

Ein schrittweiser Identifikationsansatz zur Modellierung kinetischer Phänomene

Marc Brendel, Adel Mhamdi, Wolfgang Marquardt

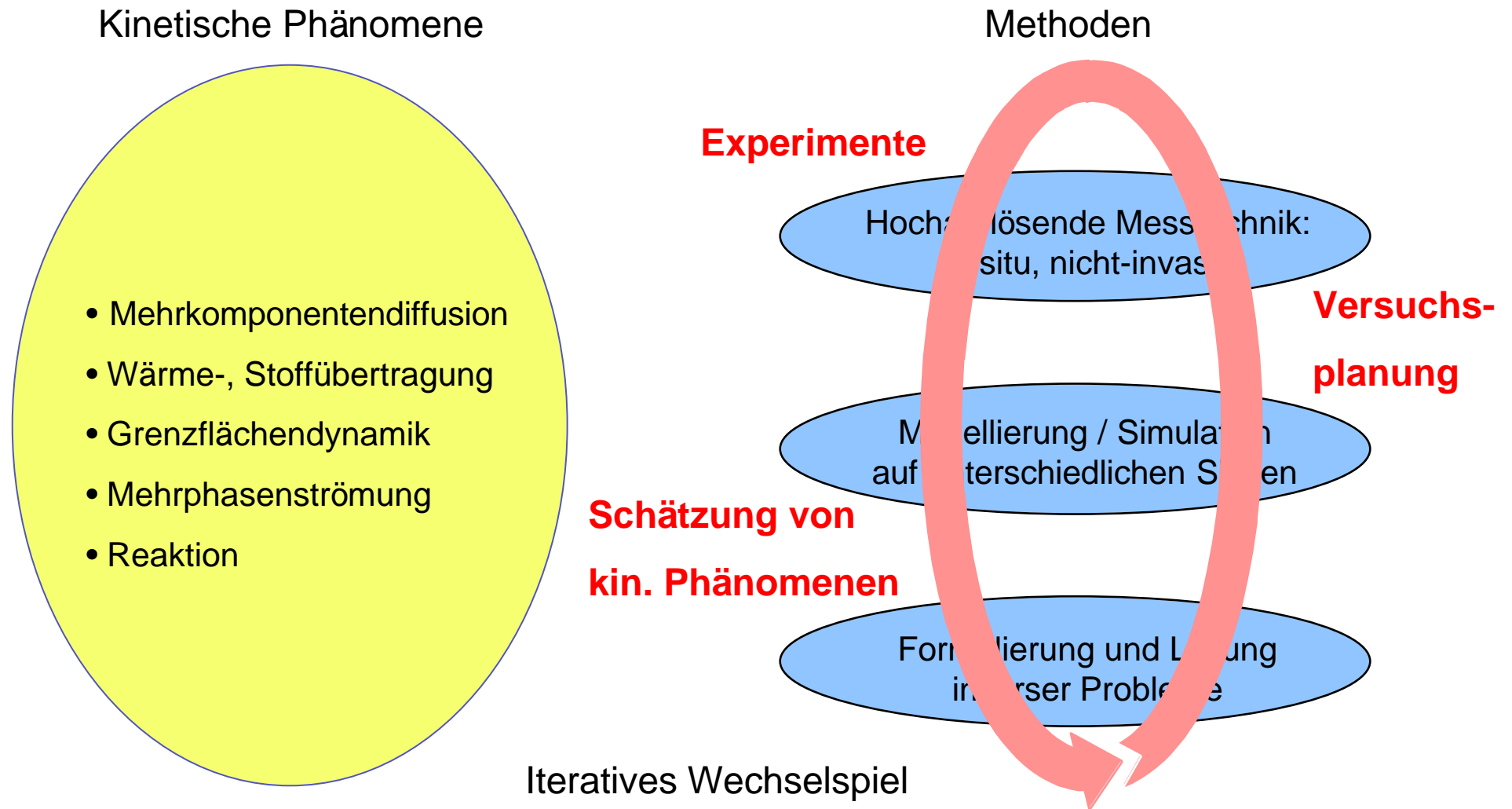
Lehrstuhl für Prozesstechnik, RWTH Aachen

Dominique Bonvin

Laboratoire d'Automatique, EPFL, Lausanne

DECHEMA/GVC Jahrestagungen 2003, 16.-18. September, Mannheim

SFB 540: "Modellgestützte experimentelle Analyse kinetischer Phänomene in mehrphasigen fluiden Reaktionssystemen"



Identifikation von Stöchiometrie und Kinetik komplexer Reaktionssysteme

- Anzahl und Art der ablaufenden Reaktionen unbekannt
- Stöchiometrien der Reaktionen unbekannt
- Kinetik der Reaktionen unbekannt

