

1 Einleitung

Misch-, Verdampfungs- und Kondensationsanlagen im Besonderen oder Trennanlagen im Allgemeinen werden in einer Vielzahl verfahrenstechnischer Produktionsanlagen der chemischen Industrie eingesetzt. Die Planung dieser erfordert in vielen Fällen verschiedene Annahmen zur Fluiddynamik, ebenso wie zum Wärme- und Massentransport. Diese Annahmen sind notwendig, weil Prozess- und Moleküldaten fehlen und nach aktuellem Stand der Technik nicht zugänglich sind. Aufgrund des Mangels an zuverlässigen Daten ist teilweise nur ein suboptimaler Anlagenbetrieb möglich. In vielen Fällen wird der Energieeinsatz für die benötigte Trennleistung zu hoch angesetzt, um eine unzureichende Trennung der Verbindungen zu vermeiden. Aus energetischer Sicht ist die Trennung von Komponenten im Flüssigkeitsfilmen die energieintensivste Teilaufgabe in großen Chemieanlagen. Diese Trennkolonnen benötigen exorbitante Energiemengen, meist für die Wärmezufuhr- oder -abfuhr, aber auch für Pumpvorgänge und geben ihre aus den Reaktanten gewonnenen End- oder Zwischenprodukte an die nächste Prozessstufe weiter [1, 2, 3, 4]. Nach unzähligen und aufwändigen Optimierungszyklen wurden erhebliche Fortschritte im Bereich des Fluid-Handlings und Entwicklung von mathematischen Zusammenhängen bei diesen Trennverfahren erzielt. Dennoch sind weiterhin gewaltige Potentiale zur Rohstoff- und Energieeinsparung vorhanden. Um diese Entwicklung voranzutreiben, sind neue Werkzeuge zur Prozesssteuerung und -überwachung erforderlich [5]. Optische Messmethoden ermöglichen die Erfassung von Prozessdaten des vorliegenden Prozesses, wie z. B. der Massen- und Wärmetransfer als Funktion der Fluideigenschaften sowie der geometrischen Gegebenheiten. Um den Zustand der Anlage, die Zusammensetzung der Flüssigkeitsströme und das Strömungsprofil nicht zu beeinflussen, eignen sich berührungslose und markerfreie Messmethoden besonders zur Erfassung der Prozessdaten. Hierzu zählt Raman-Imaging, das in dieser Arbeit verwendet wurde. Als Zielgrößen sind besonders Schichtdicke, Mischvermögen, Reaktionsfortschritt und der Wärme- und Stoffübergang interessant. Diese Informationen zu analysieren und für die Prozesssteuerung oder weitere Prozessoptimierungen bereitzustellen, ist das übergeordnete Ziel dieser Arbeit. Bezogen auf fallende Flüssigkeitsfilme ist eine berührungslose Messtechnik unabdingbar zum Erhalt der Fluiddynamik und des Strömungsregimes. Gepaart mit einer hohen Ortsauflösung können Flüssigkeits- und Konzentrationsverläufe in 2- oder 3D-Bildern sichtbar gemacht und damit verfahrenstechnische Herausforderungen gelöst werden. Diese können die Klärung von lokalen

Wärme- und Stoffübergängen in Verdampfungs- und Kondensationsprozessen sein, aber auch eine Be- oder Entnetzung verschiedenster strukturierter Oberflächen. Diese und viele andere Herausforderungen führen, einmal gelöst, zur Optimierung des Energiebedarfs, der Raum-Zeit-Ausbeute, der Produktqualität, der Reduzierung von Nebenprodukten, der Schonung des Produkts und der Steigerung der Effizienz der Trennkolonne oder anderer Trenneinheiten.

