

# Entwurf eines qualitätsorientierten Online- Prozessführungskonzepts für einen Polymerisationsreaktor

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur  
Seong-Pil Kwon  
aus Seoul

Von der Fakultät III – Prozesswissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des Akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. R. Heinisch

Berichter: Prof. Dr.-Ing. G. Wozny

Berichter: Prof. Dr.-Ing. G. Tsatsaronis

Tag der wissenschaftlichen Ansprache: 19. Dezember 2001

Berlin 2002  
D 83



## Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Prozess- und Anlagentechnik im Fachgebiet Dynamik und Betrieb technischer Anlagen der Technischen Universität Berlin.

An dieser Stelle möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Wozny, meinem Doktorvater, für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit am Institut, die geduldige Betreuung der Arbeit und viele wertvolle Ratschläge.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Tsatsaronis danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates. Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Heinisch für die kurzfristige Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein besonderer Dank gilt dem Nafög (Nachwuchsförderungsgesetz) für die finanzielle Unterstützung.

Gedankt sei allen Kollegen und Mitarbeitern, insbesondere Mohammed Jimoh, Moritz Wendt, Heiko Bock, Matthias Flender, Frank Beuster, Rüdiger Schneider, Pu Li und Harvey Arellano Garcia, für ihre Hilfe und Kooperationsbereitschaft.

Nicht zuletzt möchte ich mich herzlich Iris Schneider, Lutz Wrede und Fr. Seiffert-Tomšič für ihre mühsame Korrektur der Arbeit bedanken.

Nicht genug kann ich mich bei meiner Familie, die mit viel Geduld bei der Durchführung der Arbeit unterstützt haben, bedanken, und diese Arbeit möchte ich meinen Eltern widmen.

Berlin, im November 2001

Seong-Pil Kwon



# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Stand der Technik	2
1.2 Problemstellung	8
1.3 Zielsetzung	9
<b>2 Modellierung der Polymerisationsreaktoren</b>	<b>11</b>
2.1 Reaktionskinetik der Radikalpolymerisation	12
2.2 Statistische Beschreibung der Molekulargewichtsverteilung	17
2.3 Gel-Effekt der kinetischen Konstanten	22
2.3.1 Gel-Effekt-Modell der Abbruchkonstante	24
2.3.2 Glas-Effekt-Modell der Wachstumskonstante	26
2.3.3 Modellvereinfachung und Parameterermittlung	27
2.4 Energiebilanz und Volumenänderung	29
2.5 Modellerweiterung zum Phasengleichgewicht des Lösungsmittels	38
2.6 Modellierung des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors	41
<b>3 Festlegung des optimalen Polymerisationsverlaufs</b>	<b>45</b>
3.1 Dynamische Optimierungsverfahren	45
3.1.1 Pontryagin'sches Maximum-Prinzip	47
3.1.2 Dynamische Nichtlineare Programmierung (DNLP)	49
3.1.3 Heuristische Optimierungsmethode (HOM)	53
3.2 Parameterschätzung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate	54
3.3 Optimierungsversuche für den Batchpolymerisationsreaktor	58
3.3.1 Formulierung des Optimierungsproblems	58
3.3.2 Optimale Anfangskonzentrationen der Edukte sowie des Lösungsmittels	59
3.3.3 Ermittlung der optimalen Betriebstemperatur	61
<b>4 Online-Überwachung des Polymerisationsreaktors</b>	<b>65</b>
4.1 Prozess- und Messmodell mit Ungenauigkeit	65
4.2 Lineare Prozessmodelle	71
4.2.1 Mathematische Identifikation	72
4.2.2 Linearisierung des nichtlinearen Modells	73

4.3 Lokale Beobachtbarkeit und Steuerbarkeit	76
4.3.1 Lokale Beobachtbarkeit des nichtlinearen Prozesses	77
4.3.2 Lokale Steuerbarkeit des nichtlinearen Prozesses	78
4.4 Theoretische Grundlage für das Erweiterte Kalman-Filter	79
4.4.1 Algorithmus des linearen Kalman-Filters	80
4.4.2 Das kontinuierliche linearisierte Kalman-Filter	82
4.4.3 Das kontinuierliche Erweiterte Kalman-Filter	83
4.4.4 Das kontinuierlich-diskrete Erweiterte Kalman-Filter	83
4.5 Simulationsversuche des Erweiterten Kalman-Filters	85
<b>5 Prozessführung des CSTR-Polymerisationsreaktoren</b>	<b>91</b>
5.1 Bestimmung der Regelkonfiguration	91
5.1.1 Relative Gain Array und Performance Relative Gain Array	93
5.1.2 Singuläre Werte Zerlegung (SVD)	98
5.1.3 Niederlinski-Index $NI$ und Konditionszahl $CN$	99
5.1.4 Relative Disturbance Gain und Closed Loop Disturbance Gain	101
5.2 Simulationsversuche der Eingrößenregelung	105
5.2.1 Führungsverhalten der Eingrößenregelung	106
5.2.2 Störverhalten der Eingrößenregelung	109
5.3 Mehrgrößenregler mit der exakten Ein-/Ausgangs-Linearisierung	112
5.4 Mehrgrößenregelung des CSTR-Polymerisationsreaktors	116
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>119</b>
<b>7 Anhang</b>	<b>121</b>
7.1 Molmasse und Dichte	121
7.2 Kinetische Parameter	121
7.3 Weitere Parameter	121
7.4 Von Ellis et al. (1994) entnommene Messdaten	122
7.5 Antoine-Gleichung	122
7.6 Herleitung der Aktivität	123
7.7 Koeffizienten der Zähler und Nenner von RDG und CLDG	124
7.8 Exakte Ein-/Ausgangs-Linearisierung	125
7.9 Überblick der in POLYSIMCOM implementierten Programme	129
<b>8 Literaturverzeichnis</b>	<b>130</b>

## Symbolverzeichnis

**Lateinische Buchstaben:**

$a_s$		Aktivität des Lösungsmittels
$A$	[dm <sup>2</sup> ]	Kontaktfläche zwischen den Zweiphasen
$A_w$	[dm <sup>2</sup> ]	Wärmeaustauschfläche
$A, B, C$		Modellparameter von Gl. (2.5.5)
$A$		Jacobimatrix der aktiven Nebenbedingungen
$A, b$		Systemmatrix und Steuervektor von Gl. (5.2.2)
$B$		kinetische Beweglichkeit
$B$		RDG-Matrix von Gl. (5.1.10)
$B$		positivdefinite Approximation der Hessematrix von Gl. (3.1.25)
$C$		Konstante von Gl. (4.1.4)
$C_p$	[J/(g·K)]	mittlere spezifische Wärmekapazität
$c_0, c_1, c_2$		Parameter des Außeneingangs $v$ von Gl. (5.3.5)
$CN$		Konditionszahl von Gl. (5.1.8)
$d$	[dm]	Wanddicke des Reaktors
$D$	[mol/dm <sup>3</sup> ]	Konzentration des deaktivierten Polymers
$D$	[dm/s]	Diffusionskoeffizient
$D$		Dispersionsindex von Gl. (4.1.2)
$e$		Differenzen zwischen $w$ und $v$ von Gl. (5.3.5)
$E$	[J/mol]	Aktivierungsenergie
$E$		Entkopplungsmatrix
$f$		Radikalausbeutefaktor
$f^0$	[Pa]	Fugazität unter einer bestimmten Bedingung
$F$		diskrete Polynomfunktion der Kettenlängenverteilung
$F_n$		faktorielle Momente der Polynomfunktion $F$
$f$		Systemfunktion
$f, g, h$		affine Zustands- und Messgleichungen von Gl. (4.3.1)
$F$		dynamische Funktion von Gl. (3.1.1)
$F, G, H$		System-, Steuer- und Beobachtungsmatrix
$\tilde{F}$		erweiterte dynamische Funktion von Gl. (3.1.7)
$g_t, g_p$		Gel- und Glas-Effektskoeffizient
$g^E$	[J/mol]	freie Exessenthalpie von Gl. (2.5.6)
$g$		Gleichungsnebenbedingungen (GNB) von Gl. (3.1.3)
$\hat{g}$		ganze GNB und aktive UNB

$\tilde{G}$		erweiterte Endzeitfunktion von Gl. (3.1.7)
$G$		Endzielfunktion von Gl. (3.1.1)
$G$		Übertragungsmatrix
$G_d$		Störungsübertragungsmatrix von Gl. (5.1.10)
$G^*$		Diagonalmatrix der Übertragungsmatrix von Gl. (5.1.4)
$h, h_0$	[dm]	Höhe des Reaktors und des Reaktionsgemisches
$h^E$	[J/mol]	Exessenthalpie
$h$		Ungleichungsnebenbedingungen (UNB)
$H$		Hamiltonfunktion
$\tilde{H}$		erweiterte Hamiltonfunktion von Gl. (3.1.10)
$I$	[mol/dm <sup>3</sup> ]	Konzentration des Initiators
$I_{PD}$		Polydispersionsindex
$J$		Zielfunktion von Gl. (3.1.1)
$\tilde{J}$		erweiterte Zielfunktion von Gl. (3.1.28)
$k$	[cm <sup>3</sup> /(mol·s)]	kinetische Konstante
$k_d$	[1/s]	Zerfallskonstante des Initiators
$k_w$	[J/(dm <sup>2</sup> ·s·K)]	Koeffizient der Wärmeübertragung
$k_H$		Huggins'sche Konstante von Gl. (4.1.4)
$k_\eta$		Mark-Huwink-Konstante von Gl. (4.1.2)
$k_1$		Modellparameter von Gl. (2.3.1)
$k_2$	[(g·K)/mol]	temperaturabhängige Konstante von Gl. (2.3.7)
$k_3$		Modellparameter von Gl. (2.3.10)
$K_p$		Verstärkungsfaktor des PI-Reglers
$K$		Verstärkungsmatrix von Gl. (4.4.8)
$L$		Lagrangefunktion von Gl. (3.1.22)
$\tilde{L}$		erweiterte Lagrangefunktion von Gl. (3.1.7)
$m$		exponentielle Konstante von Gl. (2.3.1)
$M$	[mol·dm <sup>-3</sup> ]	Konzentration des Monomers
$M_n$	[g/mol]	Zahlenmittel der Molmassenverteilung
$M_m$	[g/mol]	Molmasse des Grundbausteins
$M_w$	[g/mol]	Massenmittel der Molmassenverteilung
$n$		exponentielle Konstante von Gl. (2.3.10)
$NI$		Niederlinskie-Index von Gl. (5.1.6)
$O$		höher Ordnungen von Gl. (5.2.2)
$p$		Parameter von Gl. (3.3.1)

$P$	[mol/dm <sup>3</sup> ]	Konzentration des Radikalpolymers
$P_i$		Polymerisationsgrad von Gl. (2.2.3)
$P^{sat}$	[Pa]	Sättigungsdampfdruck von Gl. (2.5.5)
$P$		Leistungsdichtematrix des Zustandsvektors $x$
$q$	[dm <sup>3</sup> /s]	Volumenstrom
$Q, R$		Leistungsdichtematrix des Störvektors $w$ und des Messrauschens $v$
$r$	[dm]	Reaktorradius
$r$		Parameter der Straffunktion von Gl. (3.1.28)
$r$		Differenzordnung
$R$	[mol/dm <sup>3</sup> ]	Konzentration des Primärradikals
$R$	[J/(mol·K)]	universelle Gaskonstante
$s$		Polynom der Polynomfunktion $F$
$s$	[J/dm <sup>3</sup> ]	Speicherungsfeld der Energie von Gl. (2.4.2)
$s^E$	[J/(mol·K)]	Exessentropie
$S$	[mol/dm <sup>3</sup> ]	Konzentration des Lösungsmittels
$S^*$	[mol/dm <sup>3</sup> ]	Gleichgewichtskonzentration des Lösungsmittels
$s$		zulässige Richtung
$t$	[1/s]	Zeit
$T$	[K]	Temperatur
$T_I$	[1/s]	Integralzeit des PI-Reglers
$T_g$	[K]	Glasübergangstemperatur von Gl. (2.3.6)
$u, x, y$		Eingangs-, Zustands- und Regelgrößen
$U, S, V^T$		Teilmatrizen der Matrix $G$ von Gl. (5.1.5)
$v, w$		Störungen und Messrauschen von Gl. (4.1.6)
$v, z$		neue Eingangs- und Zustandsgrößen von Gl. (5.2.2)
$V$	[dm <sup>3</sup> ]	Volumen
$V_f$		freies Volumen
$w$	[J/(dm <sup>3</sup> ·s)]	Wandlungsfeld der Energie von Gl. (2.4.3)
$w$	[g]	Gewicht der Komponenten von Gl. (4.1.1)
$w_1, w_2, w_3$		Gewichtsfaktoren von Gl. (3.3.3)
$x$		Molenbruch
$x$		Zustandsgrößen
$\bar{x}$		Mittelwert
$\hat{x}, \hat{y}$		geschätzte Zustands- und Ausgangsgrößen
$X$	[mol/dm <sup>3</sup> ]	Konzentration des Kettenlängenreglers

$X$		Umsatz
$\mathbf{v}$		Außeneingangsgrößen von Gl. (5.3.5)
$\mathbf{w}$		Zielgrößen von Gl. (5.3.6)
$\mathbf{z}$		Zustandsgrößen der Riccati-Transformation von Gl. (4.4.3)
$\dot{Q}_w$	[J/s]	Wärmedurchgang
$-ΔH_r$	[J/mol]	Reaktionswärme
$\dot{v}_i, \dot{v}_o$		Volumenflüssen des Gases von Gl. (2.2.5)

**Griechische Buchstaben:**

$\alpha$		Wahrscheinlichkeit des Wachstums von Gl. (2.2.5)
$\alpha$	[J/(s·K)]	Wärmeübertragungskoeffizient
$\alpha_w, \alpha_i$	[J/(dm·s·K)]	Wärmeübergangskoeffizienten von Gl. (2.4.4)
$\beta$	[dm <sup>3</sup> /s]	Koeffizient der Stoffübertragung von Gl. (2.5.1)
$\beta_{ik}$		RDG von Gl. (5.1.12)
$\gamma$		Aktivitätskoeffizient
$\gamma_{ij}$		einzelnes Element der PRGA
$\Gamma$		PRGA-Matrix von Gl. (5.1.4)
$\delta$	[dm]	Dicke des Films von Gl. (2.4.4)
$\delta_{ik}$		CLDG von Gl. (5.1.12)
$A$		CLDG-Matrix von Gl. (5.1.11)
$\varepsilon$		Volumenausdehnungsfaktor
$\varepsilon$		Toleranzbereich
$\zeta$		unabhängige Ausgangsfunktion
$\eta$	[Pa·s]	Lösungsviskosität von Gl. (4.1.3)
$\eta_{sp}$		spezifische Viskosität von Gl. (4.1.4)
$[\eta]$		Staudingerindex von Gl. (4.1.2)
$\theta$		relative Zeit (= $t / \tau$ )
$\lambda$	[J/(cm·s·K)]	Koeffizient der Wärmeleitfähigkeit von Gl. (2.4.4)
$\lambda_{max}, \lambda_{min}$		Eigenwerte der Matrix $G$
$\lambda_{ij}$		einzelnes Element der RGA von Gl. (5.1.1)
$\lambda$		Multiplikatoren der Lagrangefunktion
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$		Multiplikatoren von Gl. (3.1.7)
$A$		RGA-Matrix von Gl. (5.1.3)
$\mu_j$	[mol/dm <sup>3</sup> ]	Momente der Kettenlängenverteilung Gl. (2.2.5)

$\xi$		ersetzter Steuervektor
$\rho$	[g/dm <sup>3</sup> ]	Dichte
$\sigma_{max}, \Sigma_{max}$		singuläre Werte der Gain-Matrix $G(0)$ von Gl. (5.1.9)
$\sigma^2$		Varianz
$\tau$	[s]	Verweilzeit
$\varphi$		Thermoverdünnungsfaktor
$\varphi$		Fugazitätskoeffizient
$\varphi_0$	[dm <sup>2</sup> /mol]	Proportionalkonstante
$\varphi_1$	[(g/mol) <sup>0,5</sup> ]	Proportionalkonstante von Gl. (2.3.1)
$\varphi_2$	[(g/mol) <sup>1,75</sup> ]	Proportionalkonstante von Gl. (2.3.3)
$\varphi_3$	[dm <sup>2</sup> /mol]	Proportionalkonstante von Gl. (2.3.9)
$\varphi_4$	[dm <sup>3</sup> /(mol·s)]	Proportionalkonstante von Gl. (2.3.10)
$\chi$		Flory-Huggins-Konstante
$\phi$	[J/(dm <sup>2</sup> ·s)]	Transportfeld der Energie
$\phi$		Volumenbruch
$\phi$		Übergangsmatrix
$\Phi$	[J/s]	Wärmetransport von Gl. (2.4.1)
$\Phi_{obs}, \Phi_{con}$		Komplementmatrizen
$\Psi_1$	[(g/mol) <sup>0,5</sup> ]	einstellbarer Parameter von Gl. (2.3.2)
$\Psi_2$	[(g/mol) <sup>1,75</sup> ]	einstellbarer Parameter von Gl. (2.3.13)
$\omega$	[rad/h]	Frequenz
$\Delta\alpha$	[1/K]	Differenz zwischen Ausdehnungskoeffizienten von Gl. (2.3.6)
$\Delta\mu^E$	[1/K]	relative chemische Potentiale von Gl. (2.3.7)
$\eta_s/\eta_{sw}$		geometrisches Bemessungsverhältnis

**Indizes:**

$cr$	kritischer Wert
$e$	Ende der Polymerisationsreaktion
$f$	Feed
$g$	Gasphase
$i$	Kettenstart
$i, m, s, x$	Edukte sowie Lösungsmittel
$p$	Kettenwachstum
$p$	Polymer

<i>s</i>	stationärer Zustand
<i>t</i>	Kettenabbruch
<i>t,c</i>	Kettenabbruch durch Kombination
<i>t,p</i>	Kettenabbruch durch Disproportionierung
<i>tr,m</i>	Kettenübertragung zum Monomer
<i>tr,s</i>	Kettenübertragung zum Lösungsmittel
<i>tr,x</i>	Kettenübertragung zum Kettenlängenregler
<i>0</i>	Beginn der Polymerisationsreaktion

**Abkürzungen:**

AIBN	Azobisisobutyronitril
ARX	auto-regressive exogenous inputs
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
CLDG	closed-loop disturbance gain
CSTR	continuous stirred tank reactor
DNLP	dynamische nichtlineare Programmierung
EA	Ethylacetat
EKF	erweitertes Kalmanfilter
GNB	Gleichungsnebenbedingen
GPC	gel permeation chromatography
HOM	heuristische Optimierungsmethode
LP	lineare Programmierung
LM	Levenberg-Marquardt
MMA	Methylmethacrylat
MWD	Molekulargewichtsverteilung
NLP	nichtlineare Programmierung
PDI	Polydispersionsindex
PID	proportional integral differential
PLS	Prozessleitsystem
PRGA	performance relative gain array
QP	quadratische Programmierung
RGA	relative gain array
RDG	relative disturbance gain
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SVD	singular value decomposition
UNB	Ungleichungsnebenbedungen

## 1 Einleitung

Die Produktion von Kunststoffen ist sowohl aus technischer als auch ökonomischer Sicht ein bedeutendes Gebiet in der chemischen Industrie. Im starken wirtschaftlichen Wettbewerb besteht die permanente Forderung, dass bei steigenden Rohstoff- und Energiepreisen einerseits die Anforderungen an eine hohe Produktqualität sowie an niedrige Produktionskosten zu erfüllen sind, und dass andererseits die strikte Einhaltung gesetzlicher Vorgaben bezüglich Sicherheit und Umweltverträglichkeit von Chemie-Anlagen zu gewährleisten ist.

Die bei der Polymerisationsreaktion auftretende starke stoffliche und energetische Kopplung sowie die bei der messtechnischen Erfassung von Qualitätseigenschaften zu bewältigenden Schwierigkeiten erfordern eine systematische, rechnergestützte Online-Prozessführung, die auf möglichst umfassende Informationen über das dynamische Prozessverhalten zurückgreifen muss. Dazu wird eine Online-Überwachungseinrichtung, auch Zustandsschätzer genannt, so eingesetzt, dass eine kontinuierliche Beziehung zwischen den online geschätzten Messgrößen und den Produkteigenschaften zur Verfügung steht. Für diese Online-Überwachung ist es eine wichtige Voraussetzung, dass die Zeit für die Ermittlung, Verarbeitung und Übertragung der Prozessinformationen kürzer ist als die Zeit, in der sich die Produkteigenschaften ändern. Auch mit dieser Vorgabe sollte die Online-Überwachungseinrichtung jedoch so einfach wie möglich sein.

Neben der Mess- und Regelungstechnik ist das verfahrenstechnische und chemische Prozessverständnis von besonderer Bedeutung. Da die experimentelle Ausarbeitung von Prozessführungskonzepten zum Betrieb von Polymerisationsreaktoren in der Regel zu schwierig und aufwendig ist, werden die neuen Prozessführungsverfahren der Polymerisationsreaktoren mit Hilfe von umfangreichen Computer-Simulationen entwickelt, wobei ein Prozessmodell verwendet wird, das aus komplexen nichtlinearen Differentialgleichungen zur Beschreibung des Prozessverhaltens von Polymerisationsreaktoren besteht. Dank der stetig fortschreitenden Entwicklung der Computerleistung kann die Prozessführung der Polymerisationsreaktoren heute fast ausschließlich durch moderne Prozess-Leit-Systeme (PLS) durchgeführt werden (Amrehn 1977, Olsson-Piani 1992). Diese besitzen ein großes Effizienz-Erhöpfungspotential, da sie sowohl die konventionelle Fahrweise des Prozesses ermöglichen, und andererseits auch durch die Erfassung umfangreicher Informationen über das dynamische Prozessverhalten die Umsetzung von Online-Prozessführungskonzepten zulassen. Daher konzentriert sich das wissenschaftliche und wirtschaftliche Interesse immer mehr darauf, mit Hilfe von Computer-

simulationen ein finanziell günstiges und gerade auch qualitätsorientiertes Online-Prozessführungskonzept für Polymerisationsreaktoren zu erarbeiten.

Die folgende Arbeit beinhaltet Entwicklung und Test eines modellgestützten Prozessführungskonzeptes für die Lösungs-Polymerisation, wobei der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die Modellbildung und die Optimierung gelegt wird.

## 1.1 Stand der Technik

**Allgemein:** In der Online-Prozessführung von Polymerisationsreaktoren ergibt sich eine Folge von Teilaufgaben wie Modellierung, Optimierung, Online-Überwachung und Steuerung, wozu es in den letzten zwanzig Jahren zahlreiche Veröffentlichungen gab. Über die wichtigsten Publikationen zu der in dieser Arbeit behandelten Thematik folgt ein knapper Überblick: MacGregor et al. (1984) und MacGregor (1986) veröffentlichten Übersichtsartikel, die sich speziell mit der Steuerung von Polymerisationsreaktoren beschäftigen. Außerdem wurden von Amrehn (1977), Penlidis et al. (1985) und Elicabe-Meira (1988) verschiedene Aspekte des Steuerungsproblems von Polymerisationsreaktoren beschrieben. Eine allgemeine Übersicht über die Online-Prozessführung von Polymerisationsreaktoren wurde von Ray (1972) vorgelegt. Diese Veröffentlichung ist sehr umfangreich konzipiert und behandelt Fragen der Modellierung, der Online-Überwachung und des Reglerentwurfs. Einen praxisnahen Artikel haben Kiparissides et al. (1993) für die Online-Prozessführung, d. h. die Modellierung, die Optimierung und die Steuerung des für die Polymerisationsreaktion von Ethylen verwendeten Hochdruck-Reaktors veröffentlicht, und Schork et al. (1993) erarbeiteten ein Grundlagenbuch für die Übersicht der Steuerung von Polymerisationsreaktoren. In diesem Buch werden sowohl verschiedene Theorien der Polymerisationsreaktionen und der Regelungstechnik dargestellt, als auch ihre Anwendungen für Polymerisationsreaktoren beschrieben. In jüngster Zeit haben Embirucu et al. (1996) zahlreiche Veröffentlichungen über fortgeschrittene Steuerungsverfahren von Polymerisationsreaktoren gesichtet und ausgewertet, wobei sie nichtlineare, optimale, adaptive und prädikative Steuerungen in den Vordergrund stellten.

**Produktqualität:** Eine Kunststoff-Eigenschaft kann allgemein durch ihre mittlere Molmasse und die Molekulargewichtsverteilung dargestellt werden. Die Untersuchung von Martin et al. (1972), Graessley (1974), Nunes et al. (1982), Tirrell (1984), Seitz (1993) und Tirrell (1995) über die Zusammenhang zwischen thermischen bzw. mechanischen Stoffeigenschaften und dem Molekulargewicht bzw. der Molekulargewichtsverteilung eines Kunststoffs ergab, dass die Polymerqualität, wie die thermischen bzw. mechanischen Stoffeigenschaften, durch Erhöhung der mittleren Molmasse und die Verkleinerung der Molmassenverteilung verbessert werden kann. Da die Molmassenverteilung des Kunststoffs schon in dem Reaktionsschritt der Polymerherstellung bestimmt wird, ist es erforderlich, ein exaktes Simulationsmodell für die Polymerisationsreaktion zu entwickeln.

**Modellierung:** Ray (1972), Gerrens (1980), Hamielec-MacGregor (1989) und Kiparissides (1996) diskutierten die Möglichkeiten, Polymerisationsreaktoren zu modellieren. Erstmals wurde der Reaktionsmechanismus der Radikal-Polymerisation von Ray (1972) vorgestellt. Später folgten zahlreiche Wissenschaftler, unter ihnen Baillagou-Soong (1985), Hamielec-MacGregor (1989), Kiparissides et al. (1993), Böhm-Röck (1994), Guiochon et al. (1995), Mosebach-Reichert (1995) und Weickert (1997), die das dynamische Prozessverhalten von Polymerisationsreaktoren entsprechend dem jeweiligen Anwendungszweck modellierten. Im Bereich des hohen Umsatzes der Polymerisationsreaktion wird eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, und die kinetische Abbruchkonstante der Polymerisationsreaktion verringert sich hier besonders stark bei steigendem Umsatz. Dieses Phänomen wird Gel- oder Trommsdorff-Effekt genannt und lässt sich durch die Korrektur der kinetischen Konstanten kompensieren. Es ist zu beobachten, dass einige Monomere wie Methylmethacrylat (MMA) und Styrol sehr häufig in Experimenten verwendet wurden, so dass eine Fülle von Grundlagenuntersuchungen existieren, auf die in dieser Arbeit zurückgegriffen werden kann, ebenso auf die kinetischen Parameter der Stoffsysteme, die aus der Literatur übernommen werden (Schuler-Suzhen 1985, Baillagou-Soong 1985, Papadopoulou 1988, Carloff 1993, Böhm 1997, Weickert 1997).

**Betriebsweise:** Unter den Gesichtspunkten der chemischen Verfahrenstechnik lässt sich die auf diesem Gebiet veröffentlichte Literatur in Abhängigkeit von der Betriebsweise als diskontinuierlich, halbkontinuierlich und kontinuierlich betriebene Prozesse, sowie vom

Reaktionsverfahren als Massen-, Lösungs-, Emulsions- und Suspensions-Polymerisation, klassifizieren. Jeder Betriebsweise eines Reaktionsverfahrens ist eine eigene Aufgabenstellung vorzugeben. Die Betriebsweise und das Ziel der jeweiligen Steuerung sind eng miteinander verknüpft. Das typische Ziel beim Betrieb eines Polymerisationsreaktors ist die Minimierung der Molekulargewichtsverteilung und die Erhöhung der mittleren Molmasse bis zum Wert  $4,0 \times 10^4$  [g/gmol], wodurch ein mechanisch ausgezeichnetes Polymerprodukt hergestellt werden kann (Nunes et al. 1982, Chang-Lai 1992, Soroush-Kravaris 1993). Beim Betrieb des Polymerisationsreaktors sind die Wärmeabfuhr und die Entfernung von Restmonomeren bzw. Lösungsmittel sowie ganz allgemein die Handhabung der hoch zähflüssigen Lösungen als wichtigste Ziele der chemischen Verfahrenstechnik zu nennen (Gerrens 1992). Es ist auch sinnvoll, nach der Betriebsweise die Steuerung des Polymerisationsreaktors in vier Teilbereiche einzuteilen. Im diskontinuierlich oder halbkontinuierlich betriebenen Reaktor lässt sich die gewünschte Produkteigenschaft entlang eines speziellen zeitlichen Temperaturverlaufs erzielen (Tirrell-Gromley 1981, Chylla-Haase 1990, Arnemann et al. 1991). Häufig entstehen bei diskontinuierlich oder kontinuierlich betriebenen Reaktoren thermische Stabilitätsprobleme. Bei halbkontinuierlich oder kontinuierlich betriebenen Reaktoren steht die Regelung einzelner Produkteigenschaften im Vordergrund. Bei kontinuierlich betriebenen Reaktoren sind besonders die Anfahr- und Produktwechsel-Vorgänge von Interesse (Hamer et al. 1981, Schmidt-Ray 1981, Schmidt et al. 1989, Pinto-Ray 1995, Pinto-Ray 1996), wozu Carloff (1993) in seiner Dissertation diese Problemstellung erläutert hat.

**Optimierung:** Ein grundlegendes Buch, welches die Optimierungsprobleme der chemischen Verfahrenstechnik behandelt, wurde von Edgar-Himmelblau (1988) verfasst. Keil (1996) veröffentlichte einen Überblicksartikel, der sowohl lineare Optimierungsverfahren als auch nichtlineare Optimierungsverfahren ausführlich beschreibt. Polymerisationsreaktionen sollen von einem Anfangszustand so zu einem Endzustand geführt werden, dass sich die gewünschte Produktqualität erreichen lässt. Dieser angemessene Zustandsgrößenverlauf wird meistens empirisch an der Versuchsanlage oder numerisch mit dem Prozessmodell ermittelt. Danach wird der Zustandsgrößenverlauf durch optimale Rückführungen der Messgrößen verbessert. In bezug auf die Produktqualität sind die Betriebsbedingungen des Batch-Polymerisationsreaktors von Soroush-Kravaris (1993) optimiert worden. Dazu ist ein neuer Lösungsalgorithmus, der aus dem „Schieß-Verfahren“ (Cuthrell-Biegler 1989, Riggs 1994) und dem „Gradient-Verfahren“ (Papageorgiou 1991, Schwetlick-Kretzschmar 1991) besteht, verwendet

worden. Unter Zuhilfenahme des Pontryagin'schen Maximum-Prinzips sind die optimalen Steuergrößen von Carloff (1993) bestimmt worden. Die Steuergrößen sind so nach oben und unten beschränkt worden, so dass die aus der Optimierung hervorgehenden Steuergrößen möglichst einfach sind. Zur Minimierung der Anfahr- und Übergangszeiten eines kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors sind das Anfahren eines leeren Reaktors und das Anfahren eines mit den Edukten sowie dem Lösungsmittel gefüllten Reaktors untersucht worden.

**Online-Überwachung:** Das Erarbeiten von neuen Entwürfen zur Online-Überwachung der Zustandsgrößen wird bei den Polymerisationsreaktoren als wichtige Aufgabenstellung angesehen. Die Überwachung von Polymerisationsreaktoren ist jedoch aufgrund des Mangels an geeigneter Online-Messtechnik für die Produktqualität sehr schwierig (MacGregor et al. 1984, Kozub-MacGregor 1992, Seitz 1993). In seiner Habilitationsschrift veröffentlichte Zeitz (1977) eine grundlegende Arbeit über die Beobachtbarkeit von chemischen Reaktoren und den Entwurf nichtlinearer Zustandsschätzer, wobei nichtlineare Zustandsschätzer zur Bestimmung der Zustandsgrößen bei chemischen Reaktoren entwickelt wurden. Polymerisationsreaktionen werden hierbei nicht speziell behandelt. Bei der Prozessführung der Polymerisationsreaktoren ist es notwendig, dass die vollständigen Zustandsgrößen, mit denen die Produktqualität ausgedrückt wird, online ermittelt werden. Jedoch sind diese Zustandsgrößen oft nicht online-messbar, so dass diese Zustandsgrößen aus online zugänglichen Messgrößen mit Hilfe eines Zustandsschätzers rekonstruiert werden müssen. Um die nicht messbaren oder nicht online-messbaren Zustandsgrößen zu erfassen, wird häufig ein EKF (Erweitertes Kalman-Filter) verwendet (siehe Abb. 1.1.1).

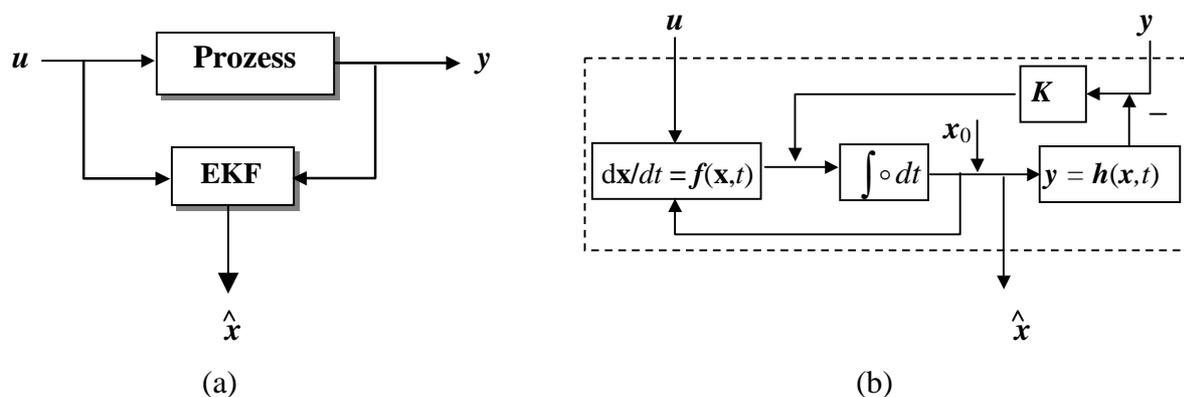


Abb. 1.1.1: Zustandsschätzung mit dem EKF (a) und übersichtliches Filterungsprinzip (b)

Das Kalman-Filter wurde von Kalman (1960) entwickelt und für nichtlineare Systeme von Jazwinski (1970) erweitert. Danach fand das EKF bei Schuler (1980), Schuler-Suzhen (1985), Schuler-Papadopoulou (1986) und Papadopoulou (1988) zur Schätzung der Zustandsgrößen eines diskontinuierlichen Polymerisationsreaktors Verwendung. Sie bestimmten die Temperatur, die Konzentrationen und die Molmassenverteilung durch eine Temperatur-Messung, eine Brechungsindexmessung und eine GPC (Gel Permeation Chromatography). Die Zustandsschätzung von Polymerisationsreaktoren wurde von MacGregor et al. (1986) behandelt, der zu dem Schluss kam, dass es wegen Mangel an guten Online-Sensoren notwendig ist, bei der Überwachung von Polymerisationsreaktoren Zustandsschätzer einzusetzen. Neben dem Einsatz dieser Beobachter wird das Prozessmodell auf die Berücksichtigung von Verunreinigungen erweitert, und dieses wird am Beispiel einer Emulsions-Polymerisation angewendet. Zur Online-Überwachung einer diskontinuierlichen Lösungs-Polymerisation von Methylmethacrylat haben Ellis et al. (1988) ein Erweitertes Kalman-Filter (EKF) verwendet. In seinem Artikel fanden sich die durch Dichtemessung des Bypasses erhaltenen Stoffkonzentrationen im Reaktor und die durch GPC-(Gel Permeation Chromatography)-Auswertung der zeitlich diskreten Entnahmeprobe rekonstruierten Molekulargewichtsverteilung. Schuler-Schmidt (1991) haben über modellgestützte Messungen in chemischen Reaktoren einen allgemein gehaltenen Übersichtsartikel verfasst. Die modellgestützte Messung wird hier mit Hilfe der Kalman-Filter- und Überwachungstechnik durchgeführt, wobei Bio- und Polymerisationsreaktoren hierbei als Anwendungsbeispiele verwendet worden sind. Gagnon-MacGregor (1991) haben auf die Styrol-Butadien-Copolymerisation ein Erweitertes Kalman-Filter angewendet. Seine Veröffentlichung behandelt die Modellierung von Zustandsgrößen zur Berücksichtigung von Verunreinigungen, die Zustandsschätzung einer kontinuierlichen Emulsions-Polymerisation und die Auswahl eines optimalen Satzes von Sensoren. Drei nichtlineare Zustandsschätzer sind bei der Emulsions-Polymerisation von SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk) von Kozub-MacGregor (1992) untersucht und verglichen worden. Zur Verbesserung der Konvergenz ist ein rekursiv vorhersagender Fehlerbeobachter vorgestellt worden. Für die diskontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktoren sind der auf dem EKF basierende Ein-/Ausgangs-Linearisierungsregler von Wang et al. (1995) und der auf dem EKF basierende PID-Regler von Ellis et al. (1994) entwickelt worden, das NN-(Neural Network)-Modell wurde für das EKF von Guiochon et al. (1995) eingesetzt.

**Steuerung:** Die Regelung von Polymerisationsreaktoren ist wegen ihrer stark nichtlinearen Dynamik ein schwieriges und kompliziertes Problem. Daher besteht besonderes Interesse daran, bei Polymerisationsreaktoren nichtlineare Steuerungsverfahren einzusetzen. Die nichtlinearen Steuerungsstrategien lassen sich allgemein in zwei Gruppen einteilen, d. h. diese nichtlinearen Steuerungsstrategien basieren entweder auf den Optimierungsverfahren oder auf der Theorie von Differentialgeometrie (Daoutidis et al. 1991, Daoutidis-Kravaris 1992, Schork et al. 1993, Embirucu et al. 1996). Nichtlineare MPC-(Model Predictive Control)-Regler gehören zur ersten Gruppe (Bejger et al. 1981, Ponnuswamy et al. 1987). Der DMC-(Differential Matrix Control)-Regler ist der bekannteste der modellgestützten Algorithmen und wurde häufig in der Industrie verwendet. Seine Grundidee besteht darin, dass ein Prozessmodell in Form von Sprungantwortkoeffizienten parallel mit dem Prozess verwendet wird, um die künftigen Ausgangsgrößen, die auf den vergangenen Eingangsgrößen und aktuellen Messgrößen basieren, vorherzusagen (Nakamoto-Watanabe 1991). Außerdem wird eine Zielfunktion online minimiert, um die künftigen Steuergrößen zu berechnen. Garcia-Morshedi (1986) haben erstem Mal den Algorithmus des DMC-Reglers für die Polymerisationsreaktoren verwendet. Das Steuerungsverfahren wurde von Gattu-Zafiriou (1992) erweitert, wobei das EKF für die Zustandsschätzung des nichtlinearen Prozesses eingesetzt wurde. In jüngster Zeit wurde die Erweiterung des Prozessmodells von Maner-Doyle III (1997) versucht, um die Beschreibung der Nichtlinearität des Prozesses zu verbessern. In den letzten zehn Jahren gab es ebenfalls eine Anzahl von Veröffentlichungen über die auf Differentialgeometrie basierenden Steuerungsverfahren. Diese Algorithmen suchen mit Hilfe des nichtlinearen Prozessmodells die Pseudosteuergrößen, die sich linear auf die Ausgangsgrößen beziehen. Das Problem hierbei ist, die Inversion des nichtlinearen Prozesses zu finden. Falls dieses Problem gelöst wird, stellt diese Methode verständlicherweise das einfachste Steuerungsverfahren dar, da dann für den nichtlinearen Prozess ein linearer Regler eingesetzt wird. Die globale Linearisierung von Kravaris-Chung (1987) ist ein solches Steuerungsverfahren. Für die Linearisierung, die durch statische Zustandsrückführung zustande kommt, haben Kravaris-Soroush (1990) die notwendigen und ausreichenden Bedingungen hergeleitet und die Rückführungsregel formuliert. Das vorgeschlagene Steuerungsverfahren ist mit dem halbkontinuierlich betriebenen Copolymerisationsreaktor von VA/MMA (Methylmethacrylat und Vinylacetat) getestet und um den offline optimierten Temperaturverlauf (Soroush-Kravaris 1993) einzustellen, ein globaler Linearisierungsregler von Soroush-Kravaris (1992) eingesetzt worden. Für die

Lösungs-Polymerisation im Batch-Polymerisationsreaktor wurden MMA (Methylmethacrylat) als Monomer, AIBN (Azobisisobutyronitril) als Initiator und Toluol als Lösungsmittel verwendet. Als zwei Steuergrößen sind der Wärmestrom der Reaktorheizung und der Kühlwasserdurchfluss des Kühlmantels verfügbar. Durch einen Beobachter reduzierter Systemordnung werden sowohl die Initiatorkonzentration als auch die Monomerkonzentration ermittelt. Im Vergleich mit einem konventionellen PID-Regler zeigt der globale Linearisierungsregler mit dem äußeren PI-Regler eine deutlich bessere Regelleistung, auch die Einstellung der Reglerparameter ist einfacher.

## 1.2 Problemstellung

Bei der Produktion von Kunststoffen ist die hohe Produktqualität eine absolute wirtschaftliche Notwendigkeit, um die unterschiedlichen Anforderungen der Kunden zu erfüllen. Den Forderungen nach einem spezifizierten Polymer nachzukommen ist noch heute eine wichtige und schwierige Aufgabe in der Kunststoffproduktion. Für die Produktion eines spezifizierten Polymers ist es vor allem unabdingbar, dass die Reaktionsbedingungen in dem Polymerisationsreaktor zur bestimmten Produktqualität optimiert und geregelt werden. Beim stationären Betrieb kann die Prozessführung des Polymerisationsreaktors vollständig durch den Einsatz konventioneller Regler übernommen werden, wogegen bei der dynamischen Fahrweise ein neues Prozessführungskonzept erforderlich ist, in dem das nichtlineare Prozessverhalten des Polymerisationsreaktors berücksichtigt wird. Dazu ist eine modellgestützte Online-Prozessführung des Polymerisationsreaktors nötig. Seit Ende der 80er Jahre werden die modellgestützten Online-Prozessführungskonzepte und deren Anwendungen diskutiert. Die Konzentrationen, die als Eingangsgrößen des Reglers verwendet werden, oder andere Zustandsgrößen, die nicht online-messbar sind, lassen sich durch einen nichtlinearen Zustandsschätzer schätzen und zur Regelung heranziehen. Für den Polymerisationsreaktor sind die Entwicklung und die Anwendung von Online-Prozessführungskonzepten, die sich auf die komplizierten nichtlinearen Prozessmodelle stützen, jedoch kaum noch in der Literatur zu finden. Für den Entwurf dieser Online-Prozessführungskonzepte benötigt man vor allem Wissen darüber:

- was wichtige, zweckmäßige Kunststoffeigenschaften sind,
- wie sich diese Kunststoffeigenschaften im Verlauf der Polymerisationsreaktion ändern,

- welche online messbaren Regelgrößen verfügbar sind,
- wie andere Regelgrößen mit den erfassten Informationen berechnet werden können,
- wie diese Regelgrößen mit den Produkteigenschaften korrespondieren,
- was verwendbare Stellgrößen sind,
- wie diese Stellgrößen das Prozessverhalten der Regelgrößen beeinflussen

sowie weitere Eigenschaften, die hier nicht genannt werden. Außerdem gibt es die Forderung nach Wirtschaftlichkeit und Flexibilität des Entwurfsvorgangs der neuen Online-Prozessführungskonzepte. Aus dieser Forderung folgt, dass der gesamte Entwurfsvorgang auf verschiedenen Simulationen im Rechner beruht. Bei der Modellierung sollte das stochastische Prozessverhalten auch berücksichtigt werden und durch Simulation der Einfluss aufgezeigt werden. Im Grunde genommen ist die Online-Prozessführung, die das nichtlineare Verhalten des Polymerisationsreaktors berücksichtigt, notwendig für die Qualitätssicherung des hergestellten Kunststoffes.

### 1.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist, für die Kunststoff-Herstellung ein geeignetes Online-Prozessführungskonzept des Polymerisationsreaktors zu entwickeln. Das Online-Prozessführungskonzept wird durch verschiedene Simulationen entworfen. Dies erfordert zum einen ein exaktes Prozessmodell, auf dessen Basis optimale Betriebsbedingungen sowie ein optimaler Verlauf der Polymerisationsreaktion ermittelt werden. Weiter werden die Simulationsprozesse online überwacht und gesteuert. Unter Berücksichtigung des Reaktionsmechanismus wird die Polymerisationsreaktion modelliert. Die Molekulargewichtsverteilung (MWD: Molecular Weight Distribution) des hergestellten Kunststoffes, die ein Massstab der Kunststoffqualität ist, wird durch statistische Momente der Kettenlängenverteilung modelliert. Durch umfangreiche Simulationen werden die optimale Betriebsbedingungen zur Herstellung des Kunststoffes mit der spezifizierten Produktqualität ermittelt. In der vorliegenden Arbeit werden die zwei idealen Fahrweisen, Batch- und CSTR-Polymerisationsreaktoren, nacheinander behandelt. Beim diskontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktor handelt es sich um die Offline-Optimierung der Betriebsbedingungen, wie des Reaktionstemperaturverlaufs und der Konzentration der Edukte sowie des Lösungsmittels, hingegen stehen beim kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktor die Online-Überwachung und -Steuerung im Vordergrund. Von besonderem Interesse ist die Ermittlung des vollständigen Zustandsvektors in

bezug auf das Prozessmodell des Polymerisationsreaktors. Somit ist eine leistungsfähige Online-Zustandsschätzeinrichtung zu entwickeln. Um diese Forderung zu erfüllen, wird ein Erweitertes Kalman-Filter (EKF) entwickelt, das die nicht online-messbaren Zustandsgrößen auf der Basis der gemessenen Messgrößen rekonstruieren kann. Folglich wird der vollständige Zustandsvektor sowohl durch die Online-Messung der kontinuierlich verfügbaren physikalischen Größen wie der Dichte, der Temperatur und der Viskosität, als auch durch die Online-Schätzung des Erweiterten Kalman-Filters erhalten. Die Information zur Rekonstruktion der MWD kommt im wesentlichen aus der Viskositätsmessung, und die Bestimmung des Monomerumsatzes wird größtenteils aus der Dichtemessung erhalten. Eine zusätzliche Aufgabe des Erweiterten Kalman-Filters ist es, die Mess- und Modellfehler zu beseitigen. Darüber hinaus ist die Entwicklung und Anwendung des nichtlinearen Zustandsreglers beim Polymerisationsreaktor zum Gewinn des zweckmäßigen Kunststoffes von besonderer Bedeutung (siehe Abb. 1.3.1). Auf der Basis der rekonstruierten vollständigen Zustandsgrößen kann der Einsatz des nichtlinearen Zustandsreglers zur Verbesserung der Produktqualität und Betriebssicherheit führen. Die Qualitätssicherung des hergestellten Kunststoffes kann deshalb dadurch realisiert werden, dass man dem neuen Online-Prozessführungskonzept Schritt für Schritt folgt, wie in Tab. 1.3.1 schematisch dargestellt wird.

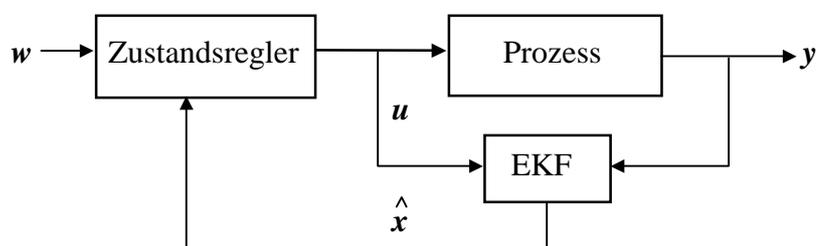


Abb. 1.3.1: Nichtlinearer Zustandsregler mit dem Erweiterten Kalman-Filter.

Tabelle 1.3.1: Ziel und Aufgabe des Online-Prozessführungskonzepts

Ziel	Aufgabe	Behandlung in
Prozess-Simulation bezüglich der Produktqualität	Modellerweiterung zum praktischen Polymerisationsreaktor	Kapitel 2
Modellgenerierung und Prozessoptimierung	Parameterschätzung und Bestimmung der Zielfunktion und Beschränkungen	Kapitel 3
Online-Überwachung der Zustandsgrößen	Filterung und Prädiktion mit dem EKF	Kapitel 4
Steuerung des Prozesses für die Qualitätssicherung	Entwurf des nichtlinearen Zustandsreglers	Kapitel 5

## 2 Modellierung der Polymerisationsreaktoren

Dieses Kapitel behandelt die Modellierung eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels (CSTR: Continuous Stirred Tank Reactor) für die Polymerisationsreaktion, der u. a. aus einem durch einen Stickstoffdurchfluss einerseits druckgeregelten als auch mit Hilfe eines Kühlmantels temperaturgeregelten Rührkessel besteht sowie aus den Zulauf- und Produktströmen (s. Abb. 2.0.1 (a)). Unter dem Begriff Prozessmodell wird ein abstraktes, durch mathematische Beziehungen beschriebenes Abbild eines Prozesses verstanden (Wozny et al. 1983), es besteht hier aus einer Reihe verkoppelter Differential- und Algebraischen Gleichungen, durch die sich physikalisch-chemische Prozessbeziehungen quantitativ abbilden lassen. Im folgenden wird das Prozessmodell für den CSTR-Reaktor von Lösungs-Polymerisationen hergeleitet, wobei Voraussetzung ist, dass der Druck im Polymerisationsreaktor durch den Stickstoffstrom vollständig ideal geregelt und damit bei einem  $\bar{p}$  gehalten wird (Abb. 2.0.1 (a)). Das Prozessmodell beruht prinzipiell auf dem Erhaltungsgesetz jeden Stoffs, der Masse und der Energie, die mit der Polymerisationsreaktion in Beziehung stehen, und besteht aus den Teilmodellen Reaktionskinetik-, Hochumsatz-, Molekulargewichts-, Energiebilanz- und Volumenmodell (Abb. 2.0.1 (b)). Das reaktionskinetische Modell wird in Kapitel 2.1.1 beschrieben, das Hochumsatzmodell beim hohen Umsatzbereich in Kapitel 2.2.2, in Kapitel 2.2.3 wird dann die Verteilung des Molekulargewichts der hergestellten Polymermoleküle mit Hilfe der ersten drei Momente der Kettenlänge der deaktivierten Polymermoleküle dargestellt und die Energiebilanz wie auch die Volumenänderung bei der Polymerisationsreaktion in Kapitel 2.2.4.

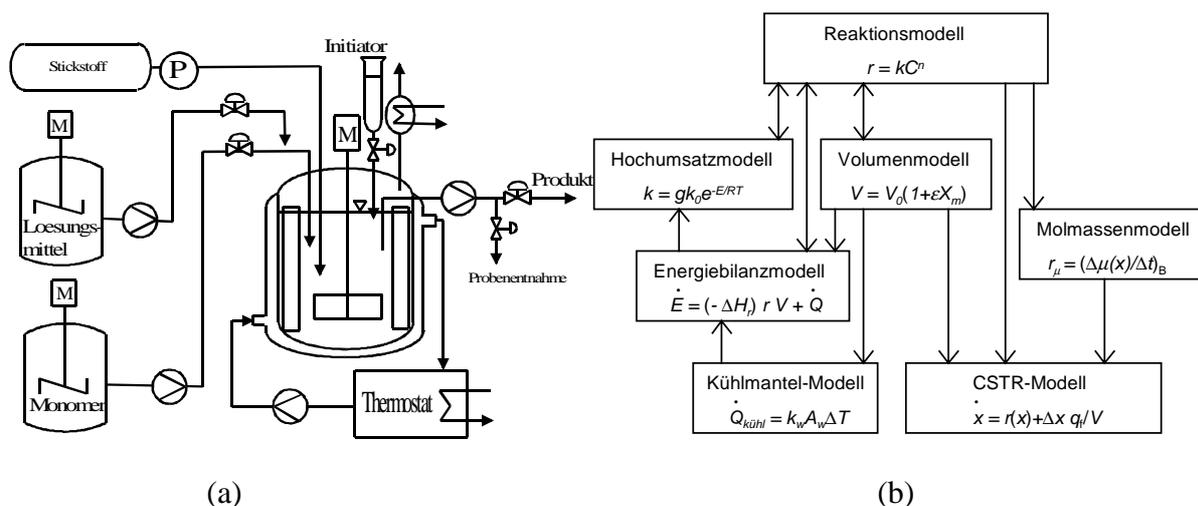


Abb. 2.0.1: Überblick über die Anlagengestaltung (a) und des Prozessmodells (b) für den CSTR-Polymerisationsreaktor.

In Kapitel 2.2.5 wird das Prozessmodell im Hinblick auf die Stoffübertragung des Lösungsmittels zur Gasphase im Polymerisationsreaktor erweitert. Daraus wird in Kapitel 2.2.6 das Prozessmodell des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors abgeleitet. Es wird von einer Reihe gewöhnlicher Differentialgleichungen dargestellt. Mit der Standardfunktion ODE45 von MATLAB, die auf dem Runge-Kutta-Verfahren der höheren Ordnung und der automatischen Zeitintervallbestimmung basiert, werden die gewöhnlichen Differentialgleichungen gelöst. Um das Prozessmodell zu validieren, werden die Simulationsergebnisse mit Messwerten, die der Literatur (Ellis 1990) entnommen worden sind, verglichen.

## 2.1 Reaktionskinetik der Radikal-Polymerisation

Die Radikal-Polymerisation ist ein wichtiges Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen. Die Polymerisationsreaktion erfolgt in der homogenen Flüssigphase und ist für niedrige Monomerumsätze bekannt. In der vorliegenden Arbeit basiert die mathematische Beschreibung der idealen Radikal-Polymerisation auf dem von Ray (1972) vorgeschlagenen Reaktionsschema. Dieses wurde um die Übertragungsreaktion des Polymerradikals von Carloff (1992) auf den Kettenlängenregler erweitert (siehe Tab. 2.1.1). Hierbei bezeichnet  $I$  den Initiator,  $R$  das Primärradikal,  $M$  das Monomer,  $P_1$  das Polymerradikal mit einer Monomereinheit,  $P_n$  das Polymerradikal mit  $n$  Monomereinheiten,  $D_n$  das nichtaktive Polymer mit  $n$  Monomereinheiten,  $X$  den Kettenlängenregler und  $S$  das Lösungsmittel. Die acht Einzelreaktionen können für die Polymerisation eines einzelnen Polymermoleküls in drei Schritte unterteilt werden. Diese sind der Start-, Wachstums- und Abbruch- bzw. Übertragungsschritt. Der Initiator zerfällt in zwei Primärradikale. Der Kettenstart erfolgt durch einen Angriff des Primärradikals auf die Doppelbindung des Monomermoleküls. Die Doppelbindung wird dabei aktiviert und eine Bindung mit dem Primärradikal gebildet. Das Monomermolekül wird dadurch selbst zum wachstumsfähigen Polymerradikal. An dem reaktionsfähigen Ende des Polymerradikals lassen sich also weitere Monomeren anlagern. Auf solche Weise erfolgt dann die wiederholte Anlagerung eines Monomermoleküls an dem Radikal eines Polymerkettenendes. Das Polymerkettenwachstum wird mit der Abbruchreaktion oder der Kettenübertragung zum Abschluss gebracht.

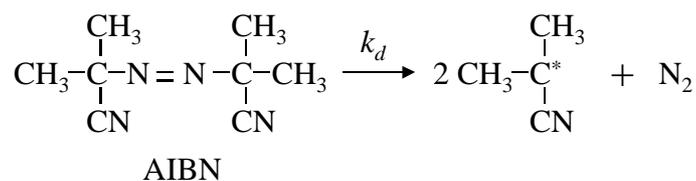
Tabelle 2.1.1: Mechanismus und Reaktionskinetik der Radikal-Polymerisationsreaktion.

