

Ermittlung kinetischer Parameter bei heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen durch Adaption der Methoden der optimalen Versuchsplanung

Forschungsprojekt Kennziffer: 2797
Dipl.-Ing. Jan C. Schöneberger

Aufgabenstellung

Die Methoden der optimalen Versuchsplanung werden auf ein dynamisches, ortsvariantes Reaktormodell angewandt. Es wird ein Laborreaktor aufgebaut, an dem die Einsatzfähigkeit und die Effizienz der adaptierten Methoden erprobt werden sollen. Ziel der Versuche ist es, Modellgleichungen zur zuverlässigen Auslegung von Reaktoren im Anlagenmaßstab zu gewinnen. Ein besonders geeignetes Forschungsfeld stellen dabei heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen dar, da die experimentelle Arbeit aufwändig und die Messdaten mit großen Unsicherheiten behaftet sind. Am Beispiel der mit Vanadiumpentoxid katalysierten Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid werden die Untersuchungen durchgeführt.

Ergebnisse

Versuchsanlage

Die Versuchsanlage zur Untersuchung der chemischen Reaktion wurde im Januar 2008 in Betrieb genommen, seit Mai 2008 laufen Kampagnen zur Vermessung der verschiedenen Vanadiumpentoxid Katalysatoren. Eine besondere Herausforderung beim Design und Betrieb der Anlage stellt die Tatsache dar, dass kommerzielle Katalysatorpartikel verwendet werden. Um eine gleichmäßige Schüttung zu erhalten sollte der Reaktordurchmesser größer gleich dem zwanzigfachen äquivalenten Partikeldurchmesser sein. Bezüglich der von der BASF SE zur Verfügung gestellten Vanadiumpentoxid Katalysatoren ergibt sich daraus ein Reaktordurchmesser von $D_R = 100$ mm (vgl. Abb. 1). Mittels vorab durchgeführten Simulationsrechnungen auf der Grundlage von in der Literatur verfügbaren Reaktionskinetiken wurden 5 Katalysatorbetten mit einer maximalen Höhe von $L = 100$ mm gewählt. Der Reaktor stellt jedoch den kleineren Teil der Versuchsanlage dar. Um die Versuche nahe an den Bedingungen die in Reaktoren von Schwefelsäureanlagen vorliegen zu halten (z.B. durch eine gleiche Reynoldszahl) sind große Gasströme von bis zu $\dot{V}_N = 250$ NI/min notwendig. Diese große Menge an Gas muss einerseits auf die Reaktoreintrittstemperatur von ca. $T_{ein} = 400$ °C gebracht werden, andererseits aber auch wieder abgekühlt und gereinigt werden, bevor sie dem Abzug zugeführt wird. Das Reaktorausstrittsgas von ca. $T_{aus} = 500$ °C enthält stark korrosives Schwefeltrioxid sowie Reste von Schwefeldioxid. Ab einer Temperatur von unter 200°C kann Schwefelsäure kondensieren, weshalb unterhalb dieser Temperatur kein Stahl als Werkstoff verwendet werden darf. Es wurde ein zweistufiges Kühlsystem gewählt, bei dem das Gas zunächst in einem Rohrbündel aus Stahl auf unter 300°C und abschließend in einer Blasensäule aus Glas auf Umgebungstemperatur gekühlt wird (Abb. 2). In der Blasensäule reagiert das Schwefeltrioxid bereits zu Schwefelsäure, die später durch einen Gasfilter abgetrennt wird. Das nicht umgesetzte Schwefeldioxid und Überreste von Schwefeltrioxid und Schwefelsäure werden in einem mit gelöstem Natriumkarbonat betriebenen Absorber gewaschen und neutralisiert.