In Rahmen der Forschungsarbeit wird Raman-Imaging als Messtechnik zur Informationsgewinnung vorgeschlagen und dient als Grundlage zur Messmethodenentwicklung an fallenden Flüssigkeitsfilmen. Die Messmethode bietet immense Vorteile, aber birgt ebenfalls umfangreiche Herausforderungen. Diese Herausforderungen liegen im Raman-Effekt selbst mit extrem niedrigen Anregungswahrscheinlichkeiten der bestrahlten Moleküle und den erforderlichen leistungsstarken Anregungsquellen. Der Hauptvorteil besteht darin, dass die Raman-Spektroskopie wie auch Raman-Imaging berührungslos und molekülselektiv, vergleichbar mit der Mittelinfrarot Spektroskopie, ist. Durch die Verwendung von Glasfasern ist eine Trennung zwischen Messort und Geräteaufstellung möglich. Im Vergleich zur Nahinfrarotspektroskopie verwendet die Raman-Spektroskopie koaxiale Sonden und benötigt kein Durchlicht, dies reduziert die Installationskosten und -anforderungen drastisch [6, 7, 8, 9]. Die Theorie des Raman-Effekts ist in Kapitel 2.1.3 ausgeführt. Darauf aufbauend wird in dieser Arbeit vorgeschlagen, die bisher etablierten Methoden zu ergänzen oder gar zu ersetzen, bei denen Strömungswiderstände die Filme beeinflussen. Der aktuelle Stand der Technik ist in Kapitel 3 beschrieben.

Raman-Imaging aus einem Arbeitsabstand von über einem bis mehreren Zentimetern hat sich in der Verfahrenstechnik bis zum heutigen Tage nicht durchgesetzt. Die Herausforderung bei der Detektion solch kleiner Effekte in Verbindung mit Lasern der Leistungsklasse 3B oder 4 in potentiell explosionsgefährdeten Bereichen mit hochempfindlichen und dadurch teuren Sensoren, sowie die in der Verfahrenstechnik nahezu unbekannt Art der Spektroskopie führten zu einer übersehenen und unterschätzten Messtechnik. Im Laboreinsatz findet die Raman-Bildgebung mit meist geringen Arbeitsabständen jedoch zunehmend Beachtung. Mit breit verfügbaren, lichtstarken und stabilisierten Laserquellen sowie der Entwicklung neuer Detektionsarrays mit erhöhter Empfindlichkeit und verbessertem Signal-Rausch-Verhältnis sind die Raman-Spektrometrie und -Imaging in der Laboranwendung auf dem Vormarsch [10].

In der vorliegenden Arbeit werden Mischprozesse als Beispiel für die Möglichkeiten der Raman-Bildgebung in fallenden Flüssigkeitsfilmen beleuchtet. Für die Raman-

Spektroskopie ist keine Flüssigkeitsmarkierung zur Anregung des Raman-Effekts erforderlich, so dass Verunreinigungen, Veränderungen der physikalischen Eigenschaften, das Auslösen von Reaktionen, katalytische Effekte usw. vermieden werden. Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden vorab publiziert [11, 12, 13, 14].

2 Stand des Wissens und der Technik

In folgendem Kapitel sind die theoretischen und technischen Grundlagen der verschiedenen Teilbereiche aus der Verfahrenstechnik, der optischen Messtechnik und der Datenauswertung im Detail beschrieben.

2.1 Optische Messtechnik

Spektroskopie ist ein Wissenschaftszweig, der die Wechselwirkung einer beliebigen elektromagnetischen Strahlung mit Teilchen verschiedener Art untersucht, um die Natur dieser Teilchen zu erforschen. Die Intensität (physikalisch: Leistung) dieser Strahlung als Funktion der Wellenlänge oder Frequenz oder Energie nennt man das „Spektrum“.

D. Freude [15]

2.1.1 Relevante Effekte der Interaktion von elektromagnetischer Strahlung mit Materie

In diesem Kapitel werden die verschiedenen, relevanten Effekte der Interaktion von elektromagnetischer Strahlung mit Materie, die dieser Arbeit zu Grunde liegen, beschrieben. In Abbildung 1 sind die verschiedenen, relevanten Effekte bei der Interaktion von Licht mit Materie schematisch dargestellt und in den folgenden Paragraphen beschrieben.

