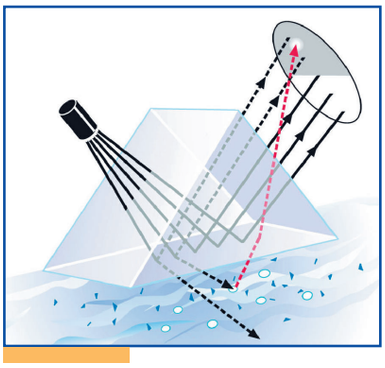
Misura digitale *in situ* della concentrazione in fase liquida

Rifrattometro di processo presso un'azienda produttrice di birra

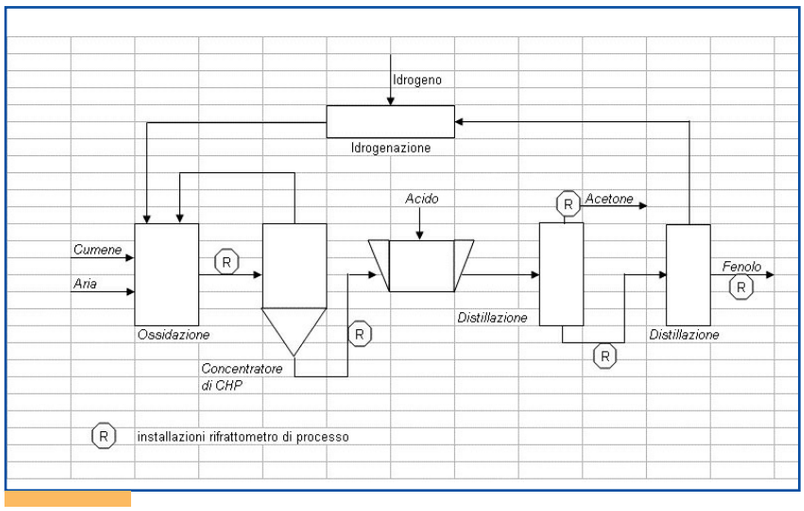
Nella produzione industriale di sostanze chimiche la **misura** ed il **controllo della concentrazione** è uno dei parametri importanti per **mantenere la qualità dei prodotti**. Due fra le tecnologie di misura hanno saputo realmente risolvere il parametro concentrazione e, sebbene con principi diversi, entrambe sono basate su una sorgente luminosa: la **rifrattometria** e la **fotometria di processo**.

di **Andrea Giovane**

Il continuo monitoraggio della concentrazione in fase liquida permette di ottenere caratteristiche di prodotto uniformi e minimizza gli sprechi dei reagenti. A differenza del campionamento uso laboratorio questo monitoraggio permette un feedback immediato delle variazioni nel processo: è il controllo di processo in "real-time". Due tecnologie di misura basate su una sorgente luminosa, la rifrattometria e la fotometria di processo, presentano molti vantaggi. Vediamo di seguito in che cosa consistono.



Schema della misura dell'indice di rifrazione in presenza di bolle o particolato solido



Schema del processo di produzione del fenolo

La rifrattometria

Un fascio di luce che colpisca un oggetto solido, liquido o gassoso può essere riflesso, parzialmente riflesso o penetrare questa sostanza. Il grado di riflessione è una caratteristica di ogni materiale ma varia anche con la concentrazione dei solidi disciolti. Lo studio di queste proprietà della luce è alla base della scienza della rifrattometria.

Un semplice esempio delle proprietà della luce è rappresentato dalla matita immersa nell'acqua di un bicchiere: si vede che la matita è piegata dove in realtà è la luce che si è "piegata"!

L'angolo della distorsione apparente dipende dalle caratteristiche dell'acqua e dal totale dei solidi disciolti. La presenza di bolle o di solidi sospesi nell'acqua non influenza la distorsione. La luce viaggia a velocità differente in fluidi differenti: più il fluido è denso più la velocità della luce decresce. Quando la luce passa da un fluido ad un altro con qualsiasi angolo, non solo cambia la velocità ma anche la direzione.