Inkrementelles Vorgehen

- Basierend auf gemessenen Konzentrationen und Vorkenntnissen
- Schrittweise Identifikation:

gem. Konzentrationen



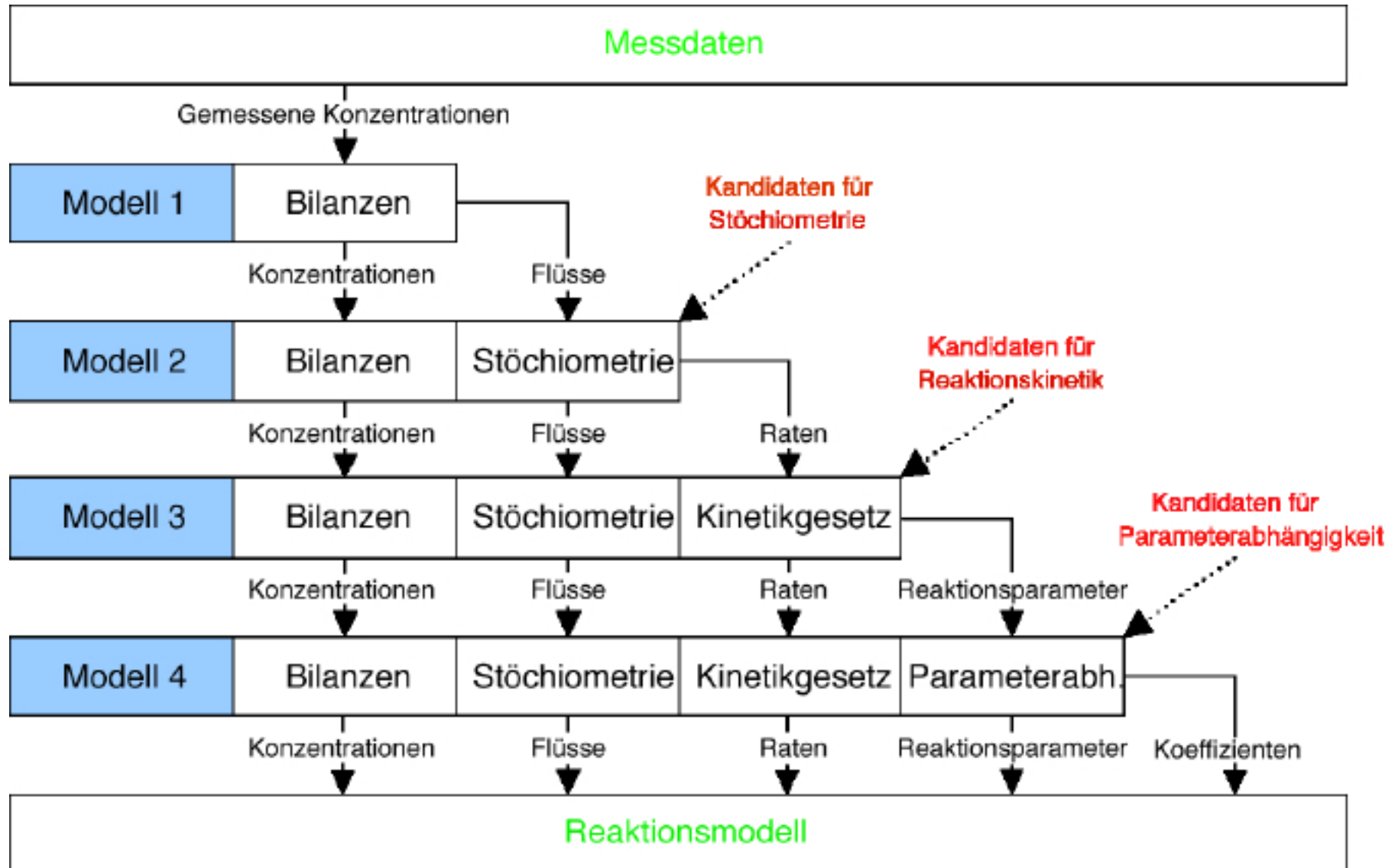
Reaktionsfluss für jede Spezies

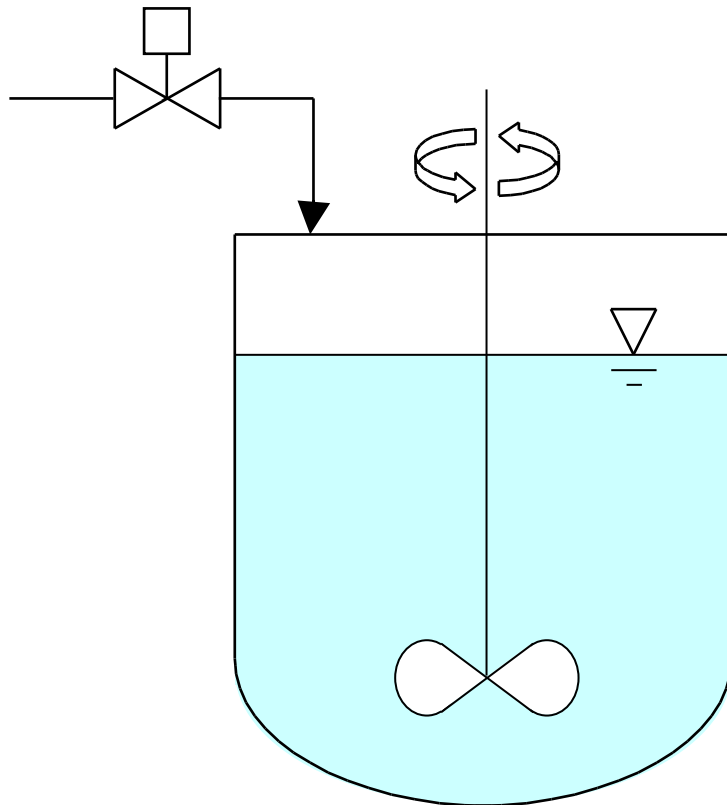


Stöchiometrie und Reaktionsrate für jede Reaktion



Reaktionsparameter



Acetoacetylation von Pyrrol mit Diketen**Eigenschaften des Prozesses**

- Semi-batch Reaktor
- Homogen katalysiert
- Isotherme Fahrweise
- Feed mit Diketen
- Konzentrationsmessung mittels in-situ Messtechnik (z.B. Raman)
- Ideal durchmischtes System



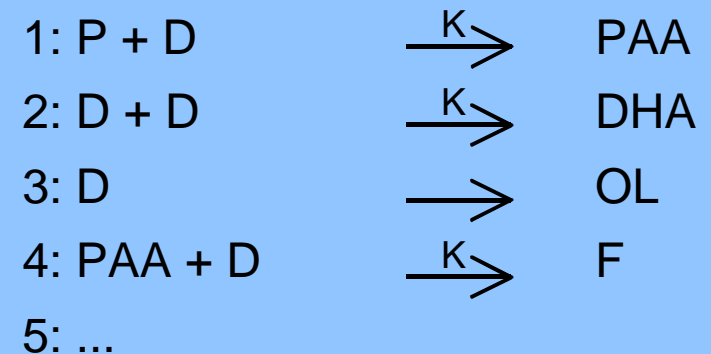
Entwicklung und Validierung der Methodik anhand simulierter Messdaten

D. Ruppen, A contribution to the implementation of adaptive optimal operation for discontinuous chemical reactors, Dissertation 10634, ETH-Zürich (1994).

Unbekannt

- Anzahl der ablaufenden Reaktionen
- Stöchiometrie der ablaufenden Reaktionen
- Kinetik der ablaufenden Reaktionen

Stöchiometrie



Erprobung der Methodik in der Simulation

- Reaktion 4 läuft nicht ab ($k_4=0$)
- Dauer des Batchversuchs: 60 min
- Konzentrationsmessungen aller Spezies mit Abtastzeit T_s (z.B. 5 s)
- Konkurrierende Modellkandidaten für jede Kinetik

Kinetik

$$r_1 = k_1 c_D c_P c_K$$

$$r_2 = k_2 c_D^2 c_K$$

$$r_3 = k_3 c_D$$

$$r_4 = k_4 c_{PAA} c_D c_K$$

Direktes Problem: Ursache**Wirkung**

Stoffbilanzen (Semi-batch)