Reaktionsname	Reaktionsgleichung	Reaktionsrate
Initiatorzerfall	$I \xrightarrow{k_d} 2R$	$\dot{I} = -k_d I$
Kettenstart	$R + M \xrightarrow{k_s} P_1$	$\dot{R} = -k_i M R$
Kettenwachstum	$P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$	$\dot{M} = -k_p M P$
Kettenabbruch durch Kombination	$P_m + P_n \xrightarrow{k_{t,c}} D_{m+n}$	$\dot{P} = -k_{t,c} P^2$
Disproportionierung	$P_m + P_n \xrightarrow{k_{t,d}} D_m + D_n$	$\dot{P} = -k_{t,d} P^2$
Kettenübertragung zum Monomer	$P_n + M \xrightarrow{k_{tr,m}} D_n + P_1$	$\dot{M} = -k_{tr,m} P M$
Lösungsmittel	$P_n + S \xrightarrow{k_{tr,s}} D_n + S^*$	$\dot{S} = 0$
Kettenlängenregler	$P_n + X \xrightarrow{k_{tr,x}} D_n + X^*$	$\dot{X} = -k_{tr,x} P X$

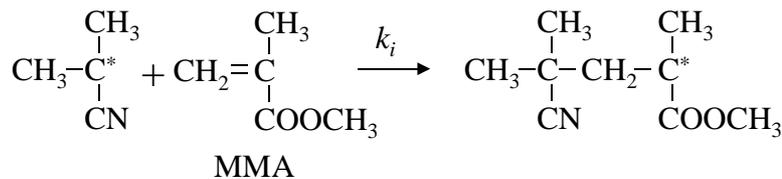
$S^*$ : Lösemittelradikal,  $X^*$ : Kettenlängenregleradikal

Der Kettenabbruch erfolgt durch Disproportionierung oder Kombination. Beispielsweise überwiegt bei der Polymerisationsreaktion von Methylmethacrylat (MMA) der Kettenabbruch durch Disproportionierung. Beim Kombinationsabbruch erfolgt eine unmittelbare Verbindung der Polymerradikale, hingegen wird beim Kettenabbruch durch die Disproportionierung das Wasserstoffatom von einem Polymermolekül zum anderen übertragen. Bei der Kettenübertragung wird angenommen, dass das Radikal des Polymermoleküls auf das Monomer, das Lösungsmittel und den Kettenlängenregler übergeht. Die Kettenübertragung auf einen Regler ist als Erweiterung betrachtet worden, da sich die mittlere Kettenlänge der Polymermoleküle damit gezielt lenken lässt (Carloff 1992, Shork et al. 1993). Falls für die Polymerisation Methylmethacrylat (MMA) als Monomer mit dem Azoinitiator Azobisisobutyronitril (AIBN) im Lösungsmittel Essigsäureethylester (Ethylacetat) verwendet wird sowie 1-Dodecanthiol (Dodecylmercaptan) als Kettenlängenregler zur Steuerung der mittleren Kettenlänge, können die folgenden Strukturformeln angegeben werden (Böhm 1997):

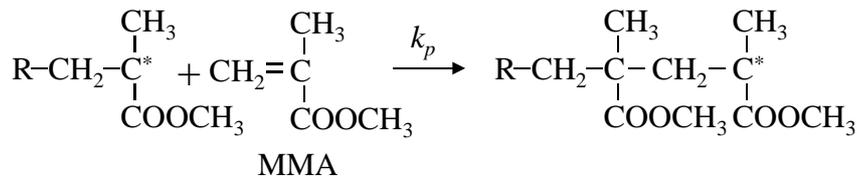
Initiatorzerfall von AIBN.



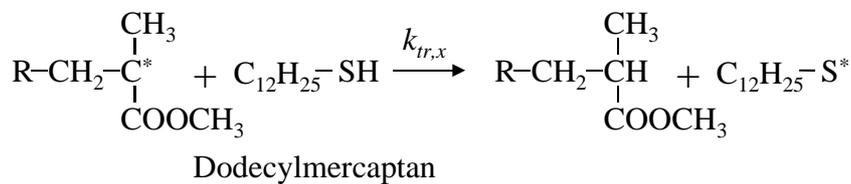
Polymerisationsstart von MMA.



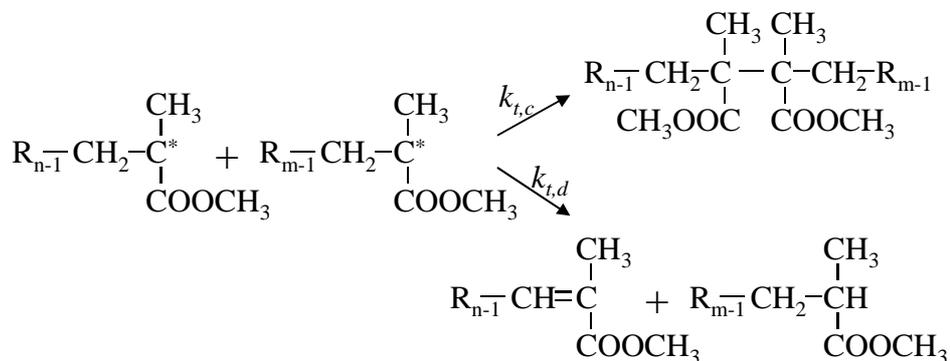
Kettenwachstum von MMA.



Kettenübertragung zum Kettenlängenregler.



Kettenabbruch durch die Kombination oder Disproportionierung.



Bei Bilanzierungen in der Idealkinetik aus dem Reaktionsschema wird allgemein angenommen, dass die kinetischen Konstanten des Kettenwachstums  $k_p$  und des Kettenabbruchs  $k_{t,c}$  bzw.  $k_{t,d}$  und der Kettenübertragung  $k_{tr,s}$ ,  $k_{tr,m}$ ,  $k_{tr,x}$  konstant sind und dass das „Bodenstein’sche Stationaritätsprinzip“ für die Konzentration der Polymer- und Primär-radikale gilt. Aus dem Reaktionsschema ergeben sich die Bilanzgleichungen für die Primär- und Polymerradikalkonzentrationen. Alle Teilreaktionen im Reaktionsschema müssen hierbei berücksichtigt werden. Das Vorzeichen zeigt, ob durch die Teilreaktion die Konzentration einer Komponente im Polymerisationsreaktor erhöht oder erniedrigt wird.

$$\frac{dR}{dt} = 2f k_d I - k_i RM \quad (2.1.1)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_t RM - (k_{t,c} + k_{t,d})P^2 \quad (2.1.2)$$

Der in Gl. (2.1.1) eingeführte Radikalausbeutefaktor  $f$  gibt den Anteil der beim Initiatorzerfall entstandenen Primärradikale an, mit denen die Polymerisationsreaktion beginnt. Die übrigen Radikale werden wiederkombiniert und spielen damit keine Rolle für die weitere Polymerisation. Das Bodenstein'sche Stationaritätsprinzip liefert hierbei, dass alles was als  $R$  gebildet wird, sofort zur Bildung von  $P$  verbraucht wird. Somit können die beiden Zeitableitungen in den Gl. (2.1.1) und (2.1.2) gleich Null gesetzt werden. Aus den Gleichungen Gl. (2.1.1) und (2.1.2) folgt Gl. (2.1.3) für die Polymerradikalkonzentration  $P$ , die damit nur von der Initiatorkonzentration abhängig ist (Billmeyer 1984, Carloff 1992, Shork et al. 1993).

$$P = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}}, \quad \text{mit } k_t = k_{t,c} + k_{t,d} \quad (2.1.3)$$

Aus dem Reaktionsschema können die Differentialgleichungen Gl. (2.1.4) und (2.1.5) für die zeitabhängigen Konzentrationen von Initiator  $I$ , Monomer  $M$ , Lösungsmittel  $S$  und Regler  $X$  abgeleitet werden. Hierbei wird vorausgesetzt, dass der Initiatorzerfall nach erster Ordnung erfolgt und dass sich der Monomerverbrauch sowohl durch das Polymerwachstum als auch durch das Radikalübertragung zum Monomer ergibt. Die Änderung der Konzentration des Lösungsmittels lässt sich allgemein vernachlässigen, wohingegen die Konzentrationsänderung des Kettenlängenreglers berücksichtigt werden muss.

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (2.1.4)$$

$$\frac{dM}{dt} = -(k_p + k_{tr,m})MP \quad (2.1.5)$$

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad (2.1.6)$$

$$\frac{dX}{dt} = -k_{tr,x}XP \quad (2.1.7)$$

Diese Differentialgleichungen über die Reaktionskinetik der Lösungs-Polymerisation wurden in dem funktionellen Unterprogramm MODEL\_KINET im Rahmen des Programmpakets MATLAB implementiert. Im MODEL\_KINET befinden sich vier unabhängige Gleichungen (2.1.4) bis (2.1.7) für vier unabhängige Variablen  $I$ ,  $M$ ,  $S$  und  $X$ . So ist der Freiheitsgrad  $F$ , der

als die Differenz zwischen der Anzahl  $N_V$  von Variablen und der Anzahl  $N_G$  von Gleichungen definiert wird, der Wert von Null. Daraus folgt, dass der Prozess exakt spezifiziert ist. Für die simultane Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichungen wird das Integrationsprogramm INTEG\_ODE45 benutzt, das auf der Standardfunktion ODE45 im MATLAB basiert. Das Hauptprogramm POLYSIM\_KINET arbeitet mit den Unterprogrammen MODEL\_KINET und

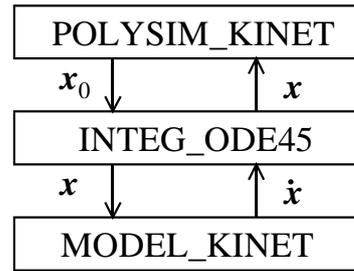


Abb. 2.1.1: Fließdiagramm für die Beziehung zwischen den Programmen POLYSIM\_KINET, MODEL\_KINET und INTEG\_ODE45.

INTEG\_ODE45 (Abb. 2.1.1). POLYSIM\_KINET liefert INTEG\_ODE45 die Anfangsgrößen, dementsprechend gibt INTEG\_ODE45 die berechneten Zustandsgrößen an POLYSIM\_KINET zurück. Das Unterprogramm INTEG\_ODE45 ruft das Unterprogramm MODEL\_KINET auf. Dann liefert INTEG\_ODE45 die Anfangsgrößen an MODEL\_KINET, dementsprechend gibt das MODEL\_KINET die zeitlichen Ableitungen der Zustandsgrößen an INTEG\_ODE45 zurück. Für die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen lassen die Lösungs-Polymerisation sich mit dem Hauptprogramm POLYSIM\_KINET sowie den Unterprogramme MODEL\_KINET und INTEG\_ODE45 simulieren. Am Anfang der Polymerisationsreaktion ergeben sich z. B. 25 Gewichtsprozent MMA (Methylmethacrylat), 0,05 mol AIBN (Aso-bis-isobutironitril) und  $2.842 \text{ cm}^3$  Ethylacetat im diskontinuierlich betriebenen isothermen Polymerisationsreaktor. In Tab. 2.1.2 sind die ausführlichen Rezepte der Polymerisationsreaktion für die unterschiedlichen Temperaturen dargestellt worden. Die Simulationsergebnisse werden graphisch in Abb. 2.1.2 dargestellt. Diese Abbildung weist relativ große Abweichungen dieser Simulationsdaten im Vergleich zu den experimentellen Daten, die von Ellis et al. (1994) entnommen wurden, auf (vgl. Anhang 9.4). In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, wie diese Abweichungen verkleinert werden können.

Tabelle 2.1.2: Zusammensetzungen der Edukte sowie des Lösungsmittels am Anfang der Reaktion im diskontinuierlich betriebenen isothermen Polymerisationsreaktor.

	bei 50 °C	bei 60 °C	bei 70 °C
Initiator (AIBN)	0,05 mol	0,05 mol	0,05 mol
Monomer (MMA)	8,2002 mol	8,0783 mol	7,9542 mol
Lösemittel (Ethylacetat)	27,8638 mol	27,4484 mol	27,0250 mol

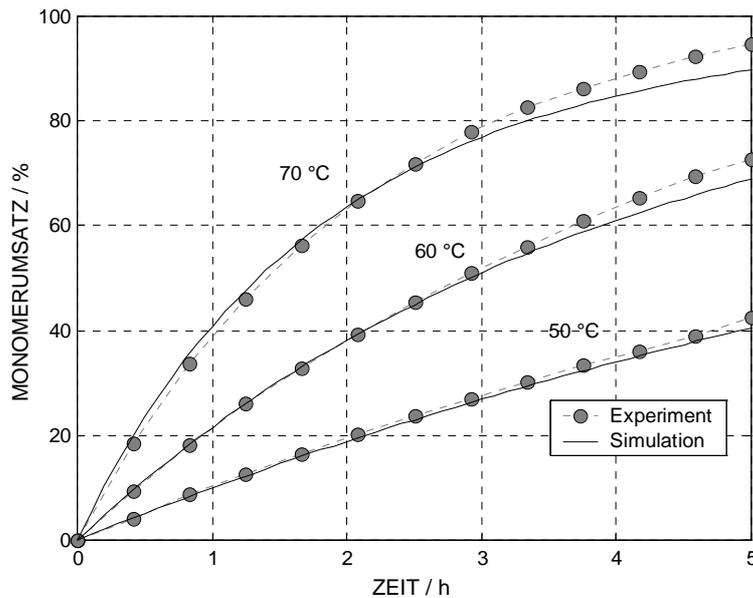


Abb. 2.1.2: Simulation mit dem kinetischen Modell über die Lösungs-Polymerisation. Der Monomerumsatz wird hier als  $(1 - M / M_0) \times 100 \%$  definiert.

## 2.2 Statistische Beschreibung der Molekulargewichtsverteilung

Bei der Lösungs-Polymerisation weist das Molekulargewicht der hergestellten Polymermoleküle eine Verteilung auf, die von der Reaktionskinetik und -führung bestimmt wird. Die Molekulargewichtsverteilung lässt sich durch die statistischen Kennzahlen wie Mittelwert und Streuung charakterisieren. Es gibt hierbei verschiedene Mittelwerte. Die Mittelwerte lassen sich auch mit den Momenten der Verteilungsfunktion der Polymerkettenlänge darstellen.

$$M_n = M_m \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (2.2.1)$$

$$M_w = M_m \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (2.2.2)$$

Das Symbolzeichen  $M_m$  bedeutet hierbei das Molekulargewicht des Polymergrundbausteins, und  $\mu_j$  das  $j$ -te Moment der Polymerkettenlängenverteilung. Das Zahlenmittel  $M_n$  und das Massenmittel  $M_w$  können auch mit Hilfe der Anzahl  $N_i$  und der Gesamtmasse  $m_i$  der Polymermoleküle in der Entnahmeprobe berechnet werden. Das  $j$ -te Moment  $\mu_j$  der Kettenlängen-

verteilung der Polymermoleküle ist mittels des Molenbruchs  $x_i$  und des Polymerisationsgrads  $P_i$  definiert:

$$\mu_j = \sum_{i=1}^k x_i P_i^j \quad \text{mit } j = 0, 1, 2, \dots \quad (2.2.3)$$

Der Polymerisationsgrad  $P_i$  ist als das Verhältnis zwischen dem Molekulargewicht  $M_i$  des Polymermoleküls und dem Molekulargewicht  $M_m$  des Grundbausteins definiert.

$$P_i = M_i / M_m \quad (2.2.4)$$

Mittels der Verteilungsmomente  $\mu_0$ ,  $\mu_1$  und  $\mu_2$  lassen sich einige Stoffeigenschaften der auftretenden Polymermoleküle beschreiben. Für die Reaktionsschritte dieser Polymerradikale können drei Möglichkeiten berücksichtigt werden, d. h. (1) Wachstum durch Anlagerung eines Monomers, (2) Abbruch durch Kombination oder Disproportionierung mit einem weiteren Polymerradikal und (3) Radikalübertragung auf den Monomer, das Lösungsmittel oder den Kettenlängenregler. Die Wachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ , die aus dem Quotienten von Wachstumsgeschwindigkeit und der Summe aller möglichen Reaktionsgeschwindigkeit resultiert, kann damit wie folgt definiert werden:

$$\alpha = \frac{k_p M}{k_p M + k_{tr,m} M + k_{tr,s} S + k_{tr,x} X + (k_{t,c} + k_{t,p}) P} \quad (2.2.5)$$

Die Differentialgleichungen für die Polymerradikalkonzentration  $P_1$  und  $P_n$  mit  $n > 1$  werden unmittelbar aus dem Reaktionsschema hergeleitet. Jede elementare Teilreaktion wird vorzeichenbehaftet für die zugehörige Bilanzgleichung berücksichtigt.

$$\frac{dP_1}{dt} = k_i R M - k_p P_1 M + (k_{tr,m} M + k_{tr,s} S + k_{tr,x} X)(P - P_1) - (k_{t,c} + k_{t,p}) P P_1 \quad (2.2.6)$$

$$\frac{dP_n}{dt} = k_p M (P_{n-1} - P_n) - (k_{tr,m} M + k_{tr,s} S + k_{tr,x} X) P_n - (k_{t,c} + k_{t,p}) P P_n \quad (2.2.7)$$

Das Bodenstein'sche Stationaritätsprinzip (damit z.B.  $dR/dt = 0$  in Gl. (2.1.1)) gilt nicht nur für die Summenkonzentration  $P$  der Polymerradikale, sondern auch für die einzelnen Konzentrationen  $P_1$  bzw.  $P_n$  der Polymerradikale. Somit lassen sich die beiden Differentialgleichungen Gl. (2.2.6) und (2.2.7) nach  $P_1$  bzw.  $P_n$  auflösen und durch die Wachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  nach Gl. (2.2.5) ersetzen.

$$P_1 = (1 - \alpha) P \quad (2.2.8)$$

$$P_n = \alpha P_{n-1} \quad (2.2.9)$$

Die Polymerradikalkonzentration  $P_{n-1}$  in Gl. (2.2.9) lässt sich durch  $\alpha P_{n-2}$  ersetzen, diese wiederum durch  $\alpha P_{n-3}$  und so weiter, bis schließlich  $P_1$  erreicht ist. Jetzt lässt sich  $P_1$  durch Gl. (2.2.8) ersetzen und schließlich kann die Polymerradikalkonzentration  $P_n$  erhalten werden:

$$P_n = (1 - \alpha) P \alpha^{n-1} \quad (2.2.10)$$

Aus dem Reaktionsschema lässt sich ebenso die Differentialgleichung für die Konzentration der deaktivierten Polymermoleküle  $D_n$  mit  $n > 1$  herleiten. Bei der Radikal-Polymerisation endet die Wachstumsreaktion entweder durch Kettenübertragungen oder durch Kombinations- bzw. Proportionierungsabbruch.

$$\frac{dD_n}{dt} = (k_{tr,m} M + k_{tr,s} S + k_{tr,x} X + k_{t,p} P) P_n + 0,5 k_{t,c} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m} \quad (2.2.11)$$

Der Vorfaktor 0,5 wird entweder vor die Geschwindigkeitskonstante  $k_{t,c}$  geschrieben oder verbleibt bei der experimentellen Bestimmung in der Konstanten. Diese Entscheidung kann willkürlich festgelegt werden. Zur Übereinstimmung mit der Mehrzahl der Beschreibungen in anderen Literaturangaben wurde hier der Vorfaktor 0,5 beibehalten. Setzt man Gl. (2.2.10) in Gl. (2.2.11) ein, dann wird die Summe der Polymerradikale bei der Beschreibung des Kombinationsabbruchs aufgelöst. Damit ist die diskrete Verteilung der deaktivierten Polymermoleküle mittels einzelner Kettenlängen zu beschreiben, wobei für jede Kettenlänge an der Länge  $n$  eine Gleichung benötigt wird (Schork et al. 1993).

$$\begin{aligned} \frac{dD_n}{dt} = & (k_{tr,m} M + k_{tr,s} S + k_{tr,x} X + k_{t,p} P) (1 - \alpha) P \alpha^{n-1} \\ & + 0,5 k_{t,c} P^2 (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-2} (n - 1) \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

Aus Gl. (2.2.12) werden die ersten drei Momente  $\mu_0$ ,  $\mu_1$  und  $\mu_2$  der Kettenlängenverteilung der deaktivierten Polymermoleküle hergeleitet, und damit wird die Molekulargewichtsverteilung beschrieben. Dafür wird eine diskrete Polynomfunktion  $F(s, t)$  der Kettenlängenverteilung der deaktivierten Polymermoleküle  $D_2, D_3, \dots, D_n$  eingeführt.

$$F(s, t) = s^2 D_2 + s^3 D_3 + \dots + s^n D_n \quad (2.2.13)$$

Diese diskrete Polynomfunktion  $F(s, t)$  folgt aus der Transformation der Verteilungsfunktion in eine diskrete Folge, die für  $s < 1$  konvergiert und das Rechnen mit der diskreten Verteilung

vereinfacht, verstehen (Böhm 1997). Das „ $n$ -te faktorielle Moment“  $F_n$  stellt die  $n$ -fache Ableitung der Polynomfunktion bei  $s = 1$  dar.

$$F_n = \frac{\partial^n}{\partial s^n} [F(s, t)]_{s=1} \quad (2.2.14)$$

Das  $k$ -te Moment  $\mu_k$  der Polymerkettenlängenverteilung ist schon mit Gl. (2.2.3) definiert. Die ersten drei Momente  $\mu_0$ ,  $\mu_1$  und  $\mu_2$  lassen sich in der Langform aus Gl. (2.2.3) herleiten und durch die faktoriellen Momente  $F_0$ ,  $F_1$  und  $F_2$  der diskreten Polynomfunktion ersetzen.

$$\mu_0 = D_2 + D_3 + D_4 + \dots + D_n = F_0 \quad (2.2.15)$$

$$\mu_1 = 2D_2 + 3D_3 + 4D_4 + \dots + nD_n = F_1 \quad (2.2.16)$$

$$\mu_2 = 4D_2 + 9D_3 + 16D_4 + \dots + n^2 D_n = F_1 + F_2 \quad (2.2.17)$$

Zur Berechnung der Kettenlängenverteilung der deaktivierten Polymermoleküle sind die faktoriellen Momente  $F_0$ ,  $F_1$  und  $F_2$  zu verwenden. Das Differential der Gl. (2.2.13) wird durch die Gl. (2.2.12) ersetzt. Das Ergebnis beinhaltet die zwei Summenterme. Nach den entsprechenden Berechnungen zur Beseitigung der beiden Summenterme ist die Funktion wie Gl. (2.2.18) umzuformen. Die Herleitung der Gl. (2.2.18) wurde von Böhm (1997) ausführlich beschrieben.

$$\begin{aligned} \frac{dF(s, t)}{dt} = & (k_{tr,m}M + k_{tr,s}S + k_{tr,x}X + k_{t,p}P) \frac{1-\alpha}{1-s\alpha} s^2 \alpha P \\ & + 0,5k_{t,c}P^2 \frac{(1-\alpha)^2}{(1-\alpha s)^2} s^2 \end{aligned} \quad (2.2.18)$$

Aus Gl. (2.2.18) lassen sich die ersten drei faktoriellen Differentialmomente herleiten. Mittels der ersten drei faktoriellen Differentialmomente können die ersten drei Differentialmomente der Kettenlängenverteilung hergeleitet werden, da es, wie in Gl. (2.2.15), (2.2.16) und (2.2.17) gezeigt wurde, Beziehungen zwischen den faktoriellen Momenten und den Momenten der Kettenlängenverteilung gibt. Auf Grund der Beziehungen werden die Differentialmomente der Kettenlängenverteilung folgendermaßen erhalten:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = (k_{tr,m}M + k_{tr,s}S + k_{tr,x}X + k_{t,p}P)\alpha P + 0,5k_{t,c}P^2 \quad (2.2.19)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = (k_{tr,m}M + k_{tr,s}S + k_{tr,x}X + k_{t,p}P) \frac{P\alpha(2-\alpha)}{1-\alpha} + k_{t,c} \frac{P^2}{1-\alpha} \quad (2.2.20)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_{tr,m}M + k_{tr,s}S + k_{tr,x}X + k_{t,p}P) \frac{P\alpha(\alpha^2 - 3\alpha + 4)}{(1-\alpha)^2} + k_{t,c} \frac{P^2(2+\alpha)}{(1-\alpha)^2} \quad (2.2.21)$$

Durch Integration dieser Differentialmomente werden die Momente  $\mu_0$ ,  $\mu_1$  und  $\mu_2$  der Kettenlängenverteilung berechnet. Mittels dieser Momente lassen sich die statistischen Kennzahlen wie der Mittelwert  $\bar{x}$  und die Varianz  $\sigma^2$  der Kettenlängenverteilung berechnen. Da diese Momente nicht mit den Wahrscheinlichkeiten  $p_i$ , sondern mit den Polymerkonzentrationen  $D_i$  berechnet werden, sind die höheren Momente  $\mu_1$  und  $\mu_2$  durch Division mit dem 0-ten Moment  $\mu_0$ , das i. a. ungleich Eins ist, zu normieren.

$$\bar{x} = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad \text{und} \quad \sigma^2 = \frac{\mu_2}{\mu_0} - \left( \frac{\mu_1}{\mu_0} \right)^2$$

In der Praxis werden das Zahlen- und Massenmittel und der Polydispersionsindex  $I_{PD}$ , der wie folgt definiert ist, noch deutlich öfter verwendet, um eine Polymerproduktqualität zu bewerten (Ray 1972, Baillagou-Soong 1985 b, Carloff 1993, Böhm 1997).

$$I_{PD} = \frac{M_w}{M_n} = \frac{\mu_0\mu_2}{\mu_1^2} \quad (2.2.22)$$

Unter dem Zahlenmittel  $M_n$  versteht man den mit dem Molekulargewicht einer Monomereinheit multiplizierten arithmetischen Mittelwert der Polymerverteilung. Das Massenmittel  $M_w$  ist hingegen der Mittelwert, der nicht auf der Häufigkeitsverteilung, sondern auf der Gewichtsverteilung basiert. Die Breite einer Molekulargewichtsverteilung wird häufig als der Polydispersionsindex  $I_{PD}$  bezeichnet. Ein Polydispersionsindex einer Polymerprobe, die nur Polymermoleküle einheitlicher Länge enthält, ist gleich 1,0. Ein größerer Polydispersionsindex bedeutet eine breitere Molekulargewichtsverteilung eines Polymers. Ein homogenes Polymer wird durch einen kleinen Polydispersionsindex ausgedrückt. Besonders bei einer Radikal-Polymerisation beträgt der kleine Dispersionsindex 1,5 bis 2,0 (Schork et al. 1993). Das Unterprogramm MODEL\_MOMNT stellt eine Erweiterung des Unterprogramms MODEL\_KINET zur Berechnung der Molekulargewichtsverteilung dar und enthält die in diesem Kapitel hergeleiteten Differentialmomente Gl. (2.2.19), (2.2.20) und (2.2.21). MODEL\_MOMNT bezieht sich unmittelbar auf das Hauptprogramm POLYSIM\_MOMNT. Durch Simulation mit dem POLYSIM\_MOMNT können sowohl der Monomerumsatz als auch die Produktqualitätsgrößen wie das Zahlen- und Massenmittel und der Polydispersionsindex ausführlicher untersucht werden. Die in Tab. 2.1.2 zusammengestellten Reaktionsbedingungen der Lösungs-Polymerisation werden zur Simulation

verwendet. Die Simulationsergebnisse werden graphisch in Abb. 2.2.1 dargestellt. Diese Abbildungen weisen kleine Abweichungen dieser Simulationsdaten im Vergleich zu den experimentellen Daten, die von Ellis et al. (1994) entnommen wurden, auf.

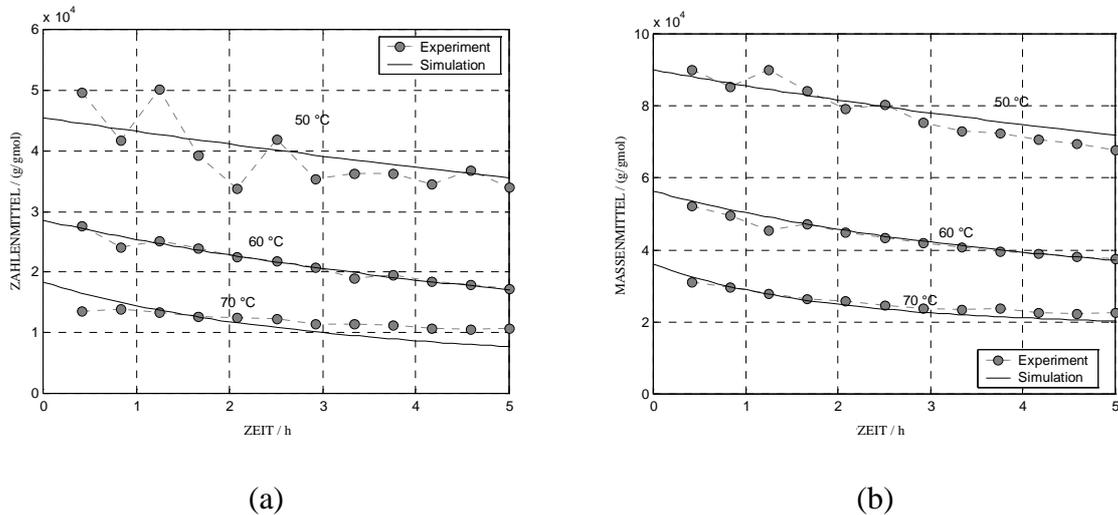


Abb. 2.2.1: Simulation der Lösungs-Polymerisation mit POLYSIM\_MOMNT für das Zahlenmittel (a) und das Massenmittel (b) der hergestellten Polymermoleküle.

### 2.3 Gel-Effekt der kinetischen Konstanten

Während der Polymerisationsreaktion ändert sich die Viskosität des Reaktionsgemisches, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt wird. Dieses Phänomen wird als Gel-Effekt bezeichnet. Die Analyse und Modellierung dieser Effekte ist von großer technischer Bedeutung. Da der Gel-Effekt einen wichtigen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat, werden die Modelle der Polymerisationsreaktion mit Hilfe des Gel-Effekts-Ansatzes erweitert, um sowohl die Produktivität der Polymerherstellung als auch die Produktqualität und die Betriebssicherheit zu verbessern (Chiu et al. 1983, Baillagou-Soong 1985 a, Carloff 1993). Zum Gel-Effekt gibt es in der Literatur eine große Anzahl von empirischen und theoretischen Ansätze. Die empirischen Modelle beruhen auf der Tatsache, dass die Kinetikkonstanten zum Umsatz herangezogen werden (Gerrens 1988, Hamielec-Tobita 1992). Da die Anpassung an einem bestimmten Betriebspunkt erfolgt, beschreiben diese Ansätze die stationären Betriebspunkte recht gut. Allerdings erfordern sie bei Änderungen des Arbeitspunktes oder der Fahrweise eine neue Anpassung des Parametersatzes.

Tabelle 2.3.1: Empirische Modelle für den Gel-Effekt  $g_t(x) = k_t / k_{t0}$  (Gerrens 1988).

Monomer	Empirische Gleichung	Gültiger Temperaturbereich
Methylmethacrylat	$g_t = \left[ \frac{1}{1-x} \exp(bx + cx^2) \right]^2$ $b = -41,54 + 0,1082 T [K]$ $c = 23,46 - 0,0785 T [K]$	40-90 °C
Styrol	$g_t = \left[ \exp(-(bx + cx^2 + dx^3)) \right]^2$ $b = -2,57 + 5,05 \times 10^{-3} T [K]$ $c = 9,56 - 1,76 \times 10^{-2} T [K]$ $d = -3,03 - 7,85 \times 10^{-3} T [K]$	50-200 °C
Vinylacetat	$g_t = \exp(bx + cx^2 + dx^3)$ $b = -0,4407$ $c = -6,7530$ $d = -0,3495$	50 °C

Die theoretischen Modelle basieren auf der Modellvorstellung, dass die Kinetikkonstanten der Abbruchgeschwindigkeit durch die Einschränkung der Beweglichkeit der Polymermoleküle verringert werden. Das Modell von Marten-Hammielec (1979) zieht das freie Volumen, in dem die Polymermoleküle ungehindert diffundieren können, zu dem Massenmittel des Polymers mit der Abbruchkonstante heran. Ein kritischer Diffusionskoeffizient  $D_{p,cr}$  wird mit Hilfe des freien Volumens eingeführt, um die Polymermoleküle in der Beweglichkeit einzuschränken. Der kritische Diffusionskoeffizient legt den Beginn der Kettenverwicklung der Polymermoleküle fest. Läuft die Polymerisationsreaktion unterhalb der sogenannten Glasübergangstemperatur ab, dann wird die Polymerisation bei einem Umsatz  $< 1$  zum Stillstand kommen. Dieser Effekt wird den Glas-Effekt genannt. Dieses Phänomen ist von Marten-Hammielec (1979) durch einen zweiten kritischen Diffusionskoeffizienten  $D_{m,cr}$  beschrieben worden. Die Wachstumskonstante  $k_p$  wird im hohen Umsatzbereich geringer, weil die Monomermoleküle auch in der Beweglichkeit beschränkt sind. Das Gel-Effekt-Modell für den diskontinuierlich betriebenen Reaktor ist infolge der großen Abweichungen zwischen Mess- und Simulationsergebnissen des Prozessverlaufs nicht unmittelbar für den kontinuierlich betriebenen Reaktor anwendbar. Einen Überblick über das Verhalten verschiedener Gel-Effekt-Modelle bei Anwendung der kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktoren wurde von Carloff (1992) gegeben. Hier zeigt ein Gel-Effekt-Modell, das von Marten-Hammielec (1979) entwickelt und von Panke (1986) vereinfacht wurde, die beste Überein-

stimmung zwischen Mess- und Simulationsergebnissen des Prozessverlaufs. Weickert (1997) hat anstelle des kritischen freien Volumens  $V_{f,cr}$  des Gel-Effekt-Modells die kinetische Beweglichkeit  $B$  verwendet. In dieser Arbeit wird das auf dem Gel-Effekt-Modell von Panke (1986) beruhende Programm MODEL\_PANKE für die Polymerisationsreaktion benutzt.

### 2.3.1 Gel-Effekt-Modell der Abbruchkonstante

Nach der Diffusionsbeschränkung der Abbruchreaktion ist die kinetische Abbruchkonstante für die nichtverwickelten Polymermoleküle proportional zum Diffusionskoeffizienten  $D_p$  über den kritischen Umsatz:

$$k_t = \varphi_0 D_p$$

Das Symbolzeichen  $\varphi_0$  bedeutet hierbei die Proportionalkonstante. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten soll der Mittelwert der statistisch verteilten Polymerkettenlängen eingesetzt werden. Anstatt des einheitlichen Molekulargewichts kann das Massenmittel der Polymermoleküle verwendet werden, weil der Diffusionskoeffizient ebenfalls sehr gut mit dem Gewichtsmittel  $M_w$  korreliert. Darüber hinaus wird der Diffusionskoeffizient mit dem freien Volumen  $V_f$  herangezogen (Sticker et al. 1984, Panke 1986):

$$k_t = \varphi_1 M_w^{-m} \exp(-k_1/V_f) \quad (2.3.1)$$

Die Konstante  $\varphi_1$  ist proportional zur Sprungfrequenz und der Sprungweitequadrat (Martens-Hamielec 1979, Böhm 1997).  $k_1$  und  $m$  sind hierbei die Modellparameter. Am Anfang der Diffusionsbeschränkung ist anzunehmen, dass  $k_{t,cr}$ ,  $M_{w,cr1}$  und  $V_{f,cr1}$  gültig für  $k_t$ ,  $M_w$ , und  $V_f$  sind. Folglich ist die kinetische Abbruchkonstante am kritischen Punkt:

$$k_{t,cr} = \varphi_1 M_{w,cr1}^{-m} \exp(-k_1/V_{f,cr1})$$

Der Quotient von  $\varphi_1$  und  $k_{t,cr}$  wird der Einfachheit halber mit dem neuen Symbol  $\psi_1$  ersetzt:

$$\psi_1 = M_{w,cr1}^m \exp(k_1/V_{f,cr1}) \quad (2.3.2)$$

Mit dem Ersatzsymbol  $\psi_1$  können die zwei kritischen Werte  $M_{w,cr1}$  und  $V_{f,cr1}$  verknüpft werden. Analog zu Gl. (2.3.1) ist die kinetische Abbruchkonstante für die verwickelten Polymermoleküle:

$$k_t = \varphi_2 M_w^{-n} \exp(-k_1/V_f) \quad (2.3.3)$$

Die Polymermoleküle verwickeln sich gleich nach dem kritischen Punkt. Unter dem kritischen Punkt, wobei die Abbruchreaktion noch nicht durch den Diffusionsvorgang beschränkt wird, ist die kinetische Abbruchkonstante  $k_t$  identisch mit der Anfangskonstante  $k_{t0}$ :

$$k_{t0} = \varphi_2 M_{w,cr1}^{-n} \exp(-k_1/V_{f,cr1}) \quad (2.3.4)$$

Aus Gleichungen (2.3.2), (2.2.3) und (2.2.4) ergibt sich das Gel-Effekt-Modell mit der herangezogenen Abbruchkonstanten:

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \Psi_1 \frac{M_{w,cr1}^{n-m}}{M_w^n} \exp\left(\frac{-k_1}{V_f}\right) \quad (2.3.5)$$

Die empirischen Konstanten  $m = 0,5$  und  $n = 1,75$  und der einstellbare Parameter  $\psi_1$  werden hierbei verwendet, um entsprechend der Erhöhung des Umsatzes die Abnahme der Abbruchkonstanten zu beschreiben. Thermodynamisch bedingt gibt es einen Grenzsatz für die Polymerisationsreaktion, die unterhalb des Glaspunktes der Reaktionsmasse bis zu freien Volumina geführt werden, die an das kritische freie Volumen heranreichen. Das freie Volumen bedeutet hierbei das Volumen, in dem die Polymermoleküle ohne Hinderung diffundieren können. Es ist als eine Funktion des Volumenbruchs  $\phi_p$ ,  $\phi_m$  und  $\phi_s$ , der Glasübergangstemperatur  $T_{g,p}$ ,  $T_{g,m}$  und  $T_{g,s}$  und der Differenz zwischen den Ausdehnungskoeffizienten der Glas- und Flüssigphase  $\Delta\alpha_p$ ,  $\Delta\alpha_m$  und  $\Delta\alpha_s$  von Monomer, Polymer und Lösungsmittel zu bezeichnen. Nur die Differenz zwischen dem aktuellen und kritischen freien Volumen steht kinetisch zur Verfügung. Diese Volumendifferenz wird als „kinetische Beweglichkeit“  $B$  bezeichnet. Mit dem kritischen kinetischen Volumen kann das Verhalten des Grenzsatzes auch gut bei der Radikal-Polymerisation beschrieben werden. Aus numerischen Studien mit  $V_{f,cr} = 0,025$  ergibt sich, dass das kritische kinetische Volumen halb so groß wie das thermodynamische ist (Weickert 1997). Die kinetische Beweglichkeit wird somit wie folgt beschrieben:

$$B = (0,0125 + \Delta\alpha_p (T - T_{g,p}))\phi_p + (0,0125 + \Delta\alpha_m (T - T_{g,m}))\phi_m + (0,0125 + \Delta\alpha_s (T - T_{g,s}))\phi_s \quad (2.3.6)$$

Nicht vom freien Volumen, sondern von ihr sind die diffusionsbeschränkte Reaktionen abhängig. Der erste Polymerterm von Gl. (2.3.6) trägt negativ zum freien Volumen unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_{g,p}$  des Polymers bei, und bei Erreichen des kritischen

Volumens wird die Polymerisationsreaktion abgeschlossen. Die Glasübergangstemperatur  $T_{g,p}$  des Polymers ist von dem Zahlenmittel  $M_n$  der Molekulargewichtsverteilung abhängig und folgendermaßen beschrieben:

$$T_{g,p} = T_{g,\infty} - \frac{k_2}{M_n} \quad (2.3.7)$$

Dabei ist  $T_{g,\infty}$  die Glasübergangstemperatur des Polymers mit einer unendlichen Kettenlänge und  $k_2$  eine temperaturabhängige Konstante vom Wert  $2,208 \times 10^5$  [K g / mol]. Wenn die kinetische Beweglichkeit gegen den Wert Null geht, kommen alle Reaktionen praktisch zum Stillstand. Folglich lässt sich mit der kinetischen Beweglichkeit die Gl. (2.3.5) umstellen:

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \Psi_1 \frac{M_{w,crl}^{n-m}}{M_w^n} \exp\left(\frac{-k_1}{B}\right) \quad (2.3.8)$$

### 2.3.2 Glas-Effekt-Modell der Wachstumskonstante

Beim weiteren Polymerisationsfortschritt im Gel-Effekt ergibt sich ein anderer kritischer Umsatz, nach dem die Wachstumsreaktion auch durch den Diffusionsvorgang des Monomers beschränkt ist. Obwohl die kinetische Beweglichkeit der Makromoleküle gegen Null geht, wird die Diffusion des Monomers noch nicht beendet, wobei eine Verkleinerung der Wachstumskonstante durch Diffusionsbeschränkung erst bei großer Polymerkonzentration zu erwarten ist. Damit wird die Polymerisationsreaktion immer weiter gebremst. Dieser Effekt wird als Glas-Effekt bezeichnet. Analog wie bei der obigen Modellierung des Gel-Effekts lässt sich der Glas-Effekt mit der Verringerung der kinetischen Wachstumskonstante  $k_p$  beschreiben:

$$k_p = \varphi_3 D_m \quad (2.3.9)$$

Hierbei ist  $\varphi_3$  eine temperaturabhängige Konstante. Die Diffusion des Monomers hängt auch von der kinetischen Beweglichkeit  $B$  ab. Der Diffusionskoeffizient  $D_m$  des Monomers in einer Polymerlösung ist hierbei unabhängig vom Molekulargewicht des Polymers und lässt sich damit durch Gl. (2.3.10) darstellen:

$$k_p = \varphi_4 \exp\left(\frac{-k_3}{B}\right) \quad (2.3.10)$$

wobei  $\varphi_4$  eine Proportionalkonstante und  $B$  die kinetische Beweglichkeit ist. Zu Beginn des Glas-Effekts oder am zweiten kritischen Punkt ist die kritische Wachstumskonstante  $k_{p,cr}$  proportional zum kritischen Diffusionskoeffizienten  $D_{m,cr}$  des Monomers. Analog zu Gl. (2.3.10) wird die kritische Wachstumskonstante  $k_{p,cr}$  des Monomers beschrieben:

$$k_{p,cr} = \varphi_4 \exp\left(\frac{-k_3}{V_{f,cr2}}\right) \quad (2.3.11)$$

Wird angenommen, dass die kinetische Wachstumsreaktion des Polymers über den niedrigen Umsatzbereich durch den Diffusionsvorgang des Monomers beschränkt ist, so ändert sich die Konstante  $k_p$  der Wachstumsreaktion während des Reaktionsverlaufs im hohen Umsatzbereich. Hierbei befindet die Polymerisationsreaktion also im Glas-Effekt statt. Da die kritische Wachstumskonstante  $k_{p,cr}$  identisch mit der anfänglichen Wachstumskonstante  $k_{p0}$  ist, lässt sich das Glas-Effekt-Modell durch Quotientenbildung von  $k_p$  und  $k_{p0}$  wie folgt formulieren,

$$\frac{k_p}{k_{p0}} = \exp\left(-k_3\left(\frac{1}{B} - \frac{1}{V_{f,cr2}}\right)\right) \quad (2.3.12)$$

wobei  $k_{p0}$  die anfängliche Wachstumskonstante vor Erreichen des kritischen Umsatzes,  $B$  die kinetische Beweglichkeit,  $V_{f,cr2}$  den Diffusionskoeffizienten beim zweiten kritischen Umsatz und  $k_3$  einen Modellparameter beschreibt. Das Erreichen des Glas-Effekts wird durch das Unterschreiten des zweiten kritischen Volumens  $V_{f,cr2}$  festgelegt, nach Bueche (1962) wird für die Konstante  $k_3$  der Wert 1,0 eingesetzt.

### 2.3.3 Modellvereinfachung und Parameterermittlung

Bei der Abwesenheit von Vorpolymer, z. B. bei einer kontinuierlichen Fahrweise, zeigt das abgeleitete Gel-Effekt-Modell, dass der Umsatz bei niedrigen Mittelkettenlängen schneller ansteigt als bei höheren Mittelkettenlängen. Dieses Verhalten stimmt nicht mit experimentellen Daten überein. Da die Verwicklung der Polymermoleküle direkt nach dem kritischen Punkt angenommen wird, ist es nicht nötig, die Diffusionsbeschränkung der Abbruchreaktion zu berücksichtigen. Folglich wird das Gel-Effekt-Modell Gl. (2.3.5) vereinfacht, wobei  $m$  mit dem Wert 0,5 beibehalten wird. Durch Umformung von Gl. (2.3.2) wird Gl. (2.3.13) erhalten:

$$\Psi_2 = M_{w,cr1}^n \exp\left(\frac{k_1}{V_{f,cr1}}\right) \quad (2.3.13)$$

Jetzt lässt sich der Beginn der Diffusionsbeschränkung der Polymermoleküle mittels der aus Gl. (2.3.13) ermittelten Konstanten  $\psi_2(T)$  beschreiben. Hierbei sind die kritischen Werte des Gewichtsmittels  $M_{w,cr1}$  und des freien Volumens  $V_{f,cr1}$  abhängig von der Konzentration des Initiators, des Lösungsmittels und des Kettenlängenreglers. Aus Gl. (2.3.4) kann die Abbruchkonstante  $k_{t0}$  am Anfang der Diffusionsbeschränkung erhalten werden. Durch Einsetzen der Gl. (2.3.13) in Gl. (2.3.4) wird das Gel-Effekt-Modell vereinfacht:

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \frac{\Psi_2}{M_w^n} \exp\left(\frac{-k_1}{B}\right) \quad (2.3.14)$$

Somit kann die Polymerisationsreaktion bei Abwesenheit von Vorpolymermolekülen richtig beschrieben werden. Durch Anpassung von  $\psi_2$  und  $V_{f,cr2}$  lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erhalten. Die Beschreibungen für  $\psi_2$  und  $V_{f,cr2}$  sind von Panke (1986) ermittelt worden:

$$\log \Psi_2 = 0,210 + \frac{4205}{T} \quad (2.3.15)$$

$$\log V_{f,cr2} = -0,839 - \frac{639}{T} \quad (2.3.16)$$

Obwohl sich Gl. (2.3.15) und (2.3.16) prinzipiell auf andere Systeme übertragen lassen, gelten diese Parameter nur für die Polymerisation von MMA (Böhm 1997). Mittels der in diesem Kapitel abgeleiteten Gleichungen lassen sich die Modellfehler, die sich beim hohen Umsatzbereich ergeben, korrigieren. Dieses Problem wird nicht nur bei der Modellvereinfachung, sondern auch bei der Parameterbestimmung für  $k_1$  und  $k_3$  berücksichtigt. Durch die dynamische Optimierung können die Parameter geschätzt werden. Im nächsten Kapitel wird dieses Thema weiter behandelt. Die Programme nach Gerrens (1988), MODEL\_GERRENS, und nach Panke (1986), MODEL\_PANKE, werden durch Simulation des Monomerumsatzes und des Molekulargewichts in den Abbildungen 2.3.1 (a) und (b) verglichen. Es ergeben sich nur geringe Abweichungen zwischen den beiden Modellansätzen. Weiterhin ist festzuhalten, dass durch die Berücksichtigung von Gel-Effekten eine wesentliche Verbesserung der Wiedergabe der Experimente erzielt wird (vgl. hierzu auch Abb. 2.1.1).

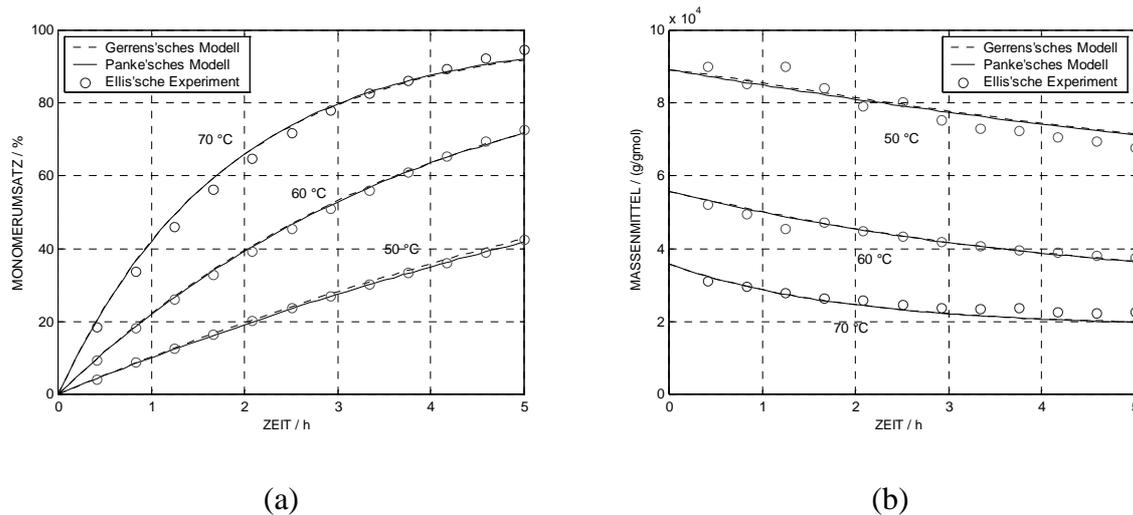


Abb. 2.3.1: Vergleich zwischen dem MODEL\_GERRENS und MODEL\_PANKE für den Monomerumsatz (a) und das Molekulargewicht (b).

## 2.4 Energiebilanz und Volumenänderung

Eine Energiebilanz beschreibt die zeitliche Energieänderung in einem Bilanzraum mit dem Volumen  $V$  und der Oberfläche  $A$ . Dabei treten die drei Vorgänge Speicherung, Wandlung und Transport auf. Die Energiebilanzgleichung lautet in integraler Form:

$$\frac{d}{dt} \int_V s \, dV = \int_V w \, dV - \oint \phi \, dA$$

Mit dem Symbolzeichen  $s$ ,  $w$  und  $\phi$  werden die örtlich verteilten Felder der drei Größen Speicherung, Wandlung und Transport bezeichnet. Aus der Summe der zu- und abgeführten Energieströme und der im Bilanzraum gewandelten Energiemenge ergibt sich die zeitliche Änderung der im Volumen gespeicherten Energie. Ist die Energie im Bilanzraum gleichmäßig verteilt, so folgt die Energiebilanzgleichung mit sogenannten konzentrierten Parametern (Broll 1993),

$$V \frac{ds}{dt} = Vw + \Phi_{zu} - \Phi_{ab} \quad (2.4.1)$$

wobei die zu- bzw. abgeführten Energieströme mit dem Symbolzeichen  $\Phi_{zu}$  bzw.  $\Phi_{ab}$  gekennzeichnet sind. Für den stationären Fall lässt sich diese Gleichung erhalten, indem die zeitliche Ableitung von  $s$  gleich Null gesetzt wird. Bei einer Energiebilanz müssen alle

Energien wie thermische, kinetische, chemische Energie usw. mitefasst werden. Im allgemeinen wird jedoch nur eine Energieart bilanziert. Die Änderung einer anderen Energieart tritt hierbei als Energiequelle oder -senke für die betrachtete Energieart auf. Es wird angenommen, dass keine Umwandlung von thermischer Energie in andere Energiearten oder umgekehrt erfolgt. Damit reduziert sich die Energiebilanz auf eine Enthalpiebilanz (Fritz 1989, Mosebach-Reichert 1995). Wie erwähnt wurde, gilt die allgemeine Formel Gl. (2.4.1) auch für eine Enthalpiebilanz eines idealen Satzreaktors. Hierbei ist die volumenbezogene Enthalpie:

$$s = \rho \cdot C_p \cdot T, \quad (2.4.2)$$

wobei  $\rho$  die mittlere Dichte,  $C_p$  die mittlere spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck und  $T$  die Temperatur der Reaktionsmasse ist. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist als die durch die Polymerisationsreaktion erzeugte Wärmemenge pro Zeiteinheit zu verstehen, die proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisationsreaktion ist:

$$w = (-\Delta H_r) \cdot (k_p + k_{tr,m}) \cdot MP \quad (2.4.3)$$

Das Symbolzeichen  $(-\Delta H_r)$  kennzeichnet hierbei die Reaktionswärme. Der Wärmetransport  $\Phi$  lässt sich mit der konvektiven Strömung und mit den intermolekularen konduktiven Ausgleichsvorgängen beschreiben. Diese Verfahren können jedoch bei der Enthalpiebilanz des diskontinuierlichen Rührkessels mit idealer Durchmischung der Reaktionsmasse vernachlässigt werden. Die Wärmemenge kann auch durch eine Wärmeaustauschfläche aus der Reaktionsmasse abgeführt bzw. zur Reaktionsmasse zugeführt werden. Dieser Wärmestrom wird in Gl. (2.4.1) in den Randbedingungen berücksichtigt. Für die Enthalpiebilanz des idealen Satzreaktors, der ein System mit konzentrierten Parametern ist, muss ein zusätzlicher Term für den Wärmedurchgang  $\dot{Q}_w$  in der Bilanzgleichung addiert werden. Die Wärmemenge, die durch die Wärmeaustauschfläche  $A_w$  in der Zeiteinheit ab- bzw. zugeführt wird, ist:

$$\dot{Q}_w = k_w A_w (T_w - T), \quad (2.4.4)$$

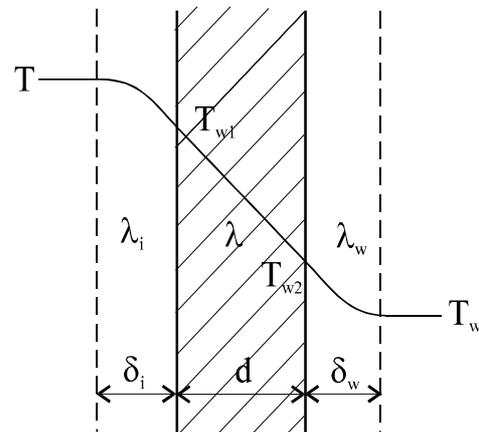


Abb. 2.4.1: Stationärer Wärmetransport durch eine ebene Wand.

$$\text{wobei } k_w A_w \approx \frac{\pi \cdot r^2}{\frac{1}{\alpha_i} + \frac{d}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_w}} + \frac{2\pi(r+d)h_0}{\frac{1}{\alpha_i} \cdot \left(\frac{r+d}{r}\right) + \frac{(r+d)}{\lambda} \cdot \ln\left(\frac{r+d}{r}\right) + \frac{1}{\alpha_w}},$$

$k_w$  der gesamte Wärmeübertragungskoeffizient,  $T_w$  die mittlere Temperatur des Wärmeträgers,  $T$  die Temperatur des Reaktionsgemisches,  $r$  der innere Reaktorradius,  $h_0$  die Höhe des Reaktionsgemisches,  $\alpha_w = \lambda_w/\delta_w$  bzw.  $\alpha_i = \lambda_i/\delta_i$  der Wärmeübergangskoeffizient des Wärmeträgers bzw. des Reaktionsgemisches,  $d$  die Wanddicke und  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials ist. Diese Koeffizienten  $\alpha_i$  und  $\alpha_w$  lassen sich aus den charakteristischen Gleichungen berechnen, die in der experimentellen Formel dimensionsloser Kennzahlen wie der Nusselt-Zahl  $Nu$ , der Prandtl-Zahl  $Pr$ , der Reynolds-Zahl  $Re$  und dem geometrischen Bemessungsverhältnis  $\eta_s/\eta_{sw}$  folgendermaßen zusammengefasst sind (Kiparisides et al. 1993):

$$Nu = 0,027 Re^{0,8} Pr^{0,33} \left(\eta_s/\eta_{sw}\right)^{0,14}$$

Ferner wird der Wärmedurchgangskoeffizient  $k_w$  aus den beiden Koeffizienten  $\alpha$  und  $\lambda$  erhalten. Schließlich lässt sich eine Energiebilanz für den idealen diskontinuierlichen Rührkessel mittels Gl. (2.4.2), (2.4.3) und (2.4.4) beschreiben:

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_r) (k_p + k_{tr,m}) MPV + k_w A_w (T_w - T) \quad (2.4.5)$$

Das Symbolzeichen  $\rho$  kennzeichnet hierbei die mittlere Dichte des Reaktionsgemisches und  $C_p$  die mittlere Wärmekapazität des Reaktionsgemisches. Mit Hilfe dieser Energiebilanz und der bisher hergeleiteten Gleichungen für die Zustandsgrößen  $I$ ,  $M$ ,  $S$ ,  $X$ ,  $\mu_0$ ,  $\mu_1$  und  $\mu_2$  folgt ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem für den CSTR-Polymerisationsreaktor. Diese gewöhnlichen Differentialgleichungen werden zweckmäßigerweise simultan gelöst. Außerdem ist die durch Umwandlung des Monomers zum Polymer auftretende Volumenänderung des Reaktionsgemisches so erheblich, dass dieses Phänomen für die Modellierung berücksichtigt werden muss. Der Effekt der Volumenschrumpfung hängt linear vom Umsatz ab und lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$V = V_0(1 + \varepsilon X_m) \quad (2.4.6)$$

Das Symbolzeichen  $\varepsilon$  wird der Volumenausdehnungsfaktor genannt und folgendermaßen definiert:

$$\varepsilon = -\frac{M_0}{V} \left( \frac{dV}{dM} \right)$$

$M_0$  bedeutet hier die Monomerkonzentration am Reaktionsbeginn. Das Symbolzeichen  $X_m$  ist der Monomerumsatz und wird wie folgt beschrieben.

$$X_m = \frac{M_0 - M}{M_0 + \varepsilon M}$$

Um die zeitliche Änderung des Wärmeübergangswiderstandes zu berücksichtigen, lässt der Wärmedurchgangskoeffizient  $k_w$  sich als eine Funktion des Monomerumsatzes beschreiben. Weiterhin wird angenommen, dass der folgende Zusammenhang allgemein gültig ist (Soroush-Kravaris 1992):

$$k_w = k_{w0} [0,2 + 0,8 \cdot \exp(-0,7 \cdot X_m^3)] \quad (2.4.7)$$

Die Beziehung in Gl. (2.4.7) zeigt, dass der gesamte Wärmedurchgangskoeffizient exponentiell mit höherem Umsatz abnimmt. Darüber hinaus wird die effektive Wärmeaustauschfläche  $A_w$  bei der Fortsetzung der Polymerisationsreaktion geringer, da hierbei das Volumen der Reaktionsmischung nach Gl. (2.4.6) abnimmt. Durch die Berücksichtigung der zylindrischen Gestalt des Reaktors kann die lineare Beziehung erhalten werden, wobei  $A_{w0}$  die Wärmeaustauschfläche beim Umsatz Null ist.

$$A_w = A_{w0} (1 + \varepsilon X_m) \quad (2.4.8)$$

Schließlich lassen sich die Modellgleichungen durch Berücksichtigung der Volumenänderung folgendermaßen erweitern.