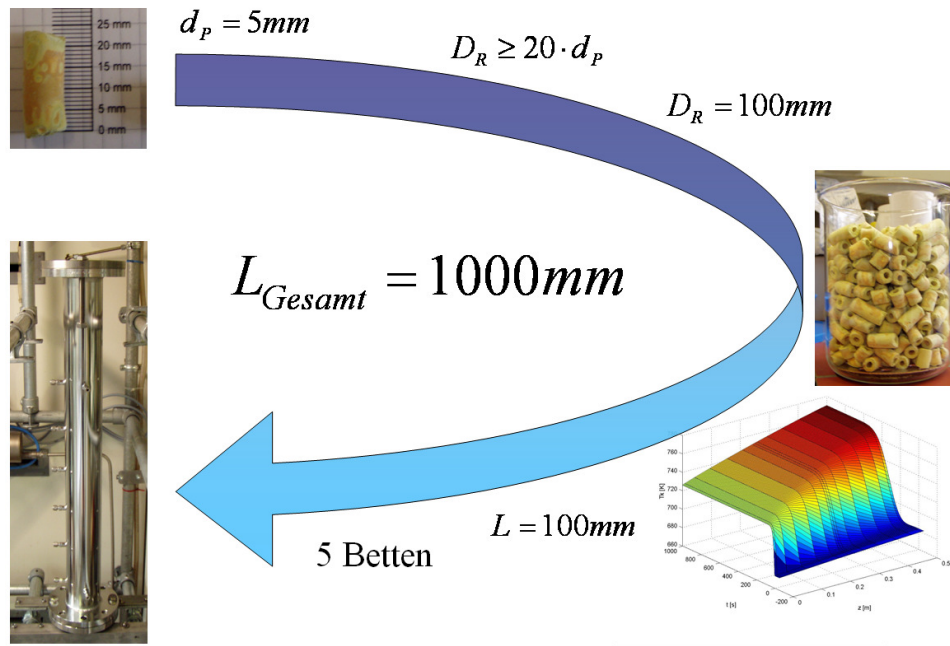


Abbildung 1: Auslegung des Rohrreaktors.

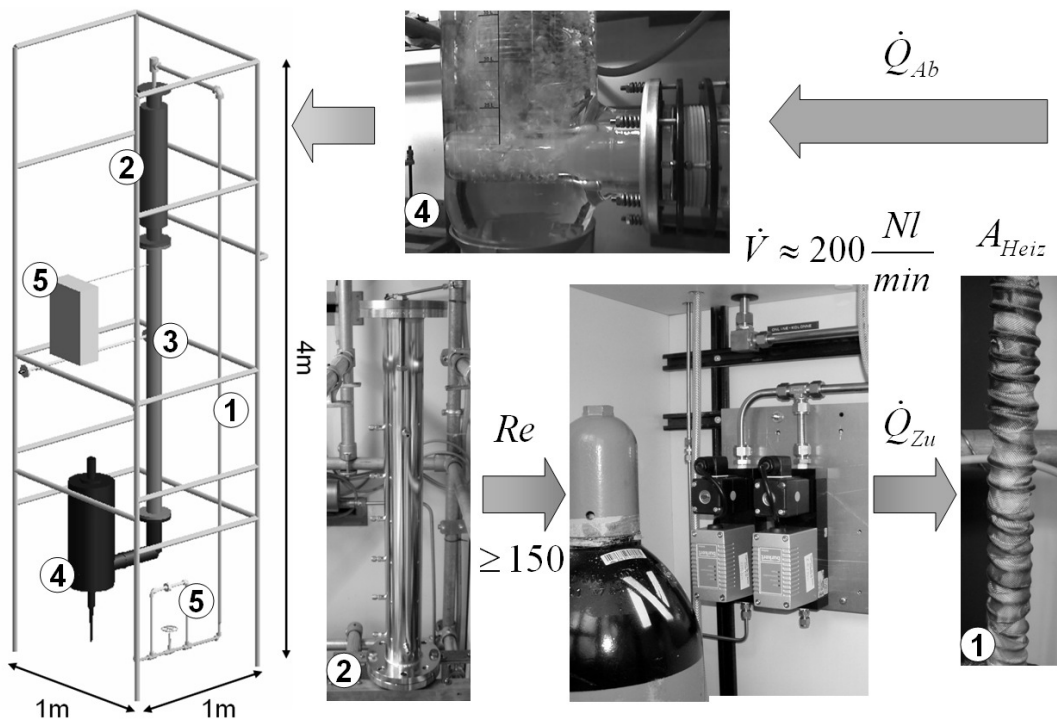


Abbildung 2: Auslegung der Nebenkompenten. 1: Heizstrecke; 2: Rohrreaktor; 3: Luftkühler; 4: Blasensäule; 5: Probennahme.