Lo strumento in linea è basato su tre componenti: una sorgente luminosa, un prisma ottico, un analizzatore

di immagini. Tutti i rifrattometri digitali on-line usano un microchip CCD (charge coupled device) per determinare l'indice di rifrazione e la concentrazione. Il CCD converte l'immagine ottica in un segnale digitale: questa conversione elimina la deriva, aumenta la stabilità ed elimina gli errori umani.

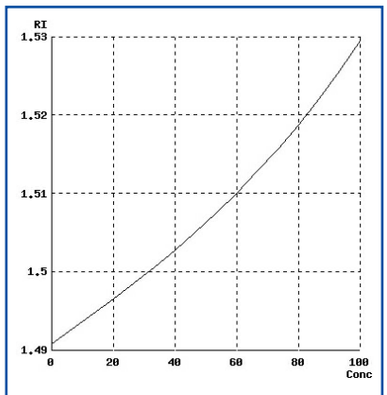
Uno strumento che misura digitalizzando un'immagine ottica è realmente in grado di determinare l'indice di rifrazione e la concentrazione: qualsiasi interferenza dovuta alla presenza di bolle o particolato solido è così eliminata in quanto ricade al di fuori della regione determinata dall' angolo critico.

Rifrattometro di processo

Il rifrattometro K-Patents, distribuito in Italia da Tecnova HT, è lo strumento ideale per la misura della concentrazione di qualsiasi composto disciolto in fase liquida. Le differenze rispetto ai concorrenti sono notevoli: è uno strumento completamente digitale che permette di non essere influenzato da bolle o particelle presenti, il prisma è tagliato da un diamante preservando lo strumento da eventuale erosione, la misura è ovviamente compensata in temperatura, l'eventuale sistema di lavaggio automatico del prisma ad acqua, vapore o solvente non presenta parti in movimento per evitarne la manutenzione, la struttura meccanica si basa sull'esclusivo sistema CORE-Optics©: l'elettronica si muove assieme alla sorgente luminosa, al prisma e alla Pt-1000 ma è indipendente dal corpo del sensore, rimanendo indifferente a colpi o vibrazioni indotte nel piping. Materiali disponibili: AISI 316, Monel, Tantalio, Titanio, PTFE, PVDF, con attacco al processo anche di tipo sanitario 3-A. E' disponibile anche in versione ATEX.

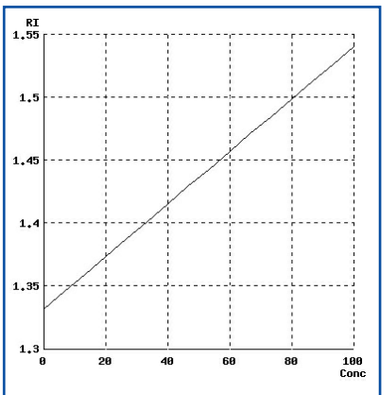
Ottimizzazione nella produzione del fenolo

Nella produzione di fenolo per sintesi, il processo basato sull'ossidazione del cumene, rappresenta più del 95% della produzione mondiale. Lo schema di processo parte da cumene, ottenuto da alchilazione del benzene con propilene, ed aria. Il cumene è ossidato al corrispondente idroperossido (CHP). Il cumene idroperossido è concentrato e la soluzione concentrata viene decomposta in ambiente acido a dare fenolo ed acetone. Nell'ottica di una seria ottimizzazione d'impianto sono stati installati 5 rifrattometri di processo certificati ATEX, per misurare CHP dopo il reattore con un range di concentrazione 10-50% alla temperatura di 100°C, dopo l'evaporatore le percentuali sono nell'ordine del 90% a circa 90°C e per misurare le concentrazioni di acetone e fenolo Vengono riportate le tabelle di conversione Indice di rifrazione e concentrazione con le curve caratteristiche dell'idroperossido di cumene e del fenolo.