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I - I \frac{\varepsilon}{M_0} (k_p + k_{tr,m}) MP \quad (2.4.9)$$

$$\frac{dM}{dt} = - \left( 1 + M \frac{\varepsilon}{M_0} \right) (k_p + k_{tr,m}) MP \quad (2.4.10)$$

$$\frac{dS}{dt} = -S \frac{\varepsilon}{M_0} (k_p + k_{tr,m}) MP \quad (2.4.11)$$

$$\frac{dX}{dt} = -k_{tr,x} XP - X \frac{\varepsilon}{M_0} (k_p + k_{tr,m}) MP \quad (2.4.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0}{dt} = & (k_{tr,m} M + k_{tr,s} S + k_{tr,x} X + k_{t,p} P) \alpha P + 0,5 k_{t,c} P^2 \\ & - \mu_0 \frac{\varepsilon}{M_0} (k_p + k_{tr,m}) MP \end{aligned} \quad (2.4.13)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = (k_{tr,m}M + k_{tr,s}S + k_{tr,x}X + k_{t,p}P) \frac{P\alpha(2-\alpha)}{1-\alpha} + k_{t,c} \frac{P^2}{1-\alpha} - \mu_1 \frac{\varepsilon}{M_0} (k_p + k_{tr,m})MP \quad (2.4.14)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_{tr,m}M + k_{tr,s}S + k_{tr,x}X + k_{t,p}P) \frac{P\alpha(\alpha^2 - 3\alpha + 4)}{(1-\alpha)^2} + k_{t,c} \frac{P^2(2+\alpha)}{(1-\alpha)^2} - \mu_2 \frac{\varepsilon}{M_0} (k_p + k_{tr,m})MP \quad (2.4.15)$$

$$\frac{dT}{dt} = \left( \frac{-\Delta H_r}{\rho C_p} - T \frac{\varepsilon}{M_0} \right) (k_p + k_{tr,m})MP + \frac{k_w A_w}{\rho C_p V} (T_w - T) \quad (2.4.16)$$

Das Volumen  $V$ , der Wärmeübertragungskoeffizient  $k_w$  und die Wärmeaustauschfläche  $A_w$  in Gl. (2.4.16) lassen sich bei einem bestimmten Monomerumsatz  $X_m$  aus Gl. (2.4.6), Gl. (2.4.7) und (2.4.8) erhalten. Das Programm MODEL\_POLTH enthält diese Differentialgleichungen Gl. (2.4.9) bis (2.4.16) und ermöglicht es, den adiabatischen Polymerisationsreaktor zu simulieren. Die acht Zustandsvariablen  $I$ ,  $M$ ,  $S$ ,  $X$ ,  $\mu_0$ ,  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  und  $T$  werden hier mit den acht Gleichungen Gl. (2.4.9) bis (2.4.16) beschrieben, und damit ist der Freiheitsgrad gleich Null. Die 5-stündigen Polymerisationsreaktionen werden mit den Stoffen von 0,0005 mol bis 0,0025 mol AIBN, 10 mol MMA und 30 mol Ethylacetat bei der Reaktionstemperatur von 60 °C durchgeführt. Diese Simulationsergebnisse werden in den Abb. 2.4.2 gezeigt.

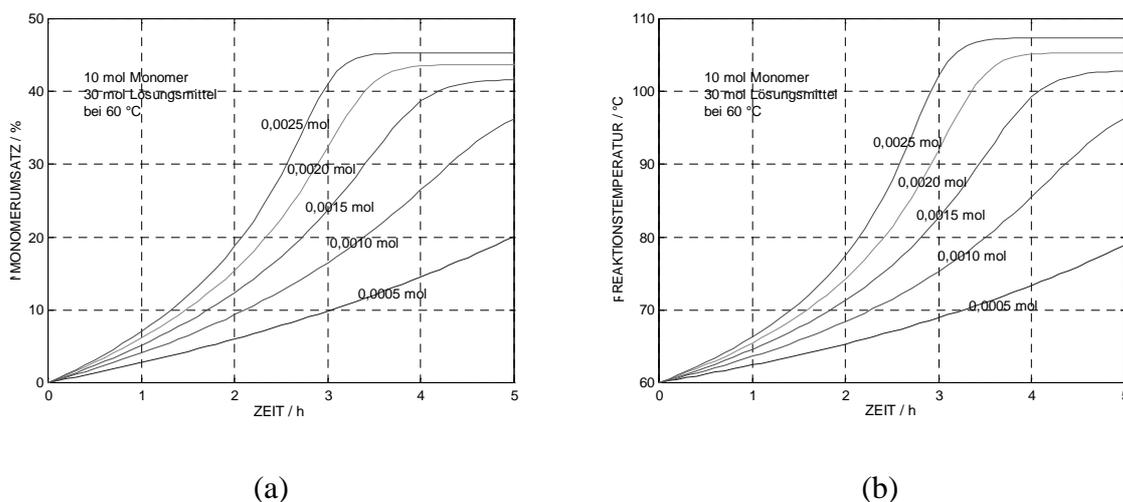


Abb. 2.4.2: Simulation der adiabatischen Polymerisationsreaktion mit MODEL\_POLTH. Nach der Initiatormenge 0,0005 mol bis 0,0025 mol ändern sich der Monomerumsatz (a) und die Reaktionstemperatur (b) unter adiabatischen Bedingungen.

Anlässlich der starken Kühleffekt des Kühlmantels wird die Temperaturabweichung bei der Polymerisationsreaktion mit der Volumenänderung innerhalb der Temperatur von 1 °C erhalten. In Tab. 2.4.1 sind die geometrischen Größen des vereinfachten Polymerisationsreaktors dargestellt. Die zur Simulation verwendeten Anfangs- und Reaktionsbedingungen sind in Tab. 2.4.2 zusammengestellt.

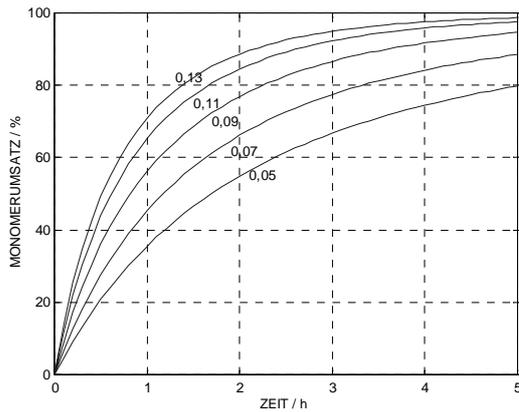
Tabelle 2.4.1: Geometrische Größen und Schema des vereinfachten Polymerisationsreaktors.

	Größe	Einheit	Schema
Reaktorvolumen $V$	5,0213	$dm^3$	
Volumen der Flüssigphase $V_0$	3,7660	$dm^3$	
Volumen der Gasphase $V_g$	1,2553	$dm^3$	
Reaktorradius $r$	0,8107	$dm$	
Höhe des Reaktors $h$	2,4319	$dm$	
Höhe der Flüssigphase $h_0$	1,8239	$dm$	

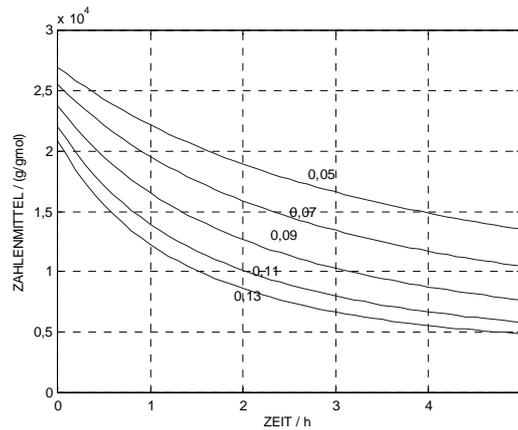
In den Abbildungen 2.4.3, 2.4.4 und 2.4.5 werden die Effekte der Initiator-, Monomer- und Kettenlängenreglerkonzentration auf den Monomerumsatz  $X_m$ , das Zahlenmittel  $M_n$ , das Massenmittel  $M_w$  und den Polydispersionsindex  $I_{PD}$  gezeigt. Analog dazu wird der Effekt der Reaktionstemperatur auf den Monomerumsatz  $X_m$ , das Zahlenmittel  $M_n$ , das Massenmittel  $M_w$  und den Polydispersionsindex  $I_{PD}$  in Abb. 2.4.6 dargestellt. In den Abbildungen 2.4.3 (a) bzw. 2.4.6 (a) ist ersichtlich, dass die Polymerisationsreaktion mit der höheren Initiatorkonzentration bzw. Reaktionstemperatur schneller wird, und damit der höhere Monomerumsatz in fünf Stunden erreicht wird.

Tabelle 2.4.2: Anfangs- und Reaktionsbedingungen der Lösungs-Polymerisation.

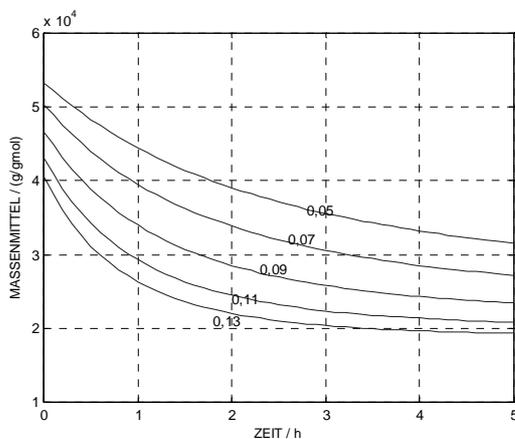
	Fall I	Fall II	Fall III	Fall IV
AIBN	0,05 bis 0,13 mol	0,05 mol	0,05 mol	0,05 mol
MMA	7,9542 mol	5 bis 25 mol	7,9542 mol	7,9542 mol
Ethylacetat	27,0250 mol	27,0250 mol	27,0250 mol	27,0250 mol
Dodecantiol	0,01 mol	0,01 mol	0,01 bis 0,1 mol	0,01 mol
Temperatur	70 °C	70 °C	70 °C	55 bis 75 °C
Druck	1 bar	1 bar	1 bar	1 bar
Zeit	5,0 h	5,0 h	5,0 h	5,0 h



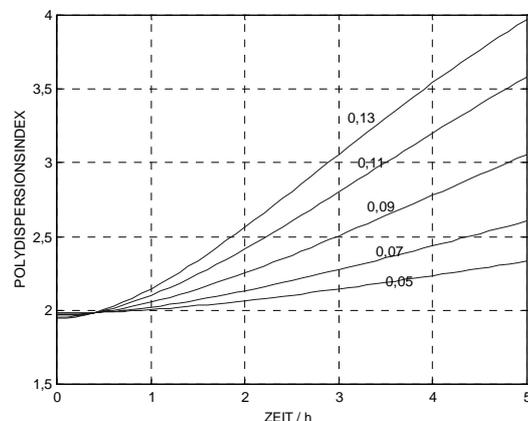
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. 2.4.3: Effekte der unterschiedlichen Initiator Mengen auf den Monomerumsatz (a), das Zahlenmittel (b), das Massenmittel (c) und den Polydispersionsindex (d).

Dementsprechend wird die langsamere Polymerisationsreaktion mit der höheren Monomer- bzw. Kettenlängenreglerkonzentration in den Abbildungen 2.4.4 (a) bzw. 2.4.5 (a) gezeigt. Damit wird der niedrigere Monomerumsatz in fünf Stunden erzielt. In den Abbildungen 2.4.3 (b) und 2.4.3 (c) bzw. 2.4.6 (b) und 2.4.6 (c) werden das Zahlen- und Massenmittel der höheren Initiatorkonzentration bzw. Reaktionstemperatur kleiner. Dagegen nimmt der Polydispersionsindex bei der höheren Initiatorkonzentration bzw. Reaktionstemperatur in den Abbildungen 2.4.3 (d) bzw. 2.4.6 (d) zu. Vergleichbar dazu werden Zahlen- und Massenmittel größer mit der sinkenden Monomerkonzentration in den Abbildungen 2.4.4 (b) und (c).

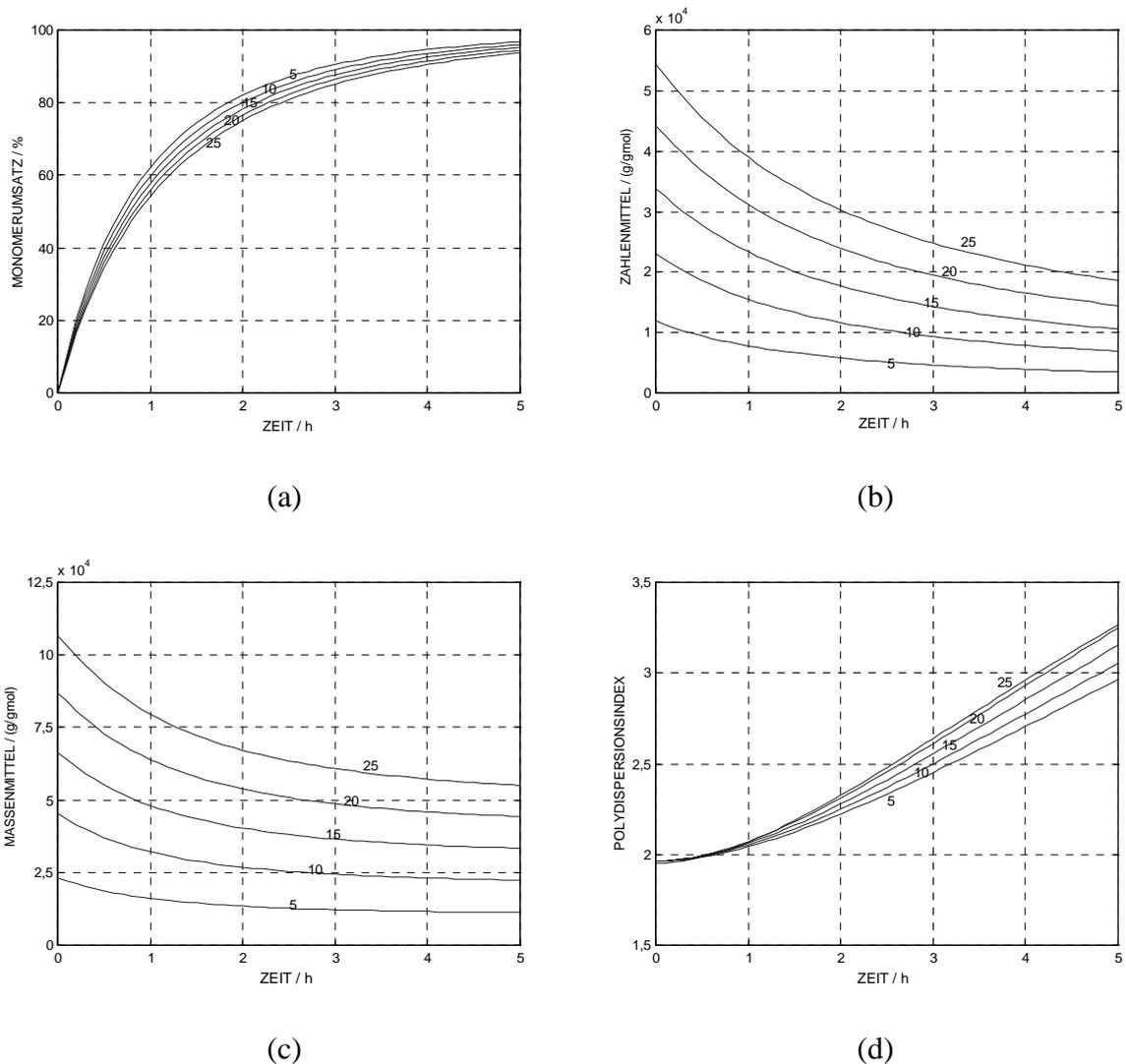
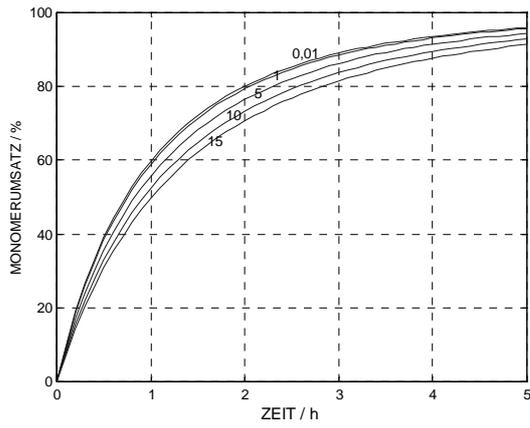
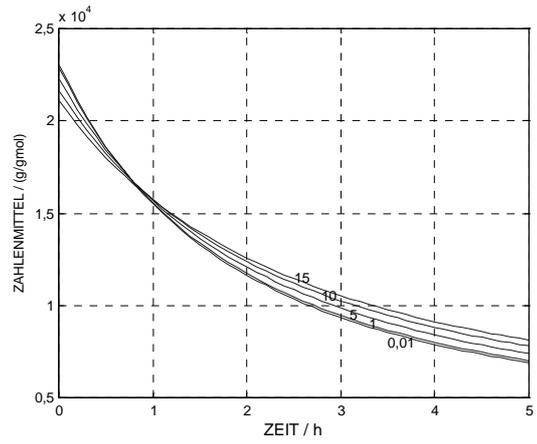


Abb. 2.4.4: Effekte der unterschiedlichen Monomermengen auf den Monomerumsatz (a), das Zahlenmittel (b), das Massenmittel (c) und den Polydispersionsindex (d).

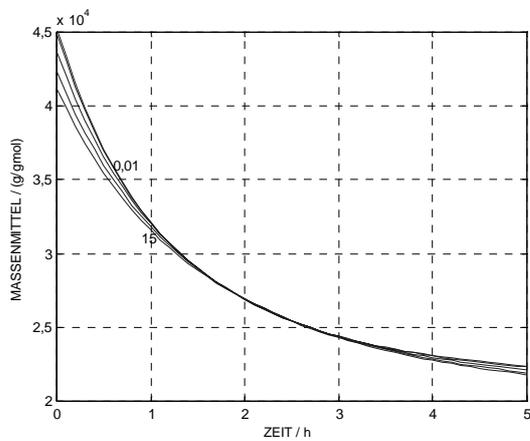
Dementsprechend wird der Polydispersionsindex kleiner mit der höheren Monomerkonzentration in Abb. 2.4.4 (d). In Abb. 2.4.5 (b) werden diese komplizierteren Phänomene gezeigt. Je höher die Konzentration des Kettenlängenreglers ist, desto höher ist innerhalb der ersten halben Stunde das Zahlenmittel; spätestens nach einer weiteren halben Stunde jedoch hat sich diese Relation umgekehrt – eine Erhöhung der Konzentration des Kettenlängenreglers bewirkt nun eine Reduzierung des Zahlenmittels, die sich mit laufender Zeit immer weiter verstärkt. Andererseits ändert sich das Massenmittel sehr gering mit Erhöhung der Kettenlängenreglerkonzentration, wie in Abb. 2.4.5 (c) gezeigt wird. Daraus folgt, dass der Polydispersionsindex mit der höheren Kettenlängenreglerkonzentration, wie Abb. 2.4.5 (d) zeigt, abnimmt.



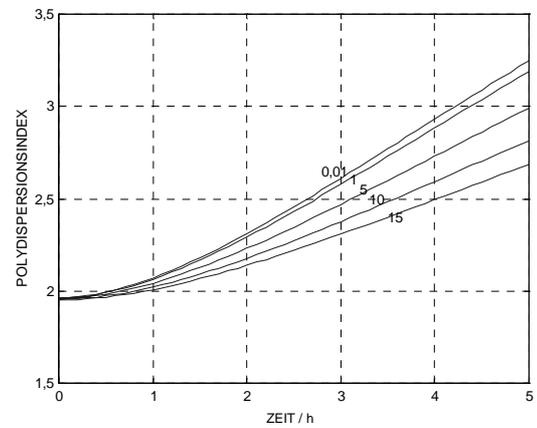
(a)



(b)

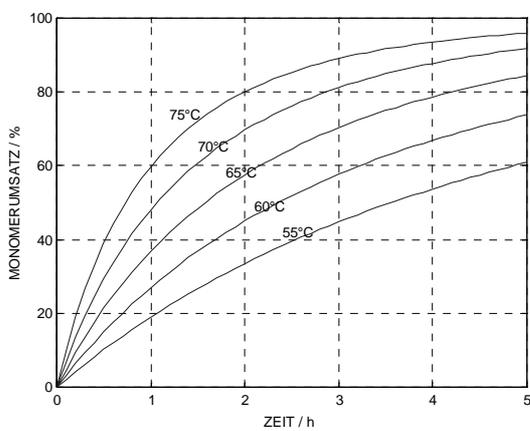


(c)

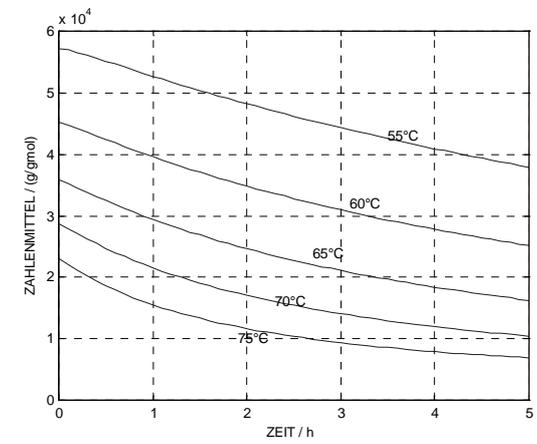


(d)

Abb. 2.4.5: Effekte der unterschiedlichen Kettenlängenreglermengen auf den Monomerumsatz (a), das Zahlenmittel (b), das Massenmittel (c) und den Polydispersitätsindex (d).



(a)



(b)

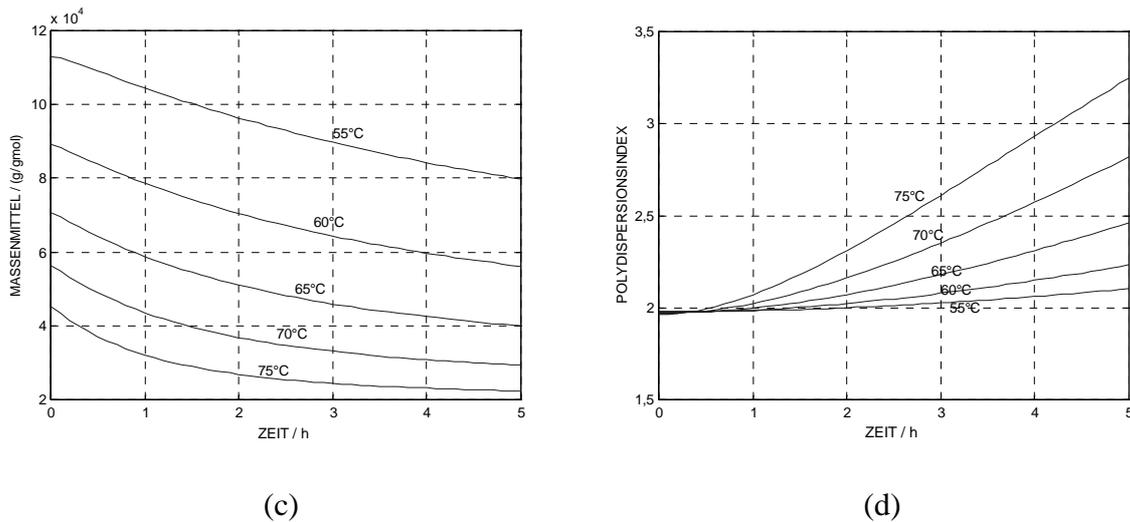


Abb. 2.4.6: Effekte der unterschiedlichen Temperaturen auf den Monomerumsatz (a), das Zahlenmittel (b), das Massenmittel (c) und den Polydispersionsindex (d).

## 2.5 Modellerweiterung zum Phasengleichgewicht des Lösungsmittels

Die sich aufgrund der Verdampfung ergebene Verlust des Lösungsmittels könnte praktisch eine wichtige Rolle für die Polymerisationsreaktion spielen. Dazu wird das Prozessmodell bezüglich folgender allgemeiner Annahmen erweitert. Die Übertragung des Lösungsmittels ergibt sich zwischen der Flüssig- und Gasphase zum Gleichgewichtszustand (Bokis et al. 1999). Für die Triebkraft der Stoffübertragung wird die Differenz zwischen der Lösungsmittelkonzentration im Gleichgewichtszustand und der in der Gasphase gehalten. Nach dieser Annahme wird die Gl. (2.4.11) folgendermaßen erweitert:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\beta}{V}(S^* - S_g) - S \frac{\varepsilon}{M_0}(k_p + k_{tr,m})MP \quad (2.5.1)$$

Das Symbolzeichen  $\beta$  gekennzeichnet hierbei den Stoffübertragungskoeffizient,  $S^*$  die Gleichgewichtskonzentration des Lösungsmittels und  $S_g$  die Gasphasenkonzentration des Lösungsmittels. Nach der Lewis-Gleichung bezieht der Stoffübertragungskoeffizient  $\beta$  sich auf die Prandtl- und Schmidt-Zahl, das Molekulargewicht des Lösungsmittels, die Wärmekapazität  $C_p$  und den Wärmeübertragungskoeffizienten  $\alpha$ .

$$\frac{\beta}{\alpha M_{w,s}} = C_p \left( \frac{Pr}{Sc} \right)^{\frac{2}{3}}$$

In der vorliegenden Arbeit nimmt das Verhältnis zwischen der Prandtl- und Schmidt-Zahl hierbei den Wert von 1 an. Außerdem wird eine Differentialgleichung für die Gasphasenkonzentration  $S_g$  des Lösungsmittels wie folgt formuliert:

$$\frac{dS_g}{dt} = \frac{\beta}{V_g} (S^* - S_g) - S_g \frac{\dot{v}_o}{V_g} + S_g \frac{\varepsilon}{M_0} (k_p + k_{tr,m}) MP \frac{V}{V_g} \quad (2.5.2)$$

Das Gasphasenvolumen wird durch  $V_g$  in Gl. (2.5.2) gekennzeichnet. Das Symbolzeichen  $\dot{v}_o$ , das den Volumenfluss des Abgases bedeutet, bezieht sich folgendermaßen auf den Volumenfluss  $\dot{v}_i$  des Zulaufgases:

$$\dot{v}_o = \dot{v}_i + \frac{\varepsilon V}{M_0} (k_p + k_{tr,m}) MP \quad (2.5.3)$$

Beim Gas-Flüssig-Gleichgewicht des Lösungsmittels sind alle Ströme, die den Reaktor verlassen, im Gleichgewicht. Die Gleichheit der Temperatur zwischen der Gas- und Flüssigphase ist bereits in die Energiebilanz integriert. Dann gilt stets für das Phasengleichgewicht die Gleichheit des chemischen Potentials des Lösungsmittels bei konstantem Druck in beiden Phasen:

$$\mu_s^{\text{Gas}} = \mu_s^{\text{Liq}}$$

Für die praktische Berechnung des Phasengleichgewichts ist diese abstrakte Beziehung allerdings nicht geeignet. Hierzu existiert ein Standardansatz für reale Reaktionsgemische. Für reale Reaktionsgemische gilt in Anlehnung an das Raoult'sche Gesetz:

$$\varphi_s p_s = \gamma_s x_s f_s^0$$

Das Symbolzeichen  $p_s$  bezeichnet den Partialdruck des Lösungsmittels in der Gasphase. Für das Lösungsmittel in der Flüssigphase kennzeichnet  $\gamma_s$  den Aktivitätskoeffizienten,  $x_s$  den Molanteil und  $f_s^0$  die Bezugsfugazität. Für niedrige Drucke bzw. ein ideales Gas wird das Verhältnis zwischen der Bezugsfugazität  $f_s^0$  und dem Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_s$  des Lösungsmittels mit dem Sättigungsdampfdruck  $P_s^{\text{sat}}$  des Lösungsmittels ersetzt. Die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionsgemische können nicht als ideale Gemische betrachtet werden, so dass der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_s$  des Lösungsmittels zu berücksichtigen ist. Damit folgt für die verwendete Phasengleichgewichtsbeziehung:

$$S^* = \frac{a_s P_s^{sat}}{RT} \quad (2.5.4)$$

Die Konzentration des Lösungsmittels in der Gasphase wird aus der Stoffbilanz Gl. (2.5.2) erhalten, und die Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase, die mit der Konzentration des Lösungsmittels in der Flüssigphase im Gleichgewicht steht, wird aus dem Partialdruck des Lösungsmittels unter Phasengleichgewichtsbedingungen berechnet. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration des Lösungsmittels sind im Modell zwei Ansätze implementiert. Mit der Antoine-Gleichung wird der Sättigungsdampfdruck  $P_s^{sat}$  des Lösungsmittels als eine Funktion von der Temperatur  $T$  bestimmt:

$$P_s^{sat} = \exp\left(A - \frac{B}{C+T}\right) \quad (2.5.5)$$

Die Parameterwerte A, B und C in Gl. (2.5.5) sind im Anhang 9.5 aufgeführt. Auf die Polymerlösung, in der die Polymermoleküle viel größer als die Moleküle des Lösungsmittels sind, kann das Gittermodell gut angewendet werden. Zur Bestimmung der Aktivität  $a_s$  des Lösungsmittels wurde die Flory-Huggins-Gleichung, wodurch der Effekt der unterschiedlichen Molekulargröße berücksichtigt wurde, eingeführt. Etwa 20 Jahre nach der Arbeit von Flory-Huggins hat Wilson das Modell zur unterschiedlichen Intermolekularkraft erweitert (Prausnitz et al. 1986). Im Grunde genommen besteht die freie Exzessenthalpie  $g^E$  aus dem sich auf die Exzessentropie  $s^E$  bezogenen kombinatorischen Beitrag und dem mit der Exzessenthalpie  $h^E$  verknüpften Restbeitrag.

$$\frac{g^E}{RT} = x_s \ln \phi_s + x_m \ln \phi_m + x_p \ln \phi_p + (\chi_{sp} x_s + \chi_{mp} x_m) \phi_p \quad (2.5.6)$$

Mit den Flory-Huggins-Konstanten  $\chi_{sp}$  und  $\chi_{mp}$  ist die Auswirkung unterschiedlicher Molekulargrößen zu kompensieren. Darüber hinaus lässt sich die relative chemische Exzesspotentiale des Lösungsmittels dadurch erhalten, indem partiell nach dem Molenbruch  $x_s$  des Lösungsmittels die Gl. (2.5.6) differenziert wird.

$$\frac{\Delta\mu_s^E}{RT} = \ln \phi_s + (1 - P_n^{-1}) \phi_p + \chi_{sp} \phi_p^2 + (\chi_{sp} - \chi_{mp}) \phi_m \phi_p \quad (2.5.7)$$

Das Symbol  $P_n$  kennzeichnet hier den Polymerisationsgrad. Im Anhang 9.6 wird die Herleitung von Gl. (2.5.7) ausführlich behandelt. Wird der Einfachheit halber angenommen, dass der Unterschied zwischen der Flory-Huggins-Konstante  $\chi_{sp}$  von Lösungsmittel und Polymer und der  $\chi_{mp}$  von Monomer und Polymer vernachlässigbar klein ist, dann lässt die

Aktivität  $a_s$  des Lösungsmittels sich nur mit den Volumenbrüchen  $\phi_s$  und  $\phi_p$  sowie der Flory-Huggins-Konstanten  $\chi_{sp}$  von Lösungsmittel und Polymer berechnen.

$$a_s = \exp(\ln \phi_s + (1 - P_n^{-1})\phi_p + \chi_{sp}\phi_p^2) \quad (2.5.8)$$

Das Programm MODEL\_FLORYHUGGINS, das auf den o.a. Gleichungen beruht, wird in dem MODEL\_BATCH implementiert, um den Lösungsmittelverlust abzuschätzen. Der Lösungsmittelverlust  $n_{s,verlust}$  wird wie folgt formuliert.

$$n_{s,verlust} = V_g S_g + \dot{V}_o \int_0^{t_e} S_g dt \quad (2.5.9)$$

Das Symbolzeichen  $\dot{V}_o$  kennzeichnet den konstant einstellbaren Volumenstrom des Abgases.

## 2.6 Modellierung des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors

Aufgrund der industriellen Bedeutung ist der kontinuierlich betriebene Polymerisationsreaktor sehr intensiv untersucht und beschrieben worden. Eine große Anzahl von Artikeln und Büchern handelt von diesem Thema. Die Modellierung nimmt dabei einen breiten Raum ein. Dem Erhaltungsgesetz nach werden die Bilanzgleichungen jeder Stoffmenge und der Energie beschrieben. Mit Hilfe der chemischen Reaktionstechnik lässt sich der Polymerisationsreaktor modellieren. Sowohl die aus den Reaktionsmechanismen abgeleitete Reaktionsgeschwindigkeit als auch der Stoff- und Energietransport müssen in diesen Bilanzgleichungen berücksichtigt werden. Durch den Rührvorgang wird der Wärme- und Stofftransport verbessert. Es wird im folgenden vom Modell des idealen Rührkessels ausgegangen. Die zugeführten Komponenten werden somit schon am Eingang des Polymerisationsreaktors vollständig vermischt. Auf Grund der während der Polymerisationsreaktion entstehenden Volumenverringerng (Schrumpfung) muss der Volumenstrom des Zulaufs nicht identisch mit dem Ablaufstrom sein, um das Volumen des Reaktionsgemisches konstant einzuhalten. Aus diesem Grund muss die Auswirkung der Volumenänderung auf den Volumenstrom des Ablaufs berücksichtigt werden. Aus dieser Überlegung heraus kann der Zusammenhang zwischen Ablaufstrom, Zulaufstrom und Volumenschrumpfung beschrieben werden:

$$q_f = q + \frac{dV}{dt}$$

Der Volumenstrom des Zulaufs wird mit dem Index  $f$  (feed) gekennzeichnet, wohingegen der Volumenstrom des Ablaufs keinen Index erhält. Da die Volumenänderung durch Umwandlung vom Monomer zum Polymer entsteht, muss der Ablaufstrom bezüglich der Monomerkonzentration  $M$  beschrieben werden. Folglich wird der Zusammenhang zwischen dem Volumenstrom  $q_f$  des Zulaufs und dem Volumenstrom  $q$  des Ablaufs als eine Funktion der Stoffdaten und Konzentrationen analytisch beschrieben.

$$q_f = q - V \frac{\varepsilon}{M_0} (k_p + k_{tr,m}) MP \quad (2.6.1)$$

Aus Gl. (2.5.1) ist bereits bekannt, dass der Effekt der Volumenschrumpfung bei einem konstanten Ablaufstrom  $q$  durch die Strömung des Stofftransports kompensiert wird. Danach ist die Volumenschrumpfung des Reaktionsgemisches einfach mit dem Zulaufstrom  $q_f$  in dem Modell des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors auszudrücken. Daraus sind die folgenden Differentialgleichungen Gl. (2.6.2) bis (2.6.10) für den kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktor hergeleitet worden:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I + (I_f - I) \frac{q_f}{V} \quad (2.6.2)$$

$$\frac{dM}{dt} = -(k_p + k_{tr,m}) MP + (M_f - M) \frac{q_f}{V} \quad (2.6.3)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\beta}{V} (S^* - S_g) + (S_f - S) \frac{q_f}{V} \quad (2.6.4)$$

$$\frac{dS_g}{dt} = \frac{\beta}{V_g} (S^* - S_g) - S_g \frac{\dot{v}_0}{V_g} \quad (2.6.5)$$

$$\frac{dX}{dt} = -k_{tr,x} XP + (X_f - X) \frac{q_f}{V} \quad (2.6.6)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = (k_{tr,m} M + k_{tr,s} S + k_{tr,x} X + k_{t,p} P) \alpha P + 0,5 k_{t,c} P^2 - \mu_0 \frac{q_f}{V} \quad (2.6.7)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = (k_{tr,m} M + k_{tr,s} S + k_{tr,x} X + k_{t,p} P) \frac{P \alpha (2 - \alpha)}{1 - \alpha} + k_{t,c} \frac{P^2}{1 - \alpha} - \mu_1 \frac{q_f}{V} \quad (2.6.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = & (k_{tr,m} M + k_{tr,s} S + k_{tr,x} X + k_{t,p} P) \frac{P \alpha (\alpha^2 - 3\alpha + 4)}{(1 - \alpha)^2} \\ & + k_{t,c} \frac{P^2 (2 + \alpha)}{(1 - \alpha)^2} - \mu_2 \frac{q_f}{V} \end{aligned} \quad (2.6.9)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} (k_p + k_{tr,m}) MP + (T_f - T) \frac{q_f}{V} + \frac{k_w A_w}{\rho V C_p} (T_w - T) \quad (2.6.10)$$

Das Programm MODEL\_CSTR, das auf den Differentialgleichungen Gl. (2.6.2) bis (2.6.10) beruht, wurde für die Simulation des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors geschrieben. Mit MODEL\_CSTR lässt sich das dynamische Prozessverhalten des CSTR-Polymerisationsreaktors unter verschiedenen Reaktionsbedingungen simulieren. Zuerst wird der CSTR-Polymerisationsreaktor mit dem Monomer, dem Lösungsmittel und dem Kettenlängenregler ohne den Initiator bis zum stationären Volumen erfüllt. Beim Reaktionsstart wird der Initiator dem Reaktor schnell zudosiert. Danach werden der Initiator, das Monomer, der Kettenlängenregler und das Lösungsmittel unter den in Tab. 2.6.1 vorgegebenen Zulaufbedingungen in den Reaktor zugeführt. Der Druck lässt sich durch den Stickstoffstrom 1 bar festhalten. Danach wird das dynamische Verhalten des Monomerumsatzes und des Massenmittels bei der Betriebstemperatur von 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C und 70 °C ermittelt. Die Zulaufbedingungen werden in Tab. 2.6.1 zusammengefasst. Diese Ergebnisse werden in Abb. 2.6.1 dargestellt.

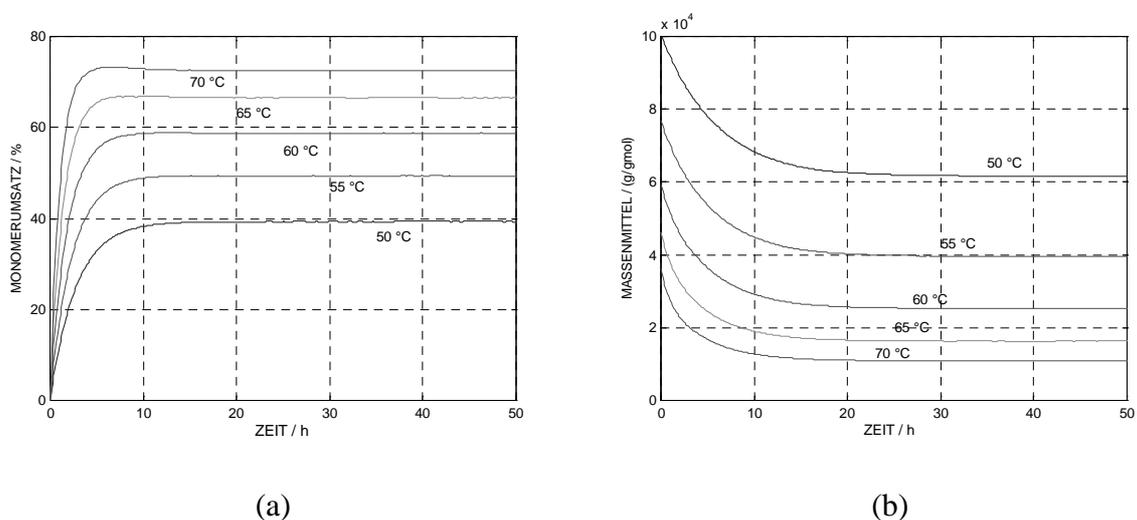


Abb. 2.6.1: Dynamisches Verhalten des Monomerumsatzes (a) und des Massenmittels (b) bei der Betriebstemperatur von 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C und 70 °C.

Tabelle 2.6.1: Zulaufbedingungen für die Simulation des CSTR-Polymerisationsreaktors.

	Werte	Einheit
Zulauftemperatur $T_f$	50, 55, 60, 65 und 70	°C
AIBN	$5,9485 \times 10^{-6}$	$gmol/s$
MMA	$5,9485 \times 10^{-4}$	$gmol/s$
Ethylacetat	$1,7846 \times 10^{-3}$	$gmol/s$
1-Dodecanthiol	$5,9485 \times 10^{-6}$	$gmol/s$

Weiterhin lässt sich das Prozessmodell Gl. (2.6.2) bis (2.6.10) durch Normierungen der Zustands- und Eingangsgrößen folgendermaßen umformulieren:

$$\frac{dx(t)}{dt} = f(x, u, t) \quad (2.6.11)$$

Das Symbolzeichen  $x$  kennzeichnet die normierten Zustandsgrößen, die direkt auf den Konzentrationen  $I$ ,  $M$ ,  $S$ ,  $S_g$  und  $X$ , den Momenten  $\mu_0$ ,  $\mu_1$  und  $\mu_2$  sowie der Reaktions- temperatur  $T$  beruhen. Dementsprechend kennzeichnet  $u$  die normierten Eingangsgrößen, die auf den Zulaufkonzentrationen  $I_f$ ,  $M_f$ ,  $S_f$  und  $X_f$  sowie der Zulauftemperatur  $T_f$  basieren. Zur Modellanalyse werden im folgenden die Anfangswerte aller Zustandsgrößen  $x_1$  bis  $x_9$  um +10 % vom stationären Wert vergrößert. Die Stellgrößen  $u$  werden konstant vorgegeben. Die Simulation liefert das dynamische Abklingverhalten und demonstriert die Robustheit des Lösungsverfahrens. Das Simulationsergebnis ist in Abb. 2.6.2 graphisch dargestellt, welcher für diesen Fall zu entnehmen ist, dass sich eine stationäre Lösung nach ca. 25 Stunden ergibt.

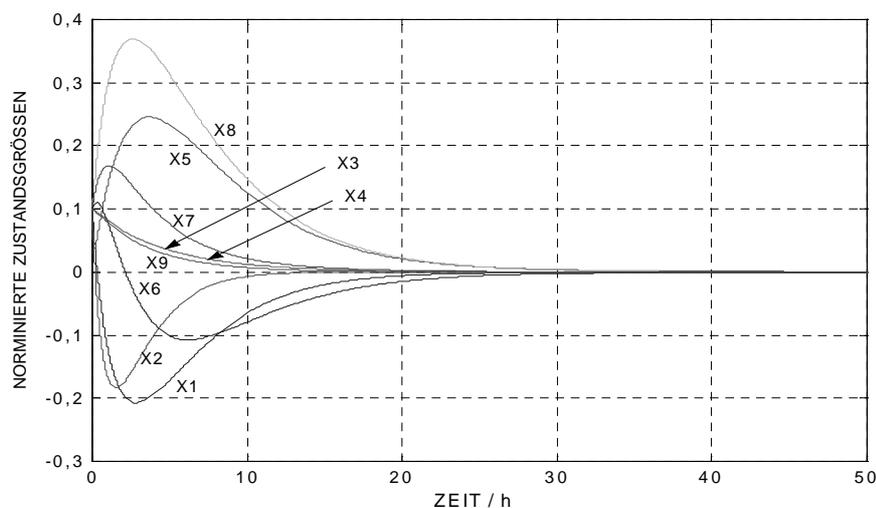


Abb. 2.6.2: Dynamisches Zustandsverhalten bei den 10-prozentig abweichenden Erregungen.

### 3 Festlegung des optimalen Polymerisationsverlaufs

Seit Ende der 50er Jahre werden eine Vielzahl von Optimierungsmethoden in der chemischen Verfahrenstechnik verwendet; so kann die jeweils beste Lösung bezüglich eines Kriteriums unter Berücksichtigung von Nebenbedingungen ermittelt werden. Falls das Kriterium als eine von den Prozessvariablen abhängige Zielfunktion beschrieben werden kann, dann ist das Optimierungsproblem immer als Aufgabe zum Auffinden der größten oder kleinsten Werte der Zielfunktion mit mehreren Nebenbedingungen zu verstehen (Keil 1996). Für die Lösung des Problems ist es sinnvoll, den Unterschied zwischen den linearen und nichtlinearen Optimierungsproblemen zu betrachten. Wenn die lineare Zielfunktion und die linearen Nebenbedingungen bekannt und nicht zu kompliziert sind, und damit die Anzahl der unabhängigen Variablen klein ist, dann kann das Optimierungsproblem durch ein analytisches Verfahren auf die Lösung eines algebraischen Gleichungssystems reduziert werden. Falls die Zielfunktion nicht in expliziter linearer Form zu beschreiben ist, treten besondere Schwierigkeiten auf. Die überwiegenden Anzahl von Optimierungsproblemen gehören zu diesem Fall, da die Werte der Zielfunktion i.a. erhalten werden, indem die zu optimierende Objektgleichung gelöst wird. Die unabhängigen Variablen stellen hierbei die Stellgrößen dar. Sind die Nebenbedingungen schwierig zu berechnen, so wird die Optimierungsaufgabe noch komplizierter (Bojarinow-Kafarow 1972). Für die Lösung des nichtlinearen Optimierungsproblems muss ein spezieller Optimierungsalgorithmus angewandt werden. Damit wird es auch erforderlich, den Rechner einzusetzen. Durch diese nichtlineare Optimierung lassen sich eine beschränkte optimierte Fahrweise bzw. Steuergrößen für den Polymerisationsreaktor erhalten. Die dynamische nichtlineare Optimierung kann beispielsweise bei Batch-Prozessen verwendet werden, um in minimaler Zeit eine gewünschte Produktqualität zu gewährleisten. Damit ist es beim kontinuierlichen Betrieb möglich, die Anfahr- und Übergangszeit zu minimieren (Carloff 1993).

#### 3.1 Dynamische Optimierungsverfahren

Die Zielfunktion bei der dynamischen Optimierung enthält zeitabhängige Zustands- und Steuervariablen. Diese Zielfunktion ist eine Funktion des Endzustands  $\mathbf{x}(t_e)$  und des Integrals der Systemdynamik von der Anfangszeit bis zur Endzeit.

$$\min J = G(\mathbf{x}(t_e), t_e) + \int_{t_0}^{t_e} F(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) dt \quad (3.1.1)$$

Hierbei darf die Endzeit unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen wie Prozess-, End- und Ungleichungsnebenbedingungen (UNB) frei oder fest sein.

$$\text{NB: } \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t), \quad \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0 \quad (3.1.2)$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}(t_e), t_e) = \underline{\mathbf{0}}, \quad (3.1.3)$$

$$\mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) \leq \underline{\mathbf{0}} \quad (3.1.4)$$

Mit den UNB kann die Anwendungsmöglichkeit der dynamischen Optimierung entscheidend erweitert werden, da die Eingangsgrößen  $\mathbf{u}$  normalerweise wegen vielfältiger technischer und physikalischer Restriktionen beschränkt sind (Papageorgiou 1991, Carloff 1993). Falls die Beschränkungen der UNB unabhängig von Zustandsgrößen  $\mathbf{x}$  sind, dann lässt sich das Optimierungsproblem vereinfachen. Gibt es keine Beschränkung bezüglich der Zustands- und Eingangsgrößen, so ist das Optimierungsproblem durch die klassische Variationsrechnung zu lösen. Bei praktischen Anwendungen lassen sich diese Beschränkungen mit konstanten Bereichsgrenzen beschreiben.

$$\mathbf{u}_{\min} \leq \mathbf{u}(t) \leq \mathbf{u}_{\max}, \quad \mathbf{u}(t) \in \mathfrak{R}^m \quad (3.1.5)$$

Um die notwendigen Optimalitätsbedingungen abzuleiten, wird die Ungleichung Gl. (3.1.4) mit  $\mathbf{y}$  zu den Gleichungsnebenbedingungen (GNB) transformiert.

$$h_i(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) + y_i^2 = 0 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (3.1.6)$$

Die Optimierung bezieht sich dann nur auf die GNB, so dass die Aufgabe als eine Erweiterung der mit den GNB beschränkten Optimierung betrachtet werden kann. Diese Problemstellung lässt sich dann durch eine erweiterte Lagrangefunktion behandeln.

$$\tilde{L} = \tilde{G}(\mathbf{x}_e, \lambda_3, t_e) + \int_0^{t_e} \tilde{F}(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}, \mathbf{u}, \dot{\boldsymbol{\phi}}, \lambda_1, \lambda_2, t) dt \quad (3.1.7)$$

Für diese erweiterte Lagrangefunktion lautet die dynamische Funktion:

$$\tilde{F} = F(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) + \lambda_1^T \{ \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) - \dot{\mathbf{x}} \} + \lambda_2^T \{ \mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) + \dot{\boldsymbol{\phi}}^2 \} \quad (3.1.8)$$

Neben den Multiplikatoren  $\lambda_1$  wurden zusätzliche Multiplikatoren  $\lambda_2$  zur Berücksichtigung von Gl. (3.1.6) eingeführt. Ferner wird  $\dot{\boldsymbol{\phi}}^2 = [y_1^2 \ y_2^2 \ \dots \ y_q^2]^T$  definiert. Die Endzeitfunktion kann wie folgt beschrieben werden:

$$\tilde{G} = G(\mathbf{x}_e, t_e) + \lambda_3^T \mathbf{g}(\mathbf{x}_e, t_e) \quad (3.1.9)$$

Für die notwendigen Optimalitätsbedingungen wird der Steuervektor  $\mathbf{u}$  durch einen differentiellen Vektor  $\dot{\xi}$  ersetzt. Folglich hängen die notwendigen Optimalitätsbedingungen mit den Ableitungen der Vektoren  $\mathbf{x}$ ,  $\xi$  und  $\varphi$  zusammen.

### 3.1.1 Pontryagin'sches Maximum-Prinzip

Aufgrund des Pontryagin'schen Maximum-Prinzips lässt sich die Zielfunktion durch eine angemessene Wahl von Steuergrößen in jedem Zeitpunkt maximieren, wodurch die Hamiltonfunktion so groß wie möglich gemacht wird (Ramirez 1994).

$$H = F(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) + \lambda_1^T \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)$$

Weiterhin können die notwendigen Optimalitätsbedingungen durch Erweiterung der Hamiltonfunktion zu den UNB umformuliert werden.

$$\tilde{H} = F(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) + \lambda_1^T \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) + \lambda_2^T \mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) \quad (3.1.10)$$

Hierbei sind die Multiplikatoren  $\lambda_1 \in \mathfrak{R}^n$  und  $\lambda_2 \in \mathfrak{R}^q$ . Der Multiplikator  $\lambda_1$  ist stetig für alle  $t \in [0, t_e]$ , und der  $\lambda_2$  ist stetig bis auf mögliche Eckstellen von  $\mathbf{x}$ . Durch Einführung der Variationen  $\delta \mathbf{x}$ ,  $\delta \dot{\mathbf{x}}$ ,  $\delta \lambda$  und  $\delta t_f$  für die Inkrement  $\Delta \tilde{L}$  werden die Euler-Lagrange-Bedingungen und die Transversalitätsbedingungen erhalten. Darüber hinaus lassen sich diese notwendigen Optimalitätsbedingungen wie folgt mit der erweiterten Hamiltonfunktion interpretieren (Papageorgiou 1991).

$$\dot{\mathbf{x}} = \tilde{H}_{\lambda_i} \quad (3.1.11)$$

$$\dot{\lambda}_1 = -\tilde{H}_x \quad (3.1.12)$$

$$\lambda_{2,i} h_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (3.1.13)$$

$$\lambda_2 \geq \underline{0} \quad (3.1.14)$$

$$\tilde{H}_u = \underline{0} \quad (3.1.15)$$

Das Symbol  $\tilde{H}_u$  bedeutet die 1. Ableitung der erweiterten Hamiltonfunktion nach  $\mathbf{u}$ . Ferner lässt sich folgende notwendige Bedingung 2. Ordnung mit  $\tilde{H}_{uu}$  (2. Ableitung der Hamiltonfunktion nach  $\mathbf{u}$ ):

$$\tilde{H}_{uu} \geq \underline{0} \quad (3.1.16)$$

unter der Beschränkung  $R = \{\delta \mathbf{u} \mid \mathbf{h}_u^a \delta \mathbf{u} = 0\}$  erfüllen. Der Vektor  $\mathbf{h}^a$  bezeichnet hierbei die aktive Menge von UNB. Die Bedingungen Gl. (3.1.11) und Gl. (3.1.12) sind die erweiterten kanonischen Differentialgleichungen. Die Gleichungen (3.1.13) bis (3.1.16) sind in der globalen Minimumbedingung Gl. (3.1.17) einzuschließen.

$$H(\mathbf{x}, \lambda_1, \mathbf{u}, t) = \min_{U \in U(\mathbf{x}, t)} H(\mathbf{x}, \lambda_1, \mathbf{U}, t) \quad (3.1.17)$$

Diese Minimumbedingung bedeutet, dass die erweiterte Hamiltonfunktion für gegebene Werte von  $\mathbf{x}$  und  $\lambda_1$  an den optimalen Steuergrößen  $\mathbf{u}$  zu jedem Zeitpunkt  $t \in [0, t_e]$  ein globales Minimum bezüglich aller zulässigen Steuergrößen  $\mathbf{U} \in U(\mathbf{x}, t)$  aufweisen soll. Somit kann Gl. (3.1.17) als eine statische Optimierung für jeden Zeitpunkt  $t \in [0, t_e]$  aufgefasst werden. Die Gleichungen (3.1.13) bis (3.1.16) mit  $\mathbf{h} \leq 0$  geben dafür die notwendigen Optimalitätsbedingungen 1. und 2. Ordnung an. Die Multiplikatoren  $\lambda_2$  spielen hierbei die Rolle der Kuhn-Tucker-Multiplikatoren der statischen Optimierung. Die Lösung  $\mathbf{u}$  der Minimierung stellt eine Funktion der in Gl. (3.1.17) enthaltenen optimalen Fahrweisen  $\mathbf{x}$  und  $\lambda_1$  dar. Die Funktion kann deshalb aus Gl. (3.1.17) zusammen mit dem zugehörigen Multiplikatoren  $\lambda_2$  ermittelt und in die kanonischen Differentialgleichungen eingesetzt werden. Darüber hinaus müssen die folgende Bedingungen erfüllt werden.

$$\left[ G_x(t_e) + \mathbf{g}_x^T(t_e) \lambda_3 - \lambda_1(t_e) \right]^T \delta \mathbf{x}_e = 0 \quad (3.1.18)$$

$$\left\{ H[\mathbf{x}(t_e), \mathbf{u}(t_e), \lambda_1(t_e), t_e] + G(t_e) + \mathbf{g}(t_e)^T \lambda_3 \right\} \delta t_e = 0 \quad (3.1.19)$$

$$\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0 \quad (3.1.20)$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}_e, t_e) = \underline{0} \quad (3.1.21)$$

Die Minimumbedingung stellt also die Koppelgleichungen in der dynamischen Optimierung dar. Diese Optimierungsaufgabe mit den kanonischen Differentialgleichungen und den Koppelgleichungen führt somit auf ein Zwei-Punkt-Randwert-Problem, welches  $2n$  Randbedingungen für seine Lösung erfordert. Die Rand- und Transversalitätsbedingungen

Gl. (3.1.18) bis (3.1.21) beinhalten insgesamt  $(2n + l + 1)$  Gleichungen. Die übrigen  $(l + 1)$  Randbedingungen können zur Bestimmung der Multiplikatoren  $\lambda_3 \in \mathfrak{R}^l$  und der Endzeit  $t_e$  verwendet werden. Wenn die UNB unabhängig von  $\mathbf{x}$  sind, dann gilt  $\tilde{H}_x = H_x$ , d. h. die Multiplikatoren  $\lambda_2$  sind nicht mehr in den kanonischen Differentialgleichungen enthalten, wodurch sich die Auswertung der notwendigen Bedingungen erheblich vereinfachen lässt. Dieser Sonderfall ist die erste Version des Maximum-Prinzips. Falls die UNB die Form Gl. (3.1.5) aufweisen, dann sind die Eingangsgrößen aus Gl. (3.1.12) bis (3.1.14) die Maximumwerte bei den negativen  $H_u$  und die Minimumwerte bei den positiven  $H_u$ . Sie müssen hingegen zwischen den beiden Extremwerten liegen, falls die  $H_u$  gleich Null sind. Gegebenenfalls kann das Optimierungsproblem dadurch leicht gelöst werden, dass diese Beziehung die Gl. (3.1.17) ersetzt. Die hier betrachtete Problemstellung kann zur optimalen Steuerung erweitert werden. Die beiden Extremwerte werden häufig als optimale Steuergrößen verwendet, und eine solche Steuerung wird in der Literatur als „Bang-Bang-Control“ bezeichnet (Papageorgiou 1991, Flender 1999). Zur Optimierung der Betriebsbedingungen des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors hat Carloff (1993) das Maximum-Prinzip verwendet. Die Lösung des Optimierungsproblems mit dem Maximum-Prinzip kann für relativ einfachen Prozesse analytisch erfolgen. Hingegen fordert die Anwendung des Maximum-Prinzips auf komplexere Prozesse, die durch die nichtlinearen Differential- und Algebragleichungen beschrieben sind, i.a. sehr rechenaufwendige numerische Berechnungen. Infolgedessen wird der Weg der dynamischen Optimierung hier auf der Basis der dynamischen Simulation zu der nachfolgenden Nichtlinearen Programmierung (NLP) beschränkt (siehe Abb. 3.1.1).

