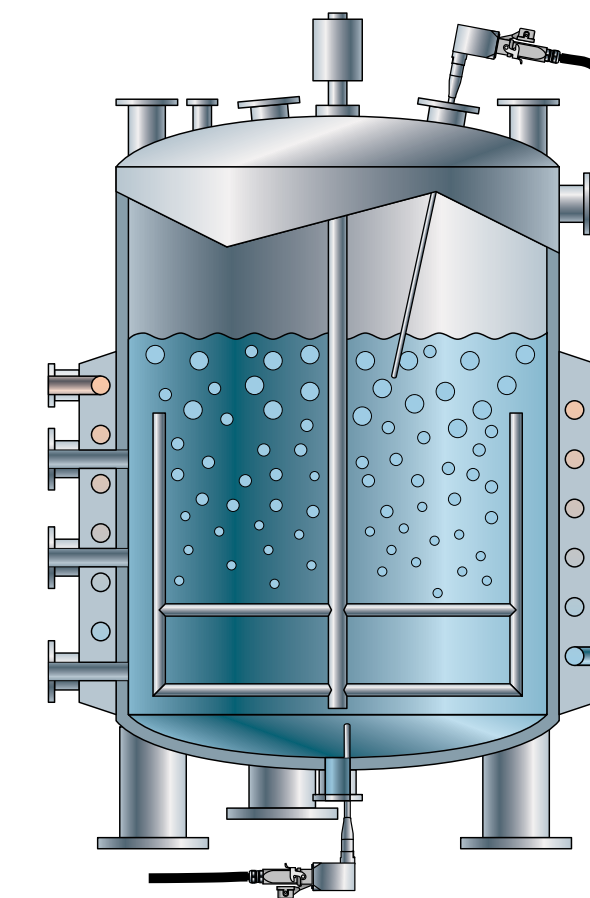
- Rxn2-Analysator – 532 nm ATEX
- Rxn-40-Tauchsonde

Für den Reaktor im Labormaßstab gab Endress+Hauser den Rat, genau zu überlegen, wo die Sonde angeordnet wird. Denn das Volumen der Flüssigphase kann eine Zeitlang unter den Erfassungsbereich der Sonde fallen, bis durch Zuführung zusätzlicher Komponenten der Füllstand wieder steigt und die Sondenspitze berührt. Beim Hochskalieren zum Pilot- oder Produktionsmaßstab ist das allerdings kein größeres Problem mehr, da die Sonde im Strom angeordnet wird.

(oben) Raman-Rxn-40-Sonde
(unten) Raman-Rxn2-Analysator
532 nm ATEX



Die Raman-Sonden wurden in einen Reaktor im Labormaßstab getaucht, der für das künftige Hochskalieren zur Pilotanlage entwickelt worden war. Die Raman-Sonden werden mit einem Faserkabel von 10 m Länge an den in einem kontrollierten Raum aufgestellten Raman-Analysator verbunden.



Rührautoklav

Raman-Messungen im Labormaßstab

Die Slurry-Polymerisation ist eine Reaktion eines Mehrphasengemischs (flüssig, fest und gasförmig), die sehr schnell (innerhalb einer Stunde) abläuft. Eine Echtzeitüberwachung mit einer herkömmlichen Technik in einer ATEX-Umgebung ist daher schwierig.