Eine direkte Einleitung des Reaktorabgases in Natriumkarbonatlösung ist wegen der starken Re-

aktion zwischen Oleum (Schwefeltrioxid) mit einer Base nicht möglich. Als Folge der Wäsche mit Wasser entsteht ein dichter Schwefelsäuredampf der mit einem Gasfilter abgetrennt werden muss (Abb. 3). Der somit mit der Durchführung von Versuchen verbundene enorme experimentelle Aufwand macht ein systematisches Vorgehen bei der Planung der Versuchsreihen unumgänglich.



Abbildung 3: Schwefelsäuredampfabscheidung.

Im Hinblick auf die Anwendung der Methodik der Nichtlinearen Optimalen Versuchsplanung zeigten sich weitere Herausforderungen. Zum einen sind die Einstellgenauigkeiten der Planungsgrößen (z.B. Eintrittstemperatur) im Vergleich zu Anlagen im Labormaßstab klein, zum anderen sind die auftretenden Wärmeverluste trotz der Verwendung einer beheizten Reaktormanschette nicht zu vernachlässigen. Diese Punkte sowie die Ergebnisse einer Kampagne zur Vermessung eines Katalysators wurden auf dem Jahrestreffen der Fachgemeinschaft 'Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik' 2008 in Bad Honnef vorgestellt [1]. Über den Einfluss und den Umgang mit diesen Störungen auf die Versuchsplanung wurde auf der '4th Conference on High Performance Scientific Computing' 2009 in Hanoi berichtet [2].

Planung stationärer Versuche

Der von Franceschini und Macchietto vorgeschlagene Algorithmus zur Versuchsplanung im Sinne der Maximierung der Parametergenauigkeit, [4], wurde für die Vermessung von Reaktionskinetiken für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen übernommen und im Rahmen der Versuchskampagnen angepasst und optimiert. Der daraus hervorgegangene Algorithmus (Abb. 4) wurde auf der 'ProcessNet Jahrestagung' 2008 in Karlsruhe vorgestellt [5]. Durch die konsequente Anwendung dieses Algorithmus ist es gelungen die Parameterstreuung bereits nach 8 Versuchen auf 2 % zu reduzieren. In der Abbildung 5 wird ein Vergleich mit einer herkömmlichen Vorgehensweise gezeigt. Mit dem Vorgehen nach einem nicht modellbasierten Versuchsplan (Kubus) wird dieselbe Parameterpräzision (A-Kriterium) erst nach ca. 70 Versuchen erreicht! Dabei wurden bisher lediglich stationäre Messungen betrachtet.