### 3.1.2 Dynamische Nichtlineare Programmierung (DNLP)

Die Lineare Programmierung (LP), bei der sowohl die Zielfunktion als auch die Nebenbedingungen linear sind, ist die am häufigsten angewandte Optimierungsmethode. Zur Lösung des mit vielen linearen Gleichungen beschriebenen LP-Problems wird der sogenannte „Simplex-Algorithmus“ verwendet (Dantzig 1963, Press et al. 1996, Keil 1996). Nach der Lösung des LP-Problems wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, um durch die Änderungen der Koeffizienten der Zielfunktion bzw. Nebenbedingungen die Lösungsänderung zu untersuchen (Edgar-Himmelblau 1988, Papageorgiou 1991). Die linearen Ziel-

funktionen sind nur grobe Annäherungen, und somit werden Zielfunktionen in quadratischen oder anderen nichtlinearen Formen dargestellt. Die Lösungsmethode der nichtlinearen Zielfunktion mit nichtlinearen bzw. linearen Nebenbedingungen wird nichtlineare Programmierung (NLP) genannt (Fan 1966). Für diese nichtlineare Optimierung bezieht sich die Lagrangefunktion  $L(\mathbf{x}, \lambda)$  nur auf die GNB.

$$L(\mathbf{x}, \lambda) = J(\mathbf{x}) + \lambda^T \mathbf{g}(\mathbf{x}) \quad (3.1.22)$$

Es wird angenommen, dass sich die Zielfunktion  $J(\mathbf{x})$  und die Nebenbedingungen  $\mathbf{g}(\mathbf{x})$  mindestens zweimal ableiten lassen. Die sequentielle quadratische Approximation der Lagrangefunktion zählt zum effektivsten Verfahren für nichtlineare Optimierungsprobleme. Diese numerische Optimierung lässt sich als Verallgemeinerung des Newtonverfahrens für beschränkte Problemstellungen betrachten. Bei der Lösung dieses nichtlinearen Optimierungsproblems gilt es, die „Kuhn-Tucker-Bedingungen“, die notwendige und hinreichende Bedingungen für ein lokales Minimum sind, zu erfüllen (Edgar-Himmelblau 1988). Werden nur die GNB in der nichtlinearen Optimierung betrachtet, dann werden folgende Anforderungen für die notwendigen Kuhn-Tucker-Bedingungen gestellt.

$$\nabla L(\mathbf{x}, \lambda) = \begin{bmatrix} \nabla J(\mathbf{x}) + \lambda^T \nabla \mathbf{g}(\mathbf{x}) \\ \mathbf{g}(\mathbf{x}) \end{bmatrix} = \underline{\mathbf{0}} \quad (3.1.23)$$

Das  $L(\mathbf{x}, \lambda)$  ist die Lagrangefunktion von der Ausgangsgrößen  $\mathbf{x}$  und den Multiplikatoren  $\lambda$ . Zur Lösung der obigen Gleichung (3.1.23) wird *die* Newtoniteration des Vektors  $[\mathbf{x} \ \lambda]^T$  verwendet. Für die  $\nabla L(\mathbf{x}, \lambda)$  wird eine Taylorentwicklung vorgenommen, und nur die zwei niedrigsten Terme der Reihe werden in Gl. (3.1.24) betrachtet.

$$\begin{bmatrix} \nabla^2 L(\mathbf{x}) & \nabla \mathbf{g}(\mathbf{x})^T \\ \nabla \mathbf{g}(\mathbf{x}) & \underline{\mathbf{0}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{x} \\ \Delta \lambda \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \nabla L(\mathbf{x}) \\ \mathbf{g}(\mathbf{x}) \end{bmatrix} \quad (3.1.24)$$

Das Symbolzeichen  $\nabla^2 L(\mathbf{x}, \lambda)$  bedeutet die Hessematrix der Lagrangefunktion von  $\mathbf{x}$  mit den Multiplikatoren  $\lambda$ . Sei  $\nabla \mathbf{g}(\mathbf{x})$  die Jacobimatrix der Nebenbedingungen  $\mathbf{g}(\mathbf{x})$ , dann können  $\Delta \mathbf{x}$  und  $\Delta \lambda$  in der Iteration  $k$  aus Gl. (3.1.24) ermittelt werden. Erfüllen  $\Delta \mathbf{x}$  und  $\Delta \lambda$  die Gl. (3.1.24), dann erfüllen sie auch die Anforderungen für Optimalität des folgenden QP- (quadratischen Programmierung)-Problems (Papageorgiou 1991). Durch Lösung dieses Unterproblems lässt sich die zulässige Richtung  $\mathbf{s}$  erhalten.

$$\min \mathbf{s}^T \nabla J(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \mathbf{s}^T \mathbf{B} \mathbf{s} \quad (3.1.25)$$

$$\text{NB: } \mathbf{g}(\mathbf{x}) + \mathbf{s}^T \nabla \mathbf{g}(\mathbf{x})^T = \underline{0} \quad (3.1.26)$$

$$\mathbf{h}(\mathbf{x}) + \mathbf{s}^T \nabla \mathbf{h}(\mathbf{x})^T \geq \underline{0} \quad (3.1.27)$$

Hierbei sind  $\mathbf{s} \in \mathfrak{R}^n$ ,  $\mathbf{g} \in \mathfrak{R}^p$  und  $\mathbf{h} \in \mathfrak{R}^q$ . Das Symbolzeichen  $\mathbf{B}$  kennzeichnet eine positiv-definite Approximation der Hessematrix  $\nabla^2 L(\mathbf{x})$  der Lagrangefunktion. Da die Hessematrix der Lagrangefunktion nicht immer positivdefinit in der Gl. (3.1.25) ist, muss  $\mathbf{B}$  mit Hilfe der angemessenen Beziehung wie der BFGS-(Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)-Formel aktualisiert werden (Edgar-Himmelblau 1988). Die zulässige Richtung  $\mathbf{s}$  wird durch Lösung des Unterproblems ermittelt. Außerdem wird eine Schrittweite in die zulässige Richtung bestimmt. Die Zielfunktion ist quadratisch, die Nebenbedingungen sind hingegen linear. Weiterhin wird die Straffunktion zur Verbesserung der Berechnungseffizienz verwendet, wobei die erweiterte Zielfunktion  $\tilde{J}$  die Summe von der Ziel- und Straffunktion ist.

$$\tilde{J}(\mathbf{x}, r) = J(\mathbf{x}) + \frac{1}{2r} \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{x})^T \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{x}) \quad (3.1.28)$$

Das Symbolzeichen  $\hat{\mathbf{g}}(\mathbf{x})$  kennzeichnet den gesamten Ausdruck der ganzen GNB und der aktiven UNB. Daraus folgt, dass die rechten Seiten der Nebenbedingungen in Gl. (3.1.26) und Gl. (3.1.27) mit  $-r\hat{\lambda}$  zu ersetzen sind, wobei die geschätzten Multiplikatoren  $\hat{\lambda} \in \mathfrak{R}^{p+q}$  sind (Bartholomew-Biggs 1982). Schließlich werden die neuen Nebenbedingungen des Unterproblems in Gl. (3.1.29) formuliert:

$$\hat{\mathbf{g}}(\mathbf{x}) + \mathbf{A}\mathbf{s} + r\hat{\lambda} = \underline{0} \quad (3.1.29)$$

Das Symbolzeichen  $\mathbf{A}$  beschreibt hier die Jacobimatrix der aktiven Nebenbedingungen. Die geschätzten Multiplikatoren  $\hat{\lambda}$  werden durch die Lösung der folgenden  $p + q$  Gleichungen der aktiven Nebenbedingungen erhalten:

$$\hat{\lambda} = (\mathbf{r}\mathbf{I} + \mathbf{A}\mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}^T)^{-1} (\mathbf{A}\mathbf{B}^{-1}\nabla J(\mathbf{x}) - \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{x})) \quad (3.1.30)$$

Die zulässige Richtung  $\mathbf{s}$  kann dann explizit ermittelt werden.

$$\mathbf{s} = \mathbf{B}^{-1} (\mathbf{A}^T \hat{\lambda} - \nabla J(\mathbf{x})) \quad (3.1.31)$$

Besonderes wichtig ist hier, dass die Multiplikatoren  $\hat{\lambda}$  und die zulässige Richtung  $\mathbf{s}$  für  $r > 0$  definiert werden, selbst dann, wenn lineare Abhängigkeit zwischen den Zeilen von  $\mathbf{A}$  existiert. Für die erfolgreiche Suche mit dem rekursiven quadratischen Optimierungsalgorithmus ist es

erforderlich, dass  $r$  in jedem Schritt  $k$  folgende Ungleichung (3.1.32) erfüllt (Bartholomew-Biggs 1982).

$$\hat{\mathbf{g}}(\mathbf{x})^T \mathbf{A} \mathbf{s} \leq \underline{0} \quad (3.1.32)$$

Die zulässige Richtung  $s$  erfolgt zu einer Verringerung des Verstoßes gegen die aktiven Nebenbedingungen. Für den vorgegebenen Umfang der Variablen und Nebenbedingungen wird ein typischer quadratischer Optimierungsalgorithmus durch die folgenden Abschnitte beschrieben (Edgar-Himmelblau 1988, Press et al. 1996).

**Schritt 1. Initialisieren:**

Setze den Iterationswähler  $k = 0$ , wähle Anfangswerte  $\mathbf{x}^0$ ,  $r^0$  und  $\mathbf{B}^0$ , i. a.  $\mathbf{B}^0 = \mathbf{I}$ .

**Schritt 2. Berechnen der aktiven Menge der Nebenbedingungen:**

Berechne  $\hat{\mathbf{g}}(\mathbf{x}^k)$  der ganzen GNB und der aktiven UNB bei oder um  $\mathbf{x}^k$ . Ist  $k$  der Wert von Null, gehe zum Schritt 5. Sonst setze fort.

**Schritt 3. Abbrechen bei der Abbruchbedingungen:**

$$\frac{\|\mathbf{x}^k - \mathbf{x}^{k-1}\|}{\|\mathbf{x}^k\| + 1} < \varepsilon_1 \text{ für } \varepsilon_1 > 0, \text{ und } |\hat{\mathbf{g}}_j(\mathbf{x}^k)| < \varepsilon_j \text{ für } \varepsilon_j > 0.$$

Halte an, wenn beide Kriterien erfüllt werden. Sonst setze fort.

**Schritt 4. Aktualisieren Hessematrix:**

Benutze das BFGS-Verfahren für die Aktualisierung der Hessematrix. Aber verwende  $\Delta \mathbf{g}^k = \nabla_{\mathbf{x}} L(\mathbf{x}^{k+1}, \hat{\boldsymbol{\lambda}}^{k+1}) - \nabla_{\mathbf{x}} L(\mathbf{x}^k, \hat{\boldsymbol{\lambda}}^{k+1})$  statt  $\Delta \mathbf{g}^k = \nabla J(\mathbf{x}^{k+1}) - \nabla J(\mathbf{x}^k)$  und ermittle  $\mathbf{s}^k$   $\Delta \mathbf{g} > 0$ . Das Ziel ist hier, eine positivdefinite Annäherung zu  $\nabla^2 L$  zu wahren.

**Schritt 5. Schätzen der Multiplikatoren:**

Benutze die Gl. (3.1.30) zur Schätzung der Multiplikatoren  $\hat{\boldsymbol{\lambda}}^k$ .

**Schritt 6. Berechnen einer neuen zulässigen Richtung:**

Berechne aus Gl. (3.1.31) eine neue Richtung  $\mathbf{s}^k$  um  $\mathbf{x}^k$ . Kann keine zufriedenstellend zulässige Richtung aus der Lösung des Unterproblems gefunden werden, dann berechne ein neues  $r^k$ , das die Ungleichung (3.1.32) erfüllt, und wiederhole die Lösung des Unterproblems, d. h. Schritt 5 und 6.

**Schritt 7. Schrittbewegung in die Richtung  $\mathbf{s}^k$ :**

Berechne die Schrittweite  $\Delta^k$  entlang  $\mathbf{s}^k$  durch Minimierung von  $\tilde{J}(\mathbf{x}^k + \Delta^k \mathbf{s}^k, r^k, \hat{\boldsymbol{\lambda}}^k)$  aus Gl. (3.1.28). Setze  $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \Delta^k \mathbf{s}^k$  und  $k = k + 1$ . Gehe zu Schritt 2.

Dieser Optimierungsalgorithmus kann für die Anwendung auf dynamische Prozesse erweitert werden. Das bedeutet, dass in diesem Fall die Prozessoptimierung simultan mit der dynamischen Prozess-Simulation durchgeführt wird. Der o.a. Lösungsansatz zur dynamischen Optimierung wurde im Programmpaket MATLAB umgesetzt. Zum Beispiel gibt das Optimierungsprogramm POLYOPT\_DNLP\_CNT, das Funktionen für die Eingabe, die Prozess-Simulation und die graphische Darstellung enthält, dem Unterprogramm OPTIMI\_NLP, das auf der Standardfunktion CONSTR im MATLAB beruht und das mit der Zielfunktion bezogenen OBJ\_SQERR benötigt, die beliebigen Zustandsgrößen und gewinnt die optimalen Zustandsgrößen zurück. Das OPTIMI\_NLP gibt zum INTEG\_ODE45 die Anfangswerte der Zustandsgrößen und gewinnt die aktuellen Zustandsgrößen zurück. Das INTEG\_ODE45 gewinnt aus dem Unterprogramm MODEL\_BATCH die Ableitungswerte der Zustandsgrößen und gibt den aktuellen Zustandsvektor zurück. Ergebnisse sind im Abschnitt 3.3.3 beschrieben.

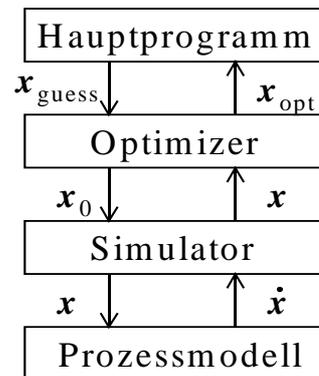


Abb. 3.1.1: Dynamische Optimierung mit dem DNLP-Verfahren.

### 3.1.3 Heuristische Optimierungsmethode (HOM)

Anstatt der mathematischen Optimierungsverfahren lassen sich häufig auch verschiedene heuristische Optimierungsmethoden zur Ermittlung des optimalen Betriebsbedingungen eines dynamischen Prozesses verwenden. In der vorliegenden Arbeit wird eine heuristische Optimierungsmethode (HOM) für die Optimierung des Polymerisationsreaktors entwickelt. Das Optimierungsproblem einer Prozessvariable kann normalerweise dadurch gelöst werden, dass man den möglichen Bereich der Prozessvariablen iterativ reduziert. Bei der Optimierung der komplexen Prozesse resultiert die Schwierigkeit daraus, dass die Prozess-Simulation wegen des großen Prozessmodells sehr rechen- und zeitaufwendig ist. Folglich ist es bestimmt erforderlich, die Simulationsanzahl in dem Optimierungsvorgang zu reduzieren. Eine Lösung dieses Problems besteht darin, das Interpolationsverfahren bei der Prozessoptimierung einzusetzen. Im Grunde genommen besteht die HOM aus den folgenden drei Schritten.

Erstens wird die Simulation auf den finiten Werten der Prozessvariable iterative durchgeführt, und damit werden diese Simulationsergebnisse mit der Zielfunktion bewertet. Zweitens werden die Bewertungsergebnisse mit der kubischen Splinefunktion interpoliert, und damit wird der Quasiminimumpunkt auf der interpolierten Linie gefunden. Danach kann die mögliche Suchregion der Prozessvariable halbiert werden. Am Ende wird die iterative Intervallverfeinerung mit der Golden-Section-Methode (Press et al. 1996) bis zur Toleranzgrenze durchgeführt. Bei dieser Intervallverfeinerung werden der Quasiminimumpunkt und die beiden benachbarten Bewertungspunkte verwendet. Für die Prozessoptimierung ist der beschriebene Lösungsansatz HOM auf Grund ihrer theoretischen Einfachheit sehr gut geeignet. Im folgenden wird das auf dieser Methode basierende Programm POLYOPT\_HOM\_CONC zur Optimierung der Konzentrationen der Edukte sowie des Lösungsmittels des CSTR-Polymerisationsreaktors beschrieben. Ergebnisse sind im Abschnitt 3.3.2 dargestellt.

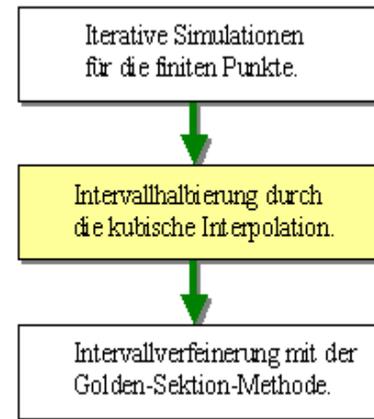


Abb. 3.1.2: Optimierung mit dem heuristischen Optimierungsmethode.

### 3.2 Parameterschätzung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Parameterbestimmung zur Ermittlung der Parameter des hier untersuchten Polymerisationsreaktors behandelt. In der Modellierung besteht eine häufig wiederkehrendes Problem, die geeigneten Modellparameter zu schätzen. Die Modellierung des Polymerisationsreaktors basiert auf bekannten kinetischen Konstanten. Diese sind jedoch in der Regel nicht bekannt und sind aus geeigneten Experimenten zu bestimmen. Auf der Basis abgesicherter Modellparameter ist die Simulation vorhersage und eine Optimierung möglich. Es sind jedoch zuverlässige Kinetikdaten nur für die wenigsten Monomerarten in der Literatur verfügbar.

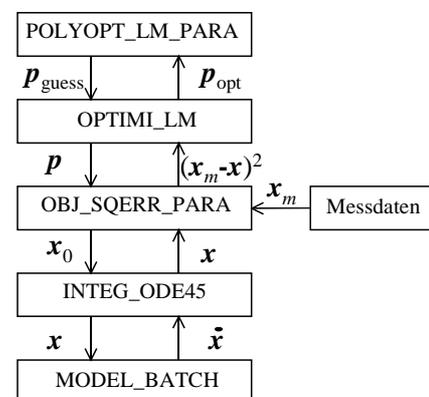


Abb. 3.2.1: Parameterschätzung mit dem LM-Verfahren.

Obwohl die Herstellung von MMA (Methylmethacrylat) am häufigsten untersucht wurde, ist das Prozessverhalten des Polymerisationsreaktors bisher nicht durch Simulation mit den von der Literatur ausgewählten Konstanten vorherzusagen (s. Kapitel 1.2). Folglich müssen die unbekannt bzw. nicht sicheren kinetischen Parameter aus den Messdaten geschätzt oder korrigiert werden. Ein solches Problem wird auch als Parameterschätzung bezeichnet. Das Problem der Schätzung wird hierbei durch die Minimierung der Summe der Fehlerquadrate von Messgrößen und zugehörigen Rechengrößen gelöst. Polymerisationsreaktoren lassen sich durch das Prozessmodell durch gewöhnliche Differentialgleichungen für die Zustandsgrößen beschreiben. Diese dynamischen Funktionen hängen dabei sowohl von der Zeit  $t$  und den Zustandsgrößen  $\mathbf{x}$  als auch von den unbekannt Parameter  $\mathbf{p}$  ab. Also wird das Modell folgendermaßen beschrieben.

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \quad (3.3.1)$$

Falls die Anfangswerte  $\mathbf{x}(0)$  jeder Zustandsgröße gegeben sind, dann hängt die Lösungsfunktionen der Differentialgleichungen von der Zeit  $t$  und den unbekannt Parameter  $p_1, p_2, \dots, p_m$  ab. Die fehlerbehafteten Messgrößen  $y_1, y_2, \dots, y_n$  werden zu finit diskreten Zeitpunkten  $t_1, t_2, \dots, t_n$  ermittelt, mit denen die Zustandsgrößen  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$  gefiltert werden können. Für die Ermittlung der unbekannt Parameter  $\mathbf{p}$  wird die Summe der Differenzquadrate zwischen den gemessenen und berechneten Werten rekursiv minimiert:

$$\min J(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i(\mathbf{p}))^2 \quad (3.3.2)$$

Das Symbol  $\hat{y}_i(\mathbf{p})$  bedeutet den zum Zeitpunkt  $t_i$  geschätzten Messgrößenvektor. In der vorliegenden Arbeit werden der Initiatorumsatz  $X_i$ , der Monomerumsatz  $X_m$ , das Zahlenmittel  $M_n$  und das Massenmittel  $M_w$  als Messgrößen verwendet. Nach dem Levenberg-Marquardt-(LM)-Algorithmus (More 1977, Grace 1990, Press et al. 1996) wird das Minimierungsproblem iterativ berechnet. Wird eine Menge von Startwerten für die bestimmten Parameter  $\mathbf{p}$  vorgegeben, ist die numerische Vorschrift des LM-Algorithmen wie folgt:

**Schritt 1:** Berechne  $J(\mathbf{p})$  von Gl. (3.3.2).

**Schritt 2:** Setze einen angemessenen Wert, z. B. 0,001, für den Ergänzungsfaktor  $\lambda$ .

**Schritt 3:** Löse die lineare Gleichung (3.3.3) für  $\delta\mathbf{p}$ , und bewerte  $J(\mathbf{p} + \delta\mathbf{p})$ .

$$\mathbf{A} + \tilde{\mathbf{B}} \cdot \Delta\mathbf{P} = \mathbf{0} \quad (3.3.3)$$

$$\text{womit } \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{\partial J}{\partial p_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial J}{\partial p_m} \end{pmatrix}, \tilde{\mathbf{B}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 J}{\partial p_1^2} (1 + \lambda) & \dots & \dots & \frac{\partial^2 J}{\partial p_1 \partial p_m} \\ \frac{\partial^2 J}{\partial p_2 \partial p_1} & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \dots & \frac{\partial^2 J}{\partial p_{m-1}^2} (1 + \lambda) & \vdots \\ \frac{\partial^2 J}{\partial p_m \partial p_1} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 J}{\partial p_m^2} (1 + \lambda) \end{pmatrix}, \Delta \mathbf{P} = \begin{pmatrix} \delta p_1 \\ \vdots \\ \delta p_m \end{pmatrix}.$$

**Schritt 4:** Wenn  $J(\mathbf{p} + \delta \mathbf{p}) \geq J(\mathbf{p})$ , nehme  $\lambda$  zu, und gehe zum Schritt 3 zurück.

**Schritt 5:** Andernfalls reduziere  $\lambda$ .

**Schritt 6:** Aktualisiere  $\mathbf{p} = \mathbf{p} + \delta \mathbf{p}$ , und gehe zum Schritt 3 zurück.

In Abb. 3.3.1 ist der vereinfachte Programmablaufplan zur Parameteroptimierung des Prozessmodells dargestellt. Entsprechend dem dargestellten Diagramm wurde das Schema dieser Parameterschätzung im Programmpaket MATLAB programmiert. Das Hauptprogramm POLYOPT\_LM\_PARA, das verschiedene Funktionen wie die Deklaration, die Simulation und die graphische Darstellung enthält, gibt zum Unterprogramm OPTIMI\_LM einen beliebigen Parametervektor und gewinnt den optimalen Parametervektor zurück. Das Unterprogramm OPTIMI\_LM gewinnt aus dem Unterprogramm OBJ\_SQERR\_PARA die Abweichung zwischen den Mess- und Schätzdaten und gibt den optimalen Parametervektor zurück. Das INTEG\_ODE45 gewinnt aus den Unterprogrammen OBJ\_SQERR\_PARA und MODEL\_BATCH die Anfangs- und Ableitungswerte der Zustandsgrößen und gibt den beiden Unterprogrammen den aktuellen Zustandsvektor zurück. Mit diesem POLYOPT\_LM\_PARA werden die reaktionskinetischen Konstanten berechnet. Zuerst werden sowohl die Initiatorzerfalls-, Wachstums- und Abbruchkonstanten als auch die kinetische Konstante für die Kettenübertragung zum Monomer mittels der Messdaten des Initiator- und Monomerumsatzes geschätzt. Danach werden die kinetischen Konstanten für die Kettenübertragungen mit den empirischen Molekulargewichtsmessdaten ermittelt. In Tab. 3.2.1 sind die reaktionskinetischen Konstanten, welche in dieser Arbeit geschätzt wurden, mit den von Literatur von Böhm (1997) entnommenen kinetischen Konstanten verglichen. Die Hochumsatzabweichung wird hierbei mit dem MODEL\_GERRENS kompensiert, das auf das empirische Gel-Effekt-Modell von Gerrens (1988) zurückgeht. Darüber hinaus wird das MODEL\_GERRENS durch das MODEL\_PANKE ersetzt, das auf dem schon in Kapitel 2 eingeführten, von Panke (1986) modifizierten Marten-Hamielec'schen Gel- und Glas-Effekt-Modell basiert. Aus den

Messdaten des Monomerumsatzes werden die Modellparameter des theoretischen Gel- und Glas-Effekt-Modells durch das Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate und das LM-Verfahren berechnet. Hierbei muss betont werden, dass das Gel- und Glas-Effekt-Modell sowohl für den Monomerumsatz beim hohen Umsatzbereich als auch für das Molekulargewicht eine große Rolle spielen. Die mit den geschätzten reaktionskinetischen Konstanten berechneten Simulationsergebnisse werden in Abb. 3.3.2 gezeigt.

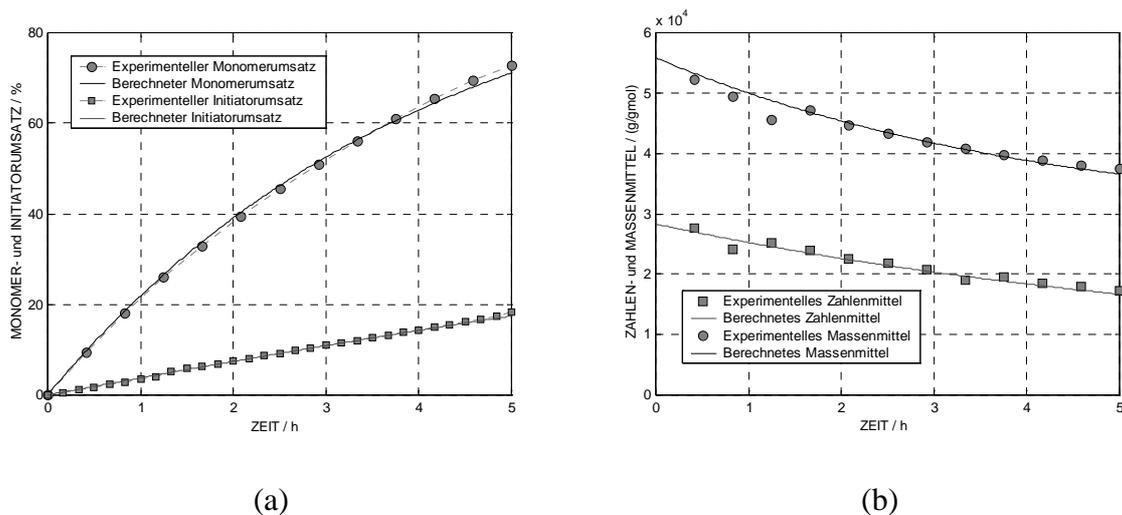


Abb. 3.2.2: Modellgenerierungen für das Gel- und Glas-Effekt-Modell mit den geschätzten Parametern. (a) steht für den Initiator- und Monomerumsatz, und (b) für das Zahlen- und Massemittel.

Tabelle 3.2.1: Vergleich zwischen den in dieser Arbeit verwendeten und den in der Literatur von Böhm (1997) entnommenen kinetischen Parametern.

Konstante	Eigene Werte		Literaturwerte		Einheit
	$k_0$	$E_a$	$k_0$	$E_a$	
$k_d$	$1,0553 \times 10^{15}$	$1,2753 \times 10^5$	$7,0285 \times 10^{14}$	$1,17 \times 10^5$	$1 / s$
$k_p$	$4,2602 \times 10^5$	$1,4420 \times 10^4$	$4,26 \times 10^5$	$1,82 \times 10^4$	$dm^3 / (mol \cdot s)$
$k_{t,c}$	$7,1300 \times 10^8$	$4,8173 \times 10^3$	$7,13 \times 10^8$	$2,93 \times 10^3$	$dm^3 / (mol \cdot s)$
$k_{t,d}$	$3,9200 \times 10^8$	$4,8173 \times 10^3$	$3,92 \times 10^8$	$2,93 \times 10^3$	$dm^3 / (mol \cdot s)$
$k_{tr,m}$	$7,1770 \times 10^9$	$7,5130 \times 10^4$	$7,177 \times 10^9$	$7,513 \times 10^4$	$dm^3 / (mol \cdot s)$
$k_{tr,s}$	$4,6700 \times 10^8$	$5,3509 \times 10^4$	$4,67 \times 10^8$	$6,57 \times 10^4$	$dm^3 / (mol \cdot s)$
$k_{tr,x}$	$-3,9746 \times 10^9$	$1,1700 \times 10^5$	$-3,9746 \times 10^9$	$1,1700 \times 10^5$	$dm^3 / (mol \cdot s)$

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a / (R \cdot T)), \text{ womit } T = 60 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ und } R = 8,314 \text{ [J / (g mol K)]}.$$

### 3.3 Optimierung des Batch-Polymerisationsreaktors

Für die Herstellung der gewünschten Produktqualität von Polymeren ist es unbedingt notwendig, den diskontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktor nach dem optimalen Betriebsverlauf zu führen. Die Optimierungen der Anfangs- sowie Betriebsbedingungen stehen hierbei im Vordergrund. Für die dynamische Optimierung des diskontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors ist es jedoch nicht einfach, das allgemeine Optimierungsverfahren unmittelbar einzusetzen, da die zugehörigen Prozessvariablen miteinander verkoppelt sind, und somit das Prozessverhalten eine sehr starke Nichtlinearität zeigt. Folglich wird eine praktische Optimierungsstrategie für den Polymerisationsreaktor gefordert. Diese Optimierungsstrategie wird zuerst mit der Sensitivitätsanalyse über das dynamische Verhalten des diskontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors begonnen. Durch diese Sensitivitätsanalyse wird das Qualitätsmodell des Polymerisationsreaktorverhaltens, welches unbedingt für die praktischen Anwendungen vorausgesetzt wird, aufgebaut und damit in Tab. 3.3.1 zusammengefasst. Anschließend werden das heuristische Optimierungsverfahren HOM und das mathematische Optimierungsverfahren DNLP sequentiell zur Ermittlung der optimalen Anfangs- sowie Betriebsbedingungen des Polymerisationsreaktors verwendet.

#### 3.3.1 Formulierung des Optimierungsproblems

Bei der Optimierung des diskontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors handelt es sich um die Anfangskonzentrationen der vier Stoffe wie des Monomers, des Initiators, des Kettenlängenreglers und des Lösungsmittels, und um den Verlauf der Reaktionstemperatur. Besonders der Verlauf der Reaktionstemperatur wird für die Optimierung in  $n$  Zeitintervalle aufgeteilt. Wird also angenommen, dass das infinite Optimierungsproblem der vier Anfangskonzentrationen und des Reaktionstemperaturverlaufs in  $n+1$  finite Minimierungen einer nichtlinearen Zielfunktion mit  $2 \times (4+n+1)$  Beschränkungen umgeformt werden kann, dann müssen die gesamten Prozessvariablen  $\mathbf{x} \in \mathcal{R}^{4+n+1}$ , die aus  $4+n+1$  Zustandsgrößen bestehen, simultan für die Lösung des Optimierungsproblems berechnet werden. Außerdem kann das Maximierungsproblem als ein inverses Minimierungsproblem formuliert werden. Das Molekulargewicht des Polymeres bezieht sich unmittelbar auf den Schmelzpunkt und die Lösungsviskosität; so besitzt z. B. das Polymer mit dem Molekulargewicht von  $4,0 \times 10^4$  [g/gmol] viele vorzügliche thermische sowie mechanische Stoffeigenschaften (Martin et al.

1972, Ellis et al. 1994). Die Molekulargewichtsverteilung beeinflusst auch sehr stark die Produktqualität des Polymers. In der Praxis lässt sich die Breite der Molekulargewichtsverteilung durch Einhaltung eines Molekulargewicht bei der Polymerisationsreaktion minimieren. Eine enge Molekulargewichtsverteilung ist vorzüglich für die thermischen und mechanischen Stoffeigenschaften. Die theoretische Grenze des Polydispersionsindex liegt zwischen 1,5 und 2,0 (Billmeyer 1984). Folglich ist das Betriebsziel des Polymerisationsreaktors sowohl der vollständige Umsatz als auch das bestimmte Molekulargewicht bzw. die Molekulargewichtsverteilung des Produktpolymers. Falls  $l$  Messdaten verfügbar sind, dann kann die Zielfunktion, welche drei Fehlerquadratsterme für den mittleren Molekulargewicht  $M_w$ , den Monomerumsatz  $X_m$  und den Polydispersionsindex  $I_{PD}$  enthält, wie folgt beschrieben werden.

$$\min J(\underline{x}) = \sum_{j=1}^l \left[ w_1 (M_{w,j} - 4,0 \times 10^4)^2 + w_2 (1 - X_{m,j})^2 + w_3 (I_{PD,j} - 1,7)^2 \right] \quad (3.3.3)$$

$$\text{mit } (x_{i,\max} - x_i) \geq 0 \text{ und } (x_i - x_{i,\min}) \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, 4+n+1$$

Die Zahlen  $w_1$ ,  $w_2$  und  $w_3$  lauten die Gewichtungsfaktoren, die praktisch auf den Marktpreis beziehen. Für die Zielfunktion von Gl. (3.3.3) sind in der vorliegenden Arbeit die beliebigen Gewichtungsfaktoren  $w_1 = 10$ ,  $w_2 = 100$  und  $w_3 = 200$  verwendet worden.

### 3.3.2 Optimale Anfangskonzentrationen der Edukte sowie des Lösungsmittels

Die Produktqualität des mit dem diskontinuierlich betriebenen Rührkessel hergestellten Polymers hängt vor allem von den Anfangskonzentrationen der vier Einsatzstoffe (Edukte sowie Lösungsmittel) ab. Infolgedessen konzentriert sich das Interesse zuerst darauf, unter bestimmten Beschränkungen diese vier Konzentrationen zu optimieren, wobei die übrigen Betriebsbedingungen zur Vereinfachung des Optimierungsproblems vernachlässigt werden. Zur Ermittlung der optimalen Konzentrationen der Edukte sowie des Lösungsmittels wird das heuristische Optimierungsverfahren HOM weitgehend verwendet. In Abb. 3.3.1 ist das Flussdiagramm des Optimierungsprogramms POLYOPT\_HOM\_CONC für die dynamische Optimierung dargestellt. Es werden die Stoffdaten, die Parameter und die anfänglichen Betriebsbedingungen für den diskontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktor vorgegeben. Bei den unterschiedlichen Konzentrationen der Edukte sowie des Lösungsmittels

wird das dynamische Verhalten des Batch-Polymerisationsreaktors mit dem Modell MODEL\_ISOTH simuliert; damit wird die Produktqualität des Polymers durch das Molekulargewicht  $M_w$  sowie den Polydispersionsindex  $I_{PD}$  beschrieben. Diese Simulationsergebnisse werden mittels der Zielfunktion iterativ bewertet. Da die zeitliche Dauer der Prozesssimulation größer als die der Interpolation ist, ist die auf der Interpolation basierende Halbierung des Suchbereichs günstig. Dafür wird das Programm SEARCH\_SPLINE verwendet, wobei die bewerteten Punkte mit der „kubischen Splinefunktion“ interpoliert werden; der Quasiminimumwert auf dem interpolierten Bewertungsverlauf wird derart ermittelt. Mit dem Quasiminimumwert und den beiden benachbarten Bewertungswerte wird die iterative Intervallverfeinerung bis zur Toleranzgrenze durchgeführt. Für diese iterative Intervallverfeinerung wird das Programm SEARCH\_GOLSEC eingesetzt, das auf das „Golden-Section-Verfahren“ zurückgeht (Press et al. 1996). Auf gleicher Weise wird die Optimierung jeder Konzentration wiederholt durchgeführt. Unter den folgenden Beschränkungen werden die Optimierungen der vier Anfangskonzentrationen des Edukte sowie Lösungsmittels bei der konstanten Temperatur von 70 °C durchgeführt. Die unteren und oberen Grenzwerte sowie die Mittelwerte der Anfangskonzentrationen werden in Tab. 3.3.1 zusammengestellt. Für die Startwerte der Optimierung werden die unteren und oberen Grenzwerte sowie deren Mittelwerte verwendet. Falls die oberen Grenzwerte als die Startwerte der Optimierung berücksichtigt werden, so zeigt die Leistungsindexfolge den minimalen Leistungsindex von 70,5636. Ebenfalls rufen die unteren Grenzwerte den minimalen Leistungsindex von 76,5727 hervor und die Mittelwerte der beiden Grenzwerte den von 73,3019. Das Optimierungsergebnis wird weiterhin in dem Fall IV durch das Programm POLYOPT\_DNLP\_CONC verbessert. Die in dem Fall I erhaltenen Anfangskonzentrationen werden hierbei für die Startwerte des Falles IV verwendet. Mit den Ergebnissen des Falles I als Startwert liefert diese mathematische Optimierungsmethode DNLP den kleineren minimalen Leistungsindex von 68,5509 nach 443,4080 sec CPU-Rechenzeit. Falls die Ergebnisse des Falles II oder III als Startwerte des Falles IV

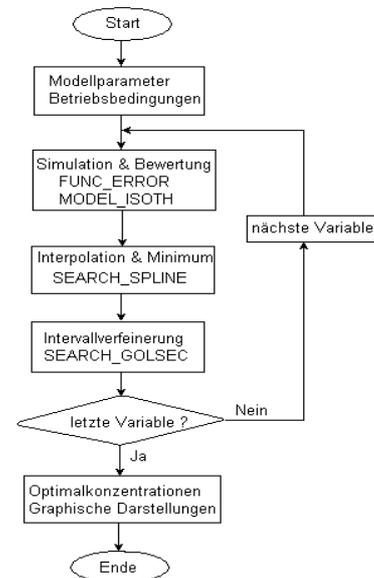


Abb. 3.3.1: Flussdiagramm über das Programm POLYOPT\_HOM\_CONC.

Für diese iterative Intervallverfeinerung wird das Programm SEARCH\_GOLSEC eingesetzt, das auf das „Golden-Section-Verfahren“ zurückgeht (Press et al. 1996). Auf gleicher Weise wird die Optimierung jeder Konzentration wiederholt durchgeführt. Unter den folgenden Beschränkungen werden die Optimierungen der vier Anfangskonzentrationen des Edukte sowie Lösungsmittels bei der konstanten Temperatur von 70 °C durchgeführt. Die unteren und oberen Grenzwerte sowie die Mittelwerte der Anfangskonzentrationen werden in Tab. 3.3.1 zusammengestellt. Für die Startwerte der Optimierung werden die unteren und oberen Grenzwerte sowie deren Mittelwerte verwendet. Falls die oberen Grenzwerte als die Startwerte der Optimierung berücksichtigt werden, so zeigt die Leistungsindexfolge den minimalen Leistungsindex von 70,5636. Ebenfalls rufen die unteren Grenzwerte den minimalen Leistungsindex von 76,5727 hervor und die Mittelwerte der beiden Grenzwerte den von 73,3019. Das Optimierungsergebnis wird weiterhin in dem Fall IV durch das Programm POLYOPT\_DNLP\_CONC verbessert. Die in dem Fall I erhaltenen Anfangskonzentrationen werden hierbei für die Startwerte des Falles IV verwendet. Mit den Ergebnissen des Falles I als Startwert liefert diese mathematische Optimierungsmethode DNLP den kleineren minimalen Leistungsindex von 68,5509 nach 443,4080 sec CPU-Rechenzeit. Falls die Ergebnisse des Falles II oder III als Startwerte des Falles IV

vorgegeben wurden, konnten eine schlechtere optimale Lösung von 442,4 oder 91,0348 erst nach 386,4660 oder 428,9870 sec CPU-Rechenzeit erhalten werden. Diese Optimierungsergebnisse sind ausführlich in Tab. 3.3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.3.1: Zusammenfassung der unteren und oberen Grenzwerte sowie deren Mittelwerte der Konzentrationen der Edukte sowie des Lösungsmittels.

	Initiator	Monomer	Lösungsmittel	Regler
Untere Grenzwerte [ <i>mol</i> ]	0,001	10,00	20,00	0,00
Obere Grenzwerte [ <i>mol</i> ]	0,050	15,00	30,00	2,00
Mittelwerte [ <i>mol</i> ]	0,0255	12,50	25,00	1,00

Tabelle 3.3.2: Zusammenfassung über die Optimierungsversuche der Anfangskonzentrationen der Edukte sowie des Lösungsmittels bei konstanter Reaktionstemperatur von 70°C.

	Fall I	Fall II	Fall III	Fall IV
Optimierungsmethode	HOM	HOM	HOM	DNLP
Startwerte	Obere Limit	Untere Limit	Mittelwerte	Optima von I
Initiator [ <i>gmol</i> ]	0,0203	0,0129	0,0163	0,0205
Monomer [ <i>gmol</i> ]	15,0000	10,0000	12,4747	15,0000
Lösungsmittel [ <i>gmol</i> ]	29,8990	20,1010	25,0505	29,8390
Regler [ <i>gmol</i> ]	1,8586	0,2020	1,0909	2,0000
Monomerumsatz [%]	75,94	76,17	75,70	76,01
Molekulargewicht [ <i>g/gmol</i> ]	$4,0001 \times 10^4$	$4,001 \times 10^4$	$4,0001 \times 10^4$	$4,0000 \times 10^4$
Polydispersionsindex	2,2533	2,2730	2,2510	2,2541
Minimaler Leistungsindex	70,5636	76,5727	73,3019	68,5509
CPU Dauerzeit [ <i>sec</i> ]	87,8070	75,9190	76,59	443,4080

### 3.3.3 Ermittlung der optimalen Betriebstemperatur.

Die Reaktionswärme, die infolge der Polymerisationsreaktion im Reaktor entsteht, wird aus dem Reaktionsgemisch über die Reaktorwand an das im Kühlmantel fließende Kühlwasser übertragen und abgeführt. Infolgedessen ändert sich die Reaktionstemperatur dynamisch, und deren dynamisches Verhalten wirkt sich sehr stark auf die Produktqualität aus. Die Abb. 3.3.2 zeigt, wie die Abweichung vom gezielten Temperaturverlauf unerwünschte Wirkungen hervorruft.

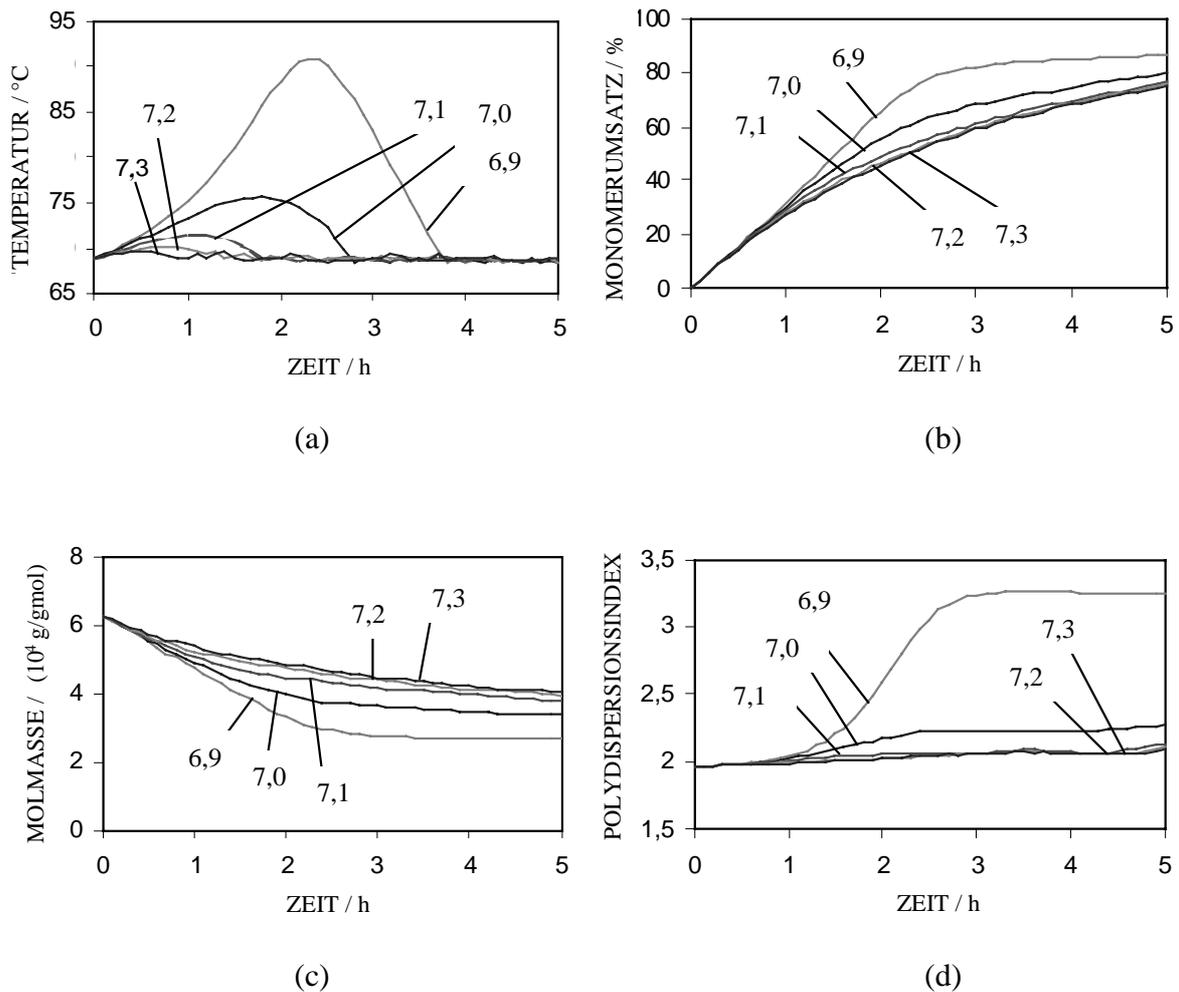


Abb. 3.3.2: Effekt des spezifischen Wärmedurchgangskoeffizienten  $k_{w0}$  auf (a) den Temperaturverlauf, (b) den Monomerumsatz, (c) das Molekulargewicht und (d) den Polydispersionsindex für den diskontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktor mit der Bang-bang Temperaturregelung. Die Zahlen beschreiben die Werte des spezifischen Wärmedurchgangskoeffizienten  $k_{w0}$ .

Die Überhitzung erhöht den Monomerumsatz und den Polydispersionsindex; das Molekulargewicht wird verringert. Folglich muss die Reaktionstemperatur auch als eine Optimierungsvariable berücksichtigt werden, um die gezielte Produktqualität zu gewährleisten, und damit ermittelt das Programm POLYOPT\_DNLP\_CNT nicht nur die optimalen Konzentrationen, sondern auch den optimalen Reaktionstemperaturverlauf. Hierbei bedeutet der optimale Temperaturverlauf die Summe der optimalen Temperaturwerte, die den minimalen Leistungsindex zu jedem diskreten Zeitpunkt aufweisen. Der Temperaturverlauf wird auf einen Bereich beschränkt, der zwischen dem Siedepunkt des Lösungsmittels und der

Kühlwassertemperatur liegt, und die Beschränkung wird zum Zeitpunkt  $t_k$  mit Hilfe der linearen Ungleichungen beschrieben.

$$(T_{\max} - T_k) \geq 0 \text{ und } (T_k - T_{\min}) \geq 0$$

Unter diesen Temperaturbeschränkungen müssen sowohl die  $n+1$  Temperaturwerte  $T_0, T_1, \dots, T_k, \dots, T_n$  als auch die Verknüpfungsfunktion  $T(t)$  zwischen den diskreten Temperaturwerten bestimmt werden. Auf den  $n+1$  diskreten Zeitpunkten wird eine Reihe von Temperaturwerten beliebig gegeben. Nach dem Kriterium Gl. (3.3.3) mit den Temperaturbeschränkungen werden diese gegebenen Temperaturwerte optimiert. Zur Lösung dieses Optimierungsproblems mit den Beschränkungen wird die Optimierungsmethode DNLP in dieser Arbeit verwendet. Wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt wurde, beruht das POLYOPT\_DNLP\_CNT auf dem OPTIMI\_NLP, dem OBJ\_SQERR sowie dem MODEL\_BATCH. Der Temperaturverlauf zwischen den diskreten Zeitpunkten lässt sich einfach durch Einhalten der diskreten Temperaturwerte ermitteln (Press et al. 1996, Uhlemann et al. 1994).

$$T(t) = T_k \tag{3.3.4}$$

Mittels der oben erwähnten Zielfunktion Gl. (3.3.3) wird der diskontinuierlich betriebene Polymerisationsreaktor im Temperaturbereich von 50 °C bis 80 °C optimiert. Statt des Isothermenbetriebs wird eine praktische Bang-Bang-Temperaturregelung für das Optimierungsproblem benutzt. Falls die Reaktortemperatur unter 70 °C fällt, stellt man die Kühlwassertemperatur auf 70 °C ein. Steigt die Reaktionstemperatur hingegen über 70 °C an, stellt man die Kühlwassertemperatur auf 25 °C ein. Die beiden Abbruchtoleranzen der Optimierungsvariablen sowie der Zielfunktion besitzen den Wert von  $1,0 \times 10^{-4}$ , das Abbruchkriterium der Beschränkungen besitzt ebenfalls den Wert von  $1,0 \times 10^{-4}$ . Die maximale Anzahl der Iterationen wurde auf die hundertfache Anzahl der Optimierungsvariablen festgelegt. Mit dem Programm POLYOPT\_DNLP\_CNT werden diese Optimierungen für den optimierten Intervallen durchgeführt, und diese Ergebnisse sind in Tab. 3.3.3 und in Abb. 3.3.5 dargestellt. Je mehr Intervalle für die Optimierung der Anfangskonzentrationen und der Reaktionstemperatur benutzt werden, desto besser wird der mit diesem größeren Rechenaufwand ermittelte Leistungsindex sein. Bei den optimierten Zuständen kann das gewünschte Polymer mit dem mittleren Molekulargewichts von  $4,0 \times 10^4$  [g/gmol] vom Batch-Polymerisationsreaktor erhalten werden. Der Monomerumsatz und der Polydispersionsindex verminderten sich mit der Vermehrung der Anzahl der zeitdiskreten Intervalle. Schließlich muss der Polymerisationsreaktor an dem in Abb. 3.3.3 dargestellten optimalen Temperaturverlauf unter

den in Tab. 3.3.3 zusammengefassten optimalen Anfangsbedingungen betrieben werden, um die beste Polymerqualität zu erhalten.

Tabelle 3.3.3: Zusammenfassung der Optimierungsversuche der Reaktionstemperatur und der Konzentrationen der Edukte sowie des Lösungsmittels.

	Fall V	Fall VI	Fall VII	Fall VIII
Intervallzahl	1	2	5	10
Optimierungsmethode	DNLP	DNLP	DNLP	DNLP
Startwerte	Optima von IV	Optima von IV	Optima von IV	Optima von IV
Initiator [ <i>gmol</i> ]	0,0169	0,0209	0,0204	0,0250
Monomer [ <i>gmol</i> ]	13,7949	14,6350	14,3997	13,8297
Lösungsmittel [ <i>gmol</i> ]	29,2262	29,9995	30,0000	29,4042
Regler [ <i>gmol</i> ]	1,6656	2,0000	2,0000	2,0000
Monomerumsatz [%]	72,62	74,74	73,72	73,80
Molekulargewicht [ <i>g/gmol</i> ]	$4,0000 \times 10^4$	$4,0000 \times 10^4$	$4,0000 \times 10^4$	$4,0000 \times 10^4$
Polydispersionsindex	2,2096	2,2091	2,1821	2,1289
Minimaler Leistungsindex	59,4399	58,2236	53,6630	43,7254
CPU Dauerzeit [ <i>sec</i> ]	496,1530	587,9550	884,4020	$1,3867 \times 10^3$

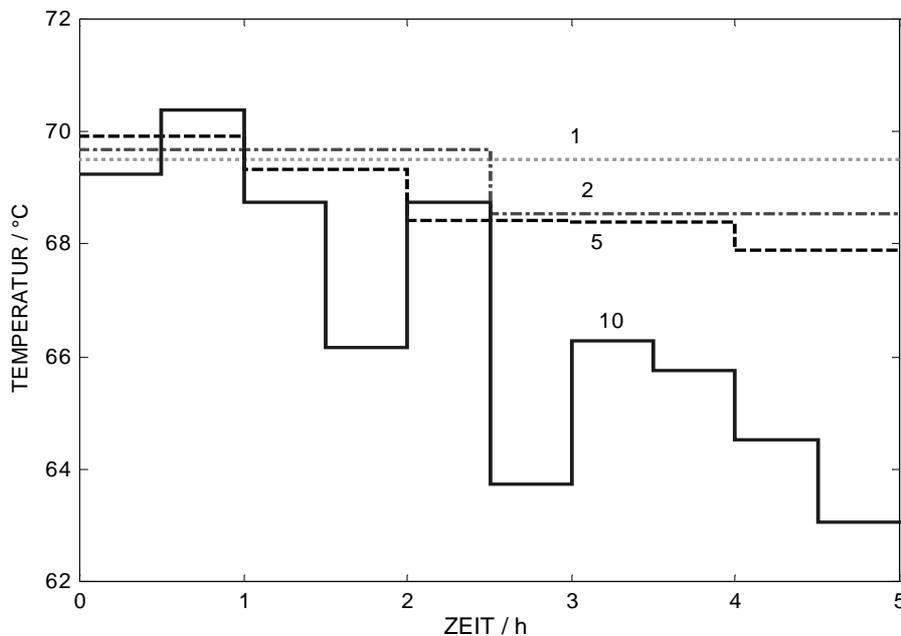


Abb. 3.3.3: Optimierung des Temperaturverlaufs. Die Zahlen bezeichnen die Anzahl der diskreten Zeitintervalle, die für die Optimierung des Temperaturverlaufs verwendet wurde.

## 4 Online-Überwachung des Polymerisationsreaktors

Das Prozessführungskonzept des Polymerisationsreaktors fordert möglichst genaue, aktuelle Informationen über alle Zustandswerte. Die Zustandswerte des Polymerisationsprozesses stehen jedoch nicht immer als kontinuierliche, online-messbare Messwerte zur Verfügung. Zum Beispiel kann das Molekulargewicht bzw. die Molekulargewichtsverteilung des hergestellten Polymers mit Hilfe der GPC (Gel Permeation Chromatography) nur mit erheblichem Aufwand und mit Zeitverzögerung periodisch gemessen werden. Da diese Messperioden i. a. über 20 Minuten dauern (Guiochon et al. 1995), führt eine Probeentnahme zu weiteren Schwierigkeiten. Wegen dieses derart großen Zeitintervalls wird als Bedingung vorausgesetzt, dass jede entnommene Probe exakt das Reaktionsgemisch vertritt. Für verdünnte Polymerlösungen hängt die Lösungsviskosität stark von dem mittleren Molekulargewicht und der Konzentration des Polymers ab, und somit kann das mittlere Molekulargewicht des Polymers durch Online-Viskositätsmessung bestimmt werden. Da die Polymerdichte größer als die Monomerdichte für die Polymerisationsreaktion ist, steigt die Dichte des Reaktionsgemisches immer bei der Polymerisationsreaktion an. Bei der Polymerisationsreaktion kann der Monomerumsatz daher mit der Online-Dichtemessung bestimmt werden. Darüber hinaus wird durch die Online-Temperaturmessung die Reaktionstemperatur ermittelt. Die Werte für Temperatur, Dichte und Viskosität können einfach, kostengünstig und ohne Zeitverzögerungen gemessen werden. Die übrigen Zustandswerte, welche nicht online-messbar sind, werden durch die Zustandsschätzeinrichtung rekonstruiert, die auf den stochastischen Prozess- und Messgleichungen für den Polymerisationsreaktor basiert (siehe Gl. (4.1.6 a) und (4.1.6 b)). Schließlich lassen sich diese aktualisierten Zustandswerte für die Berechnung der Steuergrößen des Polymerisationsreaktors verwenden.

### 4.1 Prozess- und Messmodell mit Ungenauigkeit

Die Online-Überwachung des Polymerisationsreaktors wird in erster Linie durch die Zustandsschätzeinrichtung, die auf den stochastischen Prozess- und Messgleichungen beruht, durchgeführt. Die stochastischen Modelle, die hier vorgestellt werden, bestehen aus deterministischen und nicht-deterministischen Teilen. Die deterministischen Prozessgleichungen sind bereits in Kapitel 2 dargestellt worden. Darauf basiert das stochastische

Prozessmodell. Daneben werden die Messgleichungen für die Online-Überwachung des Polymerisationsreaktors erforderlich. Um das Prozessverhalten des Polymerisationsreaktors zu erfassen, werden die vier Werte Reaktionstemperatur  $T$ , Monomerumsatz  $X_m$ , Molekulargewicht  $M_w$  und Polydispersionsindex  $I_{PD}$  gemessen.

