

## Bestimmung reaktionstechnischer Parameter industrieller Prozesse\*

Von H. Hofmann

Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen-Nürnberg, 8520 Erlangen, BRD

### I Die Definition der Aufgabe

Reaktionstechnische Untersuchungen industrieller Prozesse sollen den planenden und anlagenbetreibenden Chemie-Ingenieur in die Lage versetzen, die Leistung eines chemischen Reaktors sicher vorzuberechnen und optimale Betriebsbedingungen auszuwählen. Derartige Untersuchungen sind gerade in der heutigen Situation der chemischen Industrie, die sich treffend durch Stichworte wie große Einstranganlagen, kurze Abschreibungszeiten und weltweite Konkurrenz kennzeichnen läßt, von besonderer Bedeutung.

Während frühere Untersuchungen zur Prozeßkinetik für diese Problemstellung oft nur von begrenztem Nutzen waren, weil im Bestreben, den wahren Mechanismus einer chemischen Reaktion aufzufinden, oft idealisierte Versuchsbedingungen gewählt wurden, hat sich mit einem besseren Verständnis für das Vorgehen beim Erstellen eines reaktionstechnischen Modells die Situation heute deutlich gewandelt, wenn auch in der Industrie immer noch eine gewisse Zurückhaltung bei der Diskussion derartiger Fragen zu spüren ist, weil sie einen wesentlichen Teil des sogenannten Know-hows für ein Verfahren ausmachen.

Das Problem der Erstellung eines reaktionstechnischen Modells für einen industriellen Prozeß kann man ganz allgemein folgendermaßen definieren (vgl. Abb. 1):

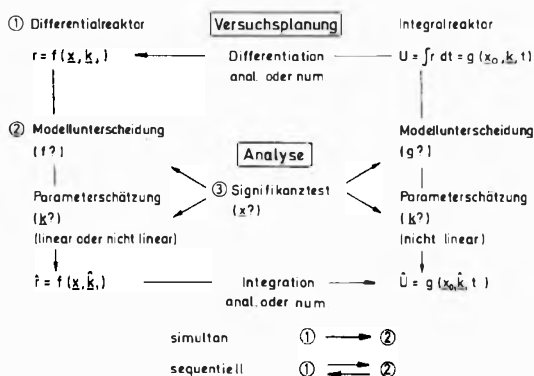


Abb. 1. Versuchsplanung, Modellunterscheidung und Parameterschätzung in der chemischen Reaktionstechnik

Ausgehend von Versuchsergebnissen über den unter bestimmten Bedingungen erzielbaren Bruttoumsatz der betreffenden chemischen Reaktion muß:

- eine Funktion  $f$  bzw.  $g$  für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $r$  bzw. des Umsatzgrades  $U$  (als zeitliches Integral der Geschwindigkeit) von dem Vektor  $x$  der unabhängigen Variablen (Molenbruch der Reaktanden, Temperatur, Katalysatorkonzentration usw.) und dem Vektor  $k$  der Parameterwerte gefunden werden, was als sogenannte Modellauswahl bezeichnet wird;
- der Parametervektor  $k$  (bestehend aus Geschwindigkeitskonstanten, Transportkonstanten, Gleichgewichtskonstanten usw.) in der gewählten Funktion  $f$  bzw.  $g$  quantitativ festgelegt werden, was mit dem Stichwort Parameterpräzisierung gekennzeichnet werden kann, und
- die Signifikanz der im Modell vorhandenen Variablen getestet werden, um mit der geringstmöglichen Zahl an Variablen (und damit auch Parametern) den Prozeß hinreichend genau zu beschreiben. Diesen Schritt kann man auch als Modellvereinfachung bezeichnen.

Alle drei Schritte können sowohl simultan als auch sequenziell erfolgen.

Dieser Beitrag soll sich nur mit der Strategie zur Parameterpräzisierung befassen und am praktischen Beispiel der Methanoloxidation nach dem Luftüberschußverfahren, dem sogenannten Montecatini-Verfahren, die Vorgehensweise im speziellen Fall eingehender erläutern.

### II Die allgemeine Strategie

Für die Bestimmung reaktionstechnischer Parameter aus experimentellen Ergebnissen findet man praktisch bereits in jedem Lehrbuch der physikalischen Chemie Hinweise auf die anzuwendende Auswertetechnik. Eine der häufigsten Empfehlungen ist, die Meßdaten entsprechend einer geeigneten Umformung des Modellgesetzes linear aufzutragen und aus Achsenabschnitt und Steigung der erhaltenen Geraden die gesuchten Parameter zu bestimmen, wie dies in Abb. 2 links und Mitte für die sogenannte Differentialmethode und rechts für die Integralmethode dargestellt ist. Bei der praktischen Anwendung solcher Empfehlungen stößt man dann allerdings häufig auf Schwierigkeiten, z. B. bei der exakten zahlenmäßigen Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit  $r$  durch Differenzieren integraler Meßdaten oder bei der exakten Festlegung der Steigung in solchen linearen Darstellungen bei streuenden (weil naturgemäß fehlerbehafteten) Meßergebnissen. Wenn man daher –

\* Nach einem Vortrag in der Chemischen Gesellschaft Zürich am 24. April 1974.