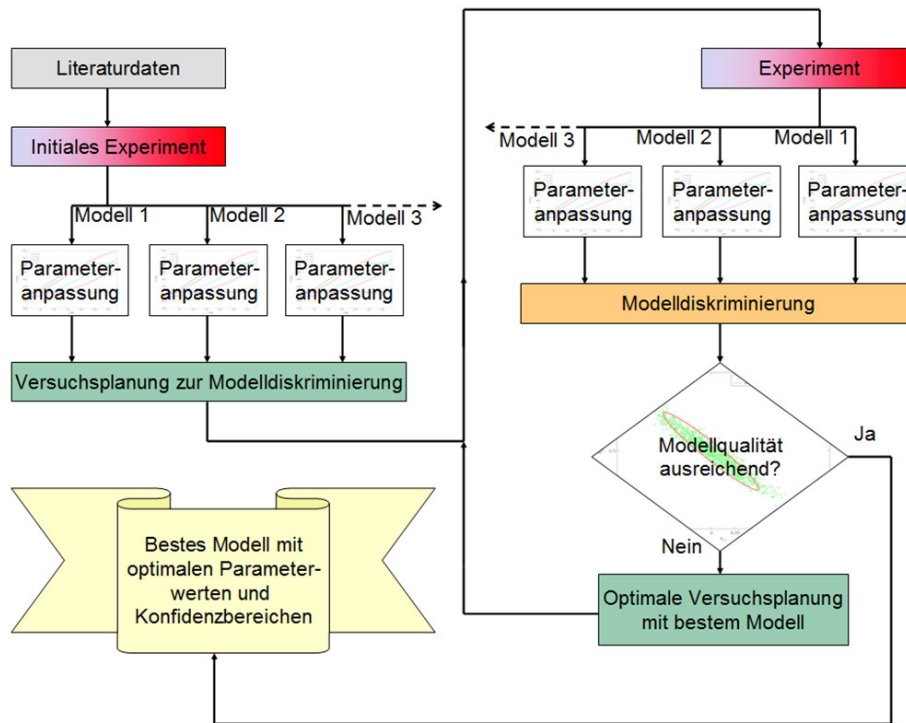


Abbildung 4: Algorithmus zur Modellvalidierung.

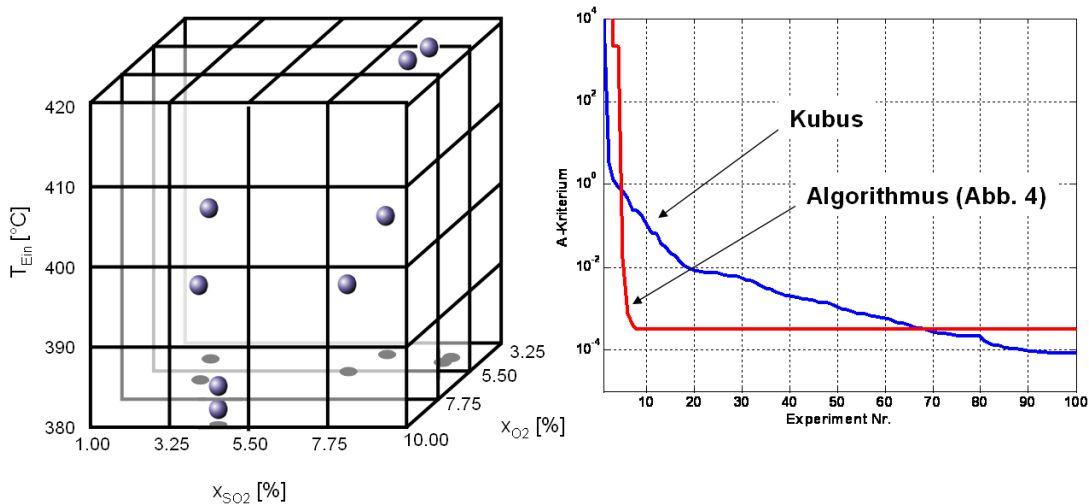


Abbildung 5: Vergleich der entwickelten Methodik mit einer klassischen Vorgehensweise.

Modellentwicklung

Die Schätzung reaktionskinetischer Parameter stellt große Anforderungen an die numerische Implementierung der Modellgleichungen. Die zu schätzenden Parameter sind wie im Beispiel der Arrheniusgleichung in Exponentialtermen positioniert, so dass zu große Änderungen der Parameterwerte schnell an die Grenze der numerischen Darstellbarkeit gelangen. Bevor dies geschieht