Da die Polymerdichte höher ist als die Monomerdichte, steigt die Dichte des Reaktionsgemisches bei der Polymerisationsreaktion; somit kann der Monomerumsatz durch die Dichtemessung des Reaktionsgemisches bestimmt werden. Zur Umsatzberechnung mit den gemessenen Dichten wurde die Massenbilanz Gl. (4.1.1) eingesetzt (Schork-Ray 1983).

$$X_m = \frac{\frac{w}{\rho} - \left( \frac{w_i}{\rho_i} + \frac{w_m}{\rho_m} + \frac{w_s}{\rho_s} + \frac{w_x}{\rho_x} \right)}{\frac{w_m}{\rho_p} - \frac{w_m}{\rho_m}} \quad (4.1.1)$$

Das Symbolzeichen  $\rho$  bedeutet hierbei die Dichte des Reaktionsgemisches, und  $w$  kennzeichnet das gesamte Gewicht der Komponenten, aus denen der Zulaufstrom besteht. Die tiefgestellten Indizes  $i$ ,  $m$ ,  $s$ ,  $x$  und  $p$  stehen für den Initiator, das Monomer, das Lösungsmittel, den Kettenlängenregler und das Polymer. Aus der Temperaturabhängigkeit der Dichte werden die Initiator-, Monomer-, Lösungsmittel-, Kettenlängenregler- und Polymerdichte bei der Reaktionstemperatur berechnet. So ist z. B. die Dichte des im Lösungsmittel Ethylacetat gelösten Initiators AIBN bei 60 °C etwa 1,14 g/cm<sup>3</sup>. Mit Hilfe der Gl. (4.1.1) können die Online-Dichtemessungen sehr korrekte Hinweise für die Schätzung des Monomerumsatzes liefern. Beispielsweise hat Ellis et al. (1994) gezeigt, dass die auf der Dichtemessung basierenden Umsatzberechnungen sehr verträglich mit den Ergebnissen der gravimetrischen Auswertung sind.

Seit das Messverfahren von Staudinger bereits im Jahr 1930 vorgestellt wurde, wird die Viskositätsmessung als eine allgemeine Schätzungsmethode des mittleren Polymermolekulargewichts verwendet (Billmeyer 1984). Da die Polymerlösungviskosität stark von Polymerkonzentration und -molekulargewicht abhängt, kann das mittlere Polymermolekulargewicht durch die Viskositätsmessung der stark verdünnten Polymerlösung geschätzt werden. Genauer gesagt wird das Polymermolekulargewicht  $M_w$  auf den Staudingerindex  $[\eta]$  bezogen. Der Staudingerindex, der die Lösungviskosität bei einer gegen Null gehenden Polymerkonzentration angibt, ist ein Maß für den von der Polymermasse besetzten Raum und hängt von der Lösungsmittelart, aber nicht von der Konzentration ab. Die Berechnung des

Staudingerindex erfolgt durch die mit der empirischen Beziehung zwischen Viskositäts- und Molekulargewichtsmittel verknüpften Mark-Houwink-Gleichung (Gulke 1994, Böhm 1997).

$$[\eta] = k_{\eta} \left( D^{-0,1765} M_w \right)^{0,647} \quad (4.1.2)$$

Die Mark-Houwink-Konstante  $k_{\eta}$  hat hierbei den Wert 0,0175 (Gulke 1994), und der Dispersionsindex  $D$  den Wert 1,1608 (Böhm 1997). Aus diesem Staudingerindex wird die Viskosität berechnet. Der Einfachheit halber kann die Lösungsviskosität  $\eta$  von der spezifischen Viskosität  $\eta_{sp}$ , welche die von dem Polymer verursachte, fraktionelle Viskositätszunahme beschreibt, ersetzt werden.

$$\eta = \eta_0 (\eta_{sp} + 1) \quad (4.1.3)$$

Die Lösungsviskosität ohne Polymer wird mit  $\eta_0$  bezeichnet. Die spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  beschreibt nichtlinear die Polymerkonzentration und lässt sich analytisch durch eine Reihenentwicklung formulieren. Da es jedoch zu schwierig ist, die Reihenkoeffizienten der analytischen Formel zu bestimmen, wird das Huggins'sche empirische Modell häufig verwendet,

$$\eta_{sp} = [\eta]C + k_H [\eta]^2 C^2 \quad (4.1.4)$$

wobei die Huggins-Konstante  $k_H$  den Wert 0,5085 (Gulke 1994) hat. Mit Hilfe der Gl. (4.1.2) bis Gl. (4.1.4) lässt sich das Molekulargewicht durch die Viskositätsmessung berechnen.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung des Polymers erfolgt mit Hilfe der GPC (Gel Permeation Chromatography). Das GPC-Verfahren basiert auf einer mechanischen Trennung, welche durch einen aufgegebenen Impuls auf eine Polymerlösung, die durch eine mit porösen Teilchen gefüllte Trennsäule fließt, erfolgt. Da die kleinen Moleküle in die Teilchenporen diffundieren, wird ihr Durchfluss verzögert. Hingegen fließen die großen Moleküle ohne Retentionen durch die Trennsäule. Folglich können wir mittels des Verhältnisvolumens die Molekulargewichtsverteilung berechnen (Gulke 1994).

Schließlich lassen sich die Regelgrößen Reaktionstemperatur  $T$ , Monomerumsatz  $X_m$ , Molekulargewicht  $M_w$  und Polydispersionsindex  $I_{PD}$  mit Hilfe der Messwerte der Temperatur  $T$ , der Dichte  $\rho$ , der Viskosität  $\eta$  und des Verhältnisvolumens für den Polymerisationsreaktor bestimmen. Aus der Prozess-Simulation mit jenen Modellen, die sich auf die Mess- und Zustandsgrößen beziehen, werden diese Regelgrößen Temperatur  $T$ , Monomerumsatz  $X_m$ , Molekulargewicht  $M_w$  und Polydispersionsindex  $I_{PD}$  unmittelbar berechnet.

$$\begin{pmatrix} T \\ X_m \\ M_w \\ I_{PD} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_1(T, t) \\ h_2(M, \dots, t) \\ h_3(\mu_1, \mu_2, \dots, t) \\ h_4(\mu_0, \mu_1, \mu_2, \dots, t) \end{pmatrix} \quad (4.1.5)$$

Hierbei stimmt die Messgleichung  $h_1$  über die Reaktionstemperatur  $T$  überein. Entsprechend der Messgleichungen  $h_2$ ,  $h_3$  und  $h_4$  für den Monomerumsatz  $X_m$ , das Molekulargewicht  $M_w$  und den Polydispersionsindex  $I_{PD}$  werden die in Kapitel 2 eingeführten Gleichungen (2.2.2), (2.2.22) und (2.4.7) verwendet. Die Simulationsergebnisse dieser Messungen werden in Abb. (4.1.1) dargestellt. Darüber hinaus wird das nichtlineare Messmodell Gl. (4.1.5) mit den stationären Messwerten der Reaktionstemperatur  $T(\infty)$ , des Monomerumsatzes  $X_m(\infty)$ , des Molekulargewichts  $M_w(\infty)$  und des Polydispersionsindex  $I_{PD}(\infty)$  normiert. Weiterhin werden die stochastischen Modelle aus den deterministischen Gleichungen des Zustands- und Messmodells entwickelt. Bei der Polymerisationsreaktion sind die Zustands- und Messwerte innerhalb der bestimmten Toleranzbereiche unbekannt. Diese Zustands- und Messwerte sind zwar nicht zum Zeitpunkt der Entscheidung bekannt, doch die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Werte sind gegeben. Zum Entscheidungszeitpunkt lassen sich diese gesuchten Zustands- und Messwerte nur im stochastischen Sinne bestimmen, und somit ist ihre Funktion auch eine stochastische Funktion. In diesem Falle können die Erwartungswerte dieser gesuchten Werte durch die Minimierung des Gütekriteriums unter der Berücksichtigung des deterministischen Problems und der zufälligen Wahrscheinlichkeitsverteilung bestimmt werden (Ramirez 1997). Wird eine Messung unter gleichen Bedingungen häufig genug ausgeführt, so bilden diese Aufzeichnungen ein Ensemble von stochastischen Zeitfunktionen, welches auch als stochastischer Prozess definiert wird. Deshalb werden diese ungewissen, signifikanten Ereignisse und Entwicklungen mit Hilfe der Momente der statistischen Verteilung beschrieben (Krebs 1980). Die einwirkenden Störungen  $w(t)$  und das Messrauschen  $v(t)$  beeinflussen additiv die Prozessdynamik und den Messvorgang. Für den Polymerisationsreaktor gilt allgemein der Ansatz:

$$\frac{dx(t)}{dt} = f(x, u, t) + w(t) \quad t \geq t_0 \quad (4.1.6 \text{ a})$$

$$y = h(x, t) + v(t) \quad (4.1.6 \text{ b})$$

Die Anfangsauslenkung  $x(t_0)$  der Zustandsvariablen wird als normalverteilte Zufallsvariable mit bekanntem Mittelwert  $x_0$  und bekannter Verteilungsdichtematrix  $P_0$  berücksichtigt. Die

als mittelwertfrei vorausgesetzten Störungen  $w(t)$  und  $v(t)$  werden als Weißes Rauschen mit bekannten Leistungsdichtematrizen  $Q$  und  $R$  aufgefasst. Außerdem wird angenommen, dass  $x(t_0)$ ,  $Q$  und  $R$  statistisch unabhängig sind. Die Leistungsdichtematrix  $Q$  des Störvektors  $w(t)$  wird wegen des Informationsmangels beliebig als einheitliche Diagonalmatrix angenommen, wogegen die Leistungsdichtematrix  $R$  des Messrauschens  $v(t)$  aus den Messdaten erhalten werden kann. Bei der praktischen Anwendung können diese Störvektoren  $w(t)$  und  $v(t)$  mittels statistischer Zufallsfunktionen simuliert werden. Für den Polymerisationsreaktor ist die bedingte Zustandsgrößenverteilung keine normalverteilte Funktion, obwohl die Störungen  $x(t_0)$ ,  $w(t)$  und  $v(t)$  Gaußverteilungen sind. Das bedeutet, dass unendlich viele Momente zur Bestimmung der exakten Verteilungsfunktion gefordert werden, und dass diese Momente miteinander gekoppelt sind. Wird der Störterm  $w(t)$  in Gl. (4.1.6) vernachlässigt, so wird das stochastische Modell auf die deterministische Beschreibung zurückgeführt.

Die Genauigkeit der Temperaturmessung wird mit dem sog. Weißen Rauschen, das eine 1-prozentige Standardabweichung enthält, charakterisiert. Es ist jedoch die Dichtemessung für den Monomerumsatz  $M_w$  ungenauer als die Temperaturmessung. Für den Monomerumsatz wird die normalverteilte Messgenauigkeit, die eine 3-prozentige Standardabweichung beinhaltet, dargestellt. Mit der viel geringeren Messgenauigkeit, deren Normalverteilung eine 10-prozentige Standardabweichung beinhaltet, werden sowohl das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  als auch der Polydispersionsindex  $I_{PD}$  gemessen (Ramirez 1997). Das Messrauschen der Temperatur  $T$ , wie des Monomerumsatzes  $X_m$ , des Molekulargewichtes  $M_w$ , und des Polydispersionsindex  $I_{PD}$  werden mit der diagonalen Leistungsdichtematrix  $R$  dargestellt. Analog lässt sich die Unsicherheit des Zustandsmodells mit der diagonalen Leistungsdichtematrix  $Q$  charakterisieren. Wenn der Modellfehler nicht mehr auf der Basis von Temperaturmessungen ermittelbar ist, dann ist es schwierig das Modell zu verbessern. Infolgedessen wird vorausgesetzt, dass jede Zustandsvariable eine 1-prozentige Standardabweichung, die äquivalent dem Fehler der Temperaturmessung ist, für die Unsicherheit des Zustandsmodells beinhaltet. Daraus folgt, dass die diagonale Leistungsdichtematrix  $Q$  auf diese Prozessstörungen bezogen wird. Schließlich lassen die Leistungsdichtematrizen  $Q$  und  $R$  sich wie folgt beschreiben.

$$\mathbf{Q} = 10^{-4} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ und } \mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0,0001 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0009 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,01 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,01 \end{pmatrix}$$

Um die Prozessdynamik und die Messungen zu simulieren, sind das Hauptprogramm POLYSIM\_STOCH und das Unterprogramm MODEL\_STOCH im Programmpaket MATLAB geschrieben worden. Die Zulaufbedingungen werden in Tab. 4.1.1 zusammengefasst. Die Zulaufgeschwindigkeit  $q_f$  hat hier den Wert von  $2,5 \times 10^{-4} \text{ [dm}^3/\text{sec}]$ . Danach wird das dynamische Verhalten des Monomerumsatzes und des Massenmittels bei der Betriebstemperatur von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt. Die Simulationsergebnisse werden graphisch in Abb. 4.1.1 (a) und (b) dargestellt.

Tabelle 4.1.1: Zulaufbedingungen für die Simulation des CSTR-Polymerisationsreaktors.

AIBN	MMA	Ethylacetat	1-Dodecanthiol
$6,0797 \times 10^{-6} \text{ [mol/s]}$	$6,0797 \times 10^{-4} \text{ [mol/s]}$	$3,0 \times 10^3 \text{ [mol/s]}$	$6,0797 \times 10^{-7} \text{ [mol/s]}$
Zulauftemperatur:	$T_f = 70 \text{ [}^\circ\text{C]}$		
Zulaufgeschwindigkeit:	$q_f = 2,5 \times 10^{-4} \text{ [dm}^3/\text{s]}$		
Reaktionsenthalpie:	$-\Delta H_r = 5,55 \times 10^4 \text{ [J/mol]}^{*1}$		
Wärmekapazität:	$C_p = (C_{p,m} \cdot M \cdot M_{w,m} + C_{p,s} \cdot S \cdot M_{w,s}) / (M \cdot M_{w,m} + S \cdot M_{w,s}) \text{ [J/(g} \cdot \text{K)]}^{*2}$		

<sup>\*1</sup> Mosebach-Reichert (1995), <sup>\*2</sup> Anhang 9.3

Die Zustandsgrößen zeigen über einen Zeitraum von ca. 5 Stunden große Abweichungen. Besonders bei den Zustandsgrößen  $x_5$ ,  $x_6$  und  $x_7$  der Momente der Kettenlängenverteilung sind große Abweichungen zu erkennen. Dieses dynamische Zustandsverhalten ist sehr bedeutsam für die Produktqualität. Die Messgrößen enthalten sowohl die deterministischen Werte, die aus dem nichtlinearen Zustands- und Messmodell berechnet werden, als auch die unbestimmten Werte, die durch zufällige Störungen entstehen. Zur Erzeugung des Weißen Rauschens wird das Programm WNOISE\_RAND, das auf der Zufallsfunktion RAND von MATLAB beruht, verwendet. Entsprechend wird die Normalverteilung mit der Zufallsfunktion RANDN von MATLAB ermittelt. Die Messgrößen  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$  und  $y_4$ , beginnen

mit unterschiedlichen Anfangswerten, wie in Abb. 4.1.1 (b) gezeigt wird. Am stationären Wert Null treffen die normierten Messgrößen nach einer gewissen Zeit zusammen. Die Messgröße  $y_1$  der Reaktionstemperatur nähert sich nach ca. 2,5 Stunden dem stationären Endwert an. Die Messgröße  $y_2$  des Monomerumsatzes erreicht erst nach 4 Stunden und die Messgröße  $y_3$  des Molekulargewichts erst nach ca. 3,5 Stunden den stationären Endwert. Hingegen zeigt die Messgröße  $y_4$  des Polydispersionsindizes sehr kleine Abweichungen vom stationären Verhalten.

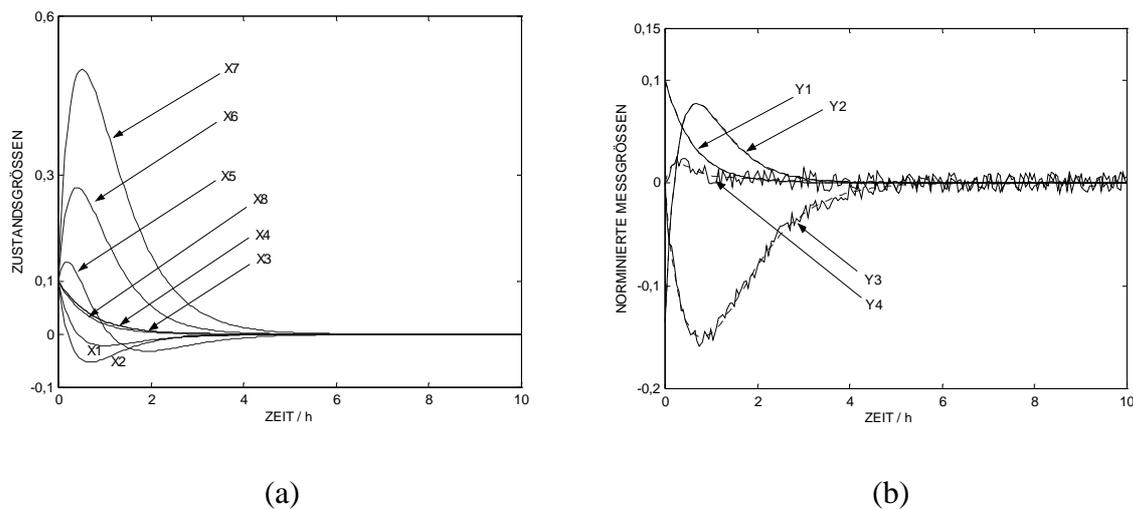


Abb. 4.1.1: Das dynamische Verhalten der Zustandsgrößen(a) und der Messgrößen (b) nach einer 10-prozentigen Erhöhung aller Anfangszustandsgrößen bei 70 °C.

## 4.2 Lineare Prozessmodelle

Für die Online-Überwachung und -prozessführung des Polymerisationsreaktors eignet sich das entwickelte nichtlineare Modell nicht, da es noch kein direktes Regelsystementwurfsverfahren für nichtlineare Prozesse höherer Ordnung gibt. Dieses ist in dieser komplizierten Form schwer zu behandeln, und somit bleibt nur die Simulation für den Polymerisationsprozess. Für die einfache Prozessbehandlung ist es notwendig, dass ein zeitinvariantes lineares Modell des betrachteten Reaktionsprozesses zur Verfügung steht. Es muss der Zusammenhang zwischen dem Ein- und Ausgangsverhalten des Polymerisationsreaktors gegeben werden. Es lässt sich über unterschiedliche Wege erreichen. Zum einen kann ein lineares Modell durch eine regressive Identifikation von Sprung- oder Impulsantworten ermittelt werden. Dazu kann das

polynomische ARX-Modell verwendet werden, und die Parameter des Modells können durch die Optimierung regressiv bestimmt werden (Ljung 1997, Pearson-Ogunnaike 1997). Zum anderen kann es durch eine Linearisierung des nichtlinearen Modells an einem stationären Betriebspunkt gewonnen werden. Diese Linearisierung kann sowohl analytisch als auch numerisch durchgeführt werden. Unter Umständen können diese linearisierten Prozessmodelle zur Zustandsschätzung verwendet werden.

#### 4.2.1 Mathematische Identifikation

Die mathematische Identifikation beruht auf experimentellen Daten oder Daten der Simulation. Falls experimentelle Messdaten verwendbar, annehmbar und reproduzierbar sind, sind diese experimentellen Daten den Daten der Simulation vorzuziehen, da die Messdaten keinen Modellfehler enthalten. Falls das Prozessmodell schon anhand des realen Polymerisationsreaktors validiert worden ist, sind die Simulationsdaten ebenfalls verwendbar. Mehrgrößensysteme lassen sich mit der sprungförmigen Änderung der Eingangsgrößen anregen (Abb. 4.2.1 (a)). Im Versuch wurden alle Eingangsgrößen sprungförmig um 5 % geändert. Mit diesen Sprungfunktionen wurde das dynamische Ein- und Ausgangsverhalten des Polymerisationsreaktors im Zeitbereich simuliert (Abb. 4.2.1 (b)). Nach der dynamischen Übergangsphase erreichen die Zustandsgrößen die neuen stationären Werte. Die Zustandsgrößen  $x_3$ ,  $x_4$ ,  $x_8$  der Konzentration des Lösungsmittels, der Konzentration des Kettenlängenreglers und der Reaktionstemperatur zeigen eine relativ geringe Abweichung (ca. 5 %) von den stationären Werten; die auf die statistischen Momente der Kettenlängenverteilung bezogenen Zustandsgrößen  $x_5$ ,  $x_6$  und  $x_7$  zeigen größere Erhöhungen. In Abb. 4.2.1 (b) sind die auf die Kettenlängenregler- und Lösungsmittelkonzentration bezogenen Zustandsgrößen  $x_3$  und  $x_4$  so voneinander überlagert, dass das dynamische Prozessverhalten dieser beiden Zustandsgrößen  $x_3$  und  $x_4$  schwer zu unterscheiden ist. Auf die Eingangsgrößenerregungen reagierten die auf die Initiator- und Monomerkonzentration bezogenen Zustandsgrößen  $x_1$  und  $x_2$  als Verzögerungsglieder zweiter Ordnung. Die auf die Momente der Kettenlängenverteilung bezogenen Zustandsgrößen  $x_5$ ,  $x_6$  und  $x_7$  beeinflussen nicht die anderen fünf Zustandsgrößen  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  und  $x_8$ . Dieses dynamische Zustandsverhalten wird für die Identifikation mit dem polynomischen ARX-Modell verwendet. Der Polymerisationsreaktor ist also hier mit dem Programm MODEL\_ARX, welches aus Verzögerungsgliedern erster

Ordnung mit der Totzeit besteht, identifiziert worden. Mit dem auf den Levenberg-Marquardt-Algorithmus bezogenen OPTIMI\_LM werden die Unterschiede zwischen den aus dem nichtlinearen Modell MODEL\_CSTR8 erhaltenen Zustandsgrößen und denjenigen, welche aus dem polynomischen ARX-Modell MODEL\_ARX ermittelt werden, regressiv minimiert. Die Simulationsergebnisse des nichtlinearen Modells und des identifizierten Modells werden auch in Abb. 4.2.1 (b) verglichen. Die Simulationsergebnisse des regressiv identifizierten ARX-Modells stimmen sehr gut mit denen des nichtlinearen Zustandsmodells überein. In Abb. 4.2.1 (b) ist zu erkennen, dass das polynomische ARX-Modell genau für die normierten Zustandsgrößen identifiziert ist.

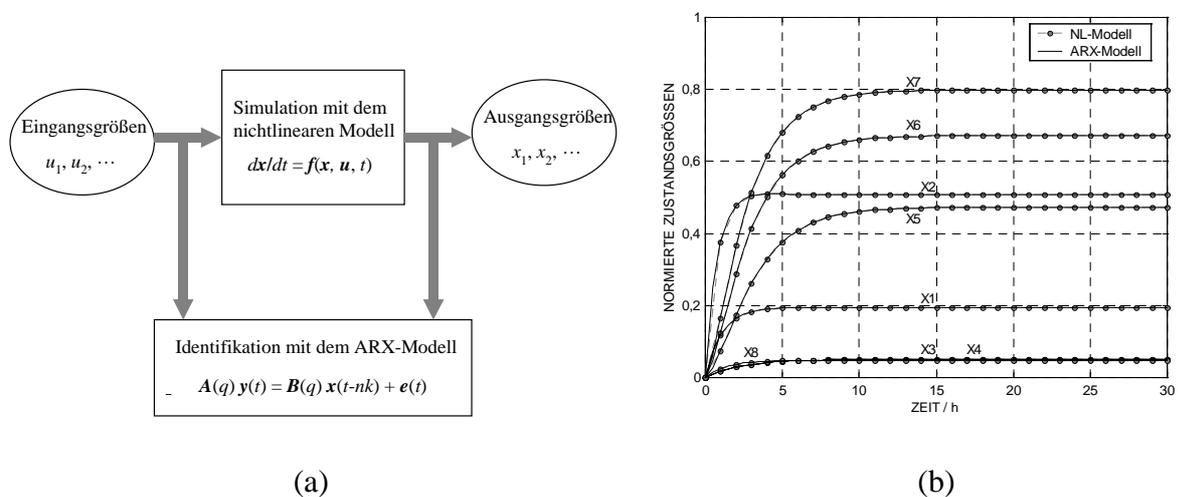


Abb. 4.2.1: (a) Identifikation mit dem ARX-Modell und (b) Zustandsantworten nach 5 % Sprungänderungen von Eingangsgrößen, die mit dem nichtlinearen Modell (-o-) und mit dem polynomischen ARX-Modell (—) simuliert wurden.

#### 4.2.2 Linearisierung des nichtlinearen Modells

Unter der Linearisierung eines nichtlinearen Modells wird verstanden, komplizierte nichtlineare Funktionsbeziehungen durch lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten zu approximieren. Für den Polymerisationsreaktor lässt sich ein solches lineares Prozessmodell aus dem nichtlinearen Prozessmodell um einen stationären Betriebspunkt  $\mathbf{x}_s, \mathbf{u}_s$  ableiten.

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}\mathbf{x} + \mathbf{G}\mathbf{u} \quad \text{für } t > 0, \quad \text{mit } \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{H}\mathbf{x}$$

Die System-, Steuer- sowie Beobachtungsmatrix  $F = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x_s, u_s}$ ,  $G = \left. \frac{\partial f}{\partial u} \right|_{x_s, u_s}$  und  $H = \left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_{x_s}$

können hierbei durch die Berechnung von Jacobimatrizen des nichtlinearen Polymerisationsreaktormodells bestimmt werden. Besonders die Zustands-, Steuer- und Messvariablen  $x \in \mathbb{R}^8$ ,  $u \in \mathbb{R}^6$  und  $y \in \mathbb{R}^4$  stellen hier die Differenzvariablen dar. Das Prozessmodell wird mit zunehmender Ordnung immer komplexer und schließlich nicht mehr anwendbar. Ist die Systemordnung des erhaltenen Modells zu hoch, so wird die Prozess-Simulation zu aufwendig, der Aufwand zur Entwicklung der Zustandsschätzer steigt ebenfalls und der Reglerentwurf wird schwieriger und das Prozessverhalten wird damit zu unübersichtlich. Folglich werden die linearisierten Differentialgleichungen gegebenenfalls durch eine Ordnungsreduktion vereinfacht. Das Kriterium der erlaubten Modellordnung ist nicht für alle Aufgabenstellungen *a priori* festzulegen, sondern hängt von der Problemstellung und der verwendeten numerischen Methode ab.

In der vorliegenden Arbeit ist die Ordnungsreduktion nicht unbedingt nötig, und wird somit nicht behandelt. Die meisten Elemente der Systemmatrix  $F$  können analytisch berechnet werden, wogegen die auf die Momente der Kettenlängenverteilung bezogenen Elementvektoren  $a_5$ ,  $a_6$  und  $a_7$  von  $F$  auf Grund der Komplexität zweckmäßiger Weise numerisch berechnet werden müssen. Nach dem Flussdiagramm von Abb. 4.2.2 wird das Unterprogramm MODEL\_LINEAR für die numerische Linearisierung um einen stationären Betriebspunkt in MATLAB geschrieben. Die stationären Zustandsgrößen waren aus den Simulationsdaten, die im letzten Kapitel zur Auswertung des dynamischen Prozessverhaltens erhalten wurden, auszuwählen. Weiterhin sind die Jacobifunktionen des nichtlinearen Prozessmodells berechnet worden, und damit wurden die numerischen Ableitungen über die Elementvektoren  $a_5$ ,  $a_6$  und  $a_7$  von  $F$  durch einprozentige Zustandsgrößensprünge gewonnen. Schließlich lässt sich jedes Element der Systemmatrix  $F$  mit den analytischen oder numerischen Verfahren berechnen. Bei der numerischen Berechnung wurde die Fehlertoleranz

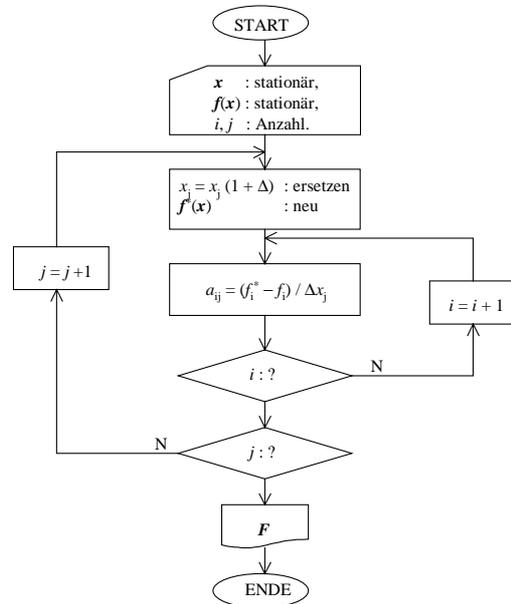


Abb. 4.2.2: Linearisierung um den stationären Betriebspunkt.

von  $1,0 \times 10^{-5}$  berücksichtigt. Mit Hilfe des Programms MODEL\_LINEAR kann man die Systemmatrix  $F$  numerisch berechnen.

$$F = \begin{pmatrix} -0,428 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1,3927 \\ -0,0485 & -0,3777 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0,5708 \\ 0 & 0 & -0,2807 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0,2807 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0,2726 & 0,0035 & 0,0127 & 0 & -0,2807 & 0 & 0 & 2,6139 \\ 0,1425 & 0,2763 & 0,0001 & 0 & 0 & -0,2807 & 0 & 1,6669 \\ 0,0095 & 0,5531 & -0,0107 & 0 & 0 & 0 & -0,2807 & 0,7059 \\ 0,0223 & 0,0342 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0,2402 \end{pmatrix}$$

Analog können die Steuer- und Beobachtungsmatrix  $G$  und  $H$  berechnet werden.

$$G = \begin{pmatrix} 0,4299 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,1492 \\ 0 & 0,3778 & 0 & 0 & 0 & 0,0971 \\ 0 & 0 & 0,2807 & 0 & 0 & 2,2 \times 10^{-5} \\ 0 & 0 & 0 & 0,2807 & 0 & 2,2 \times 10^{-5} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0,2807 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0,2807 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0,2807 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,2475 & -0,0077 \end{pmatrix} \text{ und}$$

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -2,6273 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Mittels der System-, Steuer- und Beobachtungsmatrix  $F$ ,  $G$  und  $H$  wird die Simulation über das Prozessverhalten des Polymerisationsreaktors durchgeführt. Dazu wird ein regelmäßiges Zeitintervall von 3,0 Minuten verwendet. Diese Simulationsergebnisse werden mit denen des nichtlinearen Prozessmodells in Abb. 4.2.3 verglichen. Die Reaktionstemperatur und die Konzentrationen können ausreichend genau mit dem linearisierten Zustandsmodell beschrieben werden, wogegen die Momente der Kettenlängenverteilung mit dem linearisierten Zustandsmodell nicht vollständig berechnet werden können. Ferner lässt sich die Simulationsleistung des linearisierten Messmodells auch durch Vergleich der Simulationsergebnisse des linearisierten Messmodells mit denen des nichtlinearen Messmodells zeigen (Abb. 4.2.3). Die Reaktionstemperatur und der Monomerumsatz sind mit dem linearisierten Messmodell sehr genau zu simulieren, wogegen sich das Molekulargewicht und der Polydispersionsindex mit dem linearisierten Messmodell wenig genauer berechnen lassen.

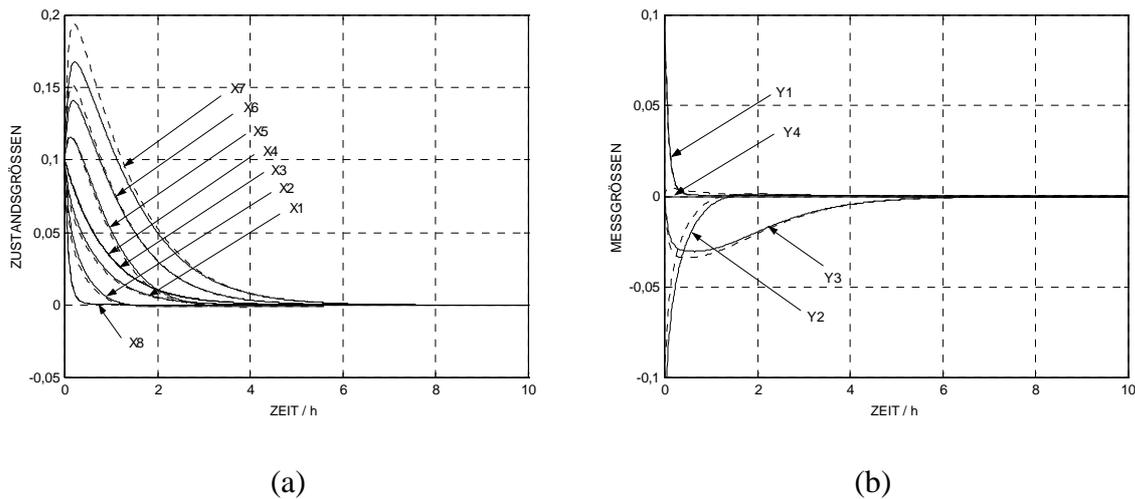


Abb. 4.2.3: Vergleich zwischen dem Simulationsergebnis des nichtlinearen Modells (···) und dem des linearisierten Modells (—).

### 4.3 Lokale Beobachtbarkeit und Steuerbarkeit

Das dynamische Prozessverhalten des Polymerisationsreaktors lässt sich i. a. mittels der Zustandsgleichungen simulieren und durch die Zustandsgrößen charakterisieren. Die Zustandsgrößen sind jedoch nicht bekannt, und nur die Ein- und Ausgangsgrößen sind daher zu messen. Folglich werden die Begriffe „Beobachtbarkeit“ und „Steuerbarkeit“, die erst von Kalman (1960) eingeführt wurden, hier für den Polymerisationsreaktor berücksichtigt. Diese Begriffe ermöglichen eine scharfe Definition, ob aus den Ein- oder Ausgangsgrößen vollständig auf die Zustandsgrößen gefolgert werden kann. Außerdem sind diese Begriffe bei der optimalen Prozessführung notwendige Bedingungen für die Existenz einer Lösung. Schließlich sind diese beiden Begriffe bzw. Kriterien mathematisch zu beschreiben. Diese können auf den affinen Zustands- und Messgleichungen des Polymerisationsprozesses beruhen.

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) + \mathbf{g}(\mathbf{x})\mathbf{u}, \quad t > 0 \quad \text{mit } \mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_0 \quad (4.3.1 \text{ a})$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{h}(\mathbf{x}) \quad (4.3.1 \text{ b})$$

## 4.3.1 Lokale Beobachtbarkeit des nichtlinearen Prozesses

Die Beobachtbarkeit der linearen zeitinvarianten Prozesse wird dadurch definiert, dass die Prozesse vollständig beobachtet werden können, wenn sich der Anfangszustand  $\mathbf{x}(t_0)$  bei bekannten äußeren Beeinflussungen und bekannten System- und Beobachtungsmatrix  $\mathbf{F}$  und  $\mathbf{H}$  aus den Ausgangsgrößen  $\mathbf{y}(t)$  über ein endliches Zeitintervall  $t_0 \leq t \leq t_1$  eindeutig bestimmen lässt (Unbehauen 1989). Nur wenn die Beobachtbarkeitsmatrix  $\Phi_{obs}$  nicht singular ist, dann der Anfangszustand  $\mathbf{x}(t_0)$  eines linearen zeitinvarianten Prozesses lässt sich mit den Ausgangsgrößen  $\mathbf{y}(t)$  darstellen (Ramirez 1994).

$$\Phi_{obs} = \int_{t_0}^{t_e} \phi^T(t, t_0) \mathbf{H}^T \mathbf{H} \phi(t, t_0) dt$$

Das Symbolzeichen  $\phi$  bedeutet hierbei die Übergangsmatrix. Ein linearer zeitinvarianten Prozess ist deshalb dann *beobachtbar*, wenn gilt:

$$\text{Rang} [\mathbf{H}^T \mid \mathbf{F}^T \mathbf{H}^T \mid \dots \mid (\mathbf{F}^T)^{n-1} \mathbf{H}^T] = n \quad (4.3.2)$$

Hierbei ist  $n$  die Anzahl der Zustandsgrößen; nur wenn die Matrix dieser Gleichungen den maximalen Rang hat, lassen sich die  $n$  Gleichungen für den beliebig vorgegebenen Anfangszustand  $\mathbf{x}(t_0)$  eindeutig lösen. Schließlich stellt Gl. (4.3.2) das mathematische Kriterium der Beobachtbarkeit für einen linearen zeitinvarianten Prozess dar. Für den nichtlinearen Prozess sind dagegen beobachtbar in den nur Teilzustandsbereiche, die durch die bestimmbar Bereiche von  $\mathbf{x}(t_0)$  charakterisiert sind. So wird der nichtlineare bzw. zeitvariante Prozess durch eine lineare Beobachtbarkeitsprüfung für einen spezifischen Betriebspunkt behandelt. Analog zum linearen zeitinvarianten Prozess ist der Nichtlineare beobachtbar über das ganze Zeitintervall, sofern die Zustandsgrößen bei der Anfangszeit  $t_0$  durch die Messungen über das ganze Zeitintervall eindeutig zu bestimmen sind. Anstatt Gl. (4.3.2) lässt sich die nichtlineare Beobachtbarkeitsmatrix im Definitionsbereich von  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{u}^{[n-1]}$  mit Hilfe der *Lie*-Ableitungen kompakt formulieren (Birk 1992, Doyle III-Henson 1997).

$$\text{Rang} \begin{pmatrix} d\mathbf{h}(\mathbf{x}) \\ dL_f \mathbf{h}(\mathbf{x}) \\ \vdots \\ dL_f^{n-1} \mathbf{h}(\mathbf{x}) \end{pmatrix} = n \quad (4.3.3)$$

Es ist hier vorausgesetzt, dass die Steuergrößen  $(n-1)$ -mal zeitlich abgeleitet werden können. Die Beobachtbarkeit wird vor allem geprüft, um das Mess-System eines Prozesses zu

entwerfen. Ein vorgeschlagenes Mess-System, das spezifische Messungen einschließt, lässt sich also durch die Beobachtbarkeitsprüfung testen. Besteht ein Mess-System bei vielen erreichbaren Betriebszuständen lineare stationäre Beobachtbarkeitsprüfungen, dann ist das Mess-System zuverlässig. Falls jedoch das Mess-System durch irgendeine lineare stationäre Prüfung nicht bestanden wird, so muss ein anderes geeignetes Mess-System gesucht werden. Mittels der Standardfunktionen OBSV und RANK im Programmpaket MATLAB kann die Beobachtbarkeitsprüfung des linearen zeitinvarianten Modells, das schon im letzten Kapitel durch die Linearisierung des nichtlinearen Prozess- und Messmodells für den Polymerisationsreaktor gewonnen wurde, durchgeführt werden. Dazu bedarf es nur der Eingabe der System- und Beobachtungsmatrix  $F$  und  $H$ . Der resultierende Rang der  $[32 \times 8]$ -Beobachtbarkeitsmatrix ist der Wert von 6, der kleiner als die Anzahl der Zustandsgrößen ist. Durch diese Beobachtbarkeitsprüfung kann gezeigt werden, dass das gewählte Mess-System nicht zuverlässig ist. Diese Lücken der lokalen Beobachtbarkeit können beispielsweise durch den Einsatz des Erweiterten Kalman-Filters ausgefüllt werden.

#### 4.3.2 Lokale Steuerbarkeit des nichtlinearen Prozesses

Die Steuerbarkeit eines linearen Prozesses wird dadurch definiert, dass sich die Zustandsgrößen  $\mathbf{x}(t)$  steuern lassen, falls der Prozess des Anfangszustands  $\mathbf{x}(t_0)$  durch die Eingangsgrößen  $\mathbf{u}(t)$  über ein endliches Zeitintervall  $t_0 \leq t \leq t_1$  in den Endzustand  $\mathbf{x}(t_1) = \underline{0}$  überführt werden kann. Ferner lassen sich die Zustandsgrößen  $\mathbf{x}(t)$  vollständig steuern, wenn der Endzustand  $\mathbf{x}(t_1) = \underline{0}$  von jedem Anfangszustand  $\mathbf{x}(t_0)$  aus unter diesen Bedingungen erreicht werden kann (Unbehauen 1989). Nur wenn die Steuerbarkeitsmatrix  $\Phi_{con}$  nicht singulär ist, dann können die alle Abweichungen  $\delta\mathbf{x}(t)$  den Ursprung erreicht werden. (Ramirez 1997).

$$\Phi_{con} = \int_{t_0}^{t_e} \phi(t_e, \tau) \mathbf{G} \mathbf{G}^T \phi^T(t_e, \tau) d\tau$$

Das Symbolzeichen  $\phi$  ist hierbei die Übertragungsmatrix. Für einen linearen zeitinvarianten Prozesses Diese notwendige und hinreichende Bedingung der Steuerbarkeit ist:

$$\text{Rang} [\mathbf{G}^T \mid \mathbf{F}^T \mathbf{G}^T \mid \dots \mid (\mathbf{F}^T)^{n-1} \mathbf{G}^T] = n \quad (4.3.4)$$

Durch Vergleich zwischen Gl. (4.3.2) und Gl. (4.3.4) kann gezeigt werden, dass die Steuerbarkeit auf die Beobachtbarkeit bezogen ist. Beim praktischen Regelsystementwurf ist jedoch nicht die Steuerung der Zustandsgrößen  $\mathbf{x}(t)$ , sondern vielmehr die der Ausgangsgrößen  $\mathbf{y}(t)$  erforderlich. Für einen linearen zeitinvarianten Prozess können die Ausgangsgrößen  $\mathbf{y}(t)$  aus dem linearen Messmodell ermittelt werden; damit ist die notwendige und hinreichende Bedingung für die Steuerbarkeit der Ausgangsgrößen hergeleitet:

$$\text{Rang} [\mathbf{H} \mathbf{G} \mid \mathbf{H} \mathbf{F} \mathbf{G} \mid \dots \mid \mathbf{H} \mathbf{F}^{n-1} \mathbf{G}] = m, \quad (4.3.5)$$

Das Symbolzeichen  $m$  bedeutet hier die Anzahl der Ausgangsgrößen bzw. die Ordnung des Ausgangsvektors. Die Ausgangsgrößen  $\mathbf{y}(t)$  lassen sich dann steuern, falls die  $[m \times (n+1)r]$ -Matrix von Gl. (4.3.5) den Rang  $m$  besetzt. Entsprechend der linearen Steuerbarkeitsmatrix Gl. (4.3.4) kann die nichtlineare Steuerbarkeitsmatrix mit Hilfe der *Lie*-Klammer kompakt formuliert werden (Doyle III-Henson 1997).

$$\text{Rang}[\mathbf{g}(\mathbf{x}) \mid \text{ad}_f \mathbf{g}(\mathbf{x}) \mid \dots \mid \text{ad}_f^{n-1} \mathbf{g}(\mathbf{x})] = n$$

Diese Steuerbarkeitsprüfung ist immer auf jedes vorgeschlagene Regelsystem anzuwenden. Für einen nicht vollständig steuerbaren bzw. beobachtbaren Prozess ergeben sich gemeinsame Faktoren im Nenner und Zähler der Übertragungsfunktion. Auf Grund dieser Kürzungen ist es unmöglich, aus der Übertragungsfunktion die völligen Zustandsraumdarstellung zu erhalten. Mittels der Standardfunktionen CTRB und RANK im Programmpaket MATLAB kann die Steuerbarkeitsprüfung des linearen zeitinvarianten Modells durchgeführt werden. Dazu werden die System- und Steuermatrix  $\mathbf{F}$  und  $\mathbf{G}$  verwendet. Der resultierende Rang der  $[8 \times 48]$ -Steuerbarkeitsmatrix ist der Wert von 8, der gleich der Anzahl der Zustandsgrößen ist. Durch diese Steuerbarkeitsprüfung kann gezeigt werden, dass der Polymerisationsreaktor mit den Eingangsgrößen steuerbar ist.

#### 4.4 Theoretische Grundlage für das Erweiterte Kalman-Filter

In der Filtertheorie stellt das lineare Kalman-Filter einen technisch verfügbaren Filter-Algorithmus dar. Das lineare Kalman-Filter kann zwar auch ohne tieferen Einblick in die mathematische Beschreibung stochastischer Prozesse verstanden werden, aber eben dieser tiefere Einblick ist bei der nichtlinearen Schätzung notwendig. Die bedingten *a-priori*- und *a-posteriori*-Verteilungsdichten werden durch rekursive und prädiktive Ermittlungen alternierend berechnet. Folglich ist der Rechenaufwand dieser globalen Annäherungsverfahren so groß, dass sie noch nicht in der Industrie eingesetzt worden sind (Krebs 1980, Muske-Edgar 1997). Bei der praktischen Anwendung verwendet man Schätzeinrichtungen, die einerseits auf einer verhältnismäßig groben Annäherung der nichtlinearen Systemfunktionen beruhen, andererseits jedoch auch einen möglichst geringen Rechenaufwand erfordern. Schließlich wird die Verteilungsdichte durch die ersten beiden Momente, nämlich den Erwartungswert  $\hat{x}$  und die Leistungsdichte  $P$ , angenähert. Durch die Reihenentwicklung um geeignete Arbeitspunkte können die nichtlinearen Funktionen  $f(x, u, t)$  und  $h(x, t)$  angenähert werden. Da der Algorithmus nur um die Arbeitspunkte gilt, wird dieses Verfahren die Lokale Annäherung genannt. Obwohl diese Lokalen Annäherung viel rechenaufwendiger als der linearen Filter ist, kann der Algorithmus schon für die Echtzeitbetriebe verwendet werden. Es existieren verschiedene nichtlineare Schätzeinrichtungen erster Ordnung; das kontinuierliche linearisierte, das kontinuierliche erweiterte sowie das kontinuierlich-diskrete erweiterte Kalman-Filter werden in dieser Arbeit erläutert (Krebs 1980, Birk 1992).

##### 4.4.1 Algorithmus des linearen Kalman-Filters

Es wird zuerst die optimale Zustandschätzung des linearen Prozesses erläutert und angewandt. Dies ist das sogenannte Kalman-Filter-Problem. Das lineare Kalman-Filter beruht auf dem quadratischen Gütekriterium. Der lineare Filterentwurf wird also mit der Hamiltonfunktion begonnen:

$$H = -\frac{1}{2} \left( u^T Q^{-1} u + (y - Hx)^T R^{-1} (y - Hx) \right) + \lambda^T (Fx + u) \quad (4.4.1)$$

Die Bewertungsmatrix  $Q$  ist eine reale symmetrische positiv semidefinite Matrix, und die Bewertungsmatrix  $R$  ist eine symmetrische positiv definite Matrix. Es ist wichtig zu bemerken, dass die Hamiltonfunktion quadratisch für die Zustandsgrößen  $x$  und die

Steuergrößen  $u$  ist. Die notwendigen Bedingungen für die Minimierung des Gütekriteriums lassen sich, wie schon in Kapitel 3.1 erwähnt wurde, durch die Variationsrechnung der Hamiltonfunktion erhalten und damit sind in Tab. 4.4.1 zusammengefasst. Weiterhin lässt sich das Regelgesetz Gl. (4.4.2) aus der notwendigen Bedingung der Optimalregelung erhalten:

$$u = -Q\lambda \quad (4.4.2)$$

So ist der optimale Regler, dessen Regelung proportional zum Multiplikator  $\lambda$  ist, ein zeitvarianter proportionaler Mehrgrößenzustandsregler.

Tabelle 4.4.1: Die entscheidenden Bedingungen für die Minimierung des Gütekriteriums.

Name	Formel
Euler-Lagrange-Gleichungen	$\dot{\lambda} = -H_x$
Zustandsdynamik	$\dot{x} = H_x$
Optimalregelung	$H_u = 0$
Transversalitätsbedingungen	$\left(\frac{\partial h(t_e)}{\partial x} - \lambda(t_e)\right)^T \delta x_e + \left(H(t_e) + \frac{\partial h(t_e)}{\partial t}\right) \delta t_e = 0$

Es wird noch angenommen, dass der Zustandsvektor  $x$  proportional zum Vektor  $\lambda$  ist.

$$\hat{x} = z - P\lambda. \quad (4.4.3)$$

Diese Gleichung ist die sogenannte Riccati-Transformation. Mit Gl. (4.4.2) kann das dynamische Modell der optimalen Zustandsschätzung ermittelt werden.

$$\dot{\hat{x}} = F\hat{x} - Q\lambda \quad (4.4.4)$$

Mit der Riccati-Transformation Gl. (4.4.3) und den Euler-Lagrange-Gleichungen lässt sich die Gl. (4.4.4) ersetzen und damit zur Lösung der Matrix  $P$  verwenden.

$$\dot{z} - \dot{P}\lambda - P\left(-H^T R^{-1} H(z - P\lambda) + H^T R^{-1} y - F^T \lambda\right) = F(z - P\lambda) - Q\lambda \quad (4.4.5)$$

Die  $z$ -Terme und die  $\lambda$ -Terme können voneinander getrennt werden, und nach der Endzeit-Transversalitätsbedingung kann die Matrix  $z$  mit der Zustandsschätzung  $\hat{x}$  ersetzt werden. Diese hergeleiteten Differentialgleichungen sind bekannt als das Kalman-Filter, das erst von Kalman-Bucy (1961) hergeleitet wurde.

$$\dot{\hat{x}} = F\hat{x} + K\{y - H\hat{x}\} \quad (4.4.6)$$

$$\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{P}\mathbf{F}^T + \mathbf{F}\mathbf{P} + \mathbf{Q} - \mathbf{P}\mathbf{H}^T \mathbf{R}^{-1} \mathbf{H}\mathbf{P} \quad (4.4.7)$$

In Gl. (4.4.6) wird die Filterverstärkung  $\mathbf{K}$  wie folgt definiert.

$$\mathbf{K} = \mathbf{P}\mathbf{H}^T \mathbf{R}^{-1} \quad (4.4.8)$$

Die Matrix-Riccati-Differentialgleichung ist keine Funktion der Zustands- und Steuergrößen, sondern nur eine Funktion der Systemmatrizen  $\mathbf{F}$  und  $\mathbf{H}$  sowie der Bewertungsmatrizen  $\mathbf{Q}$  und  $\mathbf{R}$ . Deswegen lässt sich die Matrix-Riccati-Differentialgleichung unabhängig von den differentiellen Zustandsgleichungen berechnen, und damit kann die optimale Filterverstärkung  $\mathbf{K}$  unabhängig von der Systemdynamik berechnet werden. Die Filterverstärkung  $\mathbf{K}$  kann somit im voraus berechnet und für die künftige Verwendung gespeichert werden. Außerdem ergibt sich die konstante Filterverstärkung  $\mathbf{K}_s$  bei der Endzeit  $t_e = \infty$  folgendermaßen:

$$\mathbf{K}_s = \mathbf{P}_s \mathbf{H}^T \mathbf{R}^{-1} \quad (4.4.9)$$

Das Symbolzeichen  $\mathbf{P}_s$  ist hier die konstante Lösungsmatrix der algebraischen Matrix-Riccati-Gleichung, die sich auch als stationäre Lösung der Matrix-Riccati-Differentialgleichung betrachten lässt. Die Berechnung der Matrix  $\mathbf{P}$  startet mit der Matrix  $\mathbf{P}_\infty$  für die Zeit  $t = \infty$  und wird rekursiv ausgeführt. Nach einer bestimmten Übergangszeit wird der konstante Endwert  $\mathbf{P}_s$  erreicht. So beginnt die Verstärkungsmatrix  $\mathbf{K}$  mit dem stationären Wert  $\mathbf{K}_s$  zum Zeitpunkt  $t_0$ . Ferner kann der stationäre Wert  $\mathbf{K}_s$  für alle Zeitpunkte angewandt werden (Grace et al. 1992, Ogata 1987). In der vorliegenden Arbeit wurde die Standardfunktion DLQE im Programmpaket MATLAB zur Berechnung der Verstärkungsmatrix  $\mathbf{K}$  verwendet.

#### 4.4.2 Das kontinuierliche linearisierte Kalman-Filter

Als Zustands- und Messmodell wird von Gl. (4.1.6) ausgegangen. Vorausgesetzt wird, dass sich die Zustandsgrößen in der Umgebung einer Referenztrajektorie  $\bar{\mathbf{x}}$  ändern, deren Verlauf *a priori* bekannt ist. Die Abweichung  $\delta\mathbf{x}$  wird als die Differenz zwischen den Zustandsgrößen  $\mathbf{x}$  und der nominalen Trajektorie  $\bar{\mathbf{x}}$  definiert. Bei einer hinreichend kleinen Abweichung wird die Variationsgleichung der Abweichung  $\delta\mathbf{x}$  folgendermaßen geschrieben:

$$\delta\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}\delta\mathbf{x} + \mathbf{w}, \quad \delta\mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}(t_0) - \hat{\mathbf{x}}(t_0); \quad t \geq t_0 \quad \text{mit } \mathbf{F} = \left. \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\bar{\mathbf{x}}}$$

In analoger Weise wird die linearisierte Messgleichung erhalten.

$$\delta y = \mathbf{H} \delta \mathbf{x} + v, \quad t \geq t_0 \quad \text{mit } \mathbf{H} = \left. \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\bar{\mathbf{x}}}$$

Die durch Linearisierung erhaltenen Fehlergleichungen ermöglichen den Einsatz des Kalman-Filters zur Reduzierung der Fehler; damit wird das Kalman-Filter wie folgt beschrieben.

$$\delta \dot{\hat{\mathbf{x}}} = \mathbf{F} \delta \hat{\mathbf{x}} + \mathbf{K} \{ \delta y - \mathbf{H} \delta \hat{\mathbf{x}} \} \quad (4.4.10)$$

$$\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{P} \mathbf{F}^T + \mathbf{F} \mathbf{P} + \mathbf{Q} - \mathbf{P} \mathbf{H}^T \mathbf{R}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{P} \quad (4.4.11)$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{P} \mathbf{H}^T \mathbf{R}^{-1} \quad (4.4.12)$$

Der Schätzwert  $\hat{\mathbf{x}}$  kann als die Summe der Referenztrajektorie und Schätzwertsabweichung berücksichtigt werden.

$$\hat{\mathbf{x}} = \bar{\mathbf{x}} + \delta \hat{\mathbf{x}} \quad (4.4.13)$$

#### 4.4.3 Das kontinuierliche Erweiterte Kalman-Filter

Aus Gl. (4.4.13) kann die Differentialgleichung des Schätzzustands hergeleitet werden.

$$\dot{\hat{\mathbf{x}}} = \mathbf{f}(\bar{\mathbf{x}}, t) + \mathbf{F} \delta \hat{\mathbf{x}} + \mathbf{K} \{ \mathbf{y} - \mathbf{h}(\bar{\mathbf{x}}, t) - \mathbf{H} \delta \hat{\mathbf{x}} \} \quad (4.4.14)$$

Die Linearisierung um den bedingten Erwartungswert ist, dass die nominale Trajektorie mit dem Schätzwert identisch ist, und somit das Erweiterte Kalman-Filter hergeleitet werden kann.

$$\dot{\hat{\mathbf{x}}} = \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}, t) + \mathbf{K} \{ \mathbf{y} - \mathbf{h}(\hat{\mathbf{x}}, t) \} \quad (4.4.15)$$

$$\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{P} \mathbf{F}^T + \mathbf{F} \mathbf{P} + \mathbf{Q} - \mathbf{P} \mathbf{H}^T \mathbf{R}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{P} \quad (4.4.16)$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{P} \mathbf{H}^T \mathbf{R}^{-1} \quad (4.4.17)$$

Für die Filtergleichungen gelten die Definitionen  $\mathbf{F} = \left. \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\hat{\mathbf{x}}}$  und  $\mathbf{H} = \left. \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\hat{\mathbf{x}}}$ .

## 4.4.4 Das kontinuierlich-diskrete Erweiterte Kalman-Filter

In der vorliegenden Arbeit wird das kontinuierlich-diskrete Erweiterte Kalman-Filter (EKF), das für die kontinuierliche Systemdynamik und die diskreten Messungen geeignet ist, verwendet.

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t) + \mathbf{w} \quad t \geq t_0 \quad (4.4.18a)$$

$$\mathbf{y}_k = \mathbf{h}(\mathbf{x}_k, t_k) + \mathbf{v}_k \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (4.4.18b)$$

Es können die ersten beiden Momente, der Erwartungswert  $\hat{\mathbf{x}}$  und die Leistungsdichte  $\mathbf{P}$ , aus der exakten bedingten Filterdichte Gl. (4.4.19) erhalten werden.

$$p(\mathbf{x}_k | \mathbf{Y}_k) = \frac{p(\mathbf{y}_k | \mathbf{x}_k)}{p(\mathbf{y}_k | \mathbf{Y}_{k-1})} p(\mathbf{x}_k | \mathbf{Y}_{k-1}) \quad (4.4.19)$$

Man kann das kontinuierlich-diskrete Erweiterte Kalman-Filter unmittelbar herleiten aus der im letzten Abschnitt beschriebenen Filtertheorie des kontinuierlichen linearisierten bzw. Erweiterten Kalman-Filters. Falls die Prädiktionswerte  $\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}$  und  $\mathbf{P}_{k|k-1}$  schon bekannt sind, so können die ersten beiden Momente  $\hat{\mathbf{x}}_k$  und  $\mathbf{P}_k$  mit den neuen Messgrößen  $\mathbf{y}_k$  berechnet werden. Dazu werden die linearen Fehlergleichungen verwendet, wobei als die Referenzgrößen  $\bar{\mathbf{x}}_k$  und  $\bar{\mathbf{y}}_k$  die Schätzgrößen  $\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}$  und  $\mathbf{h}(\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}, t_k)$  herangezogen werden.

$$\delta \tilde{\mathbf{x}}_k = \delta \tilde{\mathbf{x}}_{k|k-1} + \mathbf{K}_k \{ \delta \mathbf{y}_k - \mathbf{H}_k \delta \tilde{\mathbf{x}}_{k|k-1} \} \quad (4.4.20a)$$

$$\delta \mathbf{y}_k = \mathbf{y}_k - \mathbf{h}(\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}, t_k) \quad (4.4.20b)$$

Durch Einsetzen von Gl. (4.4.20b) in Gl. (4.4.20a) kann die Filtergleichung für den Erwartungswert  $\hat{\mathbf{x}}_k$  ermittelt werden. Die Filtergleichungen für die Leistungsdichte  $\mathbf{P}_k$  und die Verstärkung  $\mathbf{K}_k$  lassen sich unmittelbar dem linearen Kalman-Filter-Algorithmus entnehmen. Schließlich können die Filtergleichungen zum Zeitpunkt der Messungen  $\mathbf{y}_k$  folgendermaßen beschrieben werden.

$$\hat{\mathbf{x}}_k = \hat{\mathbf{x}}_{k|k-1} + \mathbf{K}_k \{ \hat{\mathbf{y}}_k - \mathbf{h}(\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}, t_k) \} \quad (4.4.21)$$

$$\mathbf{P}_k = (\mathbf{I} - \mathbf{K}_k \mathbf{H}_k) \mathbf{P}_{k|k-1} \quad (4.4.22)$$

$$\mathbf{K}_k = \mathbf{P}_{k|k-1} \mathbf{H}_k^T (\mathbf{H}_k \mathbf{P}_{k|k-1} \mathbf{H}_k^T + \mathbf{R}_k)^{-1} \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (4.4.23)$$

Die Definitionen  $\mathbf{H}_k = \left. \frac{\partial \mathbf{h}(\mathbf{x}, t_k)}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}}$  und  $\mathbf{K}_k = \mathbf{K}(\hat{\mathbf{x}}_{k|k-1}, t_k)$  gelten für die Filtergleichungen.