% concentrazione CHP vs indice di rifrazione misurato a 20°C

1.0	1.4911
25.8	1.4983
50.5	1.5064
75.3	1.5165
100	1.5295



% concentrazione fenolo vs indice di rifrazione misurato a 20°C

0	1.3317
25	1.3840
50	1.4362
75	1.4884
100	1.5407

La fotometria di processo

La spettrofotometria è il processo che determina la quantità di luce assorbita da composti colorati e viene usata per la stima quantitativa di composti in base al loro colore e per misurare le proprietà spettrali di atomi e molecole. Gli elettroni possono essere distribuiti su diversi livelli energetici, ma soprattutto occupano i livelli più bassi, o stato fondamentale.

Affinché un elettrone possa passare da un livello energetico più basso ad uno più alto (stato eccitato), al sistema deve essere fornita energia; se l'energia in questione deriva da una radiazione elettromagnetica (luce), si otterrà uno spettro di assorbimento. Viene quindi assorbita una quantità di energia sufficiente al salto al livello energetico più alto, secondo le regole della meccanica quantistica.

Quando un elettrone dallo stato eccitato torna allo stato fondamentale, il sistema rilascia energia, dando origine ad uno spettro di emissione.

Lo studio di tutto lo spettro di emissione o di parti di esso tramite uno spettrofotometro purtroppo comporta un investimento che ben pochi si possono permettere. Inoltre nella maggioranza dei casi applicativi l'installazione di un complesso spettrofotometro è anche ingiustificata dal tipo di analisi richiesta. Dalla spettrofotometria pertanto si è sviluppata una nuova scienza applicata: la Fotometria di processo. Gli strumenti chiamati fotometri di processo riescono a garantire l'analisi dei parametri concentrazione, colore e torbidità con un payback minimo. La diversità fra i due tipi di strumenti consiste nel fatto che il fotometro di processo analizza solo la lun-

ghezze d'onda che servono alla applicazione pertanto sono realmente semplificati rispetto ai loro fratelli maggiori. Lo spettrofotometro produce continuamente i dati relativi allo spettro della regione con la lunghezza d'onda d'interesse.

Il Fotometro guarda solamente le lunghezze d'onda che sono state predeterminate dai dati di tutto lo spettro.

La Regressione Lineare Multipla (MLR) è il metodo usato per convertire questi pochi segnali nella Concentrazione. Viene selezionata una lunghezza d'onda di riferimento in una regione dove c'è una piccola variazione: in questo esempio, a 1100 nm. Definita I_0 l'intensità della luce incidente e I_t quella della luce emergente da un mezzo trasparente, il rapporto I_t / I_0 prende il nome di trasmittanza.

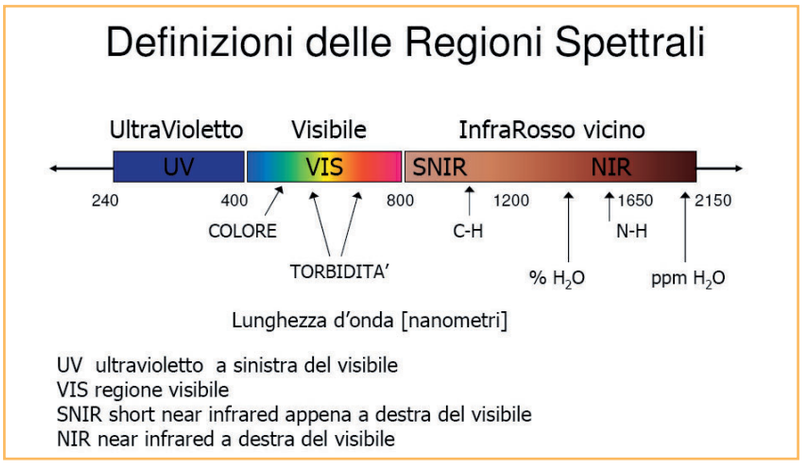
Dal momento che $I_t < I_0$ si ha che $T<1$, cioè la trasmittanza è espressa da un numero positivo minore di 1 e pertanto nell'uso comune viene espressa in percentuale.