Reaktionssystem
mit Reaktionsflüssen

$$f_i^r(c, V)$$


 F, c_i^{in}, IC

$$V \frac{dc_i}{dt} = F [c_i^{in} - c_i] + f_i^r(c, V)$$

$$\frac{dV}{dt} = F$$

Wahre
Konzentrationen

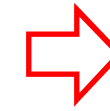
$$c_i(t)$$

Inverses Problem: Wirkung**Ursache**Gemessene
Konzentrationen

$$\tilde{c}_i(t)$$


 $V(t), F, c_i^{in}$

$$V(t) \frac{dc_i(t)}{dt} = F [c_i^{in} - c_i(t)] + f_i^r(t)$$

Geschätzte
Reaktionsflüsse

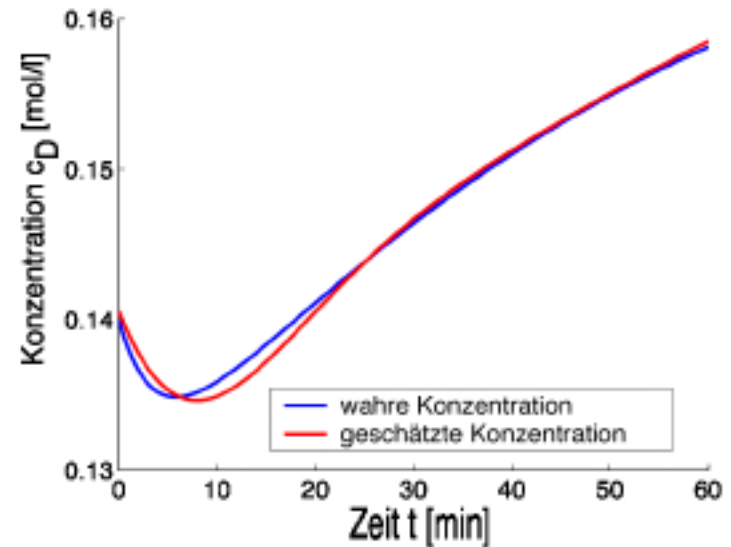
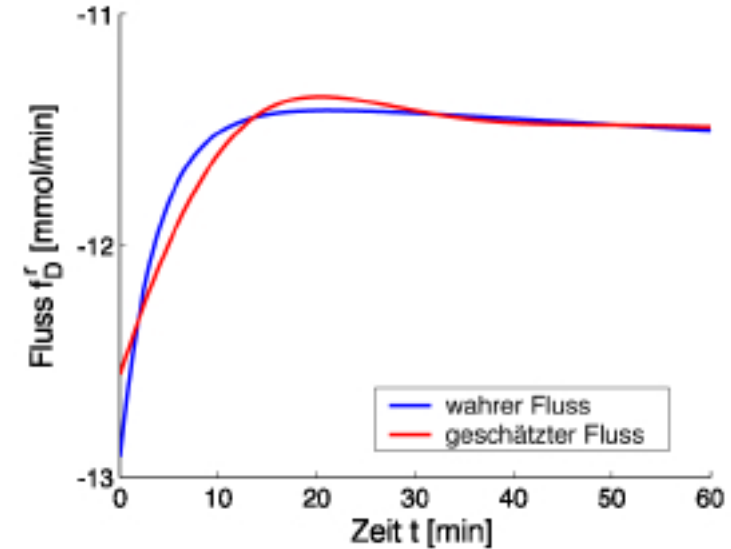
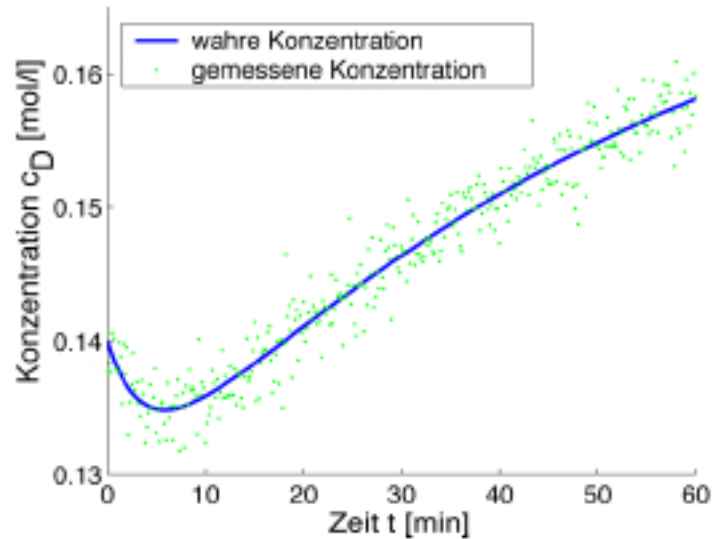
$$\hat{f}_i^r(t)$$

Entkoppelte Teilprobleme für jede Spezies: Schlecht gestellte inverse Probleme



Geeignete Filterverfahren erforderlich zur Bestimmung der Flüsse

A. Mhamdi and W. Marquardt, *An inversion approach to the estimation of reaction rates in chemical reactors*, ECC (1999).



Glättung der Konzentrationsmessung c_D durch Integration der geschätzten Reaktionsflüsse

Target-Faktoranalyse zur Stöchiometrieermittlung (Bonvin and Rippin, 1990)

- Bestimmung der Anzahl ablaufender Reaktionen
- Individuelles Überprüfen, ob mögliche Stöchiometrien mit den Daten vereinbar sind
- Rekursive TFA: Schrittweise Identifikation der Stöchiometrien
 - Einbringen von Vorkenntnissen
 - Reduktion des Einflusses von Messfehlern