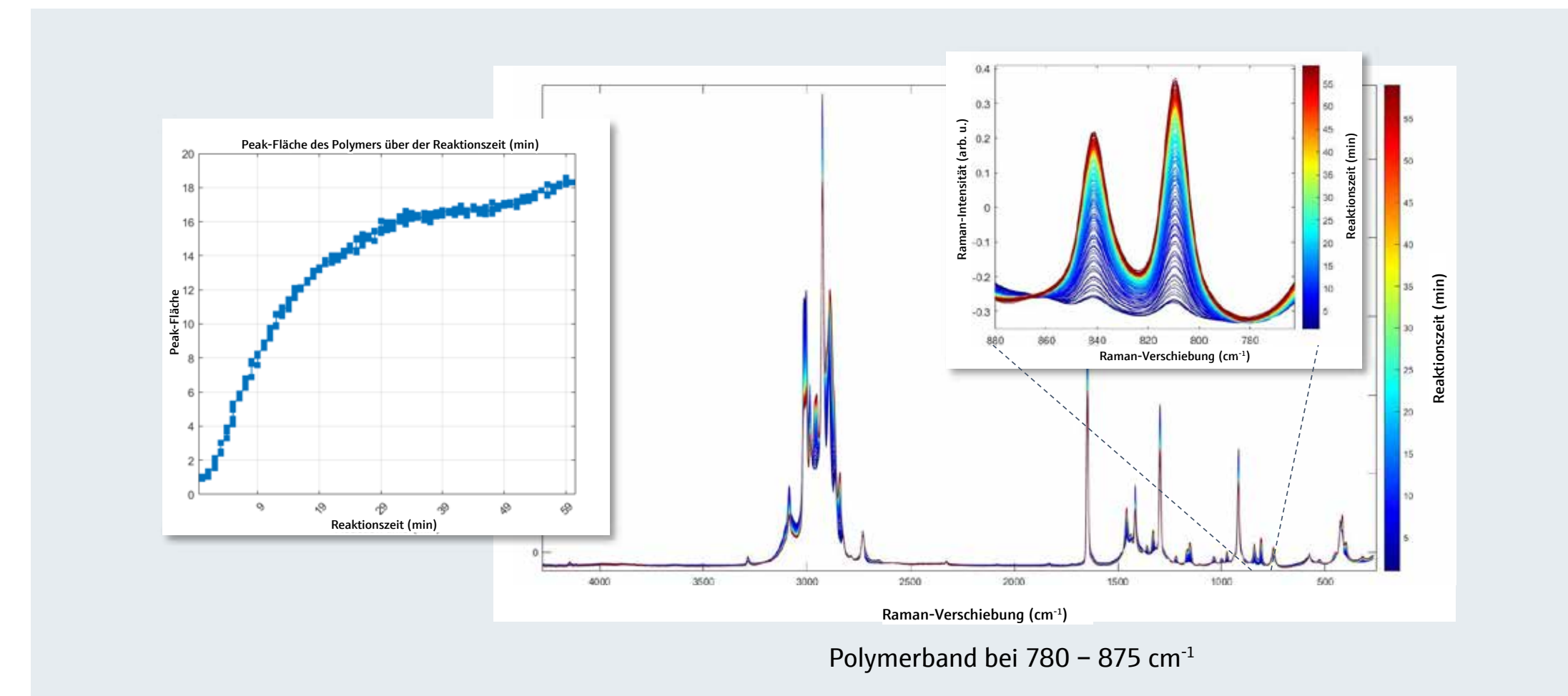
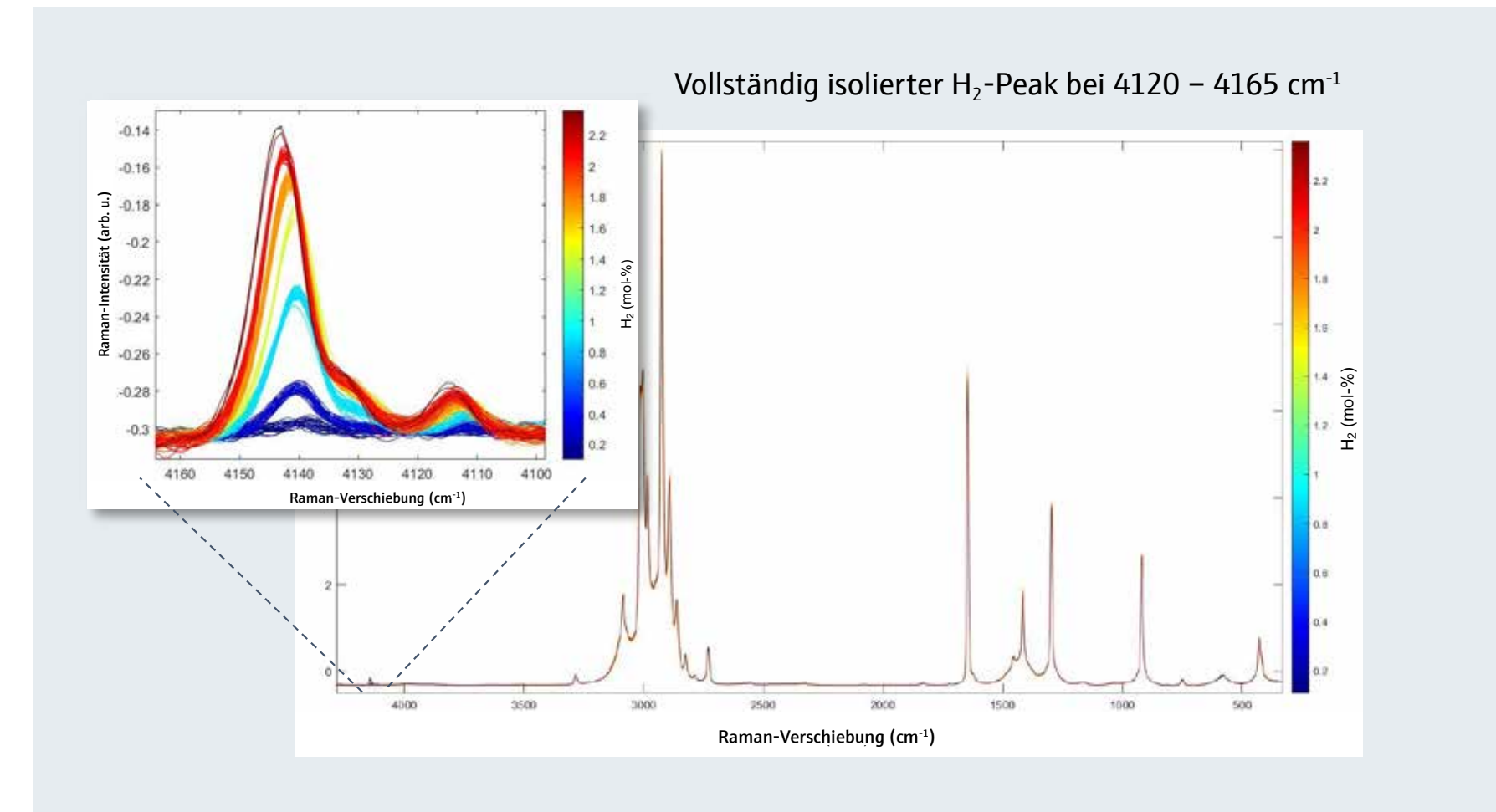
Bei der Inline-Überwachung im Verlauf der Reaktion hat sich die Raman-Spektroskopie als sehr empfindlich erwiesen. Mit ihr konnten nicht nur Konzentrationen von Propylen und Polypropylen quantifiziert werden, sondern auch Zugaben kleiner Mengen von H_2 . Das ist von besonderem Interesse für die Schätzung des Schmelzflussindex (Melt Flow Rate, MFR), der die physikalisch-chemischen Eigenschaften des synthetisierten Polymers bestimmt.