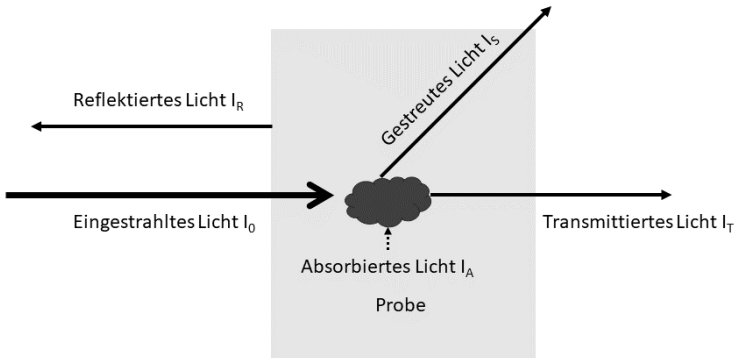


Abbildung 1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Interaktionen elektromagnetischer Strahlung mit einer Probe nach [16].

Streuung

Unter der optischen Streuung versteht man die Ablenkung einer elektromagnetischen Welle von ihrer ursprünglichen Ausbreitungsrichtung. Diese tritt an sogenannten Streuzentren auf. Die Streuung der elektromagnetischen Wellen ist in alle Raumrichtungen möglich. Die elastische Streuung unterteilt sich in die Rayleigh- und Mie-Streuung. Die Rayleigh-Streuung beschreibt die Streuung an Objekten kleiner der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes, die Mie-Streuung bei Objekten größer als diese Wellenlänge [17, 18, 19, 20].

Die Raman-Streuung stellt als 2-Photonen-Streuung einen Spezialfall der Streuung dar. Der inelastische Raman-Effekt wird in Kapitel 2.1.3 näher beschrieben.

Reflexion

Die Reflexion beschreibt, wie viel der eingestrahnten Intensität von der Oberfläche des zu untersuchenden Stoffes reflektiert, also zurückgeworfen, wird. Es findet eine Unterscheidung zwischen den zwei Extremen, der direkten und diffusen Reflexion, statt. In der Realität liegt in den meisten Fällen ein Mischfall vor, bei dem eine der beiden Arten dominiert. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Lauffläche ist der direkte Reflex der dominante und zu unterdrückende Effekt. Basierend auf der Beobachtung des erzeugten Films und dessen Oberflächenverhaltens, handelt es sich bei der Flüss-

sigkeit hauptsächlich um eine diffuse Reflexion in alle Raumrichtungen und keinen gerichteten, direkten Reflex. Ein direkter Reflex tritt bei glatten Oberflächen, wie in dieser Arbeit an Metall, auf und geht gerichtet in eine Richtung. Hierbei gilt der Grundsatz „Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel“. Die diffuse Reflexion tritt bei rauen Oberflächen und Dispersionen auf und strahlt die elektromagnetischen Wellen in alle Raumrichtungen ab [7, 16, 21].

Transmission und Absorption

Die Transmission beschreibt, welcher Anteil der eingestrahnten Intensität nach dem Durchstrahlen der Probe detektiert werden kann. Bei der Absorption handelt es sich um den gegenteiligen Effekt, hierbei wird gemessen, welche Menge des eingestrahnten Lichts von der Probe aufgenommen wird. Beide Effekte können über das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben werden [7, 16].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

Hierbei ist A die Absorption, T die Transmission, I_0 die eingestrahnte Intensität, I die detektierte Intensität, ϵ der molekulare Extinktionskoeffizient in $\frac{L}{cm \cdot mol}$, c die Konzentration $\frac{mol}{L}$, d die Schichtdicke in cm [7, 16].