Bestimmung der Reaktionsraten

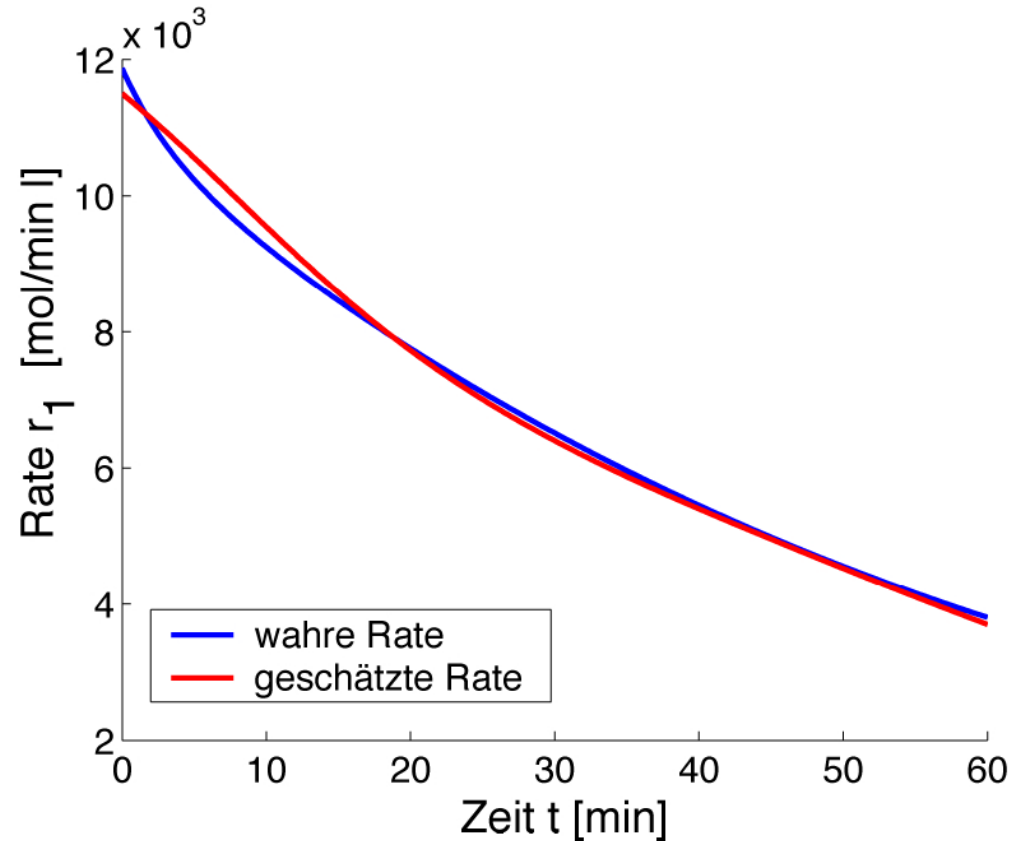
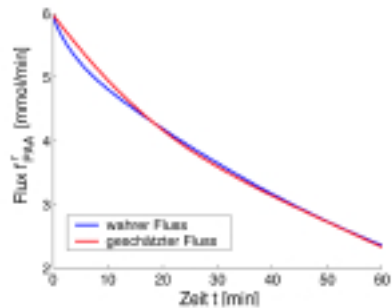
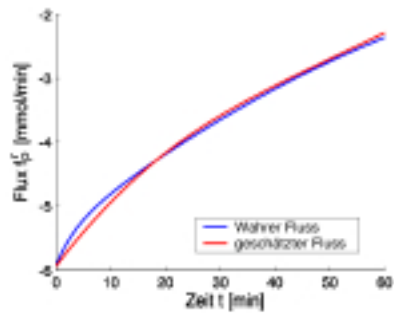
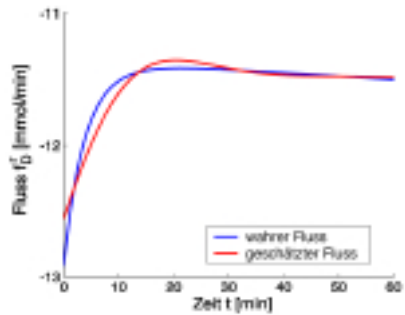
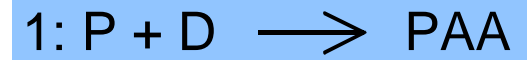
- Ausgleichsproblem

$$\mathbf{r} = \frac{1}{V} \mathbf{f}^r \mathbf{N}^+$$

- \mathbf{f}^r : Reaktionsflüsse
- \mathbf{r} : Reaktionsraten
- \mathbf{N} : Stöchiometrische Matrix
- V : Volumen

D. Bonvin and D.W.T. Rippin, Target factor analysis for the identification of stoichiometric models, CES 45, (1990).

Beispiel: Reaktionsrate 1 aus Flüssen: D, P, PAA



3 Raten aus Messungen von 6 Konzentrationen

Regression von geschätzten Raten
und Konzentrationen

- Least Squares

$$k_i = \underset{\text{Daten}}{\operatorname{argmin}} \quad [\tilde{r}_i - r_i(k_i, \tilde{c})]^2, \quad i = 1 \cdots n_r$$

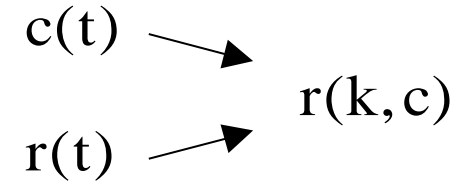
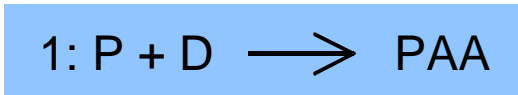
Modelldiskriminierung