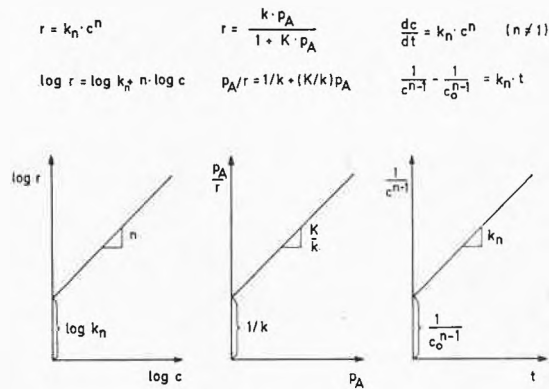


Abb. 2. Lineare Darstellungen zur Bestimmung reaktionstechnischer Parameter

wie dies für die oben skizzierte Aufgabe unerlässlich ist – möglichst genaue Parameterwerte anstrebt, sollte man derartige graphische Verfahren trotz ihrer Anschaulichkeit verlassen und sich der numerischen Methoden der linearen bzw. nichtlinearen Regression einschließlich der statistischen Beurteilung der Regressionsergebnisse bedienen, zumal die allgemeine Verfügbarkeit größerer Digitalrechner ihre Anwendung heute wesentlich erleichtert<sup>1</sup>. Sie haben den Vorteil, nicht auf die zwei Dimensionen der Zeichenebene beschränkt zu sein, und ermöglichen so auch die simultane Bestimmung von  $m > 2$  Parameterwerten des Vektors  $k$ .

Weil aber Unzulänglichkeiten bei der Planung von Versuchen auch durch die beste Auswertungstechnik nicht mehr kompensiert werden können, während umgekehrt selbst eine einfache Analyse sinnvoll geplanter Experimente signifikante Ergebnisse liefert, kommt darüber hinaus den Methoden zur Planung von Versuchen mit dem Ziel maximaler Information bei minimalem Aufwand mindestens ebenso große Bedeutung zu<sup>1</sup>. Bei Anwendung solcher Planungs- und Auswertetechniken liegt der begrenzende Schritt bezüglich der Genauigkeit bei der Bestimmung reaktionstechnischer Parameter eindeutig im Bereich der Meßtechnik, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, und bei der Auswahl geeigneter Versuchsanordnungen zur Gewinnung experimenteller Daten, über die im folgenden Abschnitt kurz referiert werden soll.

### III Die Versuchsanordnungen zur Gewinnung experimenteller Daten

Im Prinzip kann die Kinetik experimenteller Prozesse sowohl im Labormaßstab als auch in einer halbtechnischen Versuchsanlage oder gar in einer großtechnischen Anlage studiert werden. Im Labormaßstab lassen sich aber – abgesehen vom geringeren materiellen Aufwand, z. B. durch die Verwendung eines sogenannten Differentialreaktors – die Versuchsbedingungen so wählen, daß chemische Phänomene und Transportphänomene, die bei der industriellen Realisierung eines Verfahrens gleichermaßen bedeutsam sind, isoliert studiert werden können.

Als Differentialreaktor bezeichnet man einen Reaktor, in dem der Umsatz so gering ist, daß die Beziehung für die Stoffänderungsgeschwindigkeit (im Fall volumenkonstanter Reaktionen)

$$\frac{dc_i}{dt} \approx \frac{c_{i0} - c_i}{\tau}$$

akzeptiert werden kann. Dazu muß entweder durch ein relativ kleines Reaktorvolumen oder durch einen genügend hohen Durchsatz die Verweilzeit  $\tau$  und damit auch die Differenz zwischen Eintrittskonzentration  $c_{i0}$  und Austrittskonzentration  $c_i$  eines Reaktanden so klein gehalten werden, daß die Approximation zulässig ist. Die Absolutwerte hängen dabei natürlich von der Geschwindigkeit der Reaktion und der Meßgenauigkeit ab. Dieser Reaktortyp hat den Vorteil, daß er sich durch ein System algebraischer Gleichungen beschreiben läßt, was die Auswertung der Meßergebnisse erleichtert (Abb. 3). Dies ist der Grund, weshalb er in einer früheren Periode der Reaktionstechnik (vor etwa zehn bis zwanzig Jahren) so besonders favorisiert wurde. Doch bringt der Differentialreaktor gleichzeitig Dosierprobleme und analytische Probleme mit sich, insbesondere wenn es um die für die Praxis bedeutungsvolle Bestimmung kleiner Mengen unerwünschter Nebenprodukte geht, weil bei den relativ kleinen Durchsätzen und niedrigen Umsätzen eine hohe Meßgenauigkeit nötig ist, um hinreichende Präzision zu erreichen.

Die meßtechnischen Nachteile des Differentialreaktors können zumindest zum Teil durch den Übergang auf einen sogenannten gradientenlosen Reaktor, z. B. einen Kreislaufreaktor, vermieden werden, bei dem die Auswertung der Meßergebnisse und die Trennung der Teilphänomene ähnlich einfach wie beim Differentialreaktor ist. Hier wird ein im Vergleich zum Zulauf  $F$  großer Materialstrom  $R$  vom Reaktorausgang zum Reaktoreingang zurückgeführt ( $R/F \geq 100$ ). Dadurch wird die Konzentrationsdifferenz  $x_{1i} - x_i$  zwischen dem eigentlichen Reaktorein- und -ausgang klein, obwohl die Konzentrationsdifferenz zwischen Zulauf und Ablauf  $x_{0i} - x_i$  groß ist. Für eine Reaktion ohne Molzahländerung gilt dann



Differentialreaktor	Gradientenloser Reaktor	Integralreaktor
$\frac{1}{\tau}(c_0 - c) = r(c, T)$ $= r(c_0, T_0)$	$\frac{1}{\tau}(c_0 - c) = r(c, T)$ $\neq r(c_0, T_0)$	$\frac{1}{\tau}(c_0 - c) \neq r(c, T)$ $\neq r(c_0, T_0)$

#### Bestimmung der kinetischen Parameter aus einem

System algebraischer Gleichungen	System algebraischer Gleichungen	System von Differentialgleichungen
----------------------------------	----------------------------------	------------------------------------

Abb. 3. Laborreaktoren für reaktionstechnische Messungen (Namen, Definitionsgleichungen und Auswertungsgleichungen zur Parameterschätzung)

$$\frac{dc_i}{dt} \approx \frac{(F+R)(x_{i1} - x_i)}{V} = \frac{F(x_{i0} - x_i)}{V} = \frac{c_{i0} - c_i}{\tau}$$

Doch bleibt auch hier, besonders für die in der industriellen Technik weitverbreiteten heterogen katalytischen Oberflächenreaktionen ein beträchtlicher Versuchsaufwand, besonders wenn ein größerer Bereich experimenteller Bedingungen überstrichen werden muß.