2.1.2 Grundlegende optische Messanordnungen

In der optischen Messtechnik gibt es viele unterschiedliche, häufig sowie selten verwendete, Labor- und Prozess-Messanordnungen. Diese unterscheiden sich in der Sondenform bzw. -ausführung und/oder in der Art und Anordnung der verschiedenen optischen Bauteile. Die Sondenform bzw. -ausführung wird in den meisten Fällen von der jeweiligen Anwendung vorgegeben und ist ebenso vielfältig wie die Anwendungen selbst. Neben den baulichen Dimensionen ist hierbei besonders die chemische und mechanische Beständigkeit zu beachten. Weiterhin können Anpassungen auf Grund des Explosionsschutzes nötig sein. Der Fokus der folgenden Paragraphen liegt auf optischen Anordnungen für die Transmissions- und Absorptionsmessung sowie für Streuungsmessungen und soll einen Einblick in die Vielfältigkeit der Aufbauten geben. Diese lassen sich in drei Hauptanordnungen für insgesamt vier Messverfahren zusammenfassen. Für Transmissions- und Absorptionsmessungen sind die Anordnungen identisch.

Transmissions- und Absorptionsanordnung

Die Transmissions- bzw. Absorptionsanordnung wird klassisch im Labor verwendet und besteht aus einem kollimierten Lichtstrahl, der auf eine Probe trifft. Nach der Probe wird das transmittierte Licht auf einen Detektor fokussiert. Diese Transmissionszellen stellen den Standard für Transmissions-Messungen im Labor dar. Neben den Transmissions-Küvettenhalter sind auf dem Markt auch Prozesszellen verfügbar. Transmissionszellen können in kontinuierliche chemische Anlagen integriert werden, direkt in vorhandene Rohrleitungen, aber auch als Bypass oder in Form einer Immersions-Stabsonde. Besonders in der Spektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich ist diese Anordnung weit verbreitet. Auch in anderen Wellenlängenbereichen ist diese Anordnung gängig [7].

Streuungsanordnung

Raman-Streuung, als Sonderfall der Streuung, tritt in alle Raumrichtungen zu gleichen Teilen auf. Daher sind verschiedene Sondenanordnungen, von co-axial bis hin zu einem Winkel von 180 Grad bezogen auf die jeweiligen Pfade, denkbar. Die Detektions- und Anregungspfade können in einem beliebigen Winkel zueinander positioniert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die jeweiligen Fokuspunkte der Anregung bzw. Detektion übereinander liegen. Anordnungen im Freistrahl und mit einer Glasfaserkopplung sind möglich. Im Raman-Bereich hat sich hierbei die sogenannte co-axiale, glasfasergekoppelte Anordnung als Standard in der Prozessmesstechnik durchgesetzt. Hierbei wird für Anregung und Detektion der selbe Lichtweg genutzt. Der Vorteil dieser Anordnung liegt in der Einfachheit der Justage, da die Fokuspunkte bei guter Kollimation bereits überlappend liegen. Ein weiterer Vorteil liegt in der Robustheit gegen mechanische Belastungen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2 zu sehen und wird in einer abgewandelten Form als Teil des optischen Aufbaus in dieser Arbeit verwendet [7, 22]. Der gängige co-axiale Aufbau musste dabei hinsichtlich des Fokuspunktes und der Schärfentiefe modifiziert und auf die vorliegende Messaufgabe angepasst werden. Die Modifikation ist in Abschnitt 6.2 näher beschrieben. Das Konzept zeichnet sich durch die identischen optischen Wege der Anregung in die Probe und des Messsignals von der Probe in die Sonde aus. Um die unterschiedlichen optischen Strahlungen voneinander wieder zu trennen, findet ein teildurchlässiger Spiegel (1) als zentrales Element der Sondenanordnung Verwendung. Der fasergekoppelte Anregungslaser (2) wird durch eine plankonvexe Linse (3) kollimiert und auf den teildurchlässigen Spiegel (1) gelenkt. Dieser ist so