- Selektion des besten Modells
 - Analyse der Residuen
 - Anzahl der Parameter

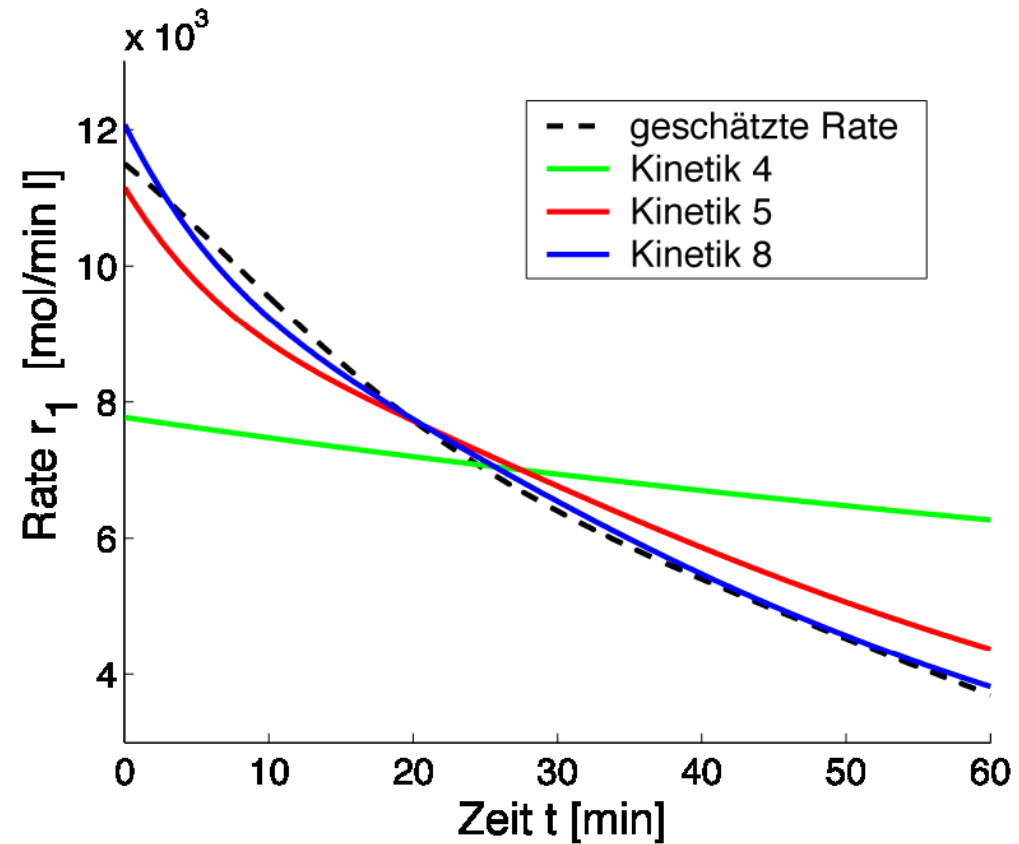
Modellvalidierung

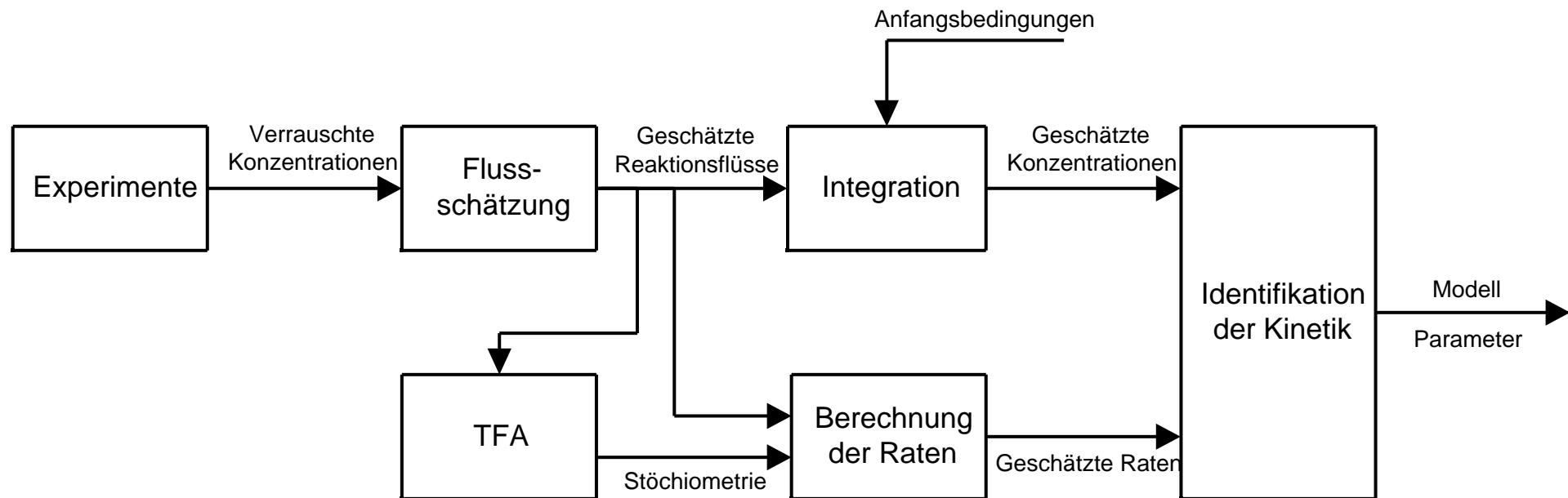
- Ist das Modell adäquat zur Beschreibung der vorhandenen Messdaten ?
- Bestimmung der Parameterkonfidenzen (wie gut sind die geschätzten Parameter ?)