wird jedoch das zu lösende Gleichungssystem extrem steif, so dass häufig keine Lösung mehr gefunden werden kann oder die Konvergenzzeiten Dimensionen erreichen, die für eine Optimierungsrechnung nicht akzeptabel sind. Daher muss zum einen das Modell so einfach wie möglich gehalten werden, was auch eine Reduktion der Modellparameter bedeuten kann, zum anderen müssen effiziente und robuste Lösungsalgorithmen verwendet werden die solche Situationen handhaben können ohne abzustürzen. Im Falle der dynamischen Lösung betrifft das sowohl die Diskretisierung des partiellen Differentialgleichungssystems als auch die Integration der diskretisierten Form. Eine weitere Herausforderung stellt die Bereitstellung des Gradienten der Zielfunktion dar. Eine numerische Approximation z.B. mittels vorwärtigem Differenzenquotienten ist nicht ausreichend, da im Hintergrund das Gleichungssystem numerisch gelöst wird, was die Genauigkeit der Lösung beschränkt. Hierbei wurden Methoden der Automatischen Differentiation [6] und der Internen Numerischen Differentiation [7] verwendet. Die Modellierungstiefe wurde schrittweise erhöht, wobei die Lösung des jeweils einfacheren Modells im Falle von Konvergenzproblemen zur Startwerterzeugung herangezogen wird. Zudem kann so der Einfluss verschiedener Effekte gezielt untersucht werden (z.B. die gesonderte Modellierung der Katalysatorphase). So wurde beispielsweise festgestellt, dass zur stationären Simulation kein Zwei-Phasen Modell notwendig ist. Im Falle einer dynamischen Simulation ist jedoch eine getrennte Modellierung der beiden Phasen notwendig, da sie sich stark in ihren Eigenschaften (z.B. Wärmekapazität) unterscheiden und nicht vernachlässigbare Gradienten der Zustandsgrößen über die Phasengrenze existieren [3]. Das effiziente Lösen Partieller Differentialgleichungen ist eng mit der Wahl der Diskretisierungsmethode und Dichte (Stützstellenzahl) verbunden. Viele Stützstellen erhöhen die Rechenzeit dramatisch, während zu wenige Stützstellen die Qualität der Lösung beeinflussen bis hin zur Destabilisierung der selbigen. Hierzu wurden verschiedene Ansätze untersucht und der für das vorliegende Problem (Festbettreaktor mit hoher Konvektion und schneller Reaktion) am besten geeignete gewählt (Orthogonale Kollokation auf Finiten Differenzen), vgl. [8].

Informationsgewinn durch die Verwendung transienter Messdaten

Trotz der großen numerischen Herausforderungen, der Notwendigkeit komplexerer Modelle und der Einführung zusätzlicher zu bestimmender Parameter lohnt sich die Verwendung dynamischer Messdaten in Hinblick auf die Parameterpräzision. Durch die Einbindung der transienten Messdaten beim Sprung von einem optimal geplanten stationären Punkt zu einem anderen in die Parameterschätzung kann die Präzision der Parameterschätzung deutlich erhöht werden. Detaillierte Ergebnisse wurden auf dem 'International Symposium on Advanced Control of Chemical Processes' 2009 in Istanbul präsentiert [3]. Diese Ergebnisse motivierten die Durchführung einer Online-Versuchsplanung, bei der während des laufenden Experiments Parameter geschätzt und Trajektorien geplant werden. Der Verlauf eines solchen Versuchs, bei dem die Parameterwerte als konstant angenommen wurden, ist in Abbildung 6 dargestellt. Abbildung 7 zeigt den Verlauf der A-Kriteriums (ϕ_A), also der mittleren Parametervarianz, während des in Abb. 6 dargestellten Versuches. Nach nur etwa 1200 Sekunden hat das A-Kriterium einen akzeptablen Wert erreicht und die Versuchskampagne kann beendet werden!

Eine solche Optimale Online Versuchsplanung ist auf Grund der zu hohen Rechenzeiten für die Integrations- und Optimierungsalgorithmen bisher nicht möglich. Es ergeben sich jedoch noch weitere Herausforderungen. Zu einen muss die strukturelle Modellunsicherheit kritisch betrachtet werden, denn diese führt zu einer nicht normalverteilten Abweichung der Modellantwort von den Messdaten, welche aber eine grundsätzliche Annahme bei der Abschätzung der Parameterstreuung darstellt. Je komplexer die beschriebenen Vorgänge sind, desto anfälliger sind die

entsprechenden Modelle für strukturelle Fehler.