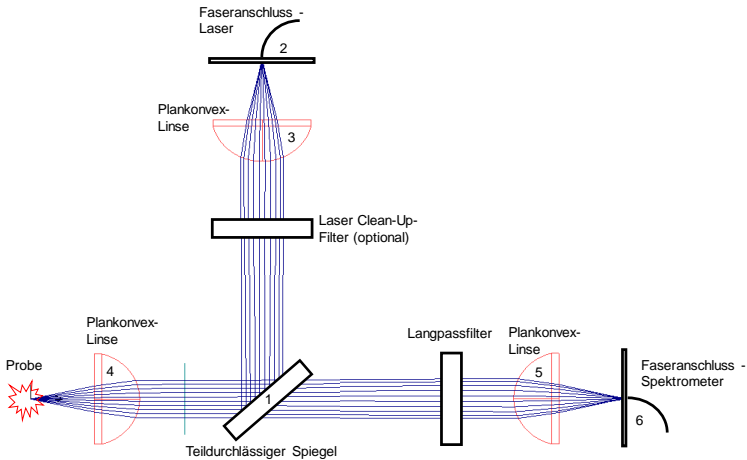


Abbildung 2: Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten co-axialen Raman-Sonde.

ausgelegt, dass die Wellenlänge des Anregungslasers reflektiert wird. Um kompaktere Bauweisen zu ermöglichen, kann zwischen der Kollimationslinse (3) und dem teildurchlässigen Spiegel (1) noch ein Umlenkspiegel vorgesehen werden. Der Strahlengang der Anregung befindet sich dabei neben der Detektion und nicht mehr im 90 Grad Winkel. Der kollimierte Laser wird mittels einer weiteren plankonvexen Linse (4) in die Probe fokussiert. Über die selbe Linse (4) wird das emittierte Raman-Signal wieder parallelisiert. Für Wellenlängen größer als die Anregungswellenlänge ist der teildurchlässige Spiegel (1) durchlässig und das Raman-Signal kann über eine dahinterliegende plankonvexe Linse (5) auf eine, mit einem Detektor oder Spektrometer verbundene, Glasfaser (6) fokussiert werden.

2.1.3 Raman-Effekt

Ein Spezialfall der Streuung ist der Raman-Effekt. Bei diesem handelt es sich um eine inelastische Zwei-Photonen-Streuung. Die emittierte Raman-Streuung ist abhängig von der Anregungswellenlänge ebenso wie von den angeregten Molekülen [7, 23, 24]. Der Raman-Effekt wurde von Sir Chandrasekhara Venkata Raman entdeckt. Für die Entdeckung und Beschreibung des nach ihm benannten Streuungseffekt wurde Sir C. V. Raman 1930 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet [25, 26, 27, 28].

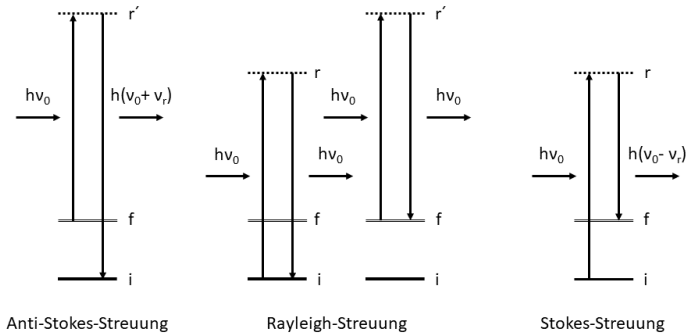


Abbildung 3: Schematische Entstehung der verschiedenen Raman-Effekte im Energiediagramm nach [29].

Der Raman-Effekt basiert auf der monochromatischen Anregung eines Moleküls und der darauffolgenden Emission eines Photons. Hierbei werden drei Effekte unterschieden, Rayleigh-, Stokes-remove, sowie Anti-Stokes-Streuung. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 3 als Energiediagramm dargestellt. h steht hierbei für das Planck'sche Wirkungsquantum, ν für die jeweilige Frequenz. Bei der Rayleigh-Streuung handelt es sich um einen elastischen, bei der Stokes- und der Anti-Stokes-Streuung um einen inelastischen Streuprozess. Bei der Rayleigh-Streuung liegt ein Molekül im Grundzustand i oder einem angeregten Zustand f vor. Durch die Absorption der monochromatischen Anregung $h\nu_0$ wird das Molekül auf ein virtuelles Energieniveau r angehoben und fällt bedingt durch die Emission $h\nu_0$ wieder auf den Ausgangszustand zurück. ν_0 und ν_r beschreiben hierbei die Energie der Anregung, bezogen auf die Frequenz und nicht auf deren Intensität, oder respektive auf die Änderung in der Energie. Die Wellenlänge der einzelnen elektromagnetischen Strahlungen entspricht dem Kehrwert der Frequenz ν . Liegt das Molekül vor der Anregung bereits in einem angeregten Zustand f vor, dann wird dieser Zustand wieder eingenommen. Bei einer Anregung im Grundzustand i fällt das Molekül analog wieder auf diesen zurück. Die emittierte Strahlung $h\nu_0$ erfährt hierbei keine Änderung in der Energie oder Frequenz ν_0 . Diese Art der Streuung tritt am häufigsten auf. Bei der Stokes-Streuung wird ein Atom oder Molekül im Grundzustand i auf ein virtuelles Energieniveau r angehoben. Durch die Emission der Strahlung $h(\nu_0 - \nu_r)$ fällt dieses nicht auf den