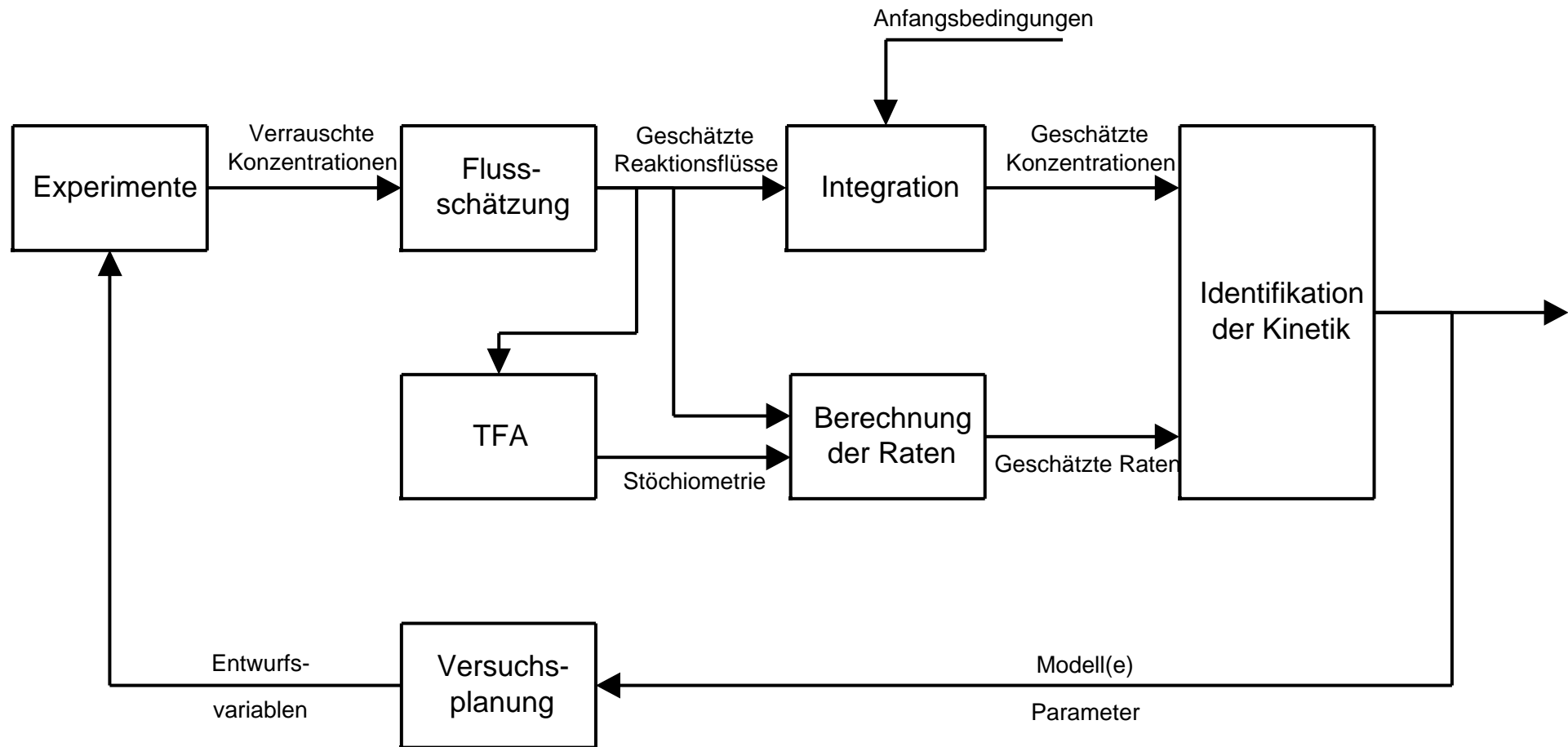
Regression der geschätzten Raten mit geschätzten Konzentrationen



- $r_1^{(1)} = k_1^{(1)}$
- $r_1^{(2)} = k_1^{(2)} c_D$
- $r_1^{(3)} = k_1^{(3)} c_P$
- $r_1^{(4)} = k_1^{(4)} c_K$
- $r_1^{(5)} = k_1^{(5)} c_D c_P$
- $r_1^{(6)} = k_1^{(6)} c_P c_K$
- $r_1^{(7)} = k_1^{(7)} c_D c_K$
- $r_1^{(8)} = k_1^{(8)} c_D c_P c_K$
- $r_1^{(9)} = k_1^{(9)} c_D c_P^2$
- $r_1^{(10)} = k_1^{(10)} c_D^2 c_P$







Nach Analyse der Ergebnisse:

- Wurde die beste Modellstruktur aus dem Satz der Kandidaten identifiziert ?
- Sind die Konfidenzen der Parameter ausreichend ?