Experimentell am problemlosesten, weil einfach aufzubauen und mit wenig Aufwand zu betreiben, ist der sogenannte Integralreaktor. Seine Abgrenzung gegenüber den beiden anderen Reaktortypen wird durch die in der zweiten Zeile der Abb.3 angeschriebenen Definitionsgleichungen klar, wobei es für die praktische Unterscheidung der einzelnen Reaktortypen darauf ankommt, wo meßtechnisch die Grenze zwischen «ungefähr gleich» und «ungleich» zu ziehen ist. Als Nachteil eines Integralreaktors erweist sich aber bei einer detaillierten Auswertung der Meßergebnisse, daß seine Bilanzgleichungen Differentialgleichungen und keine algebraischen Gleichungen sind und daß der gemessene Gesamtumsatz durch ein in der Regel komplexes Zusammenspiel von Transportphänomenen und chemischer Reaktion zustande kommt.

Hier haben nun die Möglichkeiten, die schnelle Digitalrechner im Zusammenhang mit der Entwicklung effektiver Integrations- und Optimerroutinen bieten, eine neue Situation geschaffen, die für die Parameterbestimmung das Bild deutlich zugunsten des Integralreaktors verschieben und die Notwendigkeit einer experimentellen Trennung der einzelnen Grundphänomene weniger dringlich machen. Gelingt es gar, einen solchen Integralreaktor hinreichend adiabatisch zu betreiben, so wird, wegen der dann vorliegenden strengen Kopplung zwischen Material- und Energiebilanz, auch die Auswertung der Meßergebnisse nicht allzu schwierig.

#### IV Die Planung von Experimenten zur präzisen Parameterbestimmung

Setzt man voraus, daß es bereits gelungen sei, ein hinreichend zutreffendes mathematisches Modell des betreffenden Prozesses zu entwickeln (Schritt a in der obigen Aufzählung), so müssen als nächster Schritt Versuche geplant werden, mit denen eine möglichst präzise Bestimmung der Parameterschätzwerte möglich ist. Die allgemeine Vorgehensweise dazu ist, ausgehend von einem Anfangssatz von Meßwerten nach den Methoden der linearen bzw. nichtlinearen Regression, Anfangsschätzwerte für die Parameter zu ermitteln und durch Maximierung bestimmter Planungskriterien simultan oder sequentiell weitere Versuche unter neuen Bedingungen festzulegen, durchzuführen und auszuwerten, so daß mit möglichst geringem Aufwand die geforderte Genauigkeit in den Parametern erreicht ist. Auch bei dieser von Box und Mitarbeitern entwickelten Strategie<sup>2</sup> bedient man sich vorteilhaft wieder eines Rechenautomaten.

Der den Planungskriterien zur präzisen Parameterbestimmung zugrunde liegende Gedanke ist es, Versuchsbedingungen zu finden, mit denen sich der für eine bestimmte statistische Sicherheit  $\alpha$  definierbare gemeinsame Vertrauensbereich aller  $m$  Parameter des Modells soweit als möglich einengen läßt. Da man für die in den Parametern (Stoßfaktor, Aktivierungsenergie, Reaktionsordnung) meist nichtlinearen reaktionstechnischen Modelle nur mit unvermeidbar hohem Aufwand konturgetreue gemeinsame Vertrauensbereiche berechnen kann, begnügt man sich in der Regel mit den angenäherten Vertrauensbereichen<sup>3</sup>:

$$(\mathbf{k} - \hat{\mathbf{k}})^T [\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}] (\mathbf{k} - \hat{\mathbf{k}}) = m \cdot s^2 \cdot F_\alpha(m, \nu),$$

wie sie sich durch eine Linearisierung des Modells um die Parameterschätzwerte errechnen lassen. Die Minimierung derartiger Vertrauensbereiche ist identisch mit der Maximierung einer Determinante gebildet aus der  $n \times m$ -Matrix  $F$  der Ableitungen des Modells nach den einzelnen Parametern und ihrer Transponierten. Dabei muß unterschieden werden, ob nur sogenannte Einfachantworten oder Mehrfachantworten ausgewertet werden sollen und ob alle Parameter oder nur Teile des Parametervektors  $\mathbf{k}$  präzisiert werden müssen (vgl. Abb.4).

Box and Lucas (1959). alle Parameter, Einfachantwort

$$\Delta = \text{Max}_x \left| \mathbf{x}^T \mathbf{x} \right| \quad \text{resp.} \quad \text{Max}_x \left| \mathbf{x} \right| \quad \text{if } n=p$$

Draper and Hunter (1966). alle Parameter, Mehrfachantwort

$$\Delta_r = \text{Max}_x \left| \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \sigma^{-ij} x^{(i)} x^{(j)} \right|$$

Hunter, Hill and Henson (1969) Teil des Parametersatzes, Einfachantwort

$$\Delta_s = \text{Max}_x \left| \begin{matrix} Y_{11} & Y_{12} \\ Y_{21} & Y_{22} \end{matrix} \right|^{-1} \quad \text{where } \left[ \mathbf{x}^T \mathbf{x} \right] = \begin{bmatrix} Y_{11} & Y_{12} \\ Y_{21} & Y_{22} \end{bmatrix}$$