Ferner können die ersten beiden Momente  $\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k}$  und  $\mathbf{P}_{k+1|k}$  bei den bekannten Filterwerten  $\hat{\mathbf{x}}_k$  sowie  $\mathbf{P}_k$  durch Nullsetzen von  $\mathbf{R}_{k+1|k}^{-1}$ , d.h. ohne zusätzliche Messung, vorhergesagt werden.

$$\dot{\hat{\mathbf{x}}}_{k+1|k} = \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k}, t_{k+1}) \quad t_k \leq t_{k+1} < t_{k+2} \quad (4.4.24)$$

$$\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k} = \hat{\mathbf{x}}_k + \int_{t_k}^{t_{k+1}} \mathbf{f}(\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k}, t_{k+1}) dt \quad (4.4.25)$$

$$\dot{\mathbf{P}}_{k+1|k} = \mathbf{F}_{k+1} \mathbf{P}_{k+1|k} + \mathbf{P}_{k+1|k} \mathbf{F}_{k+1}^T + \mathbf{Q}_{k+1} \quad (4.4.26)$$

Hierbei gilt die Definition  $\mathbf{F}_{k+1} = \left. \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}, t_{k+1})}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\hat{\mathbf{x}}_{k+1|k}}$  für die Prädiktionsgleichung (4.4.26).

## 4.5 Simulationsversuche des Erweiterten Kalman-Filters

Im folgenden werden Simulationsstudien zum dynamischen Verhalten des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors mit der Überwachung auf der Basis des EKF (Erweiterten Kalman-Filter) durchgeführt.

Außerdem werden diese Überwachungsergebnisse mit denen der anderen zwei linearen Filter verglichen. Als Zustandsgrößen des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors sind die acht normierten Variablen und zwar die vier Konzentrationen  $I$ ,  $M$ ,  $S$ ,  $X$  die drei Momente  $\mu_0$ ,  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  sowie die Betriebstemperatur  $T$  zu berücksichtigen. Aus diesen Zustandsgrößen lassen sich die vier normierten Messgrößen für die Betriebstemperatur  $T$ , den Monomerumsatz  $X_m$ , das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  und den

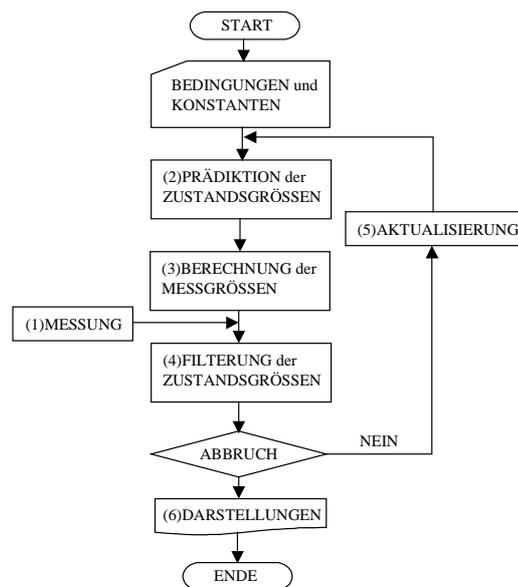


Abb. 4.5.1: Flussdiagramm der Simulation über die Zustandsfilterung des CSTR-Polymerisationsreaktors.

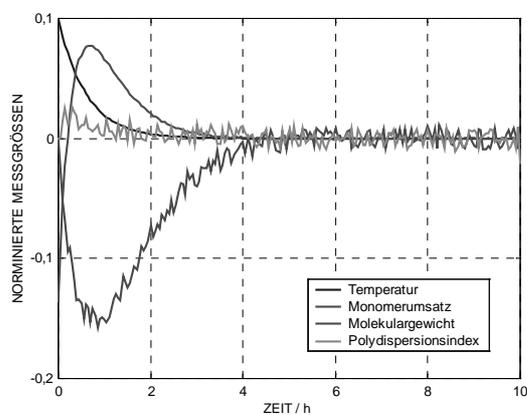
Polydispersionsindex  $I_{PD}$  unmittelbar herleiten. Wie es in Abb. 4.5.1 dargestellt wurde, wird das Simulationsprogramm POLYFIL\_EKF über die Zustandsfilterung mit dem EKF geschrieben. Zuerst werden die zugehörigen Modellparameter und Betriebsbedingungen eingegeben. Dann werden die Messgrößen mit den stochastischen Messgleichungen berechnet. Es werden durch die Simulation die theoretischen Zustandsgrößen auf der Basis des nichtlinearen Zustandsmodells erhalten. Die theoretischen Messgrößen, die mit dem nichtlinearen Messmodell berechnet werden, können auch zur Zustandsfilterung verwendet werden. Durch die Zustandsfilterung, die bis zur Erfüllung der bestimmten Abbruchbedingungen wiederholt durchgeführt wird, können die Störungen erheblich beseitigt werden. Am Ende werden diese Simulationsergebnisse grafisch dargestellt. Mit dem stochastischen Modell Gl. (4.1.6), welches schon in Kapitel 4.1 eingeführt wurde, wird der Simulationsversuch zur Zustandsfilterung durchgeführt. Die in Tab. 4.5.1 zusammengefasste Zulauf- und Gleichgewichtszusammensetzung des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors werden bei den folgenden Simulationen verwendet. Unter diesen Betriebsbedingungen wird zu Beginn eine 10-prozentige Sprungfunktion auf alle Zustandsgrößen gegeben, welche aus den vier Konzentrationen sowie der Reaktionstemperatur abgeleitet werden. In der vorliegenden Arbeit wird das dynamische Antwortverhalten der Messgrößen auf diese Störungen untersucht.

Tabelle 4.5.1: Die Zulauf- und Gleichgewichtszusammensetzung des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors für die Zustandsfilterungssimulation.

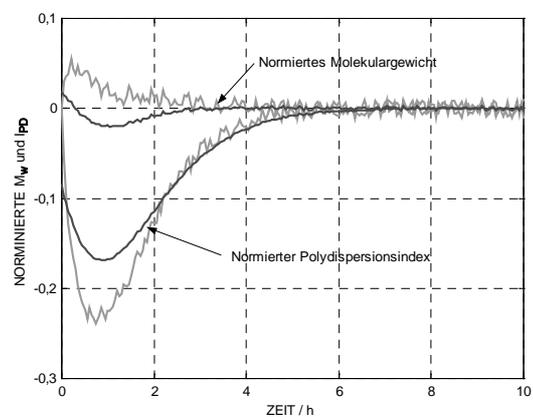
	Monomer	Initiator	Lösungsmittel	Regler
Zulauf	1,0 mol	0,01 mol	5,0 mol	0,001 mol
Gleichgewicht	0,6288 mol	0,0084 mol	5,0 mol	0,001 mol

Zur Berechnung aller Zustandsgrößen wird hierbei das nichtlineare Prozessmodell verwendet. Die normierten Messgrößen für die Reaktionstemperatur, den Monomerumsatz, das mittlere Molekulargewicht und den Polydispersionsindex werden aus den Zustandsgrößen berechnet. In den folgenden Simulationen werden die Messgrößen mit einem Weißen Rauschen beaufschlagt. Die schon in Kapitel 4.1 beschriebene Leistungsdichte des Rauschens ist für die Simulation hier eine vorzugebende Größe. Bei der Polymerisationsreaktion gibt es verschiedene unbekanntere Verunreinigungen, die oft Schwierigkeiten hervorrufen (Kozub-MacGregor 1992). Die Prozess-Störungen, die aus diesen Verunreinigungen verursacht

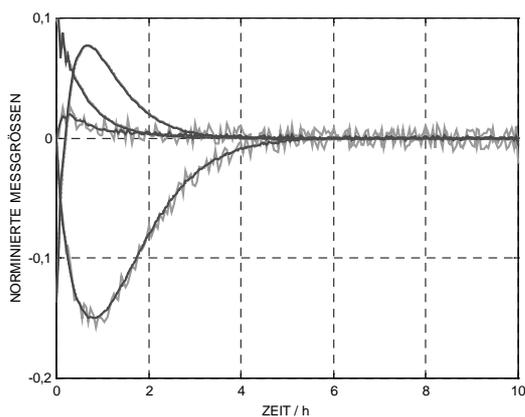
werden, können als Anfangsfehler berücksichtigt werden. Die Anfangsfehler können bei der Abschätzung der Zustandsgrößen zu einer spürbaren Abweichung führen. Die Zustandsgrößen werden zu allen Zeitintervallen der Probeentnahme geschätzt, und diese Informationen werden zur Schätzung der aktuellen Zustandsgrößen verwendet. Mit diesem Algorithmus wird die Zustandsfilterung durchgeführt. Es wird dabei angenommen, dass die Messfehler des mittleren Molekulargewichts sowie des Polydispersionsindex viel größer als die der Reaktionstemperatur bzw. des Monomerumsatzes sind. Aus diesem Grunde werden nur die direkt auf die Produktqualität bezogenen Messgrößen weiter diskutiert.



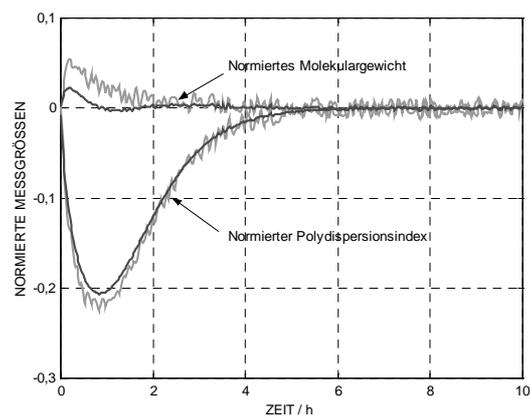
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. 4.5.2: Dynamisches Verhalten der Messgrößen des CSTR-Polymerisationsreaktors (a) und Filterung der Messgrößen mit dem KF (b), dem EKF (c) sowie dem ARXF (d).

In Abb. 4.5.2 (a) wird gezeigt, wie diese Anfangsfehler auf die dynamische Prozessantwort der Zustandsschätzung wirken. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Zulaufzusammensetzung und die Betriebsbedingungen der Zustandsschätzung identisch mit denen der Simulation sind. In Abb. 4.5.2 (b) werden zwei Liniengruppen gezeigt. Die oberen Linien stellen die Polydispersionsindizes dar, wogegen die unteren Linien für die mittleren Molekulargewichte stehen. Jede Liniengruppe enthält die Real-, Mess- und Schätzwerte. Es wird gezeigt, dass die gefilterten Schätzwerte nicht so stark wie die Messwerte schwanken. Außerdem wird ersichtlich, dass das lineare Kalman-Filter im dynamischen Bereich aufgrund der Linearisierung des nichtlinearen Modells weniger korrekt ist. Durch den Einsatz des nichtlinearen Modells kann dieses Problem direkt gelöst werden (Jazwinski 1970). Zweckmäßigerweise wird das Erweiterte Kalman-Filter (EKF) auf diesen Simulationsversuch angewandt. Wie bereits beschrieben wurde, werden das kontinuierliche Prozessmodell und das diskrete Messmodell für das EKF eingesetzt. Unter den gleichen Bedingungen, die in den bisherigen Simulationen verwendet wurden, wird die Simulation durchgeführt, um die Zustandsgrößen des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors durch das EKF abzuschätzen. Die Simulationsergebnisse sind in Abb. 4.5.2 (c) dargestellt. Die geschätzten Messgrößen folgen den Realgrößen sogar im dynamischen Bereich genau, und die Differenzen zwischen den Real- und Schätzgrößen reduziert sich deutlich. Das nichtlineare Modell des Erweiterten Kalman-Filters beinhaltet wichtige Parameter, die jedoch immer nur sehr mühsam und zeitaufwendig ermittelt werden können. Statt des theoretischen nichtlinearen Modells kann ein auf Parameteridentifizierung basiertes Modell zur Filterung verwendet werden. In der vorliegenden Arbeit wird das multivariable ARX-(auto-regressive exogeneous input)-Modell zum Filter-Algorithmus realisiert. Die Simulationsbedingungen entsprechen denen der bisherigen Simulationen. Sie werden in Abb. 4.5.2 (d) dargestellt. Die Online-Überwachung des mittleren Molekulargewichts und des Polydispersionsindex mittels des ARX-Filters ist deutlich genauer als die des linearen Kalman-Filters, und die Schätzleistung des ARX-Filters ist vergleichbar mit der des Erweiterten Kalman-Filters. Nach diesen Ergebnissen scheint die Anwendung des ARX-Filters für die Online-Überwachung des kontinuierlich betriebenen Polymersynthesereaktors vorteilhaft zu sein.

Für den kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktor sind drei Schätzalgorithmen bewertet worden. Das linearisierte Kalman-Filter kann einfach benutzt werden, um die Zustandsgrößen des Polymerisationsreaktors abzuschätzen, aber eine zufriedenstellende Genauigkeit kann mit diesem linearen Filter nicht erwartet werden. Alternativ kann das

Erweiterte Kalman-Filter benutzt werden, um genauere Zustandsgrößen des Polymerisationsreaktors zu ermitteln. Das EKF erfordert das nichtlineare Modell des Polymerisationsreaktors, dessen Entwicklung sehr kosten- und zeitaufwendig ist. Daher ist das EKF schwer für komplexe Chemieprozesse einzusetzen. In der vorliegenden Arbeit ist eine neue Zustandsschätzeinrichtung, die auf dem ARX-Modell basiert, für die Online-Überwachung des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors entwickelt worden. Dieser Zustandsschätzer wurde mit den konventionellen Zustandsschätzern wie dem KF und dem EKF verglichen. Die beiden wichtigsten Vorteile des ARX-Filters sind, dass es genauer als das lineare Kalman-Filter und einfacher als das Erweiterte Kalman-Filter ist. Mit dem geringeren Rechenaufwand kann das ARX-Filter eine angemessene Genauigkeit gewährleisten. Es ist daher eine sehr vorteilhafte Methode für die Zustandsschätzung des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors.

Analog dem CSTR-Polymerisationsreaktor lässt sich das dynamische Prozessverhalten des Batch-Polymerisationsreaktors mit dem EKF filtern. Dafür wird das Simulationsprogramm POLYFILT\_EKF\_BATCH, das auf das MODEL\_BATCH zurückgeht, geschrieben. Diese Simulation wird mit dem stochastischen Ansatz Gl. (4.1.6) unter den in Tab. 2.1.2 gegebenen Bedingungen durchgeführt. Die Simulationsergebnisse für den Monomerumsatz und die Reaktionstemperatur werden in Abb. 4.5.3 dargestellt.

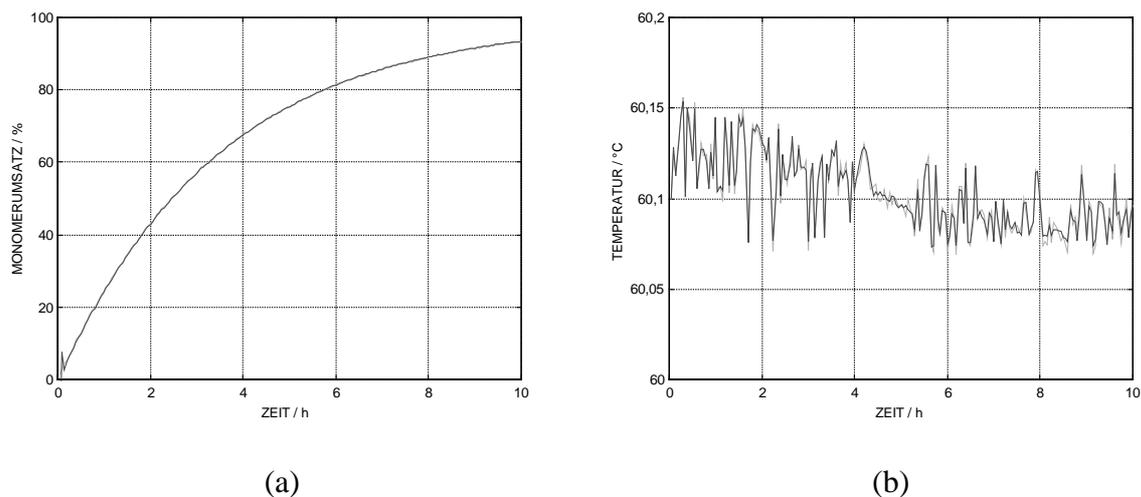


Abb. 4.5.3: Simulationsergebnisse der EKF-Filterungen des Batch-Polymerisationsreaktors für den Monomerumsatz (a), die Reaktionstemperatur (b).

## 5 Prozessführung des CSTR-Polymerisationsreaktors

Für die Prozessführung eines praktischen Prozesses sind die Schritte Modellierung, Regelstruktur, Regelkreisanalyse und Reglerparameteroptimierung durchzuführen. In Kapitel 2 wurde bereits auf die Modellierung des Polymerisationsreaktors eingegangen. Daraus ergab sich ein Prozessmodell, mit dem das dynamische Verhalten des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsrührkessels innerhalb des interessierenden Betriebsbereichs mit guter Genauigkeit wiedergegeben werden kann. Die Regelstruktur beruht grundsätzlich auf dem in Kapitel 2 aufgebauten Prozessmodell und den im letzten Kapitel entwickelten Zustandsschätzer. In Kapitel 5.1 wird eine günstige Regelkonfiguration zwischen Ein- und Ausgangsgrößen für die dezentrale Eingrößenregelung des Polymerisationsreaktors ausgewählt. Im nächsten Abschnitt werden PI-Regler in die Regelkreise der dezentralen Eingrößenregelung eingesetzt und damit die Reglerparameter geeignet eingestellt. Darauf werden diese Regelkreise durch Simulation überprüft und analysiert. Anschließend wird ein nichtlinearer Mehrgrößenregler auf den CSTR-Polymerisationsreaktor in Kapitel 5.3 angewendet. Dabei werden zwei Fallstudien durchgeführt, der Vorteil des nichtlinearen Mehrgrößenreglers anschaulich gezeigt und die Simulationsergebnisse diskutiert.

### 5.1 Bestimmung der Regelkonfiguration

Im letzten Kapitel wurden die Grundlagen für die Zustandsschätzverfahren für den hier untersuchten CSTR-Polymerisationsreaktor zusammengestellt. Hierdurch konnten genauere Messgrößen gewonnen werden. Durch die Rückführung dieser Messgrößen kann der CSTR-Polymerisationsreaktor zweckmäßig geregelt werden. Dabei werden PI-Regler als unterlagerte konventioneller Regler eingesetzt. Für die Prozessführung ist der kontinuierlich betriebene Polymerisationsreaktor eine Regelstrecke mit den 6 Eingangsgrößen, nämlich den 4 Zulaufsströmen, dem Kühlwasser- sowie dem Produktstrom, und 6 Ausgangsgrößen, nämlich dem Füllstand, der Dichte und der Temperatur des Reaktionsgemischs, dem Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung des Polymers sowie der Konzentration des Lösungsmittels (s. Abb. 5.1.1). Ein Regler sollte aus allen verfügbaren Informationen wie den Messgrößen und den Störungen alle 6 Eingangsgrößen manipulieren, um die 6 Ausgangsgrößen konstant auf ihren Sollwerten zu halten. Die Verwendung eines komplexen MIMO-(Multi-Input Multi-Output)-Reglers (6×6-Regler für den CSTR-Polymerisationsreaktor) wird in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht betrachtet. Durch eine

Regelkonfiguration lassen sich dezentrale SISO-(Single-Input Single-Output)-Systeme identifizieren, die den Forderungen bezüglich Einfachheit, Transparenz und Bedienerfreundlichkeit entsprechen.

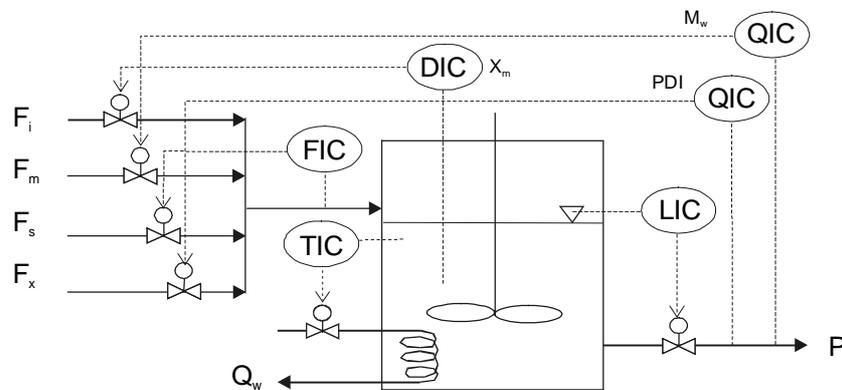


Abb. 5.1.1: Eine Regelkonfiguration des CSTR-Polymerisationsreaktors

Für die Regelungen des Füllstands und der Temperatur des Reaktionsgemisches und des Zulaufstroms des Lösungsmittels werden die 3 Eingangsgrößen festgelegt, die sich aus der gewählten Regelkonfiguration für die Qualitätsregelung ergeben. Weiterhin kann eine gezielte Molekulargewichtsverteilung, die unter dem Wert 2,0 gehalten werden soll, bei stationären Bedingungen durch angemessene Zuströmung des Kettenlängenreglers ohne Schwierigkeiten gewährleistet werden. Auf diese Weise wird die 6×6 Regelaufgabe auf eine 2×2 Regelung reduziert. Das verbleibende Problem besteht darin, welche der zwei Stellgrößen zur Regelung des Monomerumsatzes und des Polymermassenmittels herangezogen werden. Erstens werden die RGA (Relative Gain Array) sowie die PRGA (Performance Relative Gain Array) aus der Übertragungsmatrix abgeleitet und damit die Interaktion zwischen den zwei Regelkreisen analysiert. Nebenbei wird die Singuläre-Werte-Zerlegung (SVD: Singular Value Decomposition) als ein weiteres Kriterium für die Regelkonfiguration verwendet. Zur Entfernung der instabilen Paarungen sowie der unregelbaren Regelkonfiguration werden der Niederlinski-Index sowie die Konditionszahl verwendet. Mit Hilfe der RDG (Relative Disturbance Gain) sowie der CLDG (Closed Loop Disturbance Gain), die grundsätzlich auf den Störungsübertragungsfunktionen beruhen, wird überprüft, ob die ausgewählten Regelkonfiguration regelbar ist.

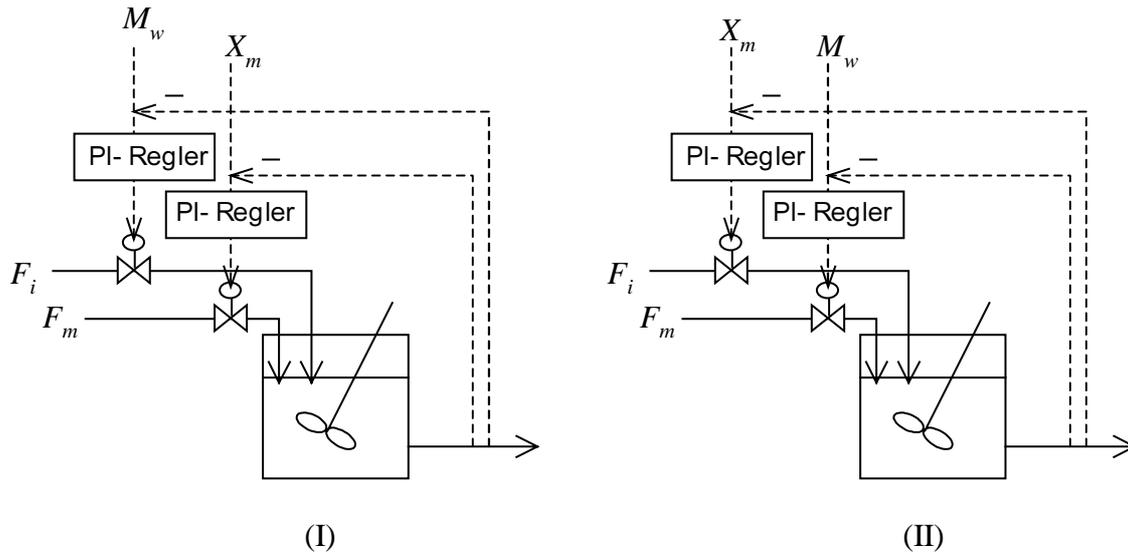


Abb. 5.1.2: Zwei Paarungsmöglichkeiten (I) und (II) des  $2 \times 2$  Regelsystems.

### 5.1.1 Relative Gain Array (RGA) und Performance Relative Gain Array (PRGA)

Bei Mehrgrößensystemen ist eine Regelgröße eine Funktion von allen Stellgrößen. Die Interaktion zwischen den Stell- und Regelgrößen muss daher bei der Bestimmung der Regelstruktur berücksichtigt werden. Die Relative Gain Array (RGA), die von Bristol (1966) erstmals zur stationären Beurteilung der Interaktion eingeführt und von McAvoy (1983) über den ganzen Frequenzbereich erweitert wurde, ist eines der in der Industrie am häufigsten verwendeten Analysemethoden für die Verkopplung zwischen den Regelkreisen des Mehrgrößensystems. Die stationäre RGA  $\Lambda(0)$  beruht auf der stationären Übertragungsmatrix  $G(0)$  für einen Prozess mit  $m$  Stellgrößen und  $n$  Regelgrößen. Das Element  $\lambda_{ij}$  der RGA bedeutet eigentlich die Regelgrößensensitivität nach der Stellgrößenänderung und ist damit wie folgt definiert.

$$\lambda_{ij} = \frac{\left(\frac{\partial y_i}{\partial u_j}\right)_{u_{i=1, \dots, m; i \neq j}}}{\left(\frac{\partial y_i}{\partial u_j}\right)_{y_{j=1, \dots, n; j \neq i}}} \quad (5.1.1)$$

Es ist durch das Verhältnis zwischen den Verstärkungen der offenen und geschlossenen Regelkreise definiert (Wozny 1997). Aus diesen einzelnen Elementen  $\lambda_{ij}$  setzt sich die RGA-Matrix  $\Lambda(s)$  zusammen. Für die Paarungswahl und die Stabilitätsuntersuchung wird die RGA verwendet. Shinskey (1984) hat die wichtigen Eigenschaften des Relative-Gain  $\lambda_{ij}$  zusammengefasst (Tab. 5.1.1).

Tabelle 5.1.1: Wichtige Eigenschaften des Relative-Gain  $\lambda_{ij}$  (Shinskey 1984)

$\lambda_{ij}$	Bemerkung
$\lambda_{ij} < 0$	Infolge des Integralanteils wird der Regelkreis instabil.
$\lambda_{ij} = 0$	Die Regelung hängt völlig von anderen Regelkreisen ab.
$0 < \lambda_{ij} < 1$	Die Interaktion verbreitert die Periode und die Verstärkung nimmt zu.
$\lambda_{ij} = 1$	Es gibt keine Interaktion mit anderen Regelkreisen.
$\lambda_{ij} > 1$	Die Interaktion beeinflusst negativ die Regelung.
$\lambda_{ij} = \infty$	Die Regelkreise sind völlig abhängig voneinander.

Aus Tab. 5.1.1 ergeben sich in einfacher Weise zwei Paarungsanweisungen. Auf jeden Fall sollen negative Paarungselemente  $\lambda_{ij}$  vermieden werden, und die Diagonalelemente der RGA-Matrix sollen nahe bei Eins sein. Für die RGA gibt es eine nützliche Eigenschaft, dass die Summe aller Spalten sowie aller Zeilen gleich Eins ist (Morari-Zafiriou 1989).

$$\sum_i \lambda_{ij} = \sum_j \lambda_{ij} = 1 \quad (5.1.2)$$

In der Praxis lässt sich die RGA  $\Lambda(s)$  durch die Matrixmultiplikation (elementweise) der Übertragungsmatrix  $\mathbf{G}(s)$  mit der transponierten inversen Matrix  $(\mathbf{G}(s)^{-1})^T$  erhalten. Dafür ist angenommen, dass die  $\mathbf{G}(s)$  eine nicht-singuläre quadratische Matrix ist (Morari-Zafiriou 1989, Lausch 1998).

$$\Lambda(s) = \mathbf{G}(s) \otimes (\mathbf{G}(s)^{-1})^T \quad (5.1.3)$$

Mit dieser RGA  $\Lambda$  können nur zweiseitige Verkopplungen untersucht werden. So ist die RGA  $\Lambda$  beispielsweise bei einer Dreieckübertragungsmatrix  $\mathbf{G}$  eine Einheitsmatrix  $\mathbf{I}$ . Dagegen liefert die PRGA (Performance Relative Gain Array)  $\Gamma(s)$ , die in Gl. (5.1.4) definiert ist, Informationen über die einseitige Kopplungen (Skogestad-Postlethwaite 1996).

$$\Gamma(s) = \mathbf{G}^*(s) \cdot \mathbf{G}(s)^{-1} \quad (5.1.4)$$

Das  $\mathbf{G}^*(s)$  kennzeichnet hierbei die Diagonalmatrix, welche nur aus den Diagonalelementen der  $\mathbf{G}(s)$  besteht. Die Diagonalelemente der PRGA  $\Gamma$  sind immer gleich denen der RGA  $\Lambda$ , aber die Nicht-Diagonalelemente der  $\Gamma$  können sich von denen der  $\Lambda$  unterscheiden. Ist das der Fall, so treten einseitige Verkopplungen auf. Die PRGA besitzt jedoch auch einige Nachteile gegenüber der RGA. Die PRGA ist abhängig von den angeordneten Paarungen, und die Nicht-Diagonalelemente der PRGA sind abhängig von der Normierung der Ausgangsgrößen (Skogestad-Postlethwaite 1996).

Für die offenen Regelkreise des CSTR-Polymerisationsreaktors wird das dynamische Verhalten der Ausgangsgrößen bei einer 10-prozentigen sprungförmigen Eingangsänderung im dynamischen Simulationsprogramm SIMULINK simuliert (Abb. 5.1.3). Die Eingangsgrößen sind hier die normierten Initiator- und Monomerzulaufströme, und die Ausgangsgrößen sind der normierte Monomerumsatz und das normierte Molekulargewicht.

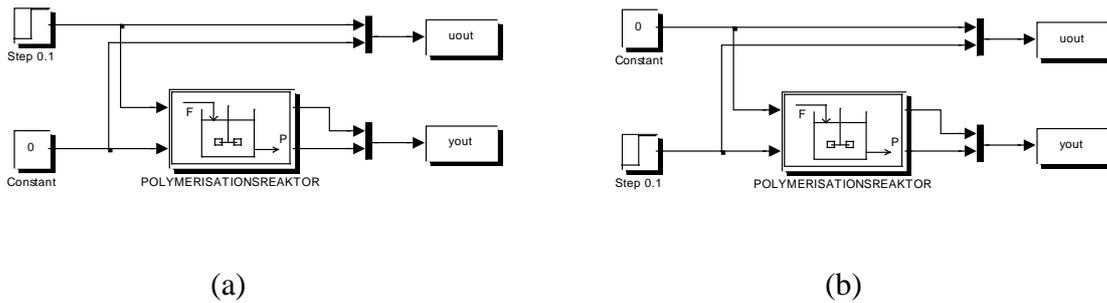


Abb. 5.1.3: SIMULINK-Blockschaltbildungen, mit denen das dynamische Verhalten der Regelgrößen bei einer 10-prozentigen sprungförmigen Eingangsänderung des Initiatorzulaufs (a) und des Monomerzulaufs (b) simuliert werden.

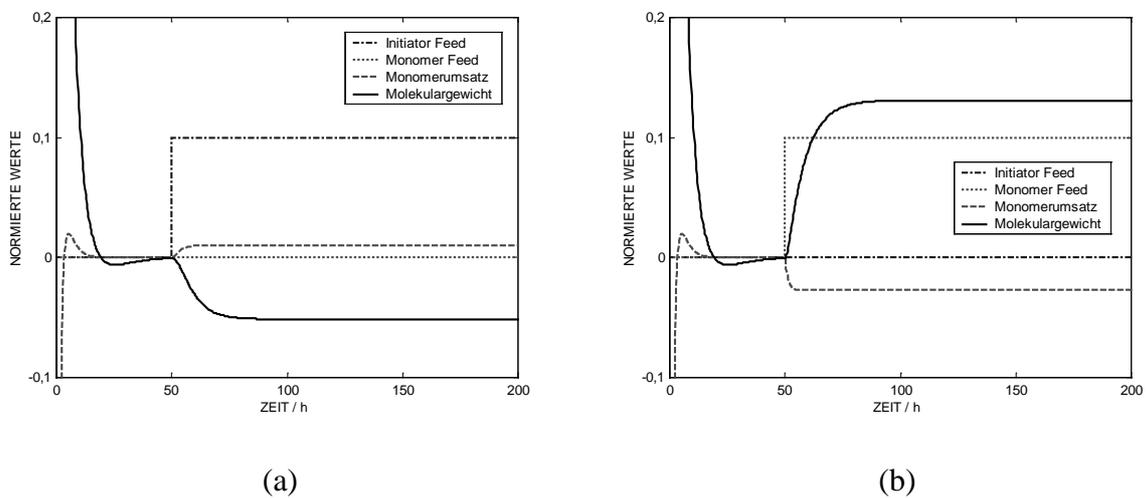


Abb. 5.1.4: Das dynamische Antwortverhalten der Regelgrößen bei einer 10-prozentigen sprungförmigen Eingangsänderung des Initiatorzulaufs (a) und des Monomerzulaufs (b) simuliert werden.

Nach 50 Stunden wird die 10-prozentige sprungförmige Eingangsänderung durchgeführt. Das Molekulargewicht des Polymers fällt bei der sprungförmigen Zunahme des Initiatorzulaufs ab

und nimmt bei der sprunghaftigen Zunahme des Monomerzulaufs zu. Der Monomerumsatz nimmt hingegen bei der sprunghaftigen Zunahme des Initiatorzulaufs zu und fällt bei der sprunghaftigen Zunahme des Monomerzulaufs ab. Die Simulationsergebnisse werden graphisch in Abb. 5.1.4 dargestellt und damit die Übertragungsmatrix  $G(s)$  mit den PT2-Gliedern wie folgt identifiziert.

$$G(s) = \begin{pmatrix} \frac{-0,0230}{(s + 0,3003)(s + 0,1511)} & \frac{0,0320}{(s + 0,9498)(s + 0,3279)} \\ \frac{0,1000}{(s + 0,5240)(s + 0,1466)} & \frac{-0,7270}{(s + 1,8394)(s + 1,4610)} \end{pmatrix}$$

Diese Identifikation wird mit dem LM-Verfahren, das bereits im zweiten Kapitel eingeführt wurde, durchgeführt. Darüber hinaus lassen sich die Elementfrequenzgänge  $G_{11}(j\omega)$ ,  $G_{12}(j\omega)$ ,  $G_{21}(j\omega)$  und  $G_{22}(j\omega)$  des Frequenzgangs  $G(j\omega)$ , der unmittelbar physikalisch interpretiert oder gemessen werden kann, in den Bode-Diagrammen aufzeichnen. (Abb. 5.1.5).

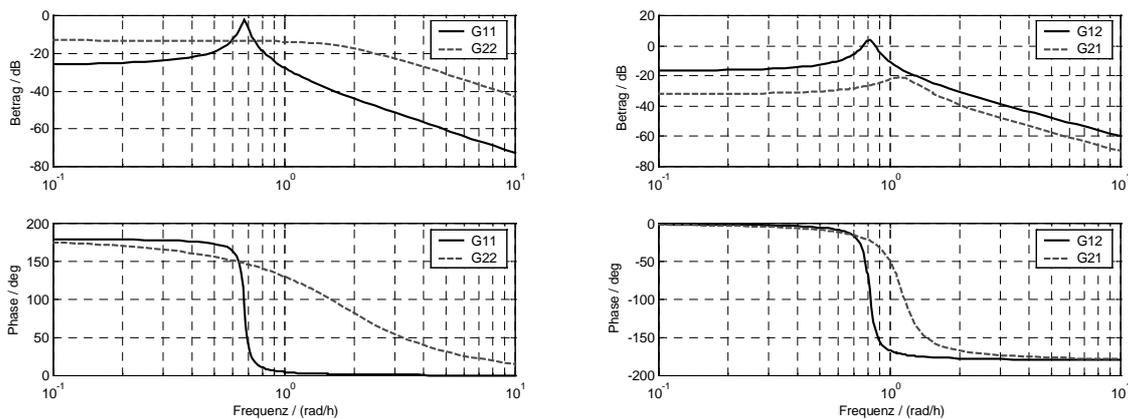


Abb. 5.1.5: Amplituden- und Phasengänge der vier Elementfrequenzgänge  $G_{11}(j\omega)$ ,  $G_{12}(j\omega)$ ,  $G_{21}(j\omega)$  und  $G_{22}(j\omega)$  des Frequenzgangs  $G(j\omega)$  auf den Bode-Diagrammen.

$\lambda_{11}(s)$  der RGA und die Nicht-Diagonalelemente  $\gamma_{12}(s)$  und  $\gamma_{21}(s)$  der PRGA aus Gl. (5.1.3) und (5.1.4) sind wie folgt in die Funktion von Übertragungsfunktionen  $G_{11}(s)$ ,  $G_{12}(s)$ ,  $G_{21}(s)$  und  $G_{22}(s)$  abgeleitet.

$$\lambda_{11}(s) = \frac{G_{11}(s) \cdot G_{22}(s)}{G_{11}(s) \cdot G_{22}(s) - G_{12}(s) \cdot G_{21}(s)}$$

$$\gamma_{12}(s) = \frac{-G_{11}(s) \cdot G_{12}(s)}{G_{11}(s) \cdot G_{22}(s) - G_{12}(s) \cdot G_{21}(s)}$$

$$\gamma_{21}(s) = \frac{-G_{22}(s) \cdot G_{21}(s)}{G_{11}(s) \cdot G_{22}(s) - G_{12}(s) \cdot G_{21}(s)}$$

Diese Folgegleichungen, die aus den Zähler- und Nennerpolynomen der 8-ten Ordnung von  $s$  bestehen, sind anschaulich in Tab 5.1.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.1.2: Koeffizienten der Zähler und Nenner von  $\lambda_{11}(s)$ ,  $\gamma_{12}(s)$  und  $\gamma_{21}(s)$ .

Ordnung	$\lambda_{11}(s)$		$\gamma_{12}(s)$		$\gamma_{21}(s)$	
	Zähler	Nenner	Zähler	Nenner	Zähler	Nenner
8	0,0167	0,0135	0,0135	0,0727	0,0135	0,0233
7	0,0522	0,0347	0,0351	0,2269	0,0383	0,0726
6	0,1155	0,0668	0,0708	0,5021	0,0870	0,1607
5	0,1432	0,0667	0,0760	0,6226	0,1106	0,1992
4	0,1899	0,1085	0,1230	0,8255	0,1703	0,2642
3	0,1137	0,0538	0,0670	0,4941	0,1152	0,1581
2	0,1116	0,0687	0,0871	0,4853	0,1420	0,1553
1	0,0272	0,0142	0,0214	0,1181	0,0459	0,0378
0	0,0213	0,0142	0,0212	0,0928	0,0403	0,0297

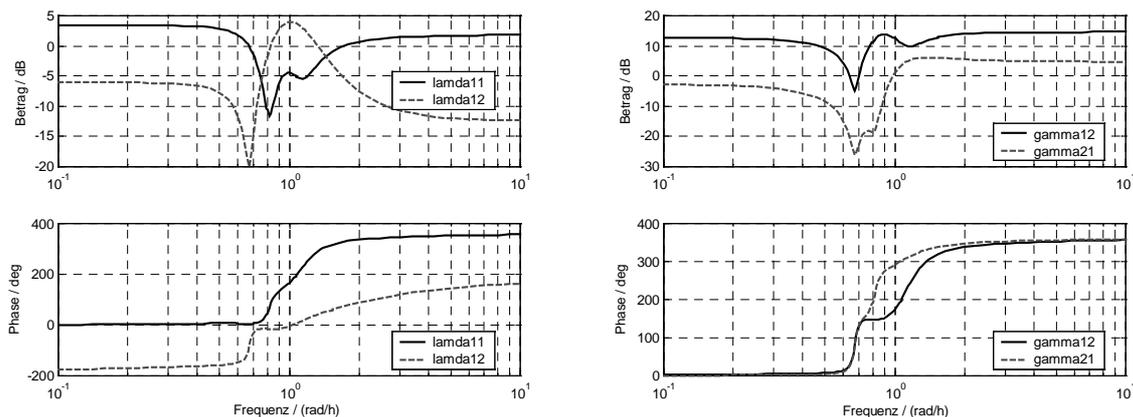


Abb. 5.1.6: Amplituden- und Phasengänge der vier Elementfrequenzgänge  $\lambda_{11}(j\omega)$ ,  $\lambda_{12}(j\omega)$ ,  $\gamma_{12}(j\omega)$  und  $\gamma_{21}(j\omega)$  auf den Halblogarithmusbildern.

Nach der Regel von Gl. (5.1.2) lässt sich auch das Relative-Gain  $\lambda_{12}(s)$  mit  $\lambda_{11}(s)$  berechnen. Ferner werden die praktischen Frequenzgänge  $\lambda_{11}(j\omega)$ ,  $\lambda_{12}(j\omega)$ ,  $\gamma_{12}(j\omega)$  und  $\gamma_{21}(j\omega)$  berechnet

und damit in Abb. 5.1.6 aufgezeichnet. Für die praktischen Anwendungen können die stationäre RGA  $A(0)$  und die PRGA  $\Gamma(0)$  in der Frequenz  $\omega$  von Null wie folgt berechnet werden.

$$A(0) = \begin{pmatrix} 1,4887 & -0,4987 \\ -0,4987 & 1,4887 \end{pmatrix} \text{ und } \Gamma(0) = \begin{pmatrix} 1,4887 & 4,3862 \\ 0,7367 & 1,4887 \end{pmatrix}$$

Nach der RGA lässt sich die Konfiguration der 2×2 Regelung festlegen, so dass das Molekulargewicht des Polymers mit dem Initiatorzulauf geregelt werden soll. Entsprechend soll der Monomerumsatz mit dem Monomerzulauf geregelt werden. Im umgekehrten Fall wird der Prozess instabil. Da die Interaktion negativ die Regelung beeinflusst, ist ein großer Stellgrößenaufwand erforderlich für diese Regelung. Für die einseitige Regelung nur von dem Monomerumsatz wird aber der Initiatorzulauf anlässlich dieser PRGA empfohlen.

### 5.1.2 Singuläre Werte Zerlegung (SVD)

Neben der RGA kann die Singuläre Werte Zerlegung (SVD: Singular Value Decomposition) als ein weiteres Kriterium für die Regelkonfiguration angewendet werden (Schork et al. 1993). Für die Anwendung der SVD lässt sich die Frequenzgangmatrix  $G(j\omega)$  des CSTR-Polymerisationsreaktors bei einer bestimmten Frequenz  $\omega$  wie folgt in drei Teilmatrizen  $U$ ,  $S$  und  $V^T$  zersetzen.

$$G(j\omega) = U S V^T \quad (5.1.5)$$

Die Diagonalelemente der Matrix  $S$  von Gl. (5.1.5) sind die "Eigenwerte" der Matrix  $G$  und werden absenkend angeordnet. Die Spaltenvektoren der Matrix  $U$  werden als die „linken singulären Vektoren“ der Matrix  $G$  bezeichnet. Analog werden die Spaltenvektoren der  $V$  als die „rechten singulären Vektoren“ der  $G$  bezeichnet. Die Regelgröße, die zum größten Element des ersten linken singulären Vektors  $U_1$  herangezogen wird, soll paarweise mit der Stellgröße, die sich auf das größte Element (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens) des ersten Rechten Singulären Vektors  $V_1$  bezieht, angeordnet werden.

In der Praxis wird die SVD der  $G(j\omega)$  des CSTR-Polymerisationsreaktors bei den Frequenzen  $\omega$  von 0,  $10^{-1}$ ,  $10^0$  und  $10^1$  [rad/h] durchgeführt. Die Ergebnisse sind anschaulich in Tab. 5.1.3 zusammengefasst. Aus der SVD der stationären Gain-Matrix  $G(0)$  wird ersichtlich, dass der zum Element 0,8172 des  $U_1$  herangezogene Monomerumsatz mit dem auf das Element

$-0,9829$  des  $V_1$  bezogenen Monomerzulauf angeordnet werden soll, um die kleinste Interaktion der beiden Regelkreise zu liefern. Infolgedessen soll das Molekulargewicht mit dem Initiatorzulauf geregelt werden. Diese Folge stimmt mit dem aus der RGA erhaltenen Resultat überein. Bei der Frequenz von  $10^0$  [rad/h] wird aber das umgekehrte Ergebnis gezeigt. So muss diese Regelkonfiguration weiter mit der dynamischen Simulation überprüft werden.

Tabelle 5.1.4: Singuläre Werte Zerlegung (SVD) der Frequenzgangmatrix  $G(j\omega)$  des CSTR-Polymerisationsreaktors bei den Frequenzen  $\omega$  von  $0$ ,  $10^{-1}$ ,  $10^0$  und  $10^1$  [rad/h].

$\omega$	$G(j\omega)$	$U$	$S$	$V$
$0$	$\begin{matrix} -0,0510 & +0,1491 \\ +0,0250 & -0,2203 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -0,5764 & +0,8172 \\ +0,8172 & +0,5764 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,2706 & 0 \\ 0 & 0,0277 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +0,1842 & -0,9829 \\ -0,9829 & -0,1842 \end{matrix}$
$10^{-1}$	$\begin{matrix} -0,0521 & +0,1514 \\ +0,0252 & -0,2195 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -0,5839 & +0,8119 \\ +0,8119 & +0,5839 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,2714 & 0 \\ 0 & 0,0281 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +0,1876 & -0,9823 \\ -0,9823 & -0,1876 \end{matrix}$
$10^0$	$\begin{matrix} +0,0416 & -0,2879 \\ +0,0510 & -0,1336 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +0,9000 & +0,4359 \\ +0,4359 & -0,9000 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,3230 & 0 \\ 0 & 0,0283 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +0,1849 & -0,9828 \\ -0,9828 & -0,1849 \end{matrix}$
$10^{+1}$	$\begin{matrix} +0,0002 & -0,0010 \\ -0,0003 & +0,0070 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +0,1440 & -0,9896 \\ -0,9896 & -0,1440 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,0071 & 0 \\ 0 & 0,0002 \end{matrix}$	$\begin{matrix} +0,0501 & -0,9987 \\ -0,9987 & -0,0501 \end{matrix}$

### 5.1.3 Niederlinski-Index $NI$ und Konditionszahl $CN$

Es lässt sich der Niederlinski-Index  $NI$ , der in Gl. (5.1.6) definiert ist, zur Entfernung der instabilen Paarungen verwenden. Für den geschlossenen Regelkreis ist das System auf jeden Fall instabil, wenn der  $NI$  negativ ist (Niederlinski 1971, Schork et al. 1993). Vorausgesetzt, dass sowohl die Übertragungsmatrix  $G(s)$  als auch jeder einzelne Regelkreis stabil sind, gilt:

$$NI = \frac{\det(\mathbf{G}(0))}{\prod_{i=1}^n G_{ii}(0)} \quad (5.1.6)$$

Außerdem soll jeder Regler der dezentralen Regelkreise einen Integralteil besitzen (Niederlinski 1971, Lausch 1998). Zu beachten ist hier, dass die Anforderung  $NI > 0$  nur eine notwendige aber nicht hinreichende Stabilitätsbedingung ist (Schork et al. 1993). Für das  $2 \times 2$ -Regelsystem des CSTR-Polymerisationsreaktors wird der  $NI$  folgendermaßen mit den stationären Übertragungsfunktionen beschrieben.

$$NI = \frac{G_{11}(0) \cdot G_{22}(0) - G_{12}(0) \cdot G_{21}(0)}{G_{11}(0) \cdot G_{22}(0)} \quad (5.1.7)$$

Aus Gl. (5.1.7) wird der positive Wert von  $NI = 0,6672$  erhalten, und damit kann man nicht sagen, dass diese Regelkonfiguration instabil ist.

Auf der andern Seite lässt sich die Konditionszahl  $CN$ , die unter dem Verhältnis zwischen dem maximalen und minimalen singulären Wert  $\sigma_{\max}$  und  $\sigma_{\min}$  verstanden wird, als ein quantitatives Regelbarkeitskriterium einführen.

$$CN = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \quad (5.1.8)$$

Die singulären Werte  $\sigma_{\max}$  und  $\sigma_{\min}$  der Gain-Matrix  $\mathbf{G}(0)$  sind als die nichtnegativen quadratischen Wurzeln der Eigenwerte  $\lambda_{\max}$  und  $\lambda_{\min}$  von  $\mathbf{G}(0)^T \mathbf{G}(0)$  definiert.

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\lambda_{\max}(\mathbf{G}(0)^T \cdot \mathbf{G}(0))} \quad \text{und} \quad \sigma_{\min} = \sqrt{\lambda_{\min}(\mathbf{G}(0)^T \cdot \mathbf{G}(0))} \quad (5.1.9)$$

vorausgesetzt, dass die erste Wurzel  $\sigma_{\max}$  größer oder gleich der nächsten Wurzel  $\sigma_{\min}$  ist. Der maximale und minimale singuläre Wert lässt sich auch durch die euklidische und spektrale 2-Norm der Gain-Matrix  $\mathbf{G}(0)$  definieren, wobei die spektrale 2-Norm unbedingt kleiner oder gleich der euklidischen 2-Norm ist (Morari-Zafiriou 1989).

$$\sigma_{\max} = \|\mathbf{G}(0)\|_2 \quad \text{und} \quad \sigma_{\min} = \left( \|\mathbf{G}(0)^{-1}\|_2 \right)^{-1}$$

In der Praxis gibt die Gain-Matrix  $\mathbf{G}(0)$  des CSTR-Polymerisationsreaktors die Eigenwerte  $\lambda_{\max} = 0,0732$  und  $\lambda_{\min} = 0,0008$  ab, welche weiter die singulären Werte  $\sigma_{\max} = 0,2706$  und  $\sigma_{\min} = 0,0277$  liefern. Dann kann die  $CN$  von 9,7765 durch Gl. (5.1.8) erhalten werden. Eine hohe Konditionszahl  $CN$  deutet auf ein schwieriges Prozessführungsproblem hin (Schork et al. 1993). Aus der  $CN$  von 9,78 wird ersichtlich, dass diese dezentrale Regelung durchgeführt werden kann. Hierbei muss aber betont werden, dass diese Folgerung auf der Basis der stationären Information erreicht wurde. Deshalb muss diese Resultat weiter z.B. mit der dynamischen Simulation überprüft werden.

## 5.1.4 Relative Disturbance Gain (RDG) und Closed Loop Disturbance Gain (CLDG)

Analog zur RGA für das dynamische Verhalten lässt sich die RDG (Relative Disturbance Gain) für das dynamische Störverhalten verwenden. Diese RDG  $\beta_{ik}$  ist eigentlich die Sensitivität einer Stellgröße  $u_i$  auf eine Störung  $d_k$ , und damit wird die RDG-Matrix  $B(s)$  aus der Übertragungsmatrix  $G(s)$  sowie der Störungsübertragungsmatrix  $G_d(s)$  wie folgt erhalten (Skogestad-Postlethwaite 1996).

$$B(s) = \left( G^*(s) \cdot G(s)^{-1} \cdot G_d(s) \right) \otimes G_d(s)^{-1} \quad (5.1.10)$$

Das  $G^*(s)$  kennzeichnet hierbei die Diagonalmatrix, welche nur aus den Diagonalelementen der  $G(s)$  besteht. Beim Element von  $\beta_{ik} > 1$  kann die mit der Störung  $d_k$  geführten Stellgröße  $u_i$  durch die Entkopplung reduziert werden. Da die  $\beta_{ik}$  aber stark abhängig von den gewählten Paarungen ist, sollte dieses Verfahren erst nach einer Prüfung auf eine diagonaldominante Matrix mit anderen Verfahren angewendet werden (Lausch 1998). Analog zur RDG wird die Verstärkung CLDG (Closed Loop Disturbance Gain) auch als eine wichtige Kennzahl für die Analyse des Störverhaltens berücksichtigt. Diese CLDG-Matrix  $A(s)$  bezieht sich folgendermaßen zur PRGA  $\Gamma(s)$ .

$$A(s) = G^*(s) \cdot G(s)^{-1} \cdot G_d(s) = \Gamma(s) \cdot G_d(s) \quad (5.1.11)$$

Darüber hinaus kann die folgende Beziehung zwischen der CLDG  $\delta_{ik}$ , welche zum Ausregeln der Störung  $d_k$  auf die Regelgröße  $y_i$  wirkt, und der entsprechenden RDG  $\beta_{ik}$  abgeleitet werden.

$$\beta_{ik}(s) = \delta_{ik}(s) \cdot \left( G_d(s)^{-1} \right)_{ik} \quad (5.1.12)$$

Bei der Regelkonfiguration soll daher erstrebt werden, die CLDG  $\delta_{ik}$  sowie das PRGA-Element  $\gamma_{ij}$  zu verkleinern (Skogestad-Postlethwaite 1996).

Für die gewählten Regelkreise des CSTR-Polymerisationsreaktors wird das dynamische Verhalten der Regelgrößen bei der 10-prozentigen sprungförmigen Störung im dynamischen Simulationsprogramm SIMULINK simuliert (Abb. 5.1.7). Daraus lässt sich durch Identifikation die Störungsübertragungsmatrix  $G_d(s)$  ermitteln. Nach 50 Stunden wird eine 10-prozentige sprungförmige Störung zu einer Regelgröße hinzugefügt. Aufgrund der zum Molekulargewicht hinzugefügten sprungförmigen Störung verhält sich das Molekulargewicht analog zum dynamischen Verhalten eines phasenhebendes Gliedes (Lag) und damit der Monomerumsatz wie ein PT2-Glied (Abb. 5.1.9 (a)). Analog verhält sich der Monomerumsatz beim Auftreten der zum Monomerumsatz hinzugefügten sprungförmigen

Störung wie ein Phasenanhebendes Glied (Lag) und das Molekulargewicht wie ein PT2-Glied (Abb. 5.1.9 (b)). Die Simulation wird für 200 Stunden mit der im SIMULINK integrierten Funktion ODE45 durchgeführt. Bis 50 Stunden wird die Simulation ohne Regelung durchgeführt und danach mit der Regelung weitergeführt.

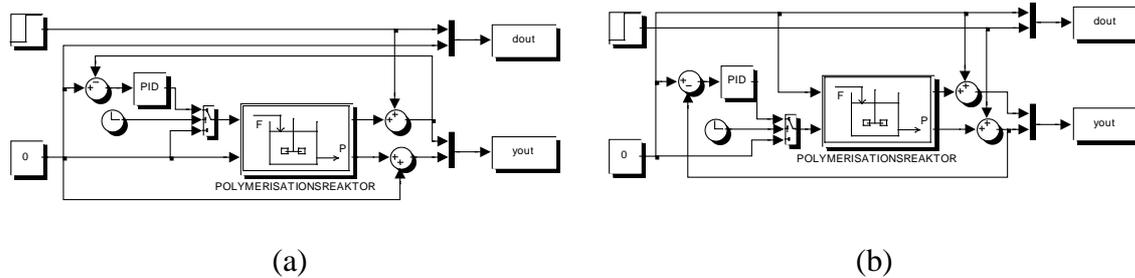


Abb. 5.1.7: SIMULINK-Blockschaltbildung, womit das dynamische Antwortverhalten bei einer 10-prozentigen sprungförmigen Störung an dem Molekulargewicht (a) und dem Monomerumsatz (b) simuliert werden.