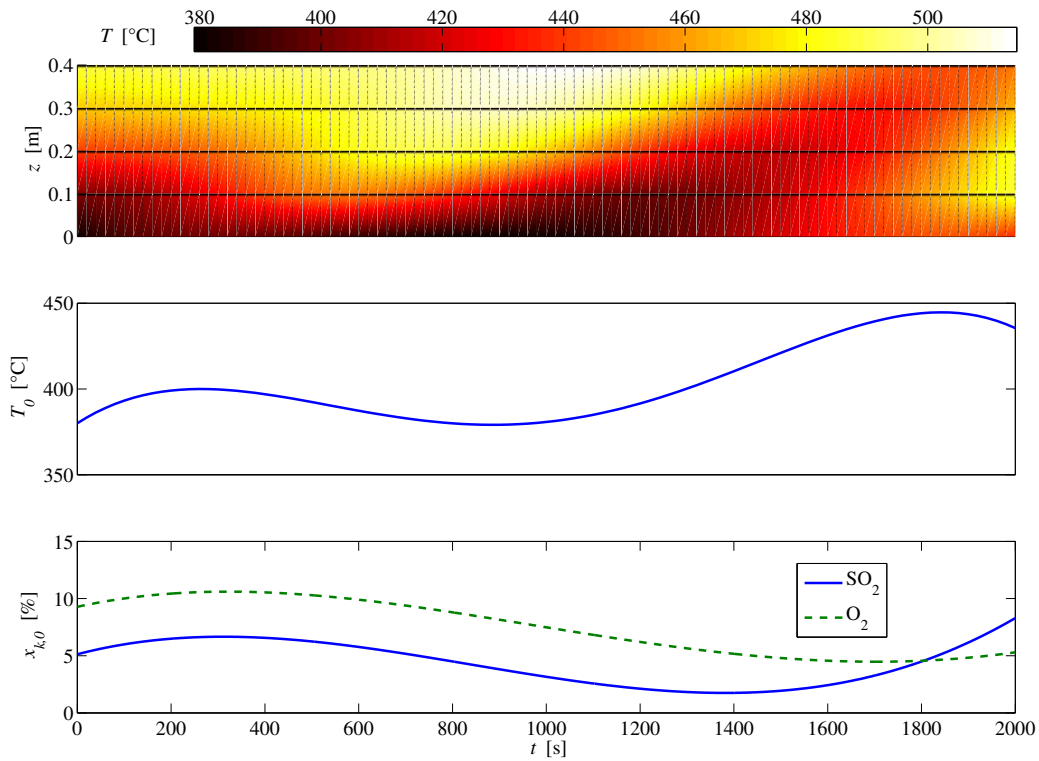


Abbildung 6: Optimaler Verlauf der Planungsgrößen und des Temperaturprofils im Reaktor.

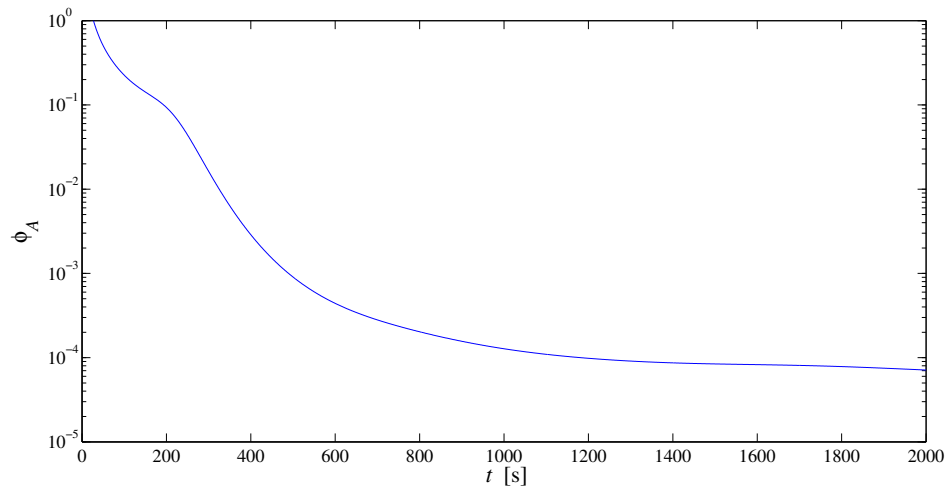


Abbildung 7: Verlauf des A-Kriteriums im optimalen Versuch.