Il logaritmo decimale del reciproco della trasmittanza prende il nome di assorbanza (A).

Quindi:

$$A = \log 1/T = \log I_0/ I_t$$

Dato che la legge di Lambert-Beer stabilisce proporzionalità diretta fra assorbanza e concentrazione della sostanza disciolta, il fotometro è in grado di misurare il parametro concentrazione. L'hardware del fotometro è estremamente semplice: il trasmettitore, un pezzo di fibra ottica, la sonda a contatto con il processo. Va da sé che nell'investimento aziendale occorre selezionare una sezione di processo caratterizzata da T e P quanto più miti possibili: tecnicamente sono reperibili in commercio sonde che si spingono a 90 bar ed a 300°C ma ovviamente il loro costo cresce proporzionalmente alla severità delle condizioni. D'altro canto l'utente finale ha a disposizione un range completo di sonde (ad inserzione, per by-pass, con valvola per inserzione, in acciaio, in Teflon®), permettendogli di ben sposare il suo processo con lo strumento. È ovvio che la lampadina che genera la luce per poter garantire l'assenza di deriva deve mantenere una intensità di luce costante nel tempo e pertanto deve avere un circuito di stabilizzazione. La luce emessa passa nella fibra ottica, raggiunge la sonda, e torna verso il trasmettitore. Qui viene splittata, filtrata otticamente, e convertita in Volts. Dal calcolo dell'assorbanza viene dato in uscita il valore della concentrazione, o colore o torbidità.



Monitoraggio dell'acqua in acido acetico

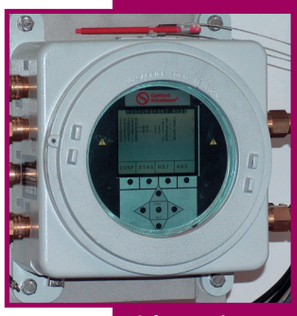
Presso il cliente finale è stata realizzata un analisi nella regione NIR della concentrazione di acqua variabile fra lo 0 ed il 15% a varie temperature: è stato scoperto che la minima influenza della T è a 1420 nm.

Fino al 15% di acqua è stata raggiunta una linearità eccellente (R2=0.9977). La deriva del fotometro installato è di 1 mAU (1 millesimo di unità di assorbanza) che è equivalente allo 0,015% di errore nella concentrazione dell'acqua.

Questo in condizioni isoterme (50°C). L'assorbanza dell'acqua varia in funzione della temperatura e pertanto influenza il valore della sua concentrazione: questo significa una variazione della concentrazione dell'acqua di circa lo 0.15% o meglio dello 0.03%/°C.

Misurando in continuo la temperatura del processo, grazie al sensore inserito nella sonda, ed elaborandola nell'elettronica del fotometro, è stato possibile raggiungere una precisione dello 0.05-0.1% di acqua in acido acetico. Il cliente ha potuto, con un investimento minimo, ottenere un serio ed attendibile controllo di processo con conseguente riduzione delle spese di gestione.

Fotometro di processo



Ecco l'ideale completamento dei prodotti dedicati all'analisi di processo, in continuo, on-line, per applicazioni severe dove la misura selettiva è fondamentale. Distribuita da Tecnova HT, Optical Solutions ha realizzato una serie completa di fotometri di processo certificati ATEX. Le soluzioni tecniche offerte da ClearView™ (nella foto) e ChemView™ sono molteplici: dalla misura del colore, per monitorare l'andamento della reazione chimica o della distillazione, alla misura della torbidità, passando per la misura selettiva della concentrazione dei prodotti o dei reagenti residui. L'elettronica, completa di uno schermo LCD ben visibile, trasmette la luce, generata internamente, e riceve i segnali dalla sonda, tramite fibra ottica. Tutte le sonde, completamente customizzabili ed originali Optical Solutions, sono disponibili per la misura sia in line, nelle tubazioni o nei reattori, sia in bypass intercettabile. La presenza delle valvole di estrazione sulle sonde permette di effettuare controlli o manutenzioni anche senza fermare il processo.