Abb.4. Planungskriterien für die Parameterpräzisierung

In der Literatur lassen sich zahlreiche Modifikationen dieser Planungskriterien finden, z.B. für den Fall, daß Vorabinformationen erhältlich sind, daß die Zahl der Versuche  $n$  gleich der Zahl der Parameter  $m$  oder  $n > m$  ist, daß die Varianz-Kovarianz-Matrix nicht konstant, aber eine bekannte Funktion der Variablen ist, daß Wiederholversuche ausgeführt werden oder kostenoptimale Versuche durchgeführt werden sollen<sup>4</sup>. Entscheidend ist, daß die Auswertung von Mehrfachantworten (also z.B. des Temperaturverlaufs und der Konzentrationsverläufe mehrerer Reaktanden) auch in sehr komplexen Situationen die effektivste Methode der Parameterpräzisierung ist. Die Maximierung der Determinante  $\Delta$  selbst erfolgt zweckmäßig mit Hilfe geeigneter Optimierstrategien<sup>5</sup> unter Einbeziehung eventuell vorhandener Nebenbedingungen (Grenzen), die sich aus den physikalischen Bedingungen ergeben, denen die Para-

meter genügen müssen. Da aber die Wirksamkeit solcher Optimierstrategien entscheidend von den Startwerten abhängt, kommt bereits der Festlegung der ersten Versuchsbedingungen besondere Bedeutung zu. Ganz allgemein läßt sich beobachten, daß die so festgelegten Versuchsbedingungen in der Regel auf oder nahe bei den Grenzen des erlaubten Variablenbereiches liegen.

## V Die Bestimmung von Parameterwerten aus integralen Labordaten durch nichtlineare Regression

In der Regel wird die Bestimmung, von Parameterwerten aus integralen Labordaten durch nichtlineare Regression auf die Minimierung einer Quadratsumme der Abweichungen zwischen gemessenen und auf Grund des Reaktormodells berechneten Werten der Systemantworten zurückgeführt. Da aber bei den erwünschten Mehrfachantworten Qualität und Quantität der einzelnen Informationen unterschiedlich sein können, ist es zweckmäßig, eine Gewichtung der einzelnen Quadratsummen einzuführen, womit sich schließlich folgende Zielfunktion für die Regression ergibt<sup>1</sup>:

$$S(k) = \sum_k \sum_j \sum_i w_j (x_{kji} - b_{kji})^2 \rightarrow \min.$$

Dabei zählt der Index  $k$  die verschiedenen Versuche einer Versuchsreihe,  $j$  zählt die verschiedenen Antworten des Systems und  $i$  die einzelnen Antworten der  $j$ -ten Art.  $x_{kji}$  sind die auf Grund des Modells berechneten Werte und  $b_{kji}$  die entsprechenden Meßwerte. Die Gewichtungsfaktoren  $w_j$  werden bei Kenntnis der Varianz der Meßwerte in der Regel in Analogie zur Theorie linearer Regressionen proportional  $1/\sigma^2$  gewählt und bei ungleicher Zahl der Meßwerte in den einzelnen Antworten zusätzlich umgekehrt proportional  $i$ .

Zur Berechnung der  $x_{kji}$  müssen beim Integralreaktor die Differentialgleichungen des Reaktormodells integriert werden, was wegen der Nichtlinearität entweder mit einer geeigneten numerischen Methode in einer einzigen Integration oder – ausgehend von dem linearisierten Differentialgleichungssystem – iterativ durch eine Folge von Integrationen linearer Systeme möglich ist (vgl. Abb. 5). In beiden Fällen kann *a priori* nicht angegeben

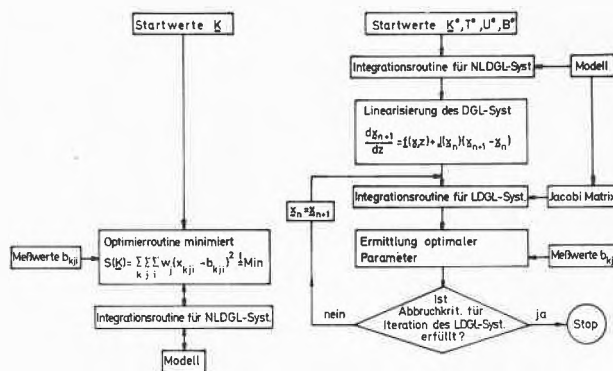


Abb. 5. Alternativstrategien zur Parameterpräzisierung in Differentialgleichungssystemen

werden, welche der Methoden am effektivsten ist, obwohl wegen der im Zuge der Quadratsummenminimierung häufig notwendig werdenden Integrationen dies von entscheidender Bedeutung bezüglich der Rechenzeit sein kann.

Für die Minimierung der Zielfunktion selbst kommen prinzipiell sowohl Suchverfahren und Gradientenmethoden in Frage als auch quadratische Näherungen. Besonders geeignet und daher heute fast ausschließlich in Gebrauch sind jedoch solche Methoden, welche die quadratische Form der Zielfunktion  $S$  für eine effektive Optimierstrategie ausnutzen. Diese modifizierten Gauß-Newton-Methoden sind als Marquardt-, Spiral- und Peckham-Methode bekanntgeworden, wobei sich die von Jones entwickelte Spiralmethode hier als besonders effektiv erwiesen hat<sup>9</sup>. Die Schwierigkeiten, die sich ergeben, wenn die Matrix  $F^T F$  der Ableitung der Quadratsumme  $S$  nach den einzelnen Parametern singular oder fast singular wird, lassen sich durch geeignete Transformationen bzw. Skalierung der Variablen bzw. eine Reparametrisierung des Modells zumindest teilweise beheben<sup>1</sup>.