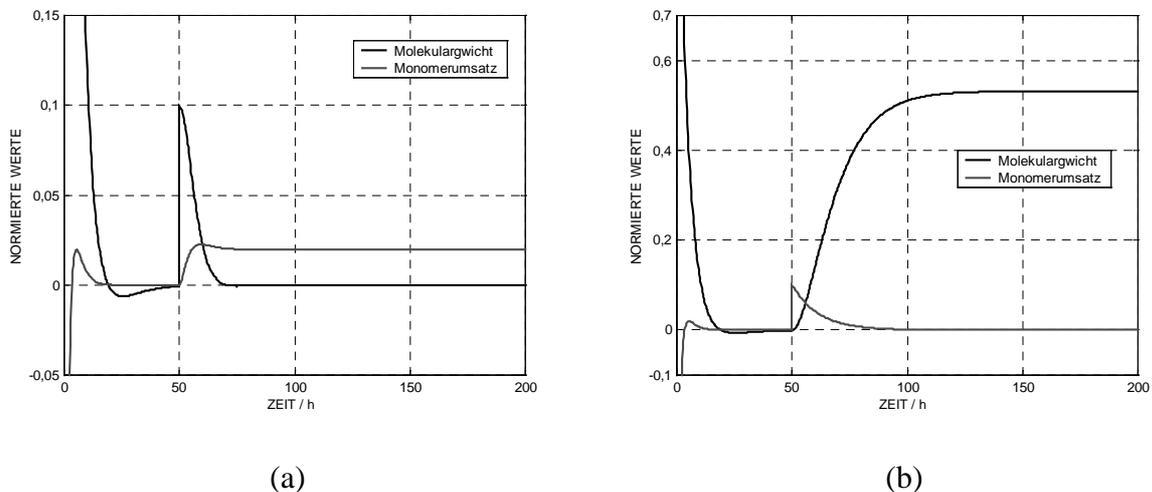


Abb. 5.1.8: Simulationsergebnisse über das dynamische Antwortverhalten des Monomerumsatzes und des Molekulargewichts bei einer 10-prozentigen sprungförmigen Störung an dem Molekulargewicht (a) und dem Monomerumsatz (b).

Diese Simulationsergebnisse werden zur Identifikation der Störungsübertragungsfunktionen verwendet. Diese Identifikation wird auch mit dem LM-Verfahren durchgeführt. Diese Ergebnisse werden mit der Störungsübertragungsmatrix  $G_d(s)$  wie folgt zusammengefasst.

$$\mathbf{G}_d(s) = \begin{pmatrix} 0,1 - \frac{0,4500}{(s - 33,7376)(s - 0,1325)} & \frac{0,0058}{(s - 0,1419)(s - 0,0763)} \\ \frac{0,0122}{(s - 0,9748)(s - 0,6208)} & 0,1 - \frac{0,3036}{(s - 34,9559)(s - 0,0868)} \end{pmatrix}$$

Darüber hinaus lassen sich die Elementfrequenzgänge  $G_{d11}(j\omega)$ ,  $G_{d12}(j\omega)$ ,  $G_{d21}(j\omega)$  und  $G_{d22}(j\omega)$  des Frequenzgangs  $\mathbf{G}_d(j\omega)$  auf den Bode-Diagrammen aufzeichnen. (Abb. 5.1.9).

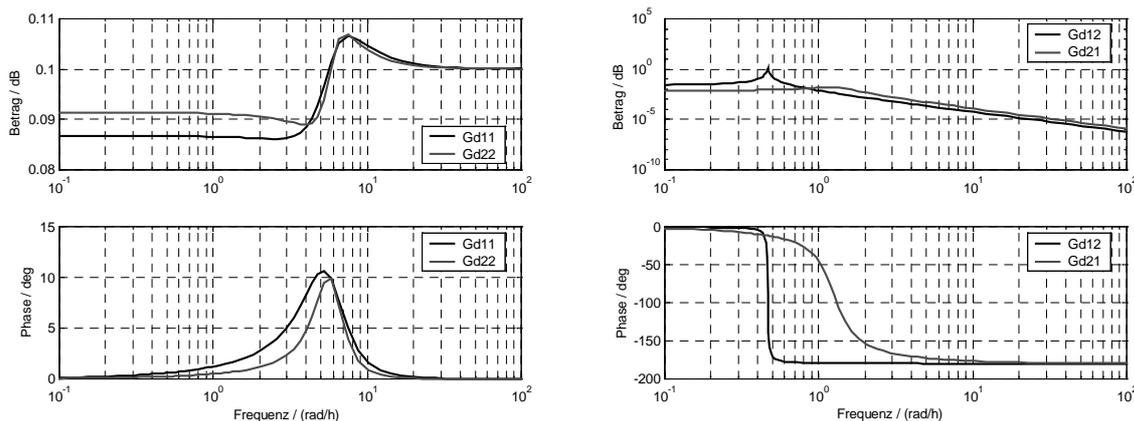


Abb. 5.1.9: Amplituden- und Phasengänge der vier Elementfrequenzgänge  $G_{d11}(j\omega)$ ,  $G_{d12}(j\omega)$ ,  $G_{d21}(j\omega)$  und  $G_{d22}(j\omega)$  des Frequenzgangs  $\mathbf{G}_d(j\omega)$  auf den Bode-Diagrammen.

Aus Gl. (5.1.10), welche sich grundsätzlich auf die Übertragungs- sowie Störungsübertragungsfunktionen bezogen hat, wird die RDG-Matrix  $\mathbf{B}(s)$  für das  $2 \times 2$ -Regelsystem des CSTR-Polymerisationsreaktors berechnet. Diese Folgegleichungen, die aus den Zähler- und Nennerpolynomen der 28-ten Ordnung von  $s$  bestehen, sind anschaulich im Anhang 9.7 zusammengefasst. Weiterhin werden die Elementfrequenzgänge  $\beta_{11}(j\omega)$ ,  $\beta_{12}(j\omega)$ ,  $\beta_{21}(j\omega)$  und  $\beta_{22}(j\omega)$  des Frequenzgangs  $\mathbf{B}(j\omega)$  auf den Bode-Diagrammen aufgezeichnet. (Abb. 5.1.10). Analog wird die CLDG-Matrix  $\mathbf{A}(s)$  aus Gl. (5.1.11) für das  $2 \times 2$ -Regelsystem des CSTR-Polymerisationsreaktors berechnet. Diese Folgegleichungen, die aus den Zähler- und Nennerpolynome der 20-ten Ordnung von  $s$  bestehen, sind anschaulich im Anhang 9.7 zusammengefasst. Ferner werden die Elementfrequenzgänge  $\delta_{11}(j\omega)$ ,  $\delta_{12}(j\omega)$ ,  $\delta_{21}(j\omega)$  und  $\delta_{22}(j\omega)$  des Frequenzgangs  $\mathbf{A}(j\omega)$  auf den Bode-Diagrammen aufgezeichnet. (Abb. 5.1.11). Für die einfachen Anwendungen werden die stationären Matrizen  $\mathbf{B}(0)$  und  $\mathbf{A}(0)$  in der Frequenz von  $\omega = 0$  nach Gl. (5.1.10) und Gl. (5.1.11) berechnet.  $\mathbf{B}(0)$  und  $\mathbf{A}(0)$  ergeben sich dann wie folgt:

$$\mathbf{B}(0) = \begin{pmatrix} 1,9342 & -1,5067 \\ -0,0745 & 1,7565 \end{pmatrix} \text{ und } \mathbf{A}(0) = \begin{pmatrix} 0,1635 & 0,4402 \\ 0,0753 & 0,1563 \end{pmatrix}$$

Da die  $\beta_{11} = 1,9342$  sowie die  $\beta_{22} = 1,7565$  größer als Eins sind, sollte der Stellgrößen-  
aufwand durch die Entkopplung reduziert werden.

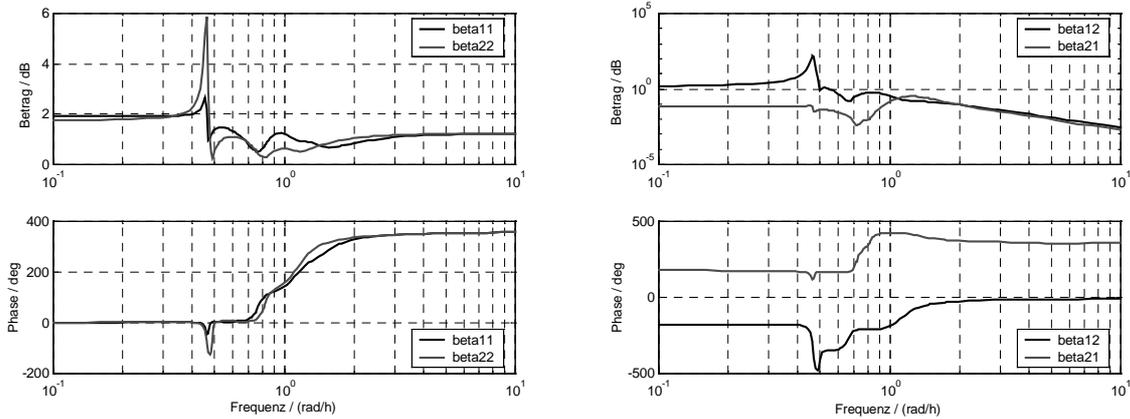


Abb. 5.1.10: Amplituden- und Phasengänge der vier Elementfrequenzgänge  $\beta_{11}(j\omega)$ ,  $\beta_{12}(j\omega)$ ,  $\beta_{21}(j\omega)$  und  $\beta_{22}(j\omega)$  des Frequenzgangs  $\mathbf{B}(j\omega)$  auf den Bode-Diagrammen.

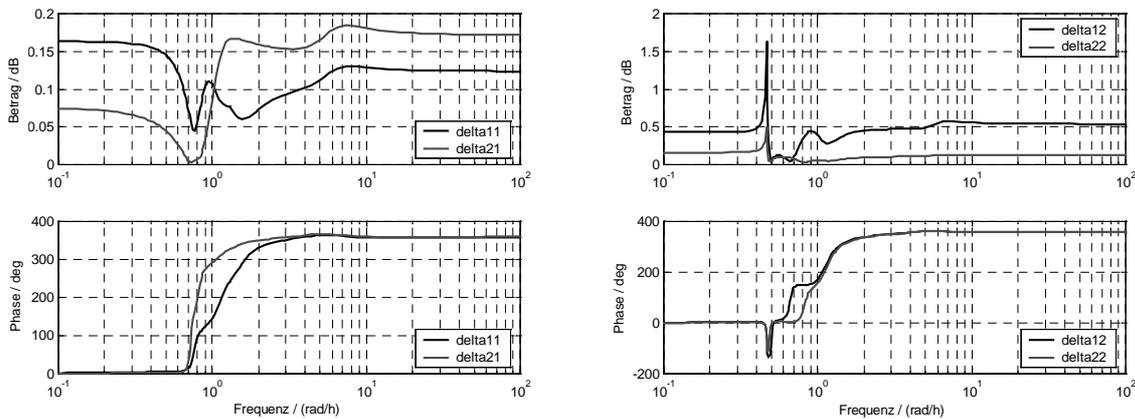


Abb. 5.1.11: Amplituden- und Phasengänge der vier Elementfrequenzgänge  $\delta_{11}(j\omega)$ ,  $\delta_{12}(j\omega)$ ,  $\delta_{21}(j\omega)$  und  $\delta_{22}(j\omega)$  des Frequenzgangs  $\mathbf{A}(j\omega)$  auf den Bode-Diagrammen.

## 5.2 Simulationsversuche der Eingrößenregelung

Die dezentrale Eingrößenregelung besitzt viele Vorteile, z.B. einfache Implementierung bzw. Parameter-Tuning, geringerer Rechenaufwand und robuste Stabilität gegen Störungen (Morari-Zafiriou 1989). Aus diesem Grunde wird die dezentrale Eingrößenregelung des CSTR-Polymerisationsreaktors in diesem Abschnitt behandelt. Vorausgesetzt ist hierbei, dass die ausgewählten Regelkreise voneinander genug entkoppelt sind. Die Stell- und Regelgrößen, welche beim stationären Betriebspunkt des CSTR-Polymerisationsreaktors gezeigt werden, sind in Tab. 5.2.1 zusammengefasst. Im Anhang 9.3 lässt sich eine weitere Beschreibung über die stationären Betriebsdaten des CSTR-Polymerisationsreaktors finden.

Tabelle 5.2.1: Stationäre Betriebsbedingungen über die Stell- und Regelgrößen für die 2x2 Regelsystems des CSTR-Polymerisationsreaktors.

Stell- und Regelgröße	Menge	Einheit
Massenmittel ( $M_{w0}$ )	$1,10304284564361 \times 10^{+4}$	$g / gmol$
Monomerumsatz ( $X_{m0}$ )	0,78351048109606	$gmol / gmol$
Initiatorzulauf ( $I_{f0}$ )	$2,3109 \times 10^{-2}$	$gmol / dm^3$
Monomerzulauf ( $M_{f0}$ )	2,3109	$gmol / dm^3$

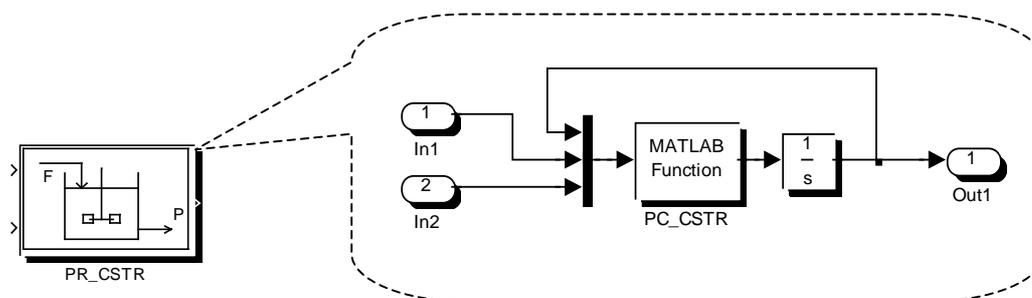


Abb. 5.2.1: Der Matlab-Funktion-Block PC\_CSTR sowie der Integrator-Block wurden durch den Simulink-Block PR\_CSTR im dynamischen Simulator SIMULINK maskiert.

Auf der Basis dieses stationären Betriebspunkts wurden die Regel- und Stellgrößen normiert. Der Grundlage der Eingrößenregelung dienen diese normierten Werte. Mit Hilfe des nichtlinearen Prozessmodells wird das Programm PC\_CSTR zuerst im Matlab-Editor geschrieben und damit in Form einer Matlab-Datei gespeichert. Darüber hinaus wird ein Matlab-Funktion-Block, wodurch die Datei PC\_CSTR.M aufgerufen werden kann, im

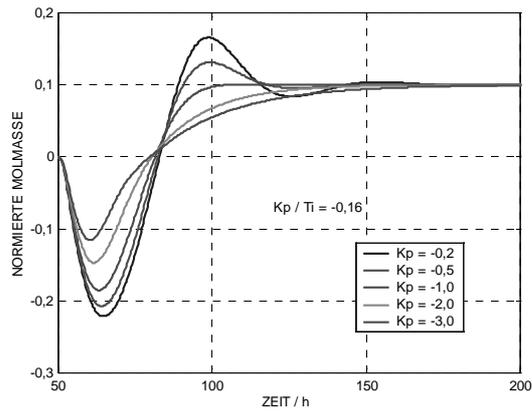
SIMULINK vorbereitet und zusammen mit dem Integrator-Block mit der Bezeichnung PR\_CSTR maskiert (Abb. 5.2.1). In der dynamischen Simulationsumgebung von SIMULINK lassen sich verschiedene Regelungssimulationen des CSTR-Polymerisationsreaktors komfortabel und effektiv mit diesem maskierten Block PR\_CSTR durchführen.

### 5.2.1 Führungsverhalten der Eingrößenregelung

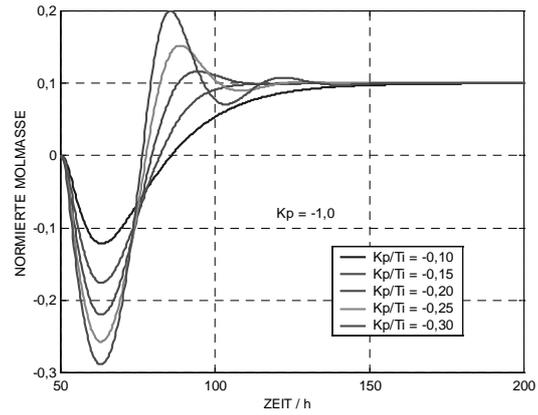
Für die Eingrößenregelung mit dem PI-Regler wird zur Untersuchung des Führungsverhaltens der Sollwert für das Molekulargewicht um 10 % verändert. Für diese Folgeregelung ändert sich der Initiatorzulauf, dagegen wird der Monomerzulauf fast konstant gehalten. In Abb. 5.2.2 (a) und (d) werden die Simulationsergebnisse über das dynamische Übergangsverhalten der Regelgröße, des Molekulargewichts für die unterschiedlichen Reglerparameter dargestellt. Für die unterschiedlichen Reglerparameter ändert sich die zugehörige Stellgröße, der Initiatorzulauf, wie in Abb. 5.2.2 (b) und (e) zu entnehmen ist. Trotz des konstanten Monomerzulaufs wird die Absenkung des Monomerumsatzes (unter zwei Prozent) infolge der Verkopplung zwischen den beiden Regelkreisen ausgeführt. Dieses abweichende dynamische Übergangsverhalten des Monomerumsatzes ist für die unterschiedlichen Reglerparameter in Abb. 5.2.2 (c) und (f) dargestellt.

Analog wird das Führungsverhalten, das anlässlich der Folgeregelung der 10-prozentigen sprungförmigen Erhöhung des Sollwertes des Monomerumsatzes auftritt, für die unterschiedlichen Reglerparameter in Abb. 5.2.3 (a) und (d) dargestellt. Während sich der Monomerzulauf für die Folgeregelung ändert, wird der Initiatorzulauf jedoch konstant gehalten. In Abb. 5.2.3 (b) und (e) wird das Übergangsverhalten der zugehörigen Stellgröße, des Monomerzulaufs, für die unterschiedlichen Reglerparameter dargestellt. Für die 10-prozentige sprungförmige Erhöhung des Monomerumsatzes sollte die viel größere Absenkung des Molekulargewichts (über 41 %) trotz des konstanten Initiatorzulaufs in Kauf genommen werden. Dieses abweichende Übertragungsverhalten des Molekulargewichts wird für die unterschiedlichen Reglerparameter in Abb. 5.2.2 (c) und (f) dargestellt.

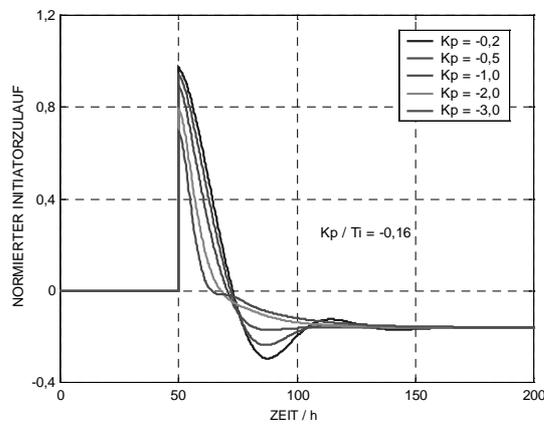
Durch die beiden Regelkreise lassen sich die 30-prozentige Erhöhung des Molekulargewichts sowie die 6-prozentige Absenkung des Monomerumsatzes parallel ausführen, wobei der Initiator- und Monomerzulauf nebeneinander für diese Folgeregelung verändert werden.



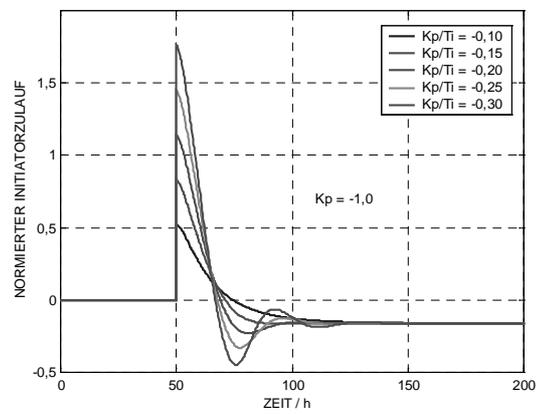
(a)



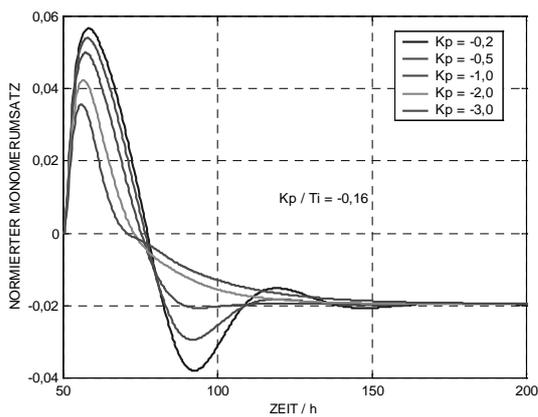
(d)



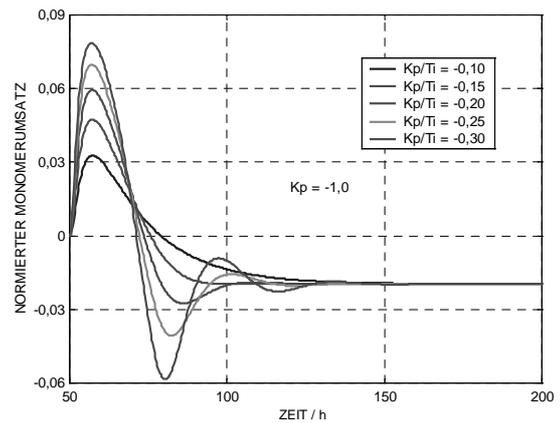
(b)



(e)

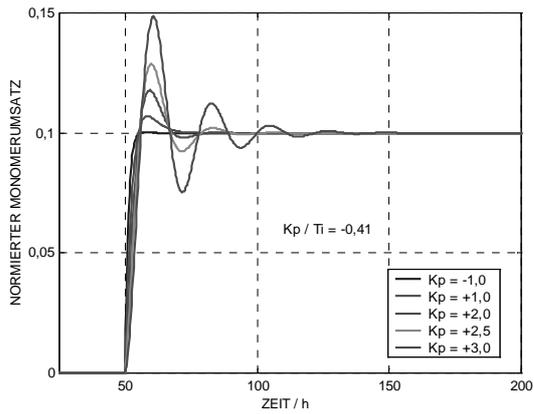


(c)

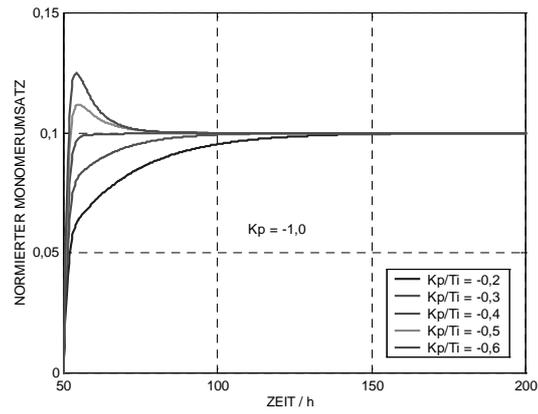


(f)

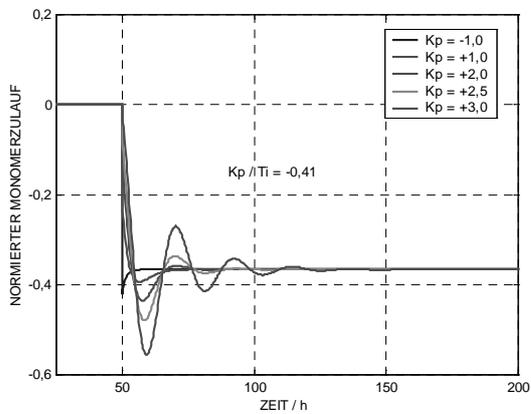
Abb. 5.2.2: Das dynamische Übergangsverhalten des Molekulargewichts (a) und (d) sowie des zugehörigen Initiatorzulaufs (b) und (e) für die mit dem unterschiedlich eingestellten PI-Regler durchgeführte Folgeregelung. Daraus ergibt sich das abweichende Übergangsverhalten des Monomerumsatzes (c) und (f) trotz des konstanten Monomerzulaufs.



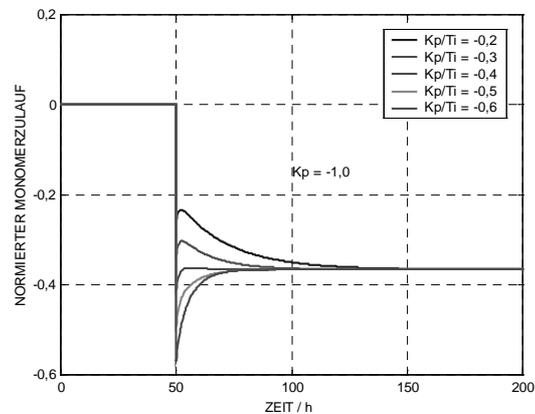
(a)



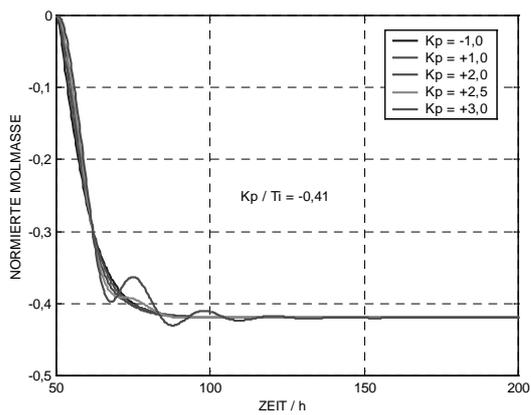
(d)



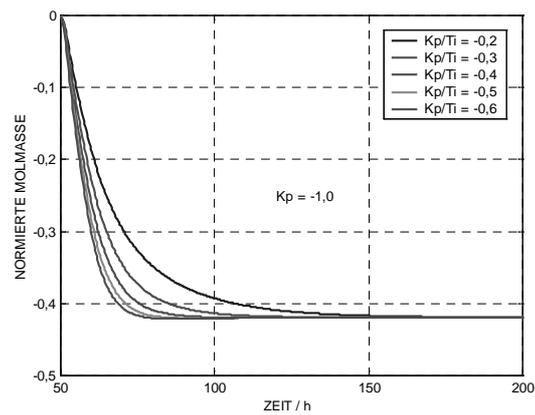
(b)



(e)



(c)



(f)

Abb. 5.2.3: Das dynamische Übergangsverhalten des Monomerumsatzes (a) und (d) sowie des zugehörigen Monomerzulaufs (b) und (e) für die mit dem unterschiedlich eingestellten PI-Regler durchgeführte Folgeregelung. Daraus ergibt sich das abweichende Übergangsverhalten des Molekulargewichts (c) und (f) trotz des konstanten Initiatorzulaufs.

Das aus dem PR\_CSTR und den zwei PI-Reglern bestandene MIMO-(Multi-Input Multi-Output)-Regelungssystem wird im SIMULINK aufgebaut. Weiterhin werden die Stellgrößen, der Initiator- und Monomerzulauf, hierbei in dem Bereich von  $-0,5$  bis  $0,5$  beschränkt. Die Simulationsergebnisse sind in Abb. 5.2.4 (a) und (b) dargestellt.

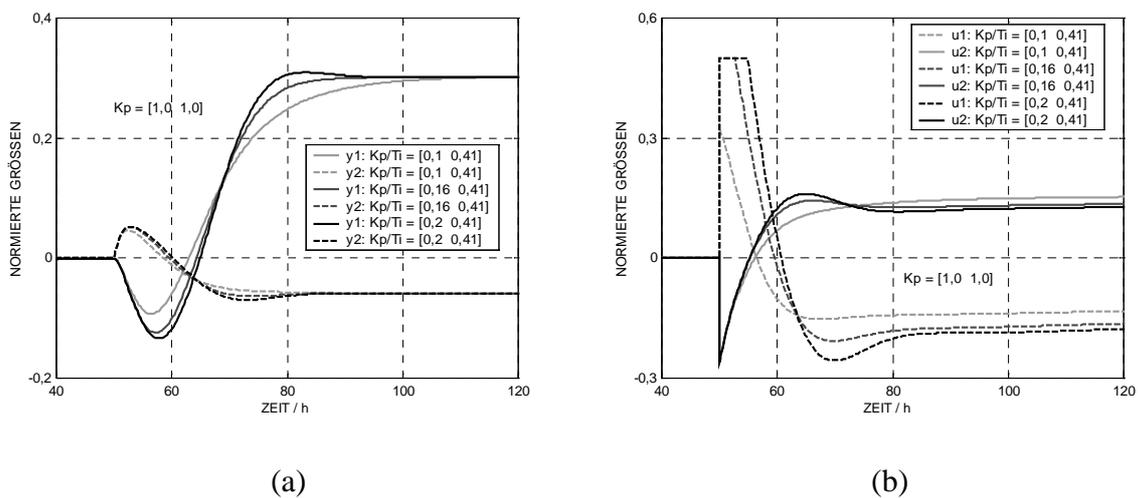
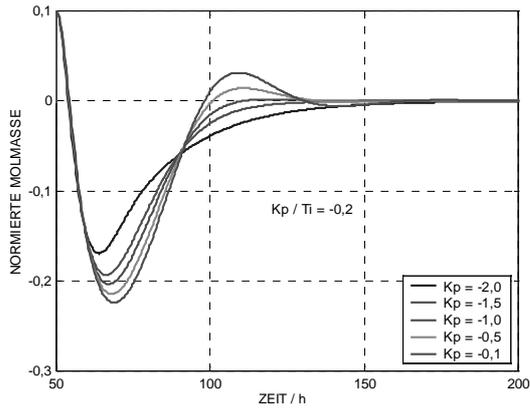


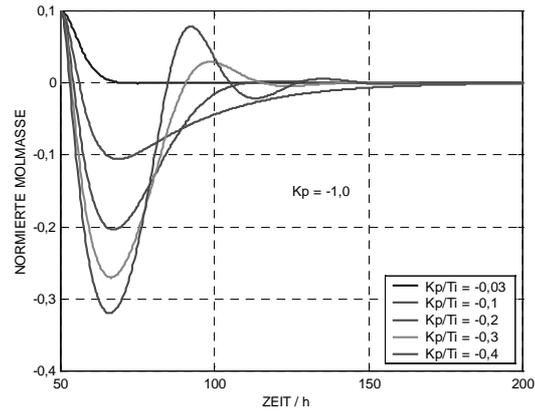
Abb. 5.2.4: Die parallelen Änderungen des Monomer- und Initiatorzulaufs (b) für die 30-prozentige Erhöhung des Molekulargewichts sowie die 6-prozentige Absenkung des Monomerumsatzes (a).

### 5.2.2 Störverhalten der Eingrößenregelung

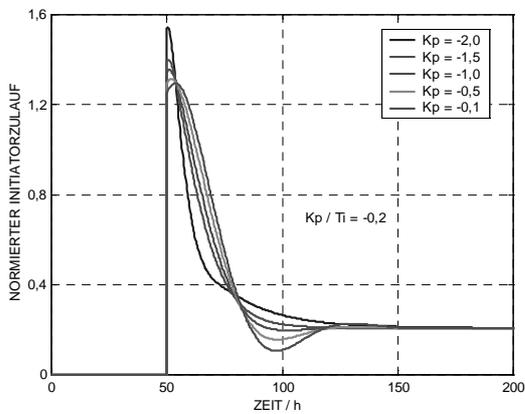
Analog zur Folgeregelung lässt sich der PI-Regler für das Störverhalten, die 10-prozentige sprungförmige Molekulargewichtsstörung, verwenden. Für die Störgrößenregelung wird der Initiatorzulauf verändert, dagegen wird der Monomerzulauf konstant gehalten. In Abb. 5.2.5 (a) und (d) werden die Simulationsergebnisse über das dynamische Übergangsverhalten der Regelgröße, des Molekulargewichts, für die unterschiedlichen Reglerparameter dargestellt. Für die unterschiedlichen Reglerparameter ändert sich die zugehörige Stellgröße, der Initiatorzulauf, wie in Abb. 5.2.5 (b) und (e) dargestellt. Trotz des konstanten Monomerzulaufs wird die Erhöhung des Monomerumsatzes (unter 2 %) infolge der Kopplung zwischen den beiden Regelkreisen ausgeführt. In Abb. 5.2.5 (c) und (f) ist dieses abweichende Übergangsverhalten des Monomerumsatzes für die unterschiedlichen Reglerparameter dargestellt.



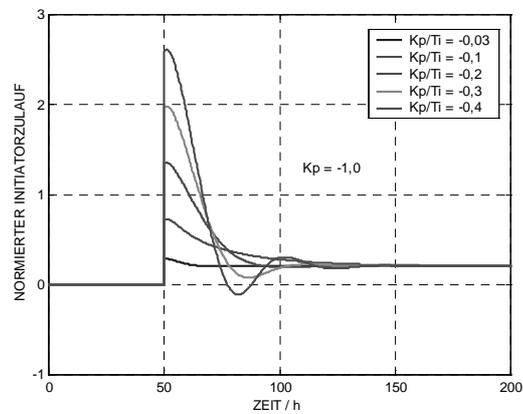
(a)



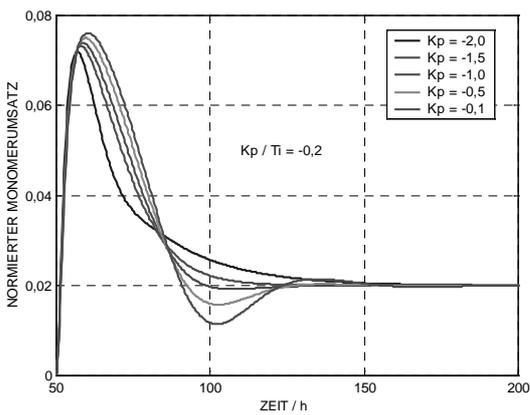
(d)



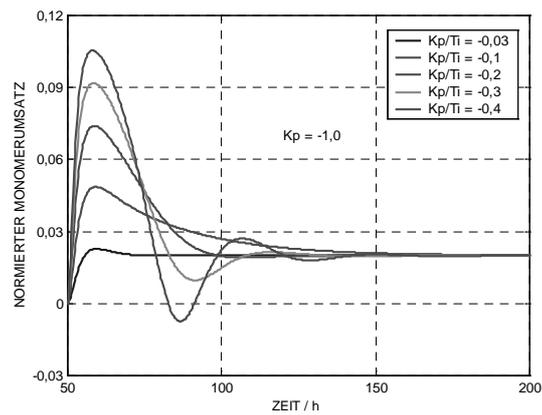
(b)



(e)

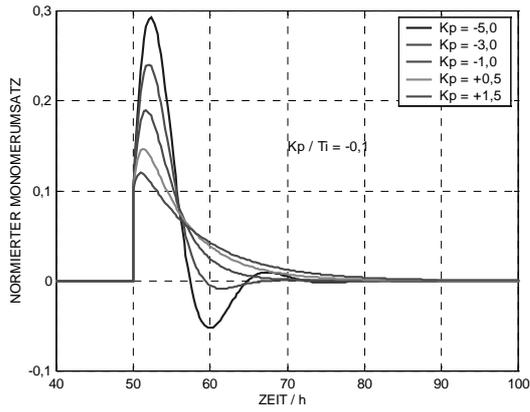


(c)

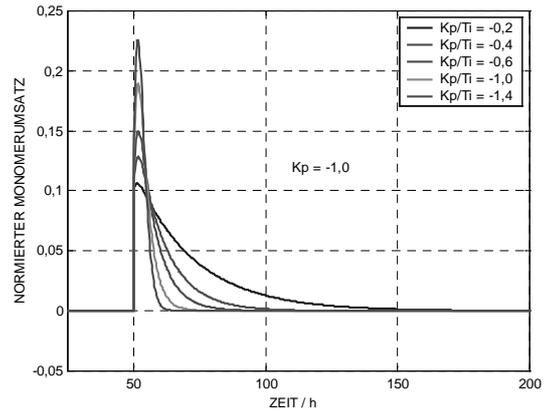


(f)

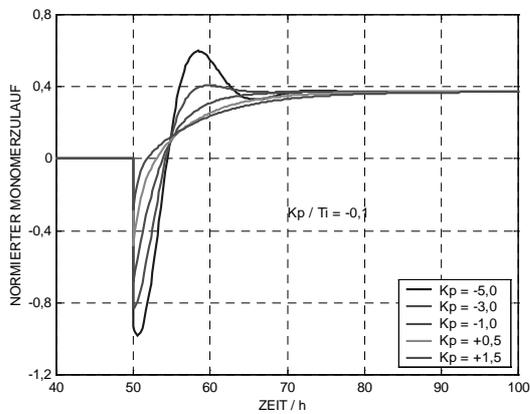
Abb.5.2.5: Das dynamische Übergangsverhalten des Molekulargewichts (a) und (d) sowie des zugehörigen Initiatorzulaufs (b) und (e) für die mit dem unterschiedlich eingestellten PI-Regler durchgeführte Störgrößenregelung. Daraus ergibt sich das abweichende Übergangsverhalten des Monomerumsatzes (c) und (f) trotz des konstanten Monomerzulaufs.



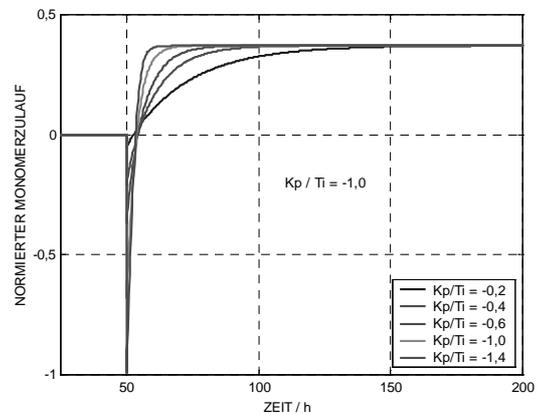
(a)



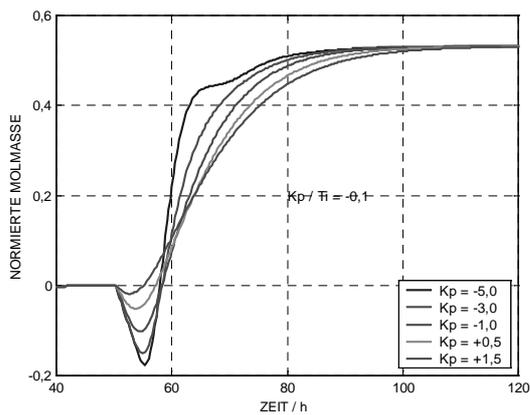
(d)



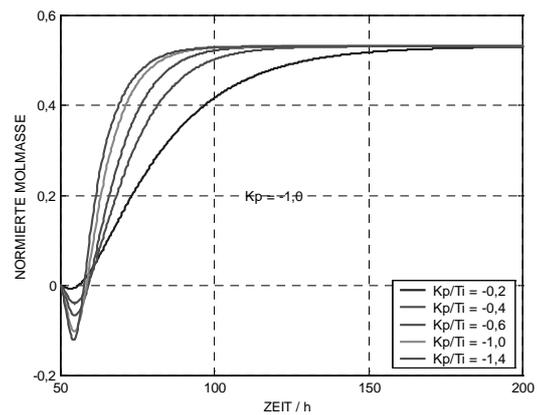
(b)



(e)



(c)



(f)

Abb. 5.2.5: Das dynamische Übergangsverhalten des Monomerumsatzes (a) und (d) sowie des zugehörigen Monomerzulaufs (b) und (e) für die mit dem unterschiedlich eingestellten PI-Regler durchgeführte Störgrößenregelung. Daraus ergibt sich das abweichende Übergangsverhalten des Molekulargewichts (c) und (f) trotz des konstanten Initiatorzulaufs.

Entsprechend wird das Störverhalten, das bei der Beseitigung der 10-prozentigen sprungförmigen Monomerumsatzstörung erhalten wird, für die unterschiedlichen Reglerparameter in Abb. 5.2.6 (a) und (d) dargestellt. Für diese Störgrößenregelung wird der Monomerzulauf verändert, dagegen wird der Initiatorzulauf konstant gehalten. In Abb. 5.2.6 (b) und (e) wird das Übergangsverhalten der zugehörigen Stellgröße, des Monomerzulaufs, für die unterschiedlichen Reglerparameter dargestellt. Bei dieser Störgrößenregelung tritt die große Erhöhung des Molekulargewichts (über 53 %) trotz des konstanten Initiatorzulaufs auf. Dieses abweichende Übertragungsverhalten des Molekulargewichts ist für die unterschiedlichen Reglerparameter in Abb. 5.2.6 (c) und (f) dargestellt.

### 5.3 Mehrgrößenregler mit der exakten Ein-/Ausgangs-Linearisierung

Durch den Einsatz des Mehrgrößenreglers kann die Regelleistung verbessert werden, da der Mehrgrößenregler die sog. Überkreuz-Kopplungen zwischen den Ein- und Ausgangsgrößen beseitigt (Abb. 5.3.1). Die Regelung mit gleichzeitiger Entkopplung kann durch die exakte Ein-/Ausgangs-Linearisierung erfolgen. Durch die exakte Ein-/Ausgangs-Linearisierung wird versucht, eine lineare Beziehung zwischen einer transformierten Stellgröße und der gemessenen Ausgangsgröße zu finden. Dafür wird die Transformation mit Hilfe der *Lie*-Algebra, welche sich aus der Differentialgeometrie ergibt, ausgeführt (Anhang 9.8). Die Mehrgrößenregelung des Polymerisationsreaktors lässt sich durch diese exakte Ein-/Ausgangs-Linearisierung erreichen. Diese theoretische Grundlage der Ein-/Ausgangs-Linearisierung wird in verschiedenen Varianten wie GLC (Global Linearization Control), GMC (General Model Control) und IMC (Internal Model Control) verwendet. Seit Kravaris-Chung (1987) den GLC (Global Linearizing Control) eingeführt hat, folgten viele Untersuchungen, wie u.a. von Soroush-Kravaris (1992a), (1992b), (1994) und (1996). In den letzten Jahren wurde ein Ein-/Ausgangs-Linearisierungs-Mehrgrößenregler, welcher auf den aus dem EKF erhaltenen vollständigen Zustandsgrößen basiert wurde, von Böhm (1997) für die Folgeregelung des CSTR-Polymerisationsreaktors entwickelt. Dieser Mehrgrößenregler von Böhm ist aber nicht einfach anzuwenden, weil er sehr komplizierte symbolische Berechnungen beinhaltet.

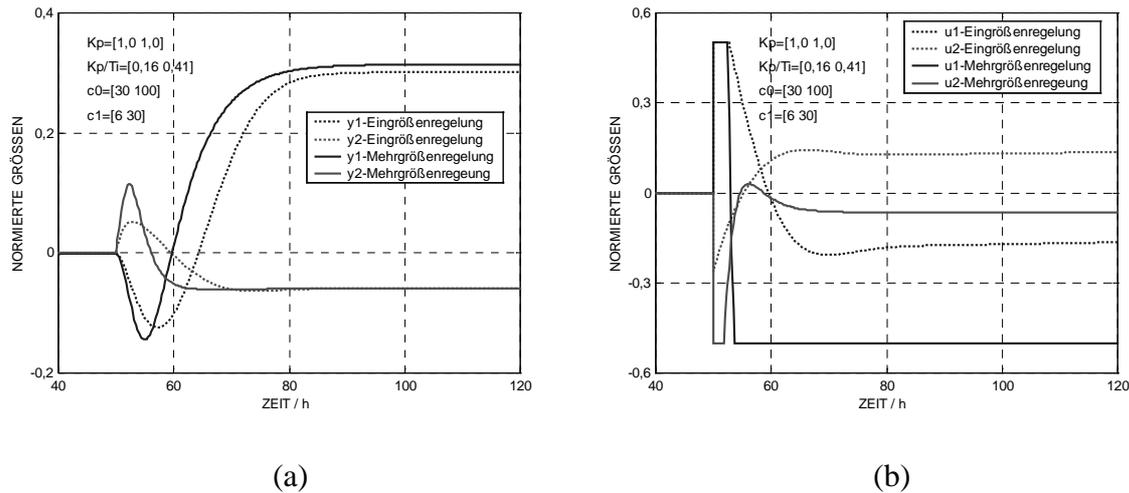


Abb. 5.3.1: Vergleich zwischen dem PI- und Mehrgrößenregler für die Folgeregelungen der sprungförmigen Erhöhung des Molekulargewichts ( $\cdots$ ) sowie der Absenkung des Monomerumsatzes ( $\text{---}$ ). Das dynamische Verhalten der Ausgangsgrößen (a) und der Eingangsgrößen (b) wird parallel für die Ein- und Mehrgrößenregelung gezeigt.

Um den nichtlinearen Regler zu realisieren, muss die Komplexität des nichtlinearen Modells für den Polymerisationsreaktor zuerst reduziert werden. Wird eine ideale Temperaturregelung mit einer konstanten Reaktionstemperatur für den kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktor zugrunde gelegt, so ist damit die die besondere Schwierigkeit bereitende exponentielle Temperaturabhängigkeit der kinetischen Koeffizienten nicht mehr vorhanden. Für die Auslegung der Mehrgrößenregelung wird das reduzierte dynamische Prozessmodell mit den konstanten kinetischen Koeffizienten betrachtet. Dadurch lassen sich die Instabilitätsprobleme der Mehrgrößenregelung größtenteils beseitigen. Darüber hinaus wird vorausgesetzt, dass der Gel- und Glasseffekt bei der Polymerisationsreaktion vernachlässigt werden kann, dass die Lösungsmitteldiffusion zur Gasphase ebenfalls nicht berücksichtigt wird und dass die Anfangskonzentrationen der Reaktionsgemische identisch mit den Konzentrationen der stationären Zulaufströme sind. Damit lautet das Prozessmodell schließlich:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\theta} &= f(x) + G \cdot u \\ y &= h(x) \end{aligned} \quad (5.3.1)$$

$$\text{womit } \mathbf{x} = \begin{pmatrix} I/I_0 \\ M/M_0 \\ S/S_0 \\ X/X_0 \end{pmatrix} - 1, \quad \mathbf{u} = \begin{pmatrix} I_f/I_0 \\ M_f/M_0 \end{pmatrix} - 1, \quad \mathbf{y} = \begin{pmatrix} M_w/M_{w0} \\ X_m/X_{m0} \end{pmatrix} - 1,$$

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = - \begin{pmatrix} k_d \tau + I_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (k_p + k_{tr,m}) P \tau + M_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_{tr,x} P \tau + X_0 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{x} - \begin{pmatrix} k_d \tau \\ (k_p + k_{tr,m}) P \tau \\ 0 \\ k_{tr,x} P \tau \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} I_0 & 0 \\ 0 & M_0 \\ -I_0 & -M_0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{h}(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} M_m \cdot \frac{\mu_2(\mathbf{x})}{\mu_1(\mathbf{x})} \\ -x_2 \\ \frac{1}{1 + \varepsilon(1 + x_2)} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} S_f \\ X_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_0 \\ X_0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} I_0 & M_0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{u},$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad \text{und} \quad \tau = \frac{V}{q_f}.$$

Der Monomerumsatz und die mittlere Molmasse des Polymers sind als Regelgrößen zu berücksichtigen. Als Stellgrößen stehen die Zulaufströme des Initiators und des Monomers zur Verfügung. Falls ein System eine stabile Nulldynamik besitzt und eine Differenzordnung  $r$  bereits definiert wurde, kann das System durch einen Diffeomorphismus zur Normalform transformiert werden (Henson-Seborg 1997). Für diesen exakt linearisierten Prozess wird angenommen, dass die Differenzordnung  $r$  des Prozesses 2 ist (Soroush-Kravaris 1992, Wang et al. 1995). Aus dem Mess- und Systemgleichungsvektor ergibt sich die *Lie*-Ableitung erster Ordnung wie folgt.

$$L_f \mathbf{h}(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \frac{M_m}{\mu_1^2} \sum_{i=1}^4 \left\{ \left( \mu_1 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_i} - \mu_2 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_i} \right) \cdot f_i(\mathbf{x}) \right\} \\ \frac{-(1 + \varepsilon)}{(1 + \varepsilon(1 + x_2))^2} \cdot f_2(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \quad (5.3.2)$$

Die in der Gl. (5.3.2) beinhaltenden Partialdifferentialgleichungen sind numerisch zu berechnen. Die Matrix der ersten Ableitung ist deshalb in eine Menge von Differentialgleichungen zurückzuführen. Mit Hilfe einer mathematischen Software, welche wie MAPPLE, besonderes für die symbolische Rechnung entwickelt wurde, lassen sich diese Differentialgleichungen symbolisch lösen. Jedoch ist die Anwendung der symbolischen Lösungen ist auf Grund des erheblichen Rechenaufwands sehr unpraktisch. Folglich wird das numerische Verfahren zur Berechnung der von den Zustandsvariablen des Reaktionssystems

abgeleiteten partiellen Differentialgleichungen in der vorliegenden Arbeit verwendet. Außerdem sind die folgenden höheren *Lie*-Ableitungen zur Bestimmung der Eingangsgrößen erforderlich.

$$L_f^2 \mathbf{h}(\mathbf{x}) = \left( \begin{array}{c} \frac{M_m}{\mu_1^2} \sum_{j=1}^4 \sum_{i=1}^4 \left[ \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \left( \mu_1 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_i} \right) - \mu_2 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_i} \right) \right) f_i \right) f_j \right] \\ - (1 + \varepsilon) \left( \left( \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right) f_1 + \left( \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \right) f_2 - \frac{2\varepsilon f_2^2}{(1 + \varepsilon(1 + x_2))} \right) \end{array} \right), \quad (5.3.3)$$

$$L_G L_f \mathbf{h}(\mathbf{x}) = \left( \begin{array}{c} \left( \frac{\partial L_f h_1}{\partial x_1} - \frac{\partial L_f h_1}{\partial x_3} \right) I_0 \quad \left( \frac{\partial L_f h_1}{\partial x_2} - \frac{\partial L_f h_1}{\partial x_3} \right) M_0 \\ \frac{-(1 + \varepsilon) I_0}{(1 + \varepsilon(1 + x_2))^2} \left( \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right) \quad \frac{-(1 + \varepsilon) M_0}{(1 + \varepsilon(1 + x_2))^2} \left( \left( \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \right) - \frac{2\varepsilon f_2}{(1 + \varepsilon(1 + x_2))} \right) \end{array} \right) \quad (5.3.4)$$

Trotz der erheblichen Verbesserung der Hardware- und Softwareleistungen stellt es noch eine große Herausforderung auf Grund der großen Komplexität dar, die erste Ableitungsfunktion  $L_f \mathbf{h}(\mathbf{x})$  mit jeder Zustandsvariable  $x_i$  symbolisch abzuleiten. Diese aufwändigen analytischen Lösungen sind also im Wesentlichen in der Praxis nicht anwendbar. Folglich werden diese Probleme hierbei numerisch berechnet. Eine nichtlineare statische Zustandsrückführung, die hauptsächlich die oben erhaltenen *Lie*-Ableitungen beinhaltet, wird zur Entkopplung und Kompensation des Prozessfehlers verwendet. Ein PID-Algorithmus, welcher einen Integralterm für die Kompensation der Abweichungen beinhaltet, wird hier für den Außeneingang  $v$  eingesetzt. Daraus ergibt sich, dass sich die Außeneingangsgrößen ermitteln lassen, indem man die Differenzen  $\mathbf{e}(\mathbf{x})$  zwischen den Ziel- und Ausgangsgrößen wie folgt ermittelt.

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}) = \mathbf{v}_0 + \mathbf{c}_2 L_f \mathbf{e}(\mathbf{x}) + \mathbf{c}_1 \mathbf{e}(\mathbf{x}) + \mathbf{c}_0 \int_0^t \mathbf{e}(\mathbf{x}) d\tau \quad (5.3.5)$$

Das Symbolzeichen  $\mathbf{v}_0$  bedeutet das Bias des Außeneingangs. In der vorliegenden Arbeit wird das Bias zur Vereinfachung vernachlässigt. Dieser Außeneingang  $v$  kann folgendermaßen in die Regelungsgleichung der nichtlinearen statischen Zustandsrückführung eingesetzt werden, um den Inneneingang  $\mathbf{u}(\mathbf{x})$  zu berechnen.

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = (L_G L_f \mathbf{h}(\mathbf{x}))^{-1} \cdot (\mathbf{v}(\mathbf{x}) - L_f^2 \mathbf{h}(\mathbf{x})) \quad (5.3.6)$$

Mit diesen Eingangsgrößen  $\mathbf{u}(\mathbf{x})$  wird der kontinuierliche Polymerisationsprozess geregelt, um das Polymerprodukt mit den gewünschten Werten herzustellen. Darüber hinaus wird  $\mathbf{u}(\mathbf{x})$  im Bereich von  $-0,5$  bis  $0,5$  für die praktischen Anwendungen beschränkt. Die Regelgrößen

$h(x)$  lassen sich entweder durch die Messgeräte oder durch Abschätzungen mit der Überwachungseinrichtung erhalten. In Abb. 5.3.1 wird die Regelstruktur, in der der nichtlineare Mehrgrößenregler eingeschlossen ist, anschaulich dargestellt.

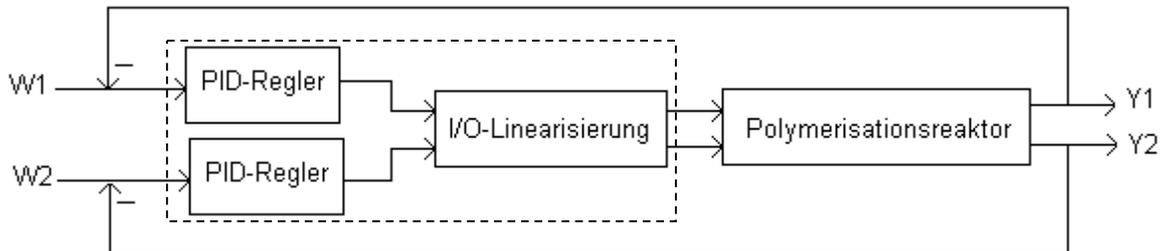


Abb. 5.3.2: nichtlineare Mehrgrößenregelung durch die exakte Ein-/Ausgangs-Linearisierung.

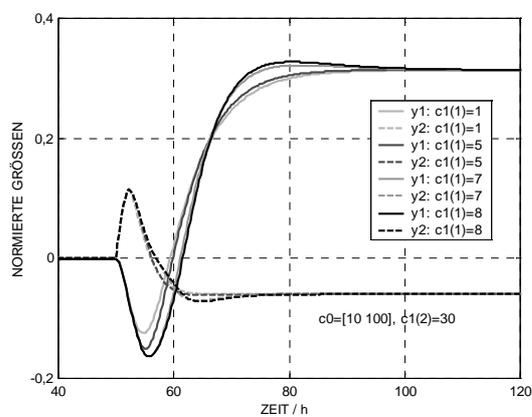
Im letzten Kapitel wurden das grundsätzliche Prinzip und die praktische Anwendung der Überwachungseinrichtung angegeben. Die bei den Ausgangsgrößen auftretenden Messfehler lassen sich durch den Einsatz der Überwachungseinrichtung wesentlich reduzieren. Dementsprechend können die aus der Prozess-Simulation berechneten Schätzwerte ohne weitere Verarbeitungen als die Ausgangsgrößen für die Prozessführungssimulation berücksichtigt werden. Folglich besteht die Prozessführungssimulation aus zwei Simulationsteilen, nämlich des Polymerisationsprozesses sowie des Mehrgrößenreglers.

#### 5.4 Mehrgrößenregelung des CSTR-Polymerisationsreaktors

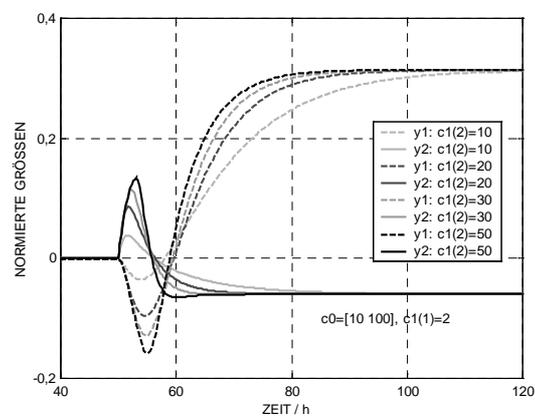
Bei der Prozessführung des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors müssen die Ausgangsgrößen den konstanten Sollwerten angenähert und damit bei der Betriebspunktänderung auf die neuen Sollwerten eingestellt werden. Für die in Kapitel 5.1 eingeführte  $2 \times 2$ -Regelaufgabe soll im Folgenden die Effektivität einer Mehrgrößenregelung analysiert werden, durch welche die o. g. Forderungen erfüllt werden können. Dafür wurden Simulationsversuche für die in Tab. 5.4.1 zusammengefassten Sollwerte vorgenommen; die Simulationsergebnisse sind in Abb. 5.4.2 und Abb. 5.4.3 dargestellt.

Im ersten Simulationsversuch wurde der Sollwert des Polymermolekulargewichts in 50 Stunden auf 0,3 eingestellt. Außerdem wurde der Sollwert des Monomerumsatzes auf 0,06

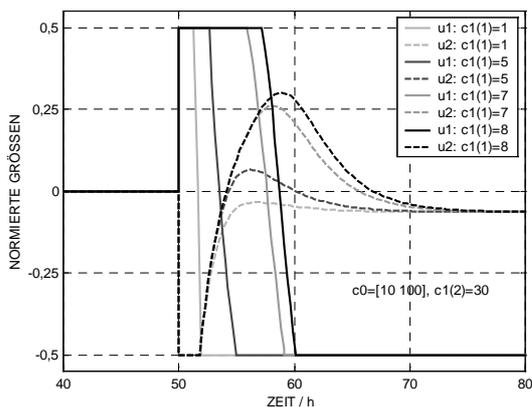
eingestellt. Der Monomerumsatz und das Polymermolekulargewicht konnten bereits 40 Stunden nach Reaktionsstart den ersten stationären Punkt erreichen. Durch Änderungen der beiden Eingangsgrößen konnten die beiden Ausgangsgrößen um 50 Stunden nach der Folgeregulungen den neuen stationären Punkt der Sollwerte erreichen. Für die praktischen Anwendungen sollten die normierten Eingangsgrößen hier nur im Bereich von -0,5 bis 0,5 gehalten werden. Das bedeutet, dass die beiden Zulaufsströme um weniger als 50 Prozent der Anfangswerte verändert werden können. Der nichtlineare Mehrgrößenregler hat damit eine sehr gute Regelleistung für die beiden Sollwerte gezeigt.



