

Elemente der Online-Optimierung am Beispiel der AS-Kreislaufwäsche

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur Richard Faber
aus Berlin

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin

FG Dynamik und Betrieb technischer Anlagen

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

-Dr.-Ing.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender : Prof. Dr.-Ing. Rudibert King

1. Gutachter : Prof. Dr.-Ing. Günter Wozny

2. Gutachter : Prof. Dr.-Ing. Pu Li

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 7. November 2008

Berlin 2009

D 83

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Dynamik und Betrieb technischer Anlagen an der Technischen Universität Berlin.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Günter Wozny, der stets für hervorragende Arbeitsbedingungen sorgte und mich jederzeit mit fachlichem und persönlichem Rat unterstützte. Er gewährte mir stets einen großen wissenschaftlichen Gestaltungsfreiraum und trug durch kritische Diskussion wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Für die Übernahme des Koreferats danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Pu Li. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Rudibert King für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Außerdem möchte ich mich bei allen Kollegen und Freunden am Institut für Prozess und Anlagentechnik für das angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei Pu Li sowie Harvey Arellano-Garcia für die fachlich und organisatorische Anleitung und das während der Arbeit entstandene freundschaftliche Verhältnis. Außerdem möchte ich Robin Thiele, Olivier Vilain, Walter Martini, Diethmar Richter, Tilman Barz, Andreas Klein, Daniel Staak, Jan Schöneberger, Alexander Grote, Lukasz Hady, Moritz Wendt, Jens-Uwe Repke und allen weiteren Kollegen für die unterhaltsame Zeit am Fachgebiet danken. Ein besonderer Dank gilt auch den Mitarbeitern, die im Hintergrund für die notwendigen Rahmenbedingungen sorgen, wie Inge Habisreiter, Daniel Weißmann, Marita Skupin, Dietmar Plotka, Max Zeidler sowie den Studienarbeitern, Diplomanden und studentischen Hilfskräften.

Schließlich danke ich meinen Eltern und Natalie für den Ansporn und die stetige Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Abstract

In this paper, a general method for online-optimization is being developed as well as applied and evaluated at a pilot-scale industrial coke-oven-gas purification process. To implement a strategy for online-optimization, it is necessary to combine a series of individual procedures and tasks to an integrated approach. The bases for all elements of an online-optimization are a detailed process model and information about the actual operating condition of the plant, which can be gained based on measurement data. The measurement values have to be analyzed and checked for consistency of the data. For the operation and optimization of the plant important process data which can not be measured directly has to be determined based on the measured data set together with the process model. The process model itself has to be consistently checked for validity and accuracy based on the recorded measurement datasets and if necessary certain model parameters have to be adjusted. It is very important to analyze if it is generally possible to determine the process values and parameters using the model equations and measurement data and what the reliability of the gained data is. Therefore the elements data reconciliation, parameter estimation, identifiability and observability analysis provide the necessary data for the online-optimization itself.

For the individual elements of an online-optimization, several approaches exist in the literature, which meet different requirements. The process of gas purification considered in this paper leads to a complex, strongly nonlinear and very large process model. This results in special requirements for the online-optimization strategy. In this paper, the individual elements of online-optimization are presented and the chosen approaches are explained. To guarantee the applicability to large, nonlinear problems modifications and new approaches to existing methods have been developed. The individual are connected to a general approach which is validated using the chosen gas purification process.

The result is an efficient and robust online-optimization approach for the determination of optimal process control strategies for dynamic, nonlinear, large systems with real-time boundary conditions. The developed methodology for online-optimization is generally valid and transferable to other process optimization tasks.

Keywords: online-optimization, data reconciliation, parameter estimation, identifiability, observability, absorption, gas purification

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Symbolverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
2 Die Elemente einer Online-Optimierung	5
2.1 Verfahren zur stationären und dynamischen Optimierung	7
2.2 Zustandsüberwachung	9
2.3 Data Reconciliation	10
2.4 Model updating	12
2.5 Stationäre Online-Optimierung	13
2.5.1 Wirtschaftliche Online-Optimierung	15
2.6 Dynamische Online-Optimierung	17
3 Der Prozess der AS-Kreislaufwäsche	21
3.1 Verfahrensbeschreibung	21
3.1.1 Absorption	23
NH ₃ -Wäsche:	23
H ₂ S-Wäsche:	23
3.1.2 Desorption	24
NH ₃ -Abtreiber:	24
Entsäurer:	24
3.2 Die Pilotanlage	25
3.2.1 Flüssigfeed	26

3.2.2	Dampffeed	26
3.2.3	Kondensator	26
3.2.4	Messstellen an der Pilotanlage	27
3.2.5	Einbau zusätzlicher Messgeräte	27
	Zusätzliche Messstellen am Kühlwasserstrom des Kondensators	28
	Zusätzliche Durchflussmesser für den nicht kondensierten Dampfstrom hinter dem Kondensator	28
4	Modellierung der chemischen Absorption und Desorption	29
4.1	Wärme- und Stofftransport	34
4.2	Phasengleichgewicht	34
4.2.1	Aktivitätskoeffizienten	34
4.3	Chemische Reaktionen	35
4.3.1	Einfluss auf den Stofftransport	37
4.4	Bypassmodell zur Berücksichtigung von Fehlverteilung	38
4.5	Die Bilanzgleichungen	41
4.6	Umsetzung des Modells	42
4.6.1	Analytische Gradientenberechnung	43
4.6.2	Simultane Lösung des Flowsheets	44
4.7	Dynamisches Modell	45
4.7.1	Dynamische Erweiterung der Bilanzgleichungen	46
4.7.2	Mathematische Lösung	46
	Dynamisches Modell mit konstantem Holdup	47
	Dynamisches Modell mit Holdup-Gleichung	48
4.7.3	Validierung des dynamischen Modells	48
5	Messdatenverarbeitung und Data Reconciliation	53
5.1	Data Reconciliation	54
	Globaler Test	58
6	Identifizierbarkeit und Beobachtbarkeit	63
6.1	Identifizierbarkeit	65
6.2	Beobachtbarkeit	67
6.3	Optimierungsbasierte Zustands- und Parameterschätzung	72
6.3.1	Verfahren zur iterativen Anpassung der Gewichtungsmatrix	76

6.4	Untersuchung der Identifizierbarkeit an der Pilotanlage	79
6.4.1	Theoretische Untersuchungen am vereinfachten Prozessmodell	79
6.4.2	Untersuchungen basierend auf realen Messdaten	81
7	Parameteranpassung	85
7.1	Problematik der Parameteranpassung für große nichtlineare Systeme	86
7.2	Sequentieller Ansatz zur Lösung des Schätzproblems	90
7.3	Untersuchungen anhand einfacher Beispielprobleme	99
7.3.1	Dampf-Flüssig Gleichgewicht	99
7.3.2	Wärmetauschernetzwerk	102
7.3.3	CSTR-Modell	106
7.4	Parameteranpassung für die AS-Kreislaufwäsche	109
7.4.1	Ergebnisse der Parameterschätzung	112
	Ergebnisse Desorption	114
	Ergebnisse Absorption	121
8	Online Anwendung und experimentelle Umsetzung	123
8.1	Online Anbindung des Prozessleitsystems	123
8.2	Stationäre Online-