## VI Die Gesamtstrategie zur Bestimmung reaktionstechnischer Parameter industrieller Prozesse

Faßt man die obigen Gesichtspunkte zusammen, so läßt sich folgende Idealstrategie zur Bestimmung reaktionstechnischer Parameter industrieller Prozesse aufstellen für den Fall, daß das mathematische Modell bereits bekannt ist:

- Ausgehend von z.B. faktoriell geplanten Vorversuchen oder anderweitig erreichbaren Informationen ermittelt man erste Parameterschätzwerte für den Vektor  $k$ .
- Zur Präzisierung der Parameter werden mit Hilfe des für die spezielle Aufgabenstellung zutreffenden Planungskriteriums zusätzliche Experimente in der zweckmäßigsten Versuchsanlage geplant.
- Bessere Parameterwerte werden mit Hilfe der Methoden der nichtlinearen Regression berechnet.
- Schritt b und c werden so lange fortgesetzt, bis die gewünschte Genauigkeit der Parameter erreicht ist, wobei der jeweils für zusätzliche Versuche erforderliche Aufwand mit der für die spätere Verwendung der Ergebnisse bei der Planung bzw. Optimierung des Prozesses hinreichenden Genauigkeit abzuwägen ist.

So besehen stellt sich die Modellierung eines industriellen Prozesses als ein ständiger Informationsaustausch zwischen Versuchsanlage und Rechner dar, der eventuell sogar eine Kopplung beider Einheiten zu einem Closed-loop-on-line-Betrieb vorteilhaft erscheinen läßt.

## VII Die Methanoxidation als spezielles Beispiel

Die zumindest teilweise Anwendung dieser Strategie sei am Beispiel der Methanoxidation nach dem Montecatini-Verfahren<sup>6</sup> kurz geschildert (Abb. 6). Wir hatten

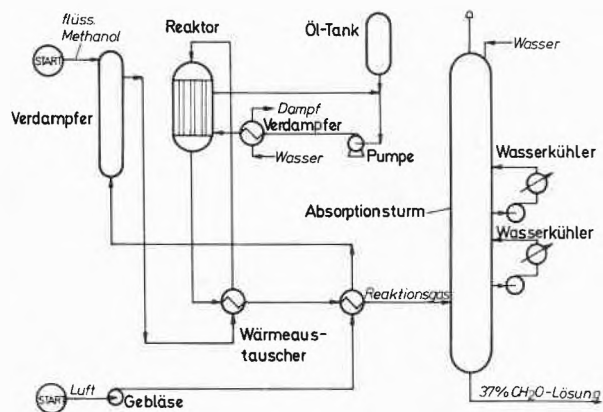
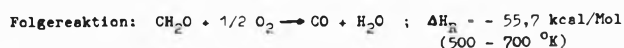
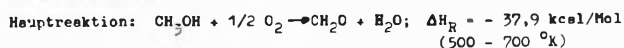


Abb. 6. Prinzipielles Verfahrensschema zum Montecatini-Formaldehydverfahren

uns hier die Aufgabe gestellt, die Leistungsfähigkeit verschiedener Katalysatoren auf Grund ihrer kinetischen Parameter zu beurteilen, um gezielt durch physikalische und chemische Modifizierung des Fe-Mo-Katalysatorsystems eine optimale Selektivität zu erreichen. Die Reaktion verläuft im Temperaturbereich von 500 bis 700 °K nach dem in der Literatur allgemein akzeptierten Schema (Abb. 7)

**Reaktionsschem:**



**Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen:**

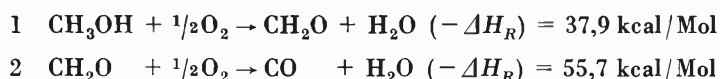
Hauptreaktion:

$$R_1 = \frac{x_S^{0,75}}{[1 + x_S^{0,5}]^{0,5}} \cdot p^{0,75} \cdot 2,4 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{4425}{T_S}\right) \quad [Nl/h \cdot g]$$

Folgereaktion:

$$R_2 = (x_O - Y) \cdot p \cdot 2,42 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{8025}{T_S}\right) \quad [Nl/h \cdot g]$$

Abb. 7. Kinetisches Modell für die Methanoloxidation



Als Versuchsreaktor haben wir im Sinne der eingangs gemachten Ausführungen einen Integralreaktor gewählt. Abb. 8 zeigt den Versuchsaufbau mit einem Luftthermostaten, Abb. 9 zeigt die Anlage schematisch. Die Konzentrationsbestimmungen am Eingang und Ausgang des Reaktors erfolgten gaschromatographisch bzw. durch