Grundzustand i zurück, sondern verbleibt auf einem höheren Energieniveau f . Da ein Teil der Energie in dem Atom bzw. Molekül verbleibt, hat die emittierte Strahlung eine geringere Energie und damit eine höhere Wellenlänge $\frac{1}{\nu_s}$. Ein gegenteiliger Effekt liegt der Anti-Stokes-Streuung zugrunde. Hierbei wird ein Molekül im angeregten Zustand f auf ein virtuelles Niveau r' angehoben und fällt dann in den Grundzustand i zurück. Die emittierte Strahlung $h(\nu_0 + \nu_r)$ besitzt eine höhere Energie und damit eine geringere Wellenlänge $\frac{1}{\nu_{as}}$ als die Anregungswellenlänge. Die Wellenlängenverschiebung bezeichnet man als den Raman-Effekt [7, 8, 16, 17, 23, 24, 30, 31, 32, 33]. Die Raman-Verschiebung enthält Informationen über die zu detektierenden Moleküle. Die Einheit der Raman-Verschiebung, auch Raman-Shift genannt, ist cm^{-1} . Die Intensität der Raman-Verschiebung ist über den mathematische Zusammenhang in Formel 2 gegeben [23]:

$$I \propto \nu^4 * I_0 * n * \left(\frac{\delta a}{\delta r}\right) \quad (2)$$

Die Intensität I hängt demnach von der Polarisationsänderung $\frac{\delta a}{\delta r}$ des angeregten Moleküls, der Intensität I_0 der Anregungsquelle, der Anzahl der angeregten Moleküle n sowie der Anregungsfrequenz ν ab. Vor allem die Anregungswellenlänge, der Kehrwert der Frequenz, hat einen starken Einfluss auf das Raman-Signal, da diese in der vierten Potenz eingeht [23]. Das Verhältnis der beiden Raman-Effekte, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung, ist abhängig von der Temperatur. Bei steigender Temperatur nimmt der Anteil der Moleküle im angeregten Zustand f zu, daher steigt auch der Anteil der Anti-Stokes-Streuung $I_{Anti-Stokes}$ und die Stokes-Streuung I_{Stokes} nimmt ab. Das Verhältnis ist in Gleichung 3 dargestellt. Hierbei ist ν_0 die Frequenz des Anregungslasers, ν_r der Wellenlängenversatz, \hbar , das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, k , die Boltzmannkonstante sowie T die Temperatur [34, 35].

$$\frac{I_{Anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_r}{\nu_0 - \nu_r}\right)^4 e^{\left(-\frac{\hbar\nu_r}{kT}\right)} \quad (3)$$

Bei Raumtemperatur beträgt das Verhältnis der Anti-Stokes- zur Stokes-Streuung $\frac{I_{Anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = 0.135$. In Abbildung 4 ist beispielhaft ein Raman-Spektrum von Natriumsulfat dargestellt. In der Prozessverfolgung spielt die Raman-Spektroskopie im Vergleich zu NIR- oder Mittel-infraroter Spektralbereich (MIR)-Spektroskopie aktuell eine untergeordnete Rolle, der aktuelle Stand der Technik ist in Kapitel 3 detailliert beschrieben [36].