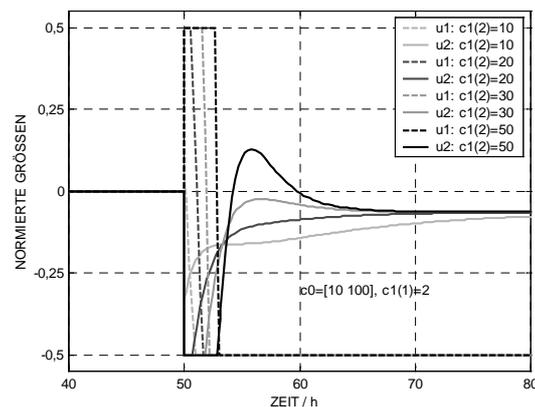
(a)



(c)



(b)

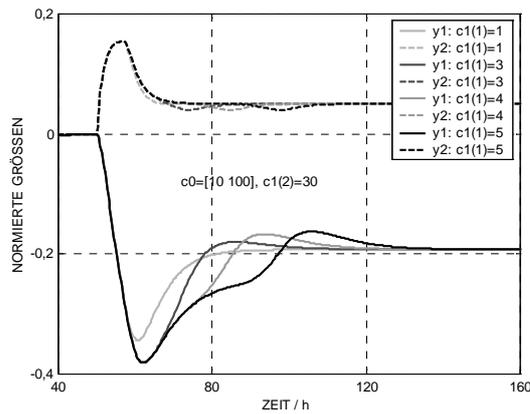


(d)

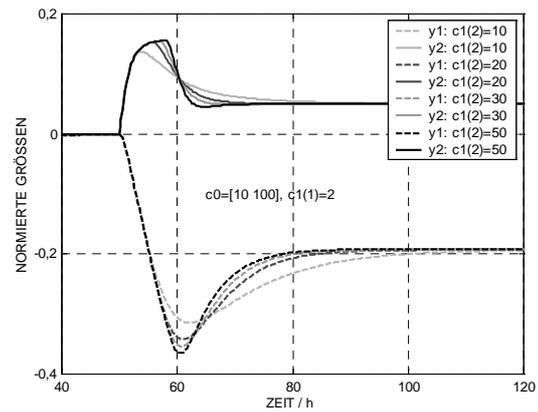
Abb. 5.4.2: Das dynamische Verhalten der Regelgrößen (a) und (c), des Monomerumsatzes sowie des Molekulargewichts, und der Stellgrößen (b) und (d), des Initiatorzulaufs sowie des Monomerzulaufs, für die 30 %-ige Erhöhung des Molekulargewichts sowie die 6 %-ige Absenkung des Monomerumsatzes.

Tabelle 5.4.1: Zusammenfassung über die Zielgrößen der Mehrgrößenregelung.

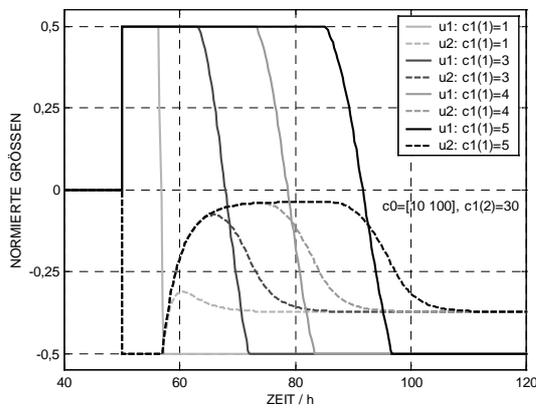
Normierter Sollwert	Fall I	Fall II
Molekulargewicht $M_w$	30 % Erhöhung	20 % Absenkung
Monomerumsatz $X_m$	6 % Absenkung	5 % Erhöhung



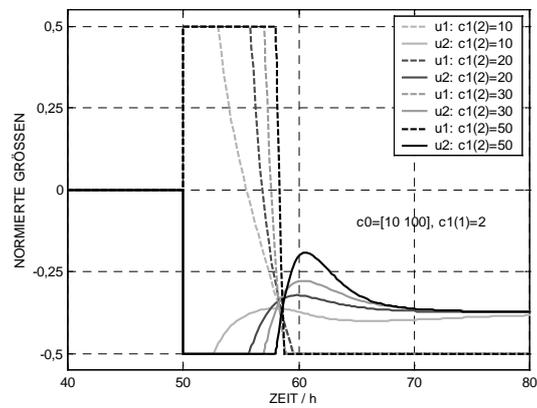
(a)



(c)



(b)



(d)

Abb. 5.4.3: Das dynamische Verhalten der Regelgrößen (a) und (c), des Monomerumsatzes sowie des Molekulargewichts, und der Stellgrößen (b) und (d), des Initiatorzulaufs sowie des Monomerzulaufs, für die 20 %-ige Absenkung des Molekulargewichts sowie die 5 %-ige Erhöhung des Monomerumsatzes.

Im zweiten Simulationsversuch wurde der Sollwert des Polymermolekulargewichts in 50 Stunden auf den normierten Wert von 0,2 eingestellt. Dementsprechend wurde der Sollwert des Monomerumsatzes in 50 Stunden auf den normierten Wert von 0,05 eingestellt. Der

Monomerumsatz und das Polymermolekulargewicht haben bereits 40 Stunden nach Start der Reaktion den ersten stationären Punkt erreicht. Durch Änderungen der beiden Eingangsgrößen konnten die beiden Ausgangsgrößen innerhalb von 50 Stunden nach den Folgeregelungen den neuen stationären Punkt der Sollwerte erreichen. Für die praktischen Anwendungen sollten die Eingangsgrößen im Bereich zwischen -0,5 und 0,5 gehalten werden. Das bedeutet, dass die beiden Zulaufsströme um weniger als 50 % der Anfangswerte verändert werden können. In diesem Falle hat der nichtlineare Mehrgrößenregler auch eine gute Regelleistung für die beiden Sollwerte gezeigt.

Durch den Einsatz des neu entwickelten Mehrgrößenreglers konnte das komplizierte verkoppelte Regelungsproblem des CSTR-Polymerisationsreaktors erstmalig unter den eng mit der Aufgabenstellung verbundenen Beschränkungen wirksam gelöst werden. Für die Prozessführung des nichtlinearen Polymerisationsprozesses ergab sich jedoch keine globale Aussage über die Prozessdynamik und -stabilität des gesamten CSTR-Polymerisationsreaktors. Zur Bestimmung des stabilen Bereiches der Prozessführung sind deshalb weitere Untersuchungen über die nichtlineare Prozessdynamik der Regelstruktur erforderlich.

## 6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Forschungsarbeit ist, durch eine systematische Auslegung und Simulation eine strukturierte Vorgehensweise zum Entwurf zweckmäßiger Prozessführungskonzepte für einen Polymerisationsreaktor vorzulegen. Diese Vorgehensweise wurde an dem Polymerisationsreaktor des MMA-AIBN-EA-Systems überprüft, wobei die qualitätsorientierte Prozessführung des Polymerisationsreaktors im Vordergrund stand. Zuerst wurde der Oberbegriff von Prozessführungskonzepten für den Polymerisationsreaktor hierarchisch in untergeordnete Forschungsbegriffe wie Prozess-Modellierung bzw. -Simulation, Parameter- bzw. Prozessoptimierung, Online-Überwachung des stochastischen Prozesses und Regelung des Mehrgrößensystems aufgeteilt. Es folgte dann die chronologische Behandlung dieser Teilaufgaben.

Der erste Teil dieser Arbeit baut auf die hierarchisch strukturierte Prozess-Modellierung des Polymerisationsreaktors auf. Bei der Modellierung dieses Reaktors handelt es sich um das modular aufgebaute Differentialgleichungssystem, welches aus der Reaktionskinetik der Polymerisationsreaktion, dem beim Hochumsatzbereich auftretenden Gel- und Glas-Effekt, der infolge der Polymerisationsreaktion verursachten Verschrumpfung und der thermischen Reaktordynamik besteht. Darüber hinaus wurde das Prozessmodell zur Phasen-Gleichgewichtsbeziehung des Lösungsmittels nach der Flory-Huggins'schen Theorie erweitert. Im Rahmen des Programmpakets MATLAB konnte die Prozess-Simulation durch die modular geschriebenen Programme, die auf den entwickelten Teilmodellen basieren, und durch die vorhandenen Standardfunktionen durchgeführt werden.

Im folgenden Teil wurden die Modellparameter mit Hilfe der experimentellen Messdaten identifiziert. Diese aufwendige Optimierung wurde durch die Untersuchung der Modellgleichungen geleistet. Durch diese Validierung lässt sich für das Prozessmodell des Polymerisationsreaktors eine Allgemeingültigkeit festhalten. Für die Betriebsvariablen des Polymerisationsreaktors wurde dann die Prozessoptimierung mit der Mehrschrittstrategie, welche aus der Sensitivitätsanalyse, dem heuristischen Verfahren HOM und dem mathematischen Verfahren DNLP besteht, durchgeführt.

Der dritte Teil behandelt die Online-Überwachung des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors. Für die optimale Eckzeitschätzung der Betriebsvariablen des Polymerisationsprozesses ist der Kalman-Filter-Algorithmus eingesetzt worden. Dadurch ließen sich die stochastischen Störungen erheblich unterdrücken. Weiterhin wurde das Erweiterte Kalman-Filter für die Verbesserung der Schätzungszuverlässigkeit für die Prozessvariablen verwendet,

das ARXF (Auto-Regressive eXogenous inputs model based Filter) zur Reduzierung des Rechenaufwands entwickelt und für den Polymerisationsprozess überprüft.

Danach wurde der Betrieb des kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors kurz auf das Problem der Mehrgrößenregelung des Molekulargewichts sowie des Monomerumsatzes reduziert. Dafür wurde zuerst die auf den zwei PI-Reglern basierte Dezentralregelung verwendet und der für den kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktor einsetzbare Mehrgrößenregler entwickelt. Durch die exakte Ein-/Ausgangs-Linearisierung konnten die zwei Regelkreise des CSTR-Polymerisationsreaktors hierbei entkoppelt werden. Demzufolge konnte der lineare PID-Algorithmus ohne theoretische Lücke zur Regelung dieses nicht-linearen Mehrgrößenprozesses verwendet werden. Durch den Einsatz dieses neu entwickelten Mehrgrößenreglers konnte das komplizierte verkoppelte Regelungsproblem des Polymerisationsreaktors unter den eng mit der Aufgabenstellung verbundenen Stabilitätsbeschränkungen wirksam gelöst werden.

Schließlich wurden die für diese Forschungsarbeit entworfenen Simulationsprogramme in die benutzerfreundliche Simulationsschnittstelle POLYSIMCON (Polymerization Simulation and Control) implementiert (siehe Anhang 9.8), welche eine auf dem Programmpaket MATLAB und dem dynamischen Simulator SIMULINK basierende Eigenentwicklung ist.

Es wurde hierbei erstmalig gezeigt, dass es möglich ist, eine Qualitätserhöhung des produzierten Polymers durch die qualitätsorientierten Prozessführungskonzepte zu erreichen. Darüber hinaus ist es wichtig, dass diese umfassenden Erfahrungen, die nicht nur allein auf den verfügbaren Betriebswerten des Polymerisationsprozesses, sondern auch auf den vielfältig anwendbaren Methoden wie der Prozess-Simulation, der Parameter- bzw. Prozessoptimierung, der Online-Überwachung und der multivariablen Regelung beruhen, an Ingenieure für Verfahrenstechnik weitergegeben werden. Die vorliegende Arbeit bietet keine Allgemeingültigkeit für die Prozessführungskonzepte hinsichtlich aller Polymerisationsprozesse, folglich sind weitere Untersuchungen zur Entwicklung der für die Gesamtheit der Polymerisationsprozesse allgemein gültigen Prozessführungskonzepte erforderlich.

## 7 Anhang

### 7.1 Molmasse und Dichte

Stoff	Molmasse [g/gmol]	Dichte* [g/cm <sup>3</sup> ]			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Methylmethacrylat (MMA)	100,12	$9,2405 \cdot 10^2$	0,0	0,0	0,0
Azobisisobutyronitril (AIBN)	164,21	$9,631 \cdot 10^2$	$-9,023 \cdot 10^{-1}$	$-5,42 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-5}$
Ethylacetat (EA)	88,1	$9,2405 \cdot 10^2$	-1,154	$-1,214 \cdot 10^{-3}$	0,0
1-Dodecantiol	202,49	$0,95 \cdot 10^3$	0,0	0,0	0,0

$$* \rho = a \cdot T^0 + b \cdot T^1 + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad (T : \text{Temperatur } [^{\circ}\text{C}])$$

### 7.2 Kinetische Parameter

$$k = k_0 \times \exp\{-E_a / (R \cdot T)\}, \quad R = 8,314 \text{ [J / (gmol K)]}$$

Parameter	Werte		Einheit	Reaktion
	$k_0$	$E_a$		
$k_d$	$1,0553 \times 10^{15}$	$1,2753 \times 10^5$	dm / s	Initiatorzerfall
$k_p$	$4,2602 \times 10^5$	$1,4464 \times 10^4$	dm / (gmol·s)	Kettenwachstum
$k_{t,c}$	$7,1300 \times 10^8$	$4,81798 \times 10^3$	dm / (gmol·s)	Kombinationsabbruch
$k_{t,d}$	$3,9200 \times 10^8$	$4,81798 \times 10^3$	dm / (gmol·s)	Disproportionierungsabbruch
$k_{tr,m}$	$7,1770 \times 10^9$	$7,3765 \times 10^4$	dm / (gmol·s)	Kettenübertragung zum Monomer
$k_{tr,s}$	$4,6700 \times 10^8$	$5,3481 \times 10^4$	dm / (gmol·s)	Kettenübertragung zum Lösungsmittel
$k_{tr,x}$	$k_{tr,x0}(T)^*$	$1,1700 \times 10^5$	dm / (gmol·s)	Kettenübertragung zum Regler

$$* k_{tr,x0} = k_{tr,m0} \times (6,35 - 2300 / T)$$

### 7.3 Weitere Parameter

Parameter	Werte	Einheit	Literatur
$F$	0,58		Soroush-Kravaris (1992)
$\varepsilon$	$-0,2255 - 5,226 \times 10^{-4} \times (T - 273,15)$		Boehm (1997)
$\beta$	$4,0 \times 10^{-3}$	dm <sup>3</sup> / s	
$k_{w0}$	$7,5 \times 10^3$	J / (dm <sup>2</sup> ·K·s)	
$q_f$	$2,5 \times 10^{-4}$	dm <sup>3</sup> / s	
$\dot{v}_o$	$1,0 \times 10^{-5}$	dm <sup>3</sup> / s	
$-\Delta H_r$	$5,55 \times 10^4$	J / mol	Mosebach-Reichert (1995)
$C_{p,m}$	$0,912 + 3,29 \cdot 10^{-3} \times T$	J / (g·K)	Mosebach-Reichert (1995)
$C_{p,s}$	$(7,230 + 4,069 \cdot 10^{-1} \times T - 2,0903 \cdot 10^{-4} \times T^2 + 2,8526 \cdot 10^{-8} \times T^3) / 88,1$	J / (g·K)	Jakubith (1992)

## 7.4 Von Ellis et al. (1994) entnommene Messdaten

Zeit $T$	Monomerumsatz $X_m$			Zahlenmittel $M_n (\times 10^{-4})$			Massenmittel $M_w (\times 10^{-4})$		
	50 °C	60 °C	70 °C	50 °C	60 °C	70 °C	50 °C	60 °C	70 °C
0,4167	0,1848	0,0939	0,0424	1,3578	2,7706	4,9541	3,1143	5,2222	9,0000
0,8333	0,3364	0,1818	0,0879	1,3945	2,4037	4,1651	2,9714	4,9444	8,5429
1,2500	0,4606	0,2606	0,1273	1,3394	2,5138	5,0092	2,8000	4,5556	9,0000
1,6667	0,5636	0,3273	0,1636	1,2661	2,3853	3,9266	2,6286	4,7222	8,4286
2,0833	0,6485	0,3939	0,2030	1,2477	2,2569	3,3761	2,5714	4,4722	7,9143
2,5000	0,7182	0,4545	0,2364	1,2294	2,1835	4,1835	2,4571	4,3333	8,0286
2,9167	0,7788	0,5091	0,2697	1,1376	2,0734	3,5413	2,3714	4,1944	7,5429
3,3333	0,8273	0,5606	0,3030	1,1376	1,9083	3,6330	2,3429	4,0833	7,3143
3,7500	0,8636	0,6091	0,3333	1,1193	1,9450	3,6330	2,3714	3,9714	7,2571
4,1667	0,8939	0,6545	0,3606	1,0793	1,8476	3,4573	2,2571	3,8857	7,0571
4,5833	0,9242	0,6939	0,3909	1,0610	1,7927	3,6768	2,2286	3,8000	6,9444
5,0000	0,9485	0,7273	0,4242	1,0793	1,7195	3,4024	2,2500	3,7429	6,7778

Zeit $t$	Initiatorumsatz $X_i$
0,1667	0,0058
0,3333	0,0115
0,5000	0,0173
0,6667	0,0230
0,8333	0,0288
1,0000	0,0345
1,1667	0,0633
1,3333	0,0518
1,5000	0,0575
1,6667	0,0633
1,8333	0,0690
2,0000	0,0748
2,1667	0,0805
2,3333	0,0863
2,5000	0,0920

Zeit $t$	Initiatorumsatz $X_i$
2,6667	0,0978
2,8333	0,1035
3,0000	0,1093
3,1667	0,1150
3,3333	0,1208
3,5000	0,1265
3,6667	0,1323
3,8333	0,1380
4,0000	0,1438
4,1667	0,1495
4,3333	0,1553
4,5000	0,1610
4,6667	0,1667
4,8333	0,1275
5,0000	0,1840

## 7.5 Antoine-Gleichung

$$P_s^{sat} = \exp\left(A - \frac{B}{C+T}\right) \quad (2.5.5)$$

womit  $A = 7,10179$ ,  $B = 1244,951$  und  $C = 217,881$ .

## 7.6 Herleitung der Aktivität

Prinzipiell besteht die freie Exzessenthalpie  $g^E$  aus dem kombinatorischen Beitrag und dem Restbeitrag.

$$\frac{g^E}{RT} = -\frac{s^E}{R} + \frac{h^E}{RT}$$

Nach der Florry-Huggins-Theorie wird diese freie Exzessenthalpie  $g^E$  mit den Molanteilen und Volumenbrüche ausgedrückt.

$$\frac{g^E}{RT} = x_s \ln \phi_s + x_m \ln \phi_m + x_p \ln \phi_p + (\chi_{sp} x_s + \chi_{mp} x_m) \phi_p \quad (9.6.1)$$

$$\text{wo} \quad \phi_s = \frac{x_s}{x_s + x_m + P_n x_p},$$

$$\phi_m = \frac{x_m}{x_s + x_m + P_n x_p} \quad \text{und}$$

$$\phi_p = \frac{P_n x_p}{x_s + x_m + P_n x_p}.$$

Durch Ableitung von Gl. (9.6.1) nach dem Molanteil  $x_s$  wird das chemische Potential hergeleitet.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_s}{RT} &= \frac{\partial(g^E/RT)}{\partial x_s} \\ &= \ln \phi_s + \frac{x_s}{\phi_s} \left( \frac{\partial \phi_s}{\partial x_s} \right) + \frac{x_m}{\phi_m} \left( \frac{\partial \phi_m}{\partial x_s} \right) + \frac{x_p}{\phi_p} \left( \frac{\partial \phi_p}{\partial x_s} \right) + \chi_{sp} \phi_p + (\chi_{sp} x_s + \chi_{mp} x_m) \left( \frac{\partial \phi_p}{\partial x_s} \right) \\ &= \ln \phi_s + \phi_m + \phi_p - \phi_m - P_n^{-1} \phi_p + \chi_{sp} \phi_p - (\chi_{sp} \phi_s + \chi_{mp} \phi_m) \phi_p \\ &= \ln \phi_s + (1 - P_n^{-1}) \phi_p + \chi_{sp} \phi_p (1 - \phi_s) - \chi_{mp} \phi_m \phi_p \\ &= \ln \phi_s + (1 - P_n^{-1}) \phi_p + \chi_{sp} \phi_p (\phi_p + \phi_m) - \chi_{mp} \phi_m \phi_p \\ &= \ln \phi_s + (1 - P_n^{-1}) \phi_p + \chi_{sp} \phi_p^2 + (\chi_{sp} - \chi_{mp}) \phi_m \phi_p \end{aligned}$$

Aus diesem chemischen Potential erhält man die Aktivität.

$$\begin{aligned} a_s &= \exp\left(\frac{\Delta\mu_s}{RT}\right) \\ &= \exp\{\ln \phi_s + (1 - P_n^{-1}) \phi_p + \chi_{sp} \phi_p^2 + (\chi_{sp} - \chi_{mp}) \phi_m \phi_p\} \end{aligned}$$

## 7.7 Koeffizienten der Zähler und Nenner von RDG und CLDG

Ordnung	$\beta_{11}(s)$		$\beta_{12}(s)$		$\beta_{21}(s)$		$\beta_{22}(s)$	
	Zähler	Nenner	Zähler	Nenner	Zähler	Nenner	Zähler	Nenner
28	0,0002	0,0002	0	0,0002	0	0,0002	0,0002	0,0002
27	0,0053	0,0042	0	0,0070	0	0,0042	0,0088	0,0070
26	0,0374	0,0278	-0,0001	0,0909	-0,0000	0,0289	0,1195	0,0926
25	0,1810	0,1280	-0,0044	0,5278	-0,0003	0,1370	0,7537	0,5532
24	0,6504	0,4372	-0,0586	2,1643	-0,0020	0,4827	3,3499	2,3401
23	1,9283	1,2430	-0,3496	6,7550	-0,0087	1,4138	11,3662	7,5526
22	4,7973	2,9681	-1,4423	17,5773	-0,0285	3,4816	31,8930	20,2968
21	10,4485	6,2529	-4,4917	38,7672	-0,0770	7,5499	75,7074	46,2483
20	19,9951	11,5899	-11,5003	75,4030	-0,1739	14,4149	157,1611	92,7713
19	34,4564	19,4852	-24,7630	129,6390	-0,3440	24,9137	287,6349	164,5147
18	53,3256	29,4456	-46,4775	201,8716	-0,5962	38,7419	472,8601	263,7385
17	75,4984	41,0069	-76,5327	283,2798	-0,9312	55,3904	699,2690	381,2068
16	97,0272	51,8258	-112,9285	365,3506	-1,3004	71,9843	942,4304	505,3597
15	115,1638	60,9717	-149,0326	428,2894	-1,6630	86,8323	1153,907	609,5624
14	124,5444	65,2460	-178,8352	465,1262	-1,9175	95,5099	1297,561	679,6011
13	125,1148	65,4333	-193,4645	460,3131	-2,0439	98,0904	1330,469	691,4187
12	114,3304	59,4857	-191,6477	423,2411	-1,9664	91,6450	1256,477	652,0383
11	97,3571	50,9040	-171,3488	354,1230	-1,7578	80,2150	1081,013	560,3250
10	74,8879	39,1392	-140,4292	274,6603	-1,4118	63,3785	855,1706	445,4231
9	53,7251	28,3863	-103,4842	192,9452	-1,0546	46,9551	613,1776	320,9775
8	34,3522	18,2185	-69,5021	124,5447	-0,7012	30,9586	401,3239	212,2112
7	20,4399	11,0154	-41,6282	72,2144	-0,4313	19,0923	235,7234	125,9793
6	10,5974	5,7543	-22,3607	37,7449	-0,2328	10,2352	124,3208	67,3797
5	5,0682	2,8075	-10,5620	17,4768	-0,1141	5,0845	57,8358	31,8427
4	2,0341	1,1399	-4,3133	7,0138	-0,0482	2,1122	23,3217	13,0526
3	0,7314	0,4190	-1,5076	2,4250	-0,0175	0,7893	8,0244	4,5831
2	0,2068	0,1206	-0,4170	0,6647	-0,0054	0,2305	2,1962	1,2764
1	0,0461	0,0274	-0,0903	0,1430	-0,0012	0,0534	0,4648	0,2769
0	0,0072	0,0044	-0,0116	0,0183	-0,0002	0,0084	0,0573	0,0349

Ordnung	$\delta_{11}(s)$		$\delta_{12}(s)$		$\delta_{21}(s)$		$\delta_{22}(s)$	
	Zähler	Nenner	Zähler	Nenner	Zähler	Nenner	Zähler	Nenner
22	0,0000	0,0002	0,0001	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0002
21	0,0001	0,0011	0,0021	0,0039	0,0002	0,0011	0,0005	0,0039
20	0,0006	0,0044	0,0118	0,0204	0,0009	0,0048	0,0029	0,0214
19	0,0019	0,0123	0,0426	0,0701	0,0025	0,0139	0,0110	0,0771
18	0,0047	0,0287	0,1098	0,1730	0,0061	0,0338	0,0304	0,2005
17	0,0093	0,0544	0,2332	0,3593	0,0120	0,0671	0,0690	0,4356
16	0,0163	0,0926	0,4069	0,6182	0,0206	0,1184	0,1289	0,7831
15	0,0244	0,1341	0,6229	0,9465	0,0302	0,1784	0,2102	1,2459
14	0,0331	0,1800	0,8156	1,2437	0,0401	0,2471	0,2944	1,7074
13	0,0388	0,2063	0,9695	1,5065	0,0460	0,2951	0,3711	2,1366
12	0,0423	0,2265	0,9881	1,5640	0,0492	0,3324	0,4050	2,3131

11	0,0394	0,2073	0,9383	1,5344	0,0447	0,3180	0,4060	2,3359
10	0,0351	0,1891	0,7504	1,2718	0,0390	0,2958	0,3482	2,0174
9	0,0257	0,1363	0,5705	1,0069	0,0278	0,2241	0,2785	1,6421
8	0,0187	0,1035	0,3539	0,6617	0,0198	0,1720	0,1854	1,1213
7	0,0104	0,0565	0,2110	0,4103	0,0107	0,0994	0,1159	0,7156
6	0,0061	0,0353	0,0981	0,2082	0,0062	0,0621	0,0575	0,3745
5	0,0024	0,0133	0,0431	0,0938	0,0023	0,0250	0,0265	0,1743
4	0,0011	0,0067	0,0140	0,0347	0,0011	0,0124	0,0090	0,0654
3	0,0002	0,0014	0,0037	0,0091	0,0002	0,0027	0,0025	0,0179
2	0,0001	0,0005	0,0007	0,0022	0,0001	0,0010	0,0005	0,0042
1	0,0000	0,0002	0,0001	0,0002	0,0000	0,0002	0,0000	0,0002
0	0,0001	0,0011	0,0021	0,0039	0,0002	0,0011	0,0005	0,0039

## 7.8 Exakte Ein-/Ausgangs-Linearisierung

Laut Unbehauen (1989) wurden in den 60er Jahren Zustandsregler für den linearen Zeitbereich entwickelt. Werden sie direkt auf nichtlineare Systeme angewendet, so ergibt sich eine geringere Regelgüte bis hin zur Instabilität. Diese Probleme sind besonders bei einer Folgewertregelung noch wesentlich deutlicher als bei einer Störgrößenunterdrückung in einem festen Arbeitspunkt (Böhm 1997). Seit Ende der 60er Jahren begann man, die Zustandsverfahren durch die Entkopplung nach Falb-Wolovich (1967) auf nichtlineare Systeme zu erweitern. Weitere theoretische Entwicklungen werden grundsätzlich aus den Begriffen der Differentialgeometrie abgeleitet (Isidori 1989). Dabei wird das nichtlineare Streckenmodell durch eine Koordinatentransformation mit einer statischen Zustandsrückführung in ein ganz oder teilweise lineares System überführt (Klatt 1995, Henson-Seborg 1997). Zur Entkopplung der Regelstrecke dient ein modellgestütztes Vorfilter sowie eine geeignete Rückführung. Damit können die in der Regelstrecke vorhandenen Nichtlinearitäten ausreichend beseitigt werden. Falls sich das so erhaltene System wie ein lineares System verhält, so kann man die bekannten linearen Regelungstechniken anwenden. Die exakten Linearisierungstechniken wurden hauptsächlich für eingangsaффine Systeme entwickelt. Aber die allgemeine Form der Darstellung auf dem Zustandsraum

$$\dot{x} = f(x, u)$$

kann auch durch eine zusätzliche Integration der Eingangsgröße in ein neues eingangsaффines System überführt werden.

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x \\ u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f(x, u) \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tilde{u}$$

Diese Zustandserweiterung führt jedoch zu nachteiligen Auswirkungen auf das Störverhalten des Systems (Allgöwer 1996). Die exakten Linearisierungsverfahren werden im Allgemeinen in zwei Arten, die exakte Zustands-Linearisierung und die exakte Ein-/Ausgangs-Linearisierung, aufgliedert. Bei der exakten Zustands-Linearisierung wird ein nichtlineares System mit einem Eingang  $\mathbf{u} \in \mathfrak{R}$  und Zustandsgrößen  $\mathbf{x} \in \mathfrak{R}^n$

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) + \mathbf{g}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{u} \quad (5.2.1)$$

durch Koordinatentransformation und statische Zustandsrückführung in ein äquivalentes System gleicher Ordnung, aber mit einem neuen Eingang  $\mathbf{v}$  überführt.

$$\dot{\mathbf{z}} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{z} + \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{O}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (5.2.2)$$

Durch die Abkürzung des dritten rechten Terms  $\mathbf{O}(\mathbf{x}, \mathbf{u})$  der Gl. (5.2.2) wird der Einfluss der Eingangsgrößen  $\mathbf{v}$  auf die Zustandsgrößen  $\mathbf{z}$  linearisiert. Dabei sollen die Matrix  $\mathbf{A}$  und der Vektor  $\mathbf{b}$  die Kalman'sche Regelbarkeitsbedingung erfüllen.

$$\text{Rang}(\mathbf{b}, \mathbf{A} \mathbf{b}, \dots, \mathbf{A}^{n-1} \mathbf{b}) = n$$

Die Zustands-Linearisierung eines nichtlinearen Systems, welches durch die Funktion  $\mathbf{y} = \mathbf{h}(\mathbf{x})$  beschrieben wird, folgt prinzipiell zwei Schritten, wenn folgende Bedingungen

- (i)  $\text{Rang}[\mathbf{g}(\mathbf{x}), \text{ad}_f \mathbf{g}(\mathbf{x}), \dots, \text{ad}_f^{m-1} \mathbf{g}(\mathbf{x})] = n$ ,
- (ii)  $\Delta(\mathbf{x}) = \text{Span}\{\mathbf{g}(\mathbf{x}), \text{ad}_f \mathbf{g}(\mathbf{x}), \dots, \text{ad}_f^{m-2} \mathbf{g}(\mathbf{x})\}$  ist involutiv,

in einer Umgebung  $U$  um  $\mathbf{x}_0$  gelten. Zuerst werden die Koordinaten des eingangsaffinen Systems in die neue nichtlineare Normalform

$$\begin{aligned} \dot{z}_1 &= L_f \mathbf{h}(\mathbf{x}) \\ &\vdots \\ \dot{z}_{n-1} &= L_f^{n-1} \mathbf{h}(\mathbf{x}) \\ \dot{z}_n &= L_f^n \mathbf{h}(\mathbf{x}) + L_g L_f^{n-1} \mathbf{h}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{u} \end{aligned}$$

transformiert. Die Ausgangsfunktion  $\mathbf{h}(\mathbf{x})$  stellt hierbei die Lösung des linearen homogenen partiellen Differentialgleichungssystems erster Ordnung dar.

$$\begin{aligned} L_g \mathbf{h}(\mathbf{x}) &= 0 \\ L_{\text{ad}_f^1 \mathbf{g}} \mathbf{h}(\mathbf{x}) &= 0 \\ &\vdots \\ L_{\text{ad}_f^{n-2} \mathbf{g}} \mathbf{h}(\mathbf{x}) &= 0 \end{aligned}$$

Zweitens lassen sich die Nichtlinearitäten des Systems durch statische Rückführung

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{v} - L_f^n \mathbf{h}(\mathbf{x})}{L_g L_f^{n-1} \mathbf{h}(\mathbf{x})}$$

kompensieren. Das exakt linearisierte System lässt sich durch  $n$  Koordinaten in Form einer Integrator-kette ausdrücken.

$$\begin{aligned} \dot{z}_1 &= z_2 \\ \dot{z}_2 &= z_3 \\ &\vdots \\ \dot{z}_n &= \mathbf{v} \end{aligned}$$

Die Differenzordnung  $r$  bedeutet die niedrigste Ableitung der Ausgangsgröße, die von der Eingangsgröße direkt beeinflusst werden kann (Föllinger 1993). Wenn die Differenzordnung  $r$  gleich der Systemordnung  $n$  ist, so gilt  $z_1(\mathbf{x}) = \mathbf{h}(\mathbf{x}) = \mathbf{y}$  in den neuen Koordinaten. Die exakte Zustands-Linearisierung ist dabei identisch mit der exakten Ein-/Ausgangs-Linearisierung. In den meisten Fällen ist  $r < n$ , die exakte Zustands-Linearisierung ist dann nicht immer praktisch realisierbar, da es meist extrem aufwendig, wenn nicht sogar unmöglich ist, eine geschlossene Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems zu finden. Sie gilt höchstens im Bereich des Zustandsraums, in dem die neuen Zustandsgrößen  $z$  invertierbar sind und in dem die rückführenden Eingangsgrößen  $\mathbf{u}$  keine Singularitäten aufweisen (Klatt 1995, Allgöwer 1996). Bei der exakten Ein-/Ausgangs-Linearisierung wird ein nichtlineares System mit Ausgang  $\mathbf{y} \in \mathfrak{R}$  in ein System überführt, wobei lineares Verhalten zwischen neuem Eingang  $\mathbf{v} \in \mathfrak{R}$  und Ausgang  $\mathbf{y}$  gezeigt wird.

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{y}} &= L_f \mathbf{h}(\mathbf{x}) \\ &\vdots \\ \mathbf{y} &= L_f^{(r-1)} \mathbf{h}(\mathbf{x}) \\ \mathbf{y} &= L_f^r \mathbf{h}(\mathbf{x}) + L_g L_f^{r-1} \mathbf{h}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{u} \\ \mathbf{y} &= \zeta_{r+1}^{(r+1)}(\mathbf{x}) \\ &\vdots \\ \mathbf{y} &= \zeta_n^{(n)}(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

Die Eingangsgrößen  $\mathbf{u}$  beeinflussen nur die  $r$ -te Koordinate, und die letzten  $n - r$  nichtlinearen Gleichungen  $\zeta_i$  hängen nicht von Eingangsgrößen  $\mathbf{u}$  ab. Eine lineare Beziehung zwischen den

neuen Eingangsgrößen  $\mathbf{v}$  und den Ausgangsgrößen  $\mathbf{y}$  lässt sich näherungsweise durch die statische nichtlineare Zustandsrückführung gewährleisten.

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{v} - L_f^r \mathbf{h}(\mathbf{x})}{L_g L_f^{r-1} \mathbf{h}(\mathbf{x})}$$

Wird angenommen, dass die letzten  $n - r$  nichtlinearen Funktionen des Differentialgleichungssystems die nichtbeobachtbare Nulldynamik beinhalten, dann wird die lineare Beziehung zwischen der neuen Eingangsgröße  $\mathbf{v}$  und der Ausgangsgröße  $\mathbf{y}$  verglichen mit der Übertragungsfunktion  $r$ -facher Nullstelle bei hoher Frequenz (Föllinger 1993).

$$G(s) = \frac{1}{s^r} \quad \text{mit } 1 \leq r \leq n$$

Die exakte Ein-/Ausgangs-Linearisierung des Eingrößensystems lässt sich auch auf die des Mehrgrößensystems erweitern. Dabei sind  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{y}$  und auch die Differenzordnung  $r$  Vektoren. Unter der Differenzordnung  $r$  versteht man nun die Summe der Differenzordnungen bezüglich sämtlicher Ausgangsgrößen.

$$r = r_1 + r_2 + \dots + r_m$$

Bei Mehrgrößensystemen mit  $m$  Ein- und Ausgangsgrößen ist die Entkopplungsmatrix

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} L_{g_1} L_f^{r_1-1} h_1(\mathbf{x}) & \dots & L_{g_m} L_f^{r_1-1} h_1(\mathbf{x}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{g_1} L_f^{r_m-1} h_m(\mathbf{x}) & \dots & L_{g_m} L_f^{r_m-1} h_m(\mathbf{x}) \end{pmatrix}$$

in der Umgebung  $U(\mathbf{x}_0)$  und für  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$  regulär. Weiterhin führt die nichtlineare statische Zustandsrückführung gleichzeitig zur Linearisierung des Übertragungsverhaltens von  $v_i$  zu  $y_i$  und zur Entkopplung des Ausgangs  $y_i$  von allen anderen Eingangsgrößen  $v_i$  ( $i \neq j$ ).

$$\mathbf{u} = \mathbf{E}^{-1}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{v} - \begin{pmatrix} L_f^{r_1} h_1(\mathbf{x}) \\ \vdots \\ L_f^{r_m} h_m(\mathbf{x}) \end{pmatrix}$$

Das resultierende System liegt damit in diagonalen Form vor und das gewünschte Ein-/Ausgangs-Verhalten kann mit einer dezentralen linearen Regelung erzielt werden. Die vollständige Kenntnis des Zustandsvektors ist jedoch auch bei der Ein-/Ausgangs-Linearisierung Voraussetzung zur Konstruktion der linearisierenden Rückführung.

## 7.9 Überblick der in POLYSIMCON implementierten Programme

POLYSIM_KINET	MODEL_KINET	
POLYSIM_MOMNT	MODEL_MOMNT	
POLYSIM_ISOTH	MODEL_ISOTH	
POLYSIM_ADIAB	MODEL_POLTH	MODEL_ANTOINE
POLYSIM_BATCH	MODEL_BATCH	MODEL_FLORYHUGGINS
POLYSIM_CSTR	MODEL_CSTR	MODEL_GERRENS
POLYSIM_GELEF		MODEL_PANKE
POLYOPT_HOM_CONC	OPTIMI_HOM	SEARCH_SPLINE
POLYOPT_HOM_TEMP		SEARCH_GOLSEC
POLYOPT_DNLP_CONC	OPTIMI_NLP	OBJ_SQERR
POLYOPT_DNLP_CNT		
POLYOPT_LM_PARA	OPTIMI_LM	OBJ_SQERR_PARA
POLYFILT_EKF	MODEL_STOCH	MODEL_CSTR8
POLYFILT_KF	IDENTI_LINEAR	WNOISE_RAND
POLYFILT_ARX	IDENTI_ARX	
POLYFILT_EKF_BATCH	IDENT_BATCH	
POLYCON_RGA	MODEL_PR_CSTR	
POLYCON_RDG		
POLYCON_PI	CONTR_PID	
POLYCON_IO	CONTR_IOLIN	SOLV_LIEDERIV

## 8 Literaturverzeichnis

- Allgöwer, F.: Nahrungsweise Ein-/Ausgangs-Linearisierung nichtlinearer Systeme, Fortschritt-Berichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 8, Nr. 582, VDI-Verlag, Düsseldorf (1996)
- Amrehn, H.: Computer Control in Polymerization Industry, *Automatica*, **13**, 533 (1977)
- Arnemann, C., Gropp, U., Hölle, H.-J.: Anwendung eines reaktionskinetischen Modells auf diskontinuierliche Polymerisationsreaktoren, *Chem.-Ing.-Tech.*, **63**, 5, 520 (1991)
- Baillagou, P. E., Soong, D. S.: Major Factors Contributing to the Nonlinear Kinetics of Free-Radical Polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 1, 75 (1985a)
- Baillagou, P. E., Soong, D. S.: Molecular Weight Distribution of Products of Free Radical Nonisothermal Polymerization with Gel Effect. Simulation Polymerization of Poly(methylmethacrylate), *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 1, 87 (1985b)
- Bartholomew-Biggs, M. C.: Recursive Quadratic-Programming Methods for Nonlinear Constraints; Nonlinear Optimization, Powell, M. J. D., Academic Press, NY (1982)
- Broll, J.: Steuerung von Destillationskolonnen, Dissertation, TU Berlin (1993)
- Bejger, T. P., Tirrell, M. V., Stephanopoulos, G.: Batch Copolymerization: Self-Tuning Optimization and Control, *AIChE Meeting*, New Orleans (1981)
- Bequette, B. W.: Nonlinear Control of Chemical Processes: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1391-1413 (1991)
- Billmeyer, Jr. F. W.: Textbook of Polymer Science, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, York (1984)
- Birk, J.: Rechnergestützte Analyse und Lösung nichtlinearer Beobachtungsaufgaben, Fortschritt-Berichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 8, Nr. 294, VDI-Verlag, Düsseldorf (1992)
- Bokis, C., Orbey, H., Chen, C. C.: Properly Model Polymer Processes, *Chem. Eng. Prog.*, 39, April (1999)
- Bojarinow, A. I., Kafarow, W. W.: Optimierungsmethoden in der chemischen Technologie, Akademie-Verlag, DDR-Berlin (1972)
- Böhm, D.: Online Regelung einer kontinuierlichen Polymerisation unter Einsatz einfacher Sensoren, Dissertation, TU Berlin (1997)
- Böhm, D., Röck, H.: On-Line Quality-Control of a Continuous stirred Tank Polymerization Reactor, *The 3rd IEEE Conf. on Contr. Appl.*, 1277 (1994)
- Bueche, F.: Physical Properties of Polymers, Interscience, New York (1962)
- Carloff, R.: Zeitoptimale Steuerung des Anfahr- und Übergangsverhaltens der kontinuierlichen Polymerisation von Methylmethacrylat, Dissertation, TU Berlin (1993)
- Chang, J. S., Lai, J. L.: Computation of Optimal Temperature Policy for Molecular Weight Control in a Batch Polymerization Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 861-868 (1992)
- Chipperfield, A. J., Fleming, P. J.: MABLAB Toolbox and Applications for Control, *IEE Contr. Engng. Series*, **48**, 131-144, Peter Peregrinus Ltd (1993)
- Chiu, W. Y., Carratt, G. M., Soong, D. S.: A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization, *Macromol.*, **16**(3), 348 (1983)
- Chylla, R. W., Haase, D. R.: Temperature Control of Semibatch Polymerization Reactors, *AIChE Meeting*, Chicago (1990)

- Cuthrell, J. E., Biegler, L. T.: Simultaneous Optimization and Solution Methods for Batch Reactor Control Profiles, *Comp. Chem. Eng.*, **13**, 49-62 (1989)
- Daoutidis, P., Kravaris, C.: Dynamic Output Feedback Control of Minimum-Phase Nonlinear Processes, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 837 (1992)
- Daoutidis, P., Soroush, M., Kravaris, C.: Dynamic Output Feedback Control of Multivariable Nonlinear Processes, *AICHE Meeting*, Los Angeles (1991)
- Dantzig, G. B.: Linear Programming and Extensions, Princeton Univ. Press, NJ (1963)
- Doyle III, F. J., Henson, M. A.: Nonlinear System Theory; Nonlinear Process Control, Henson, M. A., Seborg, D. E., Prentice-Hall, NJ (1997)
- Edgar, T. F., Himmelblau, D. M.: Optimization of Chemical Processes, McGraw-Hill (1988)
- Elicabe, G. E., Meira, G. R.: Estimation and Control in Polymerization Reactors. A Review, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 121 (1988)
- Ellis, M. F.: On-line Control and Estimation of the Molecular Weight Distribution in a Batch Polymerization Reactor, Dissertation, University of Minnesota (1990)
- Ellis, M. F., Taylor, T. W., Jensen, K. F.: Estimation of the Molecular Weight Distribution in Batch Polymerization, *AICHE J.*, **34**, 8, 1341 (1988)
- Ellis, M. F., Taylor, T. W., Jensen, K. F.: On-Line Molecular Weight Distribution Estimation and Control in Batch Polymerization, *AICHE J.*, **40**, 3, 445 (1994)
- Embirucu et al.: A Survey of Advanced Control of Polymerization Reactors, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 4, 433 (1996)
- Falb, P. L., Wolovich, W. A.: Decoupling in the Design and Synthesis of Multivariable Control Systems, *IEEE Transaction on Automatic Control*, **12**, 651-659 (1967)
- Fan, L. T.: The Continuous Maximum Principle, John Wiley & Sons, NY (1966)
- Flender, M.: Zeitoptimale Strategien für Anfahr- und Produktwechselfvorgänge an Rektifizieranlagen, Fortschritt-Berichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 3, Nr. 610, VDI-Verlag, Düsseldorf (1999)
- Fritz, E., Fritz, W.: Technische Chemie, Springer-Verlag, Berlin (1989)
- Föllinger, O.: Regelungstechnik, Hüthig (1994)
- Gagnon, L., MacGregor, J. F.: State Estimation for Continuous Emulsion Polymerization, *Canad. J. Chem. Eng.*, **69**, 648 (1991)
- Garcia, C. E., Morshedi, A. M.: Quadratic Programming Solution of Dynamic Matrix Control (QDMC), *Chem. Eng. Commun.*, **46**, 73-87 (1986)
- Graessley, W. W.: The Entanglement Concept in Polymer Rheology, *Advances in Polym. Sci.*, **16**, Springer-Verlag, Berlin (1974)
- Gattu, G., Zafiriou, E.: Nonlinear Quadratic Dynamic Matrix Control with State Estimation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1069-1104 (1992)
- Gerrens, H.: *Chem.-Ing.-Tech.*, **52**, 477 (1980)
- Gerrens, H.: Polymerisationstechnik, Ullmann's Enzyklopädie, 4<sup>th</sup> ed., **19**, VHC (1988)
- Branch, M. A., Grace, A.: Optimization Toolbox User's Guide, 2-16, The MathWorks (1996)
- Grace, A.: Optimization Toolbox User's Guide, The MathWorks (1990)
- Grulke, E. A.: Polymer Process Engineering, Prentice-Hall, NJ (1994)

- Guiochon, S. et al.: Kalman Filter and Neural Network for On-Line Estimation of Polymer Chain Characteristic, *DYCORD+ '95, 4th IFAC Symp. on Dynamic & Control*, 287 (1995)
- Hamer, J. W., Akramov, T. A., Ray, W. H.: The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – II, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1879 (1981)
- Hamielec, A. E., MacGregor, J. F.: Modelling Copolymerizations – Control of Composition, Chain Microstructure, Molecular Weight Distribution, Long Chain Branching and Crosslinking, *Polymer Reaction Engineering I*, Reichert, K.-H., 21-71 (1989)
- Hamielec, A. E., Tobita, H.: Polymerization Process, *Ullmann's Encycl. of Ind. Chem.*, A **21**, 5<sup>th</sup> ed., VHC (1992)
- Henson, M. A., Seborg, D. E.: *Nonlinear Process Control*, Prentice-Hall, NJ (1997)
- Inglis, M. P., Clurtt, W. R., Penlidis, A.: Long Range Predictive Control of a Polymerization Reactor, *Can. J. of Chem. Eng.*, **69**, 120 (1991)
- Isidori, A.: *Nonlinear Control Systems*, 2<sup>nd</sup> ed., Springer, NY (1989)
- Jazwinski, A. H.: *Stochastic Processes and Filtering*, Academic Press, Cambridge, MA (1970)
- Kalman, R. E.: A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems, *J. Basic Engr.*, **82**, 35-45, March (1960)
- Kalman, R. E., Bucy, R. S.: New Results in Linear Filtering and Prediction Theory, *Transaction ASME Series*, **D83**, 95-108 (1961)
- Keil, F. J.: Optimierung verfahrenstechnischer Prozesse, *Chem.-Ing.-Tech.*, **68**, 639 (1996)
- Kiparissides, C.: Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Development and Future Directions, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 10, 1637-1659 (1996)
- Kiparissides, C., Verros, G., MacGregor, J. F.: Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High Pressure Ethylene Polymerization Reactors, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C33**, 4, 437 (1993)
- Klatt, K.-U.: *Nichtlineare Regelung chemischer Reaktoren mittels exakter Linearisierung und Gain-Scheduling*, Shaker, Aachen (1995)
- Kozub, D. J., MacGregor, J. F.: State Estimation for Semi-Batch Polymerization Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 5, 1047-1062 (1992)
- Kravaris, C., Chung, C. B.: Nonlinear State Feedback Synthesis by Global Input/Output Linearization, *AICHE J.*, **33**, 592 (1987)
- Kravaris, C., Soroush, M.: Synthesis of Multivariable Nonlinear Controllers by Input/Output Linearization, *AICHE J.*, **36**, 249 (1990)
- Krebs, V.: *Nichtlineare Filterung*, R. Oldenbourg Verlag, München (1980)
- Kwon, S. P., Wozny, G.: On-line Monitoring of a CSTR polymerization reactor using Multivariable Filters, *Comp. & Chem. Engng. Suppl.: ESCAPE-9*, S265 (1999)
- Lausch, H.-R.: Ein systematischer Entwurf von Automatisierungskonzepten für komplex verschaltete Chemieanlagen, *Fortschritt-Berichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 3, Nr. 587*, VDI-Verlag, Düsseldorf (1999)
- Ljung, L.: *System Identification User's Guide*, The MathWorks (1997)
- MacGregor, J. F.: Control of Polymerization Reactors, *Proc. of IFAC*, 31 (1986)

- MacGregor, J. F., Penlidis, A., Hamielec, A. E.: Control of Polymerization Reactors: A Review, *Polym. Proc. Eng.*, **2**, 179-206 (1984)
- MacGregor, J. F., Kozub, D. J., Penlidis, A., Hamielec, A. E.: State Estimation for Polymerization Reactors, *IFAC Contr. Of Distillation Columns and Chemical Reactors*, 31-35 (1986)
- Marten, F. L., Hamielec, A. E.: Polymerization Reactors and Processes, *ACS Symposium Series*, Henderson, J. N., Bouton, T. C., 43, Washington D. C. (1979)
- Martin, J. R., Johnson, J. F., Cooper, A. R.: Mechanical Properties of Polymers, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C8**, 57 (1972)
- More, J. J.: Lecture Notes in Mathematics; Numerical Analysis, Watson, G. A., 105-116, Springer-Verlag, Berlin (1977)
- Morari, M., Zafiriou, E.: Robust Process Control, Prentice-Hall, NJ (1989)
- Mosebach, M., Reichert, K.-H.; Bestimmung kinetischer Konstanten der radikalischen Polymerisation mittels adiabatischer Reaktionskalorimetrie unter Berücksichtigung der Molmassenverteilung, *Chem.-Ing.-Tech.*, **67**, 1655 (1995)
- Muske, K. R., Edgar, T. F.: Nonlinear State Estimation; Nonlinear Process Control, Henson, M. A., Seborg, D. E., Prentice-Hall, NJ (1997)
- Nakamoto, K., Watanabe, N.: Multivariable Control Experiments of Nonlinear Chemical Processes Using Nonlinear Feedback Transformation, *J. Proc. Contr.*, **1**, 140 (1991)
- Nunes, R. W., Martin, J. R., Johnson, J. F.: Influence of Molecular Weight Distribution, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 205 (1982)
- Ogata, K.: Discrete-Time Control Systems, Chap. 7, Prentice-Hall (1987)
- Olsson, G., Piani, G.: Computer Systems for Automation and Control, Series in System and Control Eng., Prentice-Hall, 269-316 (1992)
- Panke, D.: Polymerization of Methyl methacrylate up to High Degrees of Conversion: Model Calculations Considering the Presence of a Prepolymer, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 4, 171, April (1986)
- Papadopoulou, S.: Schätzung der Kettenlängenverteilung in Polymerisationsreaktoren, Fortschritt-Berichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 8, Nr. 158, VDI-Verlag (1988),
- Papageorgiou, M.: Optimierung, Oldenbourg Verlag, München (1991)
- Pearson, R. K., Ogunnaike, B. A.: Nonlinear Process Identification; Nonlinear Process Control, Henson, M. A., Seborg, D. E., Prentice-Hall, NJ (1997)
- Penlidis, J. F., MacGregor, J. F., Hamielec, A. E.: Continuous Emulsion Polymerization Reactor Control, Processing of the 1985 ACC (1985)
- Peterson, T., Hernandez, E., Arkun, Y., Schork, F. J.: A Nonlinear DMC Algorithm and Its Application to a Semi-Batch Polymerization Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 737 (1992)
- Pinto, J. C., Ray, W. H.: The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – VII Experimental Study of a Copolymerization Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 4, 715-736 (1995)
- Pinto, J. C., Ray, W. H.: The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – IX Effect of Inhibition, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1, 63-79 (1996)

- Ponnuswamy, S. R., Shah, S. L., Kipparissides, C. A.: Computer Optimal Control of Batch Polymerization Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2229 (1987)
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Azevedo E. G.: Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall, New Jersey (1986)
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P.: Numerical Recipes in C, 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge Univ. Press (1996)
- Ramirez, W. F.: Process Control and Identification, Academic Press, Boston (1994)
- Ray, W. H.: On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C8**(1), 1 (1972)
- Ray, W. H.: Current Problems in Polymerization Reaction Engineering, *ACS Symposium Series*, No. 226, 101 (1983)
- Riggs, J. B.: An Introduction to numerical Methods for Chemical Engineers, 2<sup>nd</sup> ed., Texas Tech Univ. Press (1994)
- Schmidt, A. D., Ray, W. H.: The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – I, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1401 (1981)
- Schmidt, A. D., Clinch, A. B., Ray, W. H.: The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – III, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 419 (1989)
- Schork, J. F., Deshpande, P. B., Leffew, K. W.: Control of Polymerization Reactors, Marcel Dekker, New York (1993)
- Schork, J. F., Ray, W. H.: On-line Monitoring of Emulsion Polymerization Reactor Dynamics; Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization, Bassett, D. R., Hamielec, A. E., ACS, Washington, D. C. (1983)
- Schuler, H.: Estimation of States in a Polymerization Reactor, *IFAC PRP4 Automation*, 369-376 (1980)
- Schuler, H., Suzhen, Z.: Real-Time Estimation of the Chain Length Distribution in a Polymerization Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **40**(10), 1891 (1985)
- Schuler, H., Papadopoulou, S.: Real-Time Estimation of the Chain Length Distribution in a Polymerization Reactor – II Comparison of Estimated and Measured Distribution Functions, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 10, 2681-2683 (1986)
- Schuler, H., Schmidt, C.-U.: Modellgestütztes Messen in chemischen Reaktoren, *Chem.-Ing.-Tech.*, **63**, 3, 189-203 (1991)
- Schwetlick, H., Kretzschmar, H.: Numerische Verfahren für Naturwissenschaftler und Ingenieure, Fachbuchverlag, Leipzig (1991)
- Seitz, J. T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1331 (1993)
- Soroush, M., Kravaris, C.: Nonlinear Control of a Batch Polymerization Reactor: an Experimental Study, *AICHE J.*, **38**, 1429 (1992a)
- Soroush, M., Kravaris, C.: Discrete-Time Nonlinear Controller Synthesis by Input/Output Linearization, *AICHE J.*, **38**, 12, 1923 (1992b)
- Soroush, M., Kravaris, C.: Optimal Design and Operation of Batch Reactors. 2. A Case Study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 882-893 (1993)
- Soroush, M., Kravaris, C.: Synthesis of Discrete-Time Nonlinear Feedforward/Feedback Controllers, *AICHE J.*, **40**, 3, 473 (1994)

- Soroush, M., Kravaris, C.: Discrete-Time Nonlinear Feedback Control of Multivariable Processes, *AICHE J.*, **42**, 1, 187 (1996)
- Stickler, M., Panke, D., Hamielec, A. E.: Polymerization of Methyl Methacrylate up to High Degrees of Conversion: Experimental Investigation of the Diffusion-Controlled Polymerization, *J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2243 (1984)
- Tirrell, M.: Polymer Self-Diffusion in Entangled Systems, *Rubber Chem. and Technol.*, **57**, 523 (1984)
- Tirrell, M., Gromley, K.: Composition Control of Batch Copolymerization Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 367 (1981)
- Tirrell, M.: Chemical Engineering of Polymers: Production of Flexible, Functional Materials, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 24, 4123-4141 (1995)
- Tzouanas, K. V., Shah, S. L.: Adaptive Pole-Assignment Control of a Batch Polymerization Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **5**, 1183 (1989)
- Uhlemann, J., Cabassud, M., Lann, M.-V. L., Borrendon, E., Casamatta, G.: Semi-Batch Reactor Optimization and Control for the Epoxidation of Furfural, *Chem. Eng. Sci.*, **49**(18), 3169-3191, (1994)
- Unbehauen, H.: Regelungstechnik II, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, 145-149, (1989)
- Wang, Z. L., Pla, F., Corriou, J. P.: Nonlinear Adaptive Control of Batch Styrene Polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, **50**(13), 2081 (1995)
- Weickert, G.: Modellierung von Polymerisationsreaktoren, Springer-Verlag, Berlin (1997)
- Wozny, G.: Habilitationsschrift, Univ.-Gesamthochschule Siegen, Nov. (1983)
- Zeitz, M.: Nichtlineare Beobachter für chemische Reaktoren, Fortschritt-Berichte der VDI-Zeitschriften, Reihe 8, Nr. 27, VDI-Verlag, Düsseldorf (1977)