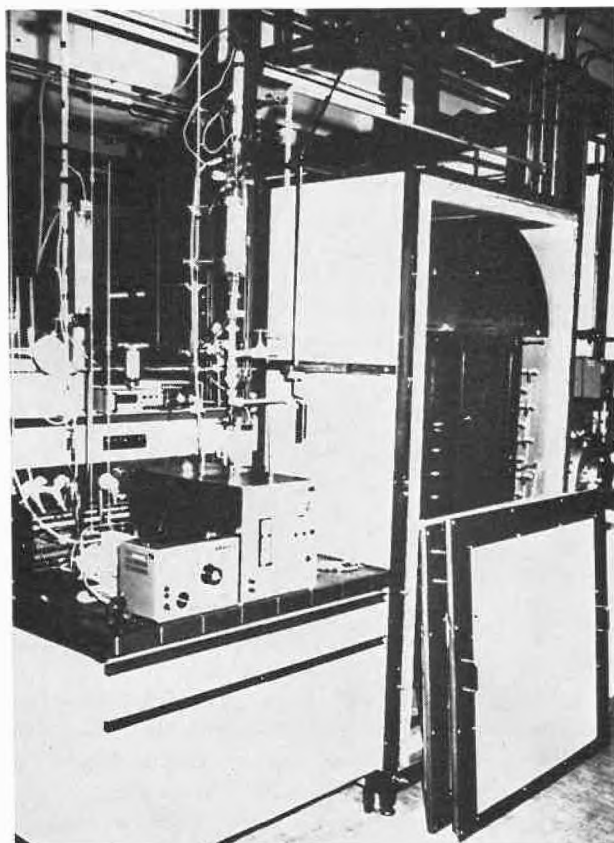


Abb. 8. Versuchsanlage im Labormaßstab

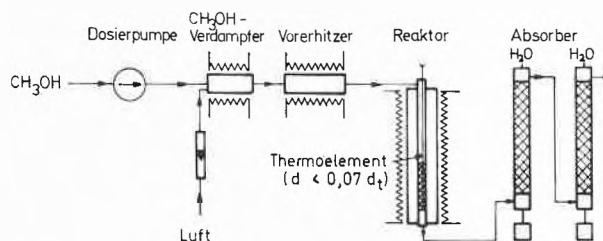


Abb. 9. Prinzipskizze der Versuchsanlage

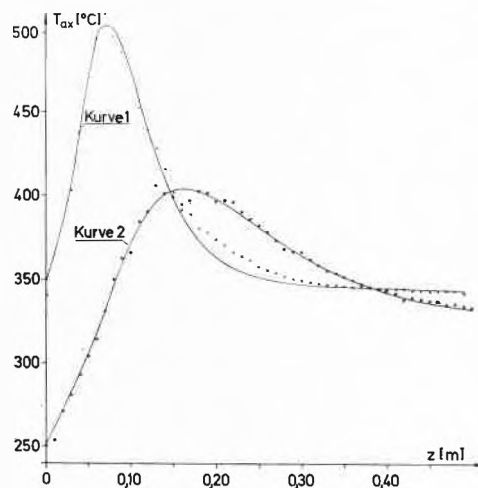


Abb. 10 Typische Meßergebnisse (axialer Temperaturverlauf)

Titration; der axiale Temperaturverlauf im Reaktor wurde mit einem extrem dünnen Thermoelement (Typ Thermocoax) gemessen. Typische Werte für den Temperaturverlauf in zwei verschiedenen Versuchen zeigt Abb. 10. Durch die starke Exothermie der Reaktion ist es nicht möglich, den Integralreaktor isotherm zu betreiben. Als kinetisches Modell wurde in diesem Stadium der Untersuchungen dasjenige einer Folgereaktion gewählt mit X für den Molenbruch des CH<sub>3</sub>OH und Y dem Molenbruch an CO. Unter Einbeziehung der Porendiffusion ergeben sich damit die mechanistischen Modellgleichungen:

$$r_{CH_2O} = \frac{\bar{X}_s^{0,75}}{(1 + \bar{X}_s^{0,5})^{0,5}} \cdot P^{0,75} \cdot k_{01} \exp(-E_1/RT_s),$$

$$r_{CO} = (\bar{X}_0 - \bar{Y}) \cdot P \cdot k_{02} \cdot \exp(-E_2/RT_s).$$

Für die gewählten Reaktordimensionen (L = 42 cm, d<sub>t</sub> = 1,9 cm Dmr) erwies sich ein pseudoeindimensionales, heterogenes Pfropfenströmungsmodell, bei welchem der radiale Temperaturgradient durch ein parabolisches Profil mit Hilfe der Cryder-Foss-Beziehung<sup>7</sup> in Form einer Gesamtwärmeaustauschzahl berücksichtigt ist, zur Beschreibung als ausreichend. Neben der CH<sub>3</sub>OH-, der CO-Bilanz und der Energiebilanz waren noch die Beziehungen für die Temperatur und Konzentrationsdifferenz zwischen Katalysator und strömendem Reaktionsgemisch zu berücksichtigen, so daß das Reaktormodell aus drei Differentialgleichungen und zwei (eigentlich drei) algebraischen Gleichungen bestand (vgl. Abb. 11).

$$w_0 \cdot \frac{d\bar{X}}{dz} = -\rho_c r_{CH_2O}(\bar{T}_s, \bar{X}_s) \quad \bar{X} - \bar{X}_s = \frac{\rho_c}{k \cdot a} r_{CH_2O}$$

$$w_0 \cdot \frac{d\bar{Y}}{dz} = \rho_c r_{CO}(\bar{T}_s, \bar{Y}_s) \quad \bar{Y} - \bar{Y}_s = 0$$

$$\rho_c c_p w_0 \cdot \frac{dT}{dz} = \rho_c [(-\Delta H_1) r_{CH_2O} + (-\Delta H_2) r_{CO}] - U \frac{A}{V_R} (T - T_K) \quad \bar{T}_s - \bar{T} = \frac{\rho_c}{h \cdot a} [(-\Delta H_1) r_{CH_2O} + (-\Delta H_2) r_{CO}]$$

$$(1 + U \frac{A}{V_R} \frac{d^2}{32 \cdot \lambda_{eff}})$$

Abb. 11. Reaktormodell für die Methanoloxidation im Labor-Integralreaktor

Da im Experiment die Temperatur in der Achse des Reaktors gemessen wurde, mußte schließlich noch die Beziehung

$$\bar{T}_{ax} = \bar{T} + \frac{(-\Delta H_1) r_{CH_2O} + (-\Delta H_2) r_{CO}}{32 \lambda_{eff}} d_2^2 \cdot \rho_c$$