Eine weitere Schwierigkeit stellen die zahlreichen lokalen Minima dar, die die Zielfunktion der optimalen Versuchsplanung bietet. Diese können dazu führen, dass sich das Onlineexperiment in ein suboptimales Tal der Hyperfläche der Zielfunktion bewegt und der Informationsgewinn nicht

mehr maximiert wird oder gar stagniert. Ein Beitrag über das Auftreten lokaler Minima bei Versuchsplanungsproblemen sowie verschiedene Lösungsansätze wurde beim 'Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research' eingereicht [9].

Zusammenfassung

Eine konsequente Begleitung experimenteller Arbeiten mit einer mathematischen Modellierung stellt einen wichtigen Punkt für die Durchführung effizienter Versuchskampagnen dar. Auf Grundlage der optimalen modellbasierten Versuchsplanung wird eine Methodik zur systematischen Entwicklung von Modellen erstellt und umgesetzt, durch die sich der experimentelle Aufwand drastisch reduzieren lässt. Die Erfahrungen, die bei der Umsetzung der Methodik an Versuchen im Technikumsmaßstab gemacht wurden, fließen in die Weiterentwicklung der bisher weitgehend auf theoretischen Studien beruhenden Ansätze ein. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurde insbesondere die Bedeutung transienter Messdaten hervorgehoben.

Literatur

- [1] J.C. Schöneberger, H. Arellano-Garcia, H. Thielert, G. Wozny, *Herausforderungen bei der Durchführung optimaler Versuchsreihen zur Bestimmung von Modellparametern an kommerziellen Katalysatorpartikeln*, Jahrestreffen der Fachgemeinschaft 'Prozess-, Apparate- und Anlagentechnik', 24.-25 November 2008, Bad Honnef, 2008.
- [2] J.C. Schöneberger, H. Arellano-Garcia, H. Thielert, G. Wozny, *Systematic Validation of Kinetic Models for Heterogeneous Catalysed Gas Phase Reactions*, 4th International Conference on High Performance Scientific Computing Modeling, Simulation and Optimization of Complex Processes, March 2-6 2009, Hanoi.
- [3] J.C. Schöneberger, H. Arellano-Garcia, H. Thielert, G. Wozny, *Identification of Reaction Mechanisms with a Dynamic PFR Model*, International Symposium on Advanced Control of Chemical Processes (ADCHEM), July 12-15 2009, Istanbul.
- [4] G. Franceschini, S. Macchietto, *Model-based design of experiments for parameter precision: State of the art*, Chem. Eng. Sci., Vol. 63, 2008.
- [5] J.C. Schöneberger, H. Arellano-Garcia, H. Thielert, G. Wozny, *Einsatz moderner Methoden der Versuchsplanung zur systematischen Modellbildung für die Reaktorauslegung*, CIT, Vol. 80, Iss. 9, 2008.
- [6] S. A. Forth, *An Efficient Overloaded Implementation of Forward Mode Automatic Differentiation in MATLAB*, ACM Transactions on Mathematical Software, Vol. 32, Iss.2, 2006.
- [7] S. Körkel, *Numerische Methoden für Optimale Versuchsplanungsprobleme bei nichtlinearen DAE-Modellen*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2002.
- [8] J.C. Schöneberger, H. Arellano-Garcia, G. Wozny, *An Efficient Discretization Approach for Partial Differential Equations describing Chemical Reaction Systems*, 19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE19, 2009.
- [9] J.C. Schöneberger, H. Arellano-Garcia, G. Wozny, *Local Optima in Model-Based Optimal Experimental Design*, Ind.Eng.Chem.Res. - eingereicht, 2010.