Versuchsplanung zur Modelldiskriminierung:

- Maximierung des Abstandes der vorhergesagten Modelltrajektorien



Versuchsplanung zur verbesserten Parameterschätzung:

- Fisher-Informationsmatrix F
- Maximierung eines Maßes von F (entspricht Minimierung der erwarteten Parametervarianzen)




Entwurfsvariablen
(Semi-batch Reaktor)

- Feedstrom
- Feedkonzentration an DHA
- Anfangsvolumen
- Anfangskonzentration D
- Anfangskonzentration P
- Anfangskonzentration PAA
- Anfangskonzentration DHA

Beispiel 1: 3600 Datenpunkte pro Experiment ($T_s=1$ s), 5% Messfehler

	Stöchiometrie	Kinetik	Validierung	Parameterkonfidenz
1	1: P + D \longrightarrow PAA 2: D + D \longrightarrow DHA 3: D \longrightarrow OL	$r_1 = k_1 c_D c_P c_K$ $r_2 = k_2 c_D$ $r_3 = k_3$	-	N/A
	Design zur Modelldiskriminierung			
2	1: P + D \longrightarrow PAA 2: D + D \longrightarrow DHA 3: D \longrightarrow OL	$r_1 = k_1 c_D c_P c_K$ $r_2 = k_2 c_D^2 c_K$ $r_3 = k_3 c_D$	✓	$k_1 = 0.053 \pm 1.19\%$ $k_2 = 0.128 \pm 0.73\%$ $k_3 = 0.028 \pm 0.56\%$
	Design zur verbesserten Parameterschätzung			
3	1: P + D \longrightarrow PAA 2: D + D \longrightarrow DHA 3: D \longrightarrow OL	$r_1 = k_1 c_D c_P c_K$ $r_2 = k_2 c_D^2 c_K$ $r_3 = k_3 c_D$	✓	$k_1 = 0.053 \pm 0.54\%$ $k_2 = 0.128 \pm 0.59\%$ $k_3 = 0.028 \pm 0.42\%$
	Geforderte Genauigkeit erreicht			

Beispiel 2: 720 Datenpunkte pro Experiment ($T_s=5$ s), 10% Messfehler

	Stöchiometrie	Kinetik	Validierung	Parameterkonfidenz
1	1: P + D \longrightarrow PAA 2: D + D \longrightarrow DHA 3: D \longrightarrow OL	$r_1 = k_1 c_K$ $r_2 = k_2$ $r_3 = k_3 c_K$	—	N/A
	Design zur Modelldiskriminierung			
	•	•		•
	•	•		•
	•	•		•
	Design zur Modelldiskriminierung			
7	1: P + D \longrightarrow PAA 2: D + D \longrightarrow DHA 3: D \longrightarrow OL	$r_1 = k_1 c_D c_P c_K$ $r_2 = k_2 c_D^2 c_K$ $r_3 = k_3 c_D$	✓	$k_1 = 0.054 \pm 2.12\%$ $k_2 = 0.128 \pm 2.17\%$ $k_3 = 0.028 \pm 1.42\%$
	Design zur verbesserten Parameterschätzung			

Vorteile

- Systemdynamik fließt vollständig in die Flusssschätzung ein und kann nachfolgend vernachlässigt werden

⇒ rein algebraische Regression

⇒ drastische Reduktion der Rechenzeit

- Durch die Entkopplung reduziert sich die Anzahl der zu diskriminierenden Modelle:

$$\begin{array}{ccc} \text{Anzahl Modelle} & \Rightarrow & \text{Anzahl Modelle} \\ \text{Reaktionen} & & \text{Reaktionen} \\ \left[\begin{array}{cc} \text{z.B.} & 7 \times 7 \times 7 = 343 \\ \text{für 3 Reaktionen, 7 mögliche Kinetiken pro Reaktion} \end{array} \right] & & \left[\begin{array}{cc} & 7 + 7 + 7 = 21 \end{array} \right] \end{array}$$

- Verfahren robuster vgl. mit konventioneller Parameterschätzung

Nachteile

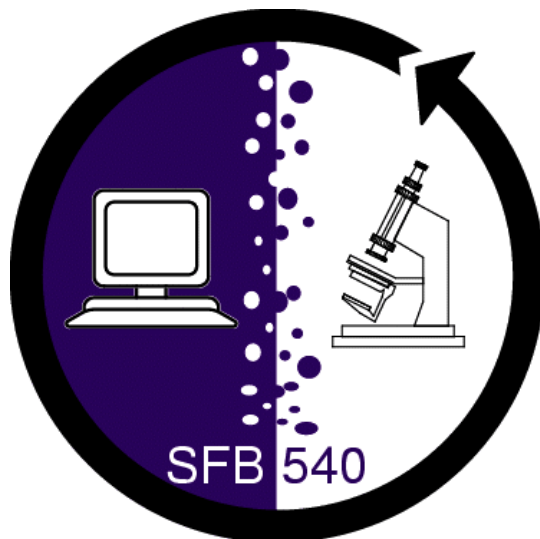
- Fehler in der Flusssschätzung

⇒ Bias in geschätzten Koeffizienten

⇒ nachfolgende Korrektur der Parameter erforderlich, aber einfach realisierbar

- Methodik zur Identifikation von komplexen Reaktionssystemen
 - Anzahl und Stöchiometrie der ablaufenden Reaktionen
 - Kinetische Modelle für die Reaktionen
- Robuste und schnelle Rechnung
- Maximale Ausnutzung von Vorkenntnissen möglich
- Datengetriebene Modelle einsetzbar, falls keine empirischen oder physikalisch begründeten Modelle verfügbar
- Einbindung von Versuchsplanung zur gezielten Ermittlung neuer Messdaten

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung des Gastaufenthaltes von Herrn Prof. Bonvin im Rahmen des SFB 540



www.sfb540.rwth-aachen.de