benutzt werden, um in der Zielfunktion

$$S(k) = \sum_i w_i (T_{ax, i_{ber}} - T_{ax, i_{gem}})^2 + w_2 (U_{CH_3OH_{ber}} - U_{CH_3OH_{gem}})^2 + w_3 (B_{CH_2O_{ber}} - B_{CH_2O_{gem}})^2 + w_4 (B_{CO_{ber}} - B_{CO_{gem}})^2$$

die entsprechende Temperatur zur Regression verfügbar zu haben. Als Optimiervariable wurden neben den vier reaktionskinetischen Parametern k<sub>01</sub> und E<sub>1</sub> bzw. k<sub>02</sub> und E<sub>2</sub> auch die mittlere Wärmeübergangszahl zur Wand h<sub>w</sub> und die effektive Wärmeleitfähigkeit der Schüttung λ<sub>eff</sub> zugelassen, während wegen ihres geringen Einflusses auf die Ergebnisse im Bereich der untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten für den Wärmeaustauschkoeffizienten zwischen Katalysator und strömendem Reaktionsgemisch ein fester Wert h = 100 [kcal/m<sup>2</sup>, h, grd] und ebenso für den Stoffaustauschkoeffizienten ein Wert k = 70 000 [Nl/m<sup>2</sup>, h] benutzt wurde.

Als Startpunkt für die ersten Parameterbestimmungen wurden dabei reaktionskinetische Daten für einen anderen in der Literatur beschriebenen Fe-Mo-Oxidkatalysator bzw. für λ<sub>eff</sub> und h<sub>w</sub> berechnete Werte aus entsprechenden Kenngrößengleichungen benutzt.

Weiterhin wurde durch Skalierung der Temperaturen mit dem Faktor 10<sup>-4</sup> X, Y und T in den gleichen Zahlenbereich gebracht, was sich günstig auf die automatische Schrittweisenregulierung der benutzten Integrationsroutine nach Runge-Kutta-Merson<sup>8</sup> auswirkte.

Als Gewichtungsfaktoren in der Zielfunktion S wurden auf Grund orientierender Voruntersuchungen w<sub>1</sub> = 1, w<sub>2</sub> = 10, w<sub>3</sub> = 10 und w<sub>4</sub> = 20 gewählt, entsprechend dem Übergewicht in der Zahl der Temperaturmeßwerte (30 bis 60 Meßpunkte längs der Achse pro einem Umsatzversuch) und der besonderen Bedeutung der genügend genauen Erfassung der Folgereaktion.

Als Optimieroutine zur Minimierung der Zielfunktion erwies sich das Nelder-Mead-Verfahren<sup>5</sup> das keinerlei Voraussetzungen bezüglich der Responsfläche macht, besonders effektiv. Auch die Peckham-Methode hat gleiche Eigenschaften.

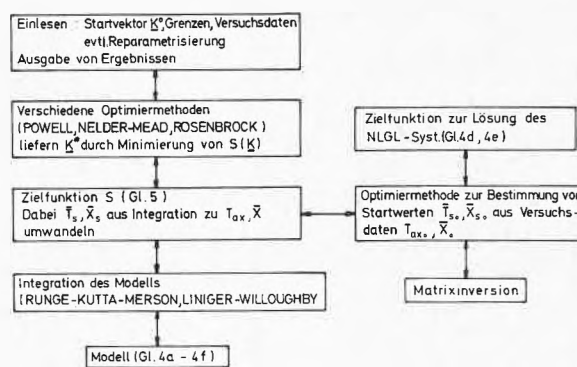


Abb. 12. Ablaufschema zur Parameterbestimmung durch nichtlineare Regression

Anstelle einer Genauigkeitsschranke bei den Minimierungen der Zielfunktion wurde schließlich eine maximale Rechenzeit von 10 Minuten auf der benutzten Anlage CDC 3300 vorgegeben.

Der Rechenablauf für die Parameterbestimmung ist in der Abb. 12 noch einmal etwas detaillierter dargestellt.

Anfangstemp. $T_{\text{ex},0}$ (°C)	260	260	300	300	320	340	Mittelwert
$k_{O_2}$	23185.	19940.	22892.	23270.	26036.	25443.	23961.
$E_2$ (J)	13776.	13190.	13952.	13640.	13926.	13914.	13700.
$k_{O_1}$	$5.049 \cdot 10^7$	$5.237 \cdot 10^7$	$4.985 \cdot 10^7$	$5.059 \cdot 10^7$	$4.820 \cdot 10^7$	$4.891 \cdot 10^7$	$5.007 \cdot 10^7$
$E_1$ (J)	17756.	18170.	18540.	18626.	18916.	19382.	18565.
$h_w$	138.7	142.6	144.6	143.9	145.0	144.0	143.1
$\lambda_{\text{eff}}$	0.698	0.666	0.678	0.696	0.706	0.695	0.690

Abb. 13. Parameterwerte für Katalysator A

Anfangstemp. $T_{\text{ex},0}$ (°C)	290	300	311	319	331	Mittelwert
$k_{O_2}$	30158.	26353.	21655.	28824.	30332.	27964.
$E_2$ (J)	13894.	13888.	13854.	14080.	14396.	14022.
$k_{O_1}$	$5.041 \cdot 10^7$	$5.046 \cdot 10^7$	$4.900 \cdot 10^7$	$4.365 \cdot 10^7$	$5.035 \cdot 10^7$	$4.877 \cdot 10^7$
$E_1$ (J)	18368.	18660.	18828.	18932.	19348.	18827.
$h_w$	144.7	139.4	123.5	142.5	135.1	136.6
$\lambda_{\text{eff}}$	0.751	0.697	0.736	0.679	0.655	0.704