Ein Endress+Hauser Raman-Analysator mit einem Laser mit 532 nm Wellenlänge ermöglichte die Erfassung eines breiten Spektralbereichs, mit dem alle Verbindungen von Interesse in der Flüssig-, Fest- und Gasphase nachgewiesen werden konnten. Eine hohe Empfindlichkeit sowie Peaks mit guter Auflösung waren eine wichtige Voraussetzung für den Nachweis sehr geringer Mengen von H_2 mit einem optimalen Erregungsbereich solcher zweiatomiger Gasmoleküle.

Borealis hat Endress+Hauser als Partner hinzugezogen, um sich Unterstützung beim Design von Experimenten und der zugehörigen Datenanalyse für eine Machbarkeits-

studie der Anwendung im Labormaßstab zu holen. Zur Ermittlung von Trends wurden chemometrische Verfahren wie die Hauptkomponentenanalyse (HKA) oder auf der Peak-Fläche basierende Methoden verwendet. Zusätzlich wurden durch univariate Modellierung erfolgreich quantitative Analysen durchgeführt. Spektraldaten wurden erfasst und modelliert, um die Addition der Monomere, die Polymerbildung und die H_2 -Zugabe während der Polymerisation zu simulieren.

Raman-Spektren mit unterschiedlichen H_2 -Konzentrationen während einer Polymerisationsreaktion



Raman-Spektren zur Überwachung der Polymerbildung innerhalb von 60 Minuten

Fazit

Spektralmessende Raman-Analysatorsysteme von Endress+Hauser bieten zerstörungsfreie Echtzeitmessungen in einem Slurry-Gemisch zur Charakterisierung des Prozesses und zur Verwendung in Regelungssystemen. Die Ergebnisse bestätigten das Potenzial, das die Raman-Spektroskopie bietet: Sie kann Verständnis und Steuerung des Prozesses verbessern, sodass bestimmte, in der Spezifikation vorgegebene Eigenschaften des Materials erreicht werden.

Der Erfolg im Labormaßstab rechtfertigte für Borealis weitere Investitionen, um die spätere Umsetzung im Pilot- und Produktionsmaßstab zu bewerten.



„Das Wissen und Know-how von Endress+Hauser bei der Anwendung optischer Analysen im Bereich Petrochemie und Polymere war entscheidend für Verbesserungen bei der Entwicklung unseres Polymerisationsprozesses. Über die reine Technologie hinaus konnte dank der chemometrischen Fachkompetenz der Anwendungswissenschaftler von Endress+Hauser bei den Machbarkeitstests bestätigt werden, dass die Raman-Technologie in der Lage ist, die chemische Zusammensetzung der Flüssigphase in einer Polymersuspension in situ zu messen. Als Bonus können wir zusätzlich Informationen über das Polymer während seiner Herstellung sammeln, zu denen wir mit anderen Mitteln keinen Zugang hätten.“

Wir sind jetzt sehr zuversichtlich, dass die am Reaktor im Labormaßstab entwickelten Raman-Lösungen die Herausforderungen beim Hochskalieren der Prozesse auf den Anlagenmaßstab bewältigen und signifikante Vorteile bei Finanzen und Sicherheit der industriellen Produktion bringen werden.“

Alexander Standler
Experte für Online-Gasanalytoren
Borealis Polyolefine GmbH Linz, Österreich

Über Borealis

Borealis ist einer der weltweit führenden Anbieter fortschrittlicher und nachhaltiger Lösungen für Polyolefine. In Europa gehört Borealis auch zu den Innovationsführern beim Polyolefin-Recycling und ist ein bedeutender Produzent von Basischemikalien. Borealis hat seinen Hauptsitz in Wien, Österreich. Die Fallstudie beruht auf einer Arbeit, die mit Borealis Polymers Oy mit Sitz in Porvoo, Finnland, durchgeführt wurde.

Luftaufnahme des Borealis
Standorts in Porvoo, Finnland



www.addresses.endress.com

CS01924C/11/DE/01.24