Abb. 14. Parameterwerte für Katalysator B

In den Tabellen der nächsten Abb. 13/14 sind die Ergebnisse der simultanen Optimierung der sechs Parameter für zwei typische Versuchsserien – geplant nach obigen Kriterien – mit unterschiedlichen Katalysatorpräparationen (A und B) zusammengestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß es auch bei komplexen Prozeßmodellen bei geeigneter Planung der Versuche, entsprechenden Versuchsapparaten und hinreichend effektiven Rechenroutinen möglich ist, sechs bis acht Parameterwerte simultan bei vertretbarem Aufwand mit hinreichender Präzision zu bestimmen. Im speziellen Fall wäre es bei dem in der Technik benutzten Röhrenbündelreaktor sogar möglich gewesen, auf dem genau gleichen Weg Daten eines technischen Reaktors direkt

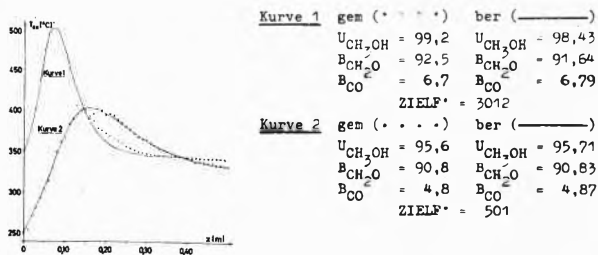


Abb. 15. Nachrechnung der Meßergebnisse mit den ermittelten Parameterwerten

zur Ermittlung der kinetischen Parameter zu benutzen, was für die Untersuchung zahlreicher anderer Prozesse von besonderer Bedeutung ist. – Wie gut sich die Meßergebnisse mit dem Modell und den ermittelten Parameterwerten wiedergeben lassen, zeigt Abb. 15 für zwei typische Versuche.

Anfangstemp. $T_{\text{ex},0}$ (°C)	311	331	340
$k_{O_2} \pm t \cdot s$	$2.17 \cdot 10^4 \pm 5.01 \cdot 10^4$	$3.03 \cdot 10^4 \pm 4.49 \cdot 10^4$	$2.54 \cdot 10^4 \pm 5.36 \cdot 10^4$
$E_2 \pm t \cdot s$	$6.93 \cdot 10^3 \pm 1.32 \cdot 10^3$	$7.20 \cdot 10^3 \pm 0.92 \cdot 10^3$	$6.96 \cdot 10^3 \pm 1.14 \cdot 10^3$
$k_{O_1} \pm t \cdot s$	$4.90 \cdot 10^7 \pm 2.50 \cdot 10^7$	$5.04 \cdot 10^7 \pm 2.61 \cdot 10^7$	$4.89 \cdot 10^7 \pm 2.65 \cdot 10^7$
$E_1 \pm t \cdot s$	$9.41 \cdot 10^3 \pm 0.30 \cdot 10^3$	$9.68 \cdot 10^3 \pm 0.33 \cdot 10^3$	$9.69 \cdot 10^3 \pm 0.34 \cdot 10^3$
$h_w \pm t \cdot s$	$1.24 \cdot 10^2 \pm 0.03 \cdot 10^2$	$1.33 \cdot 10^2 \pm 0.03 \cdot 10^2$	$1.44 \cdot 10^2 \pm 0.03 \cdot 10^2$
$\lambda_{\text{eff}} \pm t \cdot s$	$7.36 \cdot 10^{-1} \pm 2.09 \cdot 10^{-1}$	$6.55 \cdot 10^{-1} \pm 1.32 \cdot 10^{-1}$	$6.95 \cdot 10^{-1} \pm 1.96 \cdot 10^{-1}$

Abb. 16. Charakteristische Vertrauensbereiche optimaler Parameterwerte

Daß allerdings noch weitere Untersuchungen nötig sind, ergibt sich bei einer genaueren statistischen Beurteilung der erhaltenen Parameterwerte, wie dies für einen der Katalysatoren in Abb. 16 erfolgt ist. So ist z.B. der Häufigkeitsfaktor der Folgereaktion in der ersten Zeile der Abbildung statistisch nicht signifikant, weil der (linearisierte) Vertrauensbereich auch den Wert Null einschließt. Dies kann allerdings auch nicht besonders verwundern, da zu seiner Bestimmung lediglich die CO-Endkonzentration als Information benutzt wurde, von der bisher noch nicht einmal sichergestellt ist, ob sie nur auf dem Wege der Formaldehydverbrennung entstanden ist oder nicht auch durch Oxidation von Methanol in einer bisher im Reaktionsschema noch nicht vorgesehenen Parallelreaktion. Hierzu müssen weitere Versuche mit einer höheren Informationsdichte gerade bezüglich dieses Problems vorgenommen werden, wozu wir nun auch in neuen Versuchsreihen die axiale (später sogar die radiale) Konzentrationsverteilung mit messen.

Literatur

- 1 G. Emig, U. Hoffmann und H. Hofmann, *Handbuch zum Dechema-Seminar «Planung und Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer Modelle»*, Teil I und II, Erlangen 1974.
- 2 M. J. Box, *Techometrics* 12 (1970) 569.
- 3 J. R. Kitrell, *Adv. Chem. Engng.* 8 (1970).
- 4 H. Hofmann, *Adv. Chem. Ser.* 109 (1972) 519.
- 5 U. Hoffmann und H. Hofmann, *Einführung in die Optimierung*, Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- 6 G. Emig, H. Hofmann und H. Friedrich, *Proceedings of the 5th European Symposium on Chemical Reactor Engineering, Amsterdam, Mai 1972*, B 5–23.
- 7 J. E. Crider und A. S. Foss, *Amer. Inst. Chem. Engng. J.* 11 (1965) 1012.
- 8 L. Lapidus und L. H. Seinfeld, *Numerical Solution of Ordinary Differential Equations*, Academic Press, New York 1971.
- 9 A. Jones, *Comp. J.* 13 (1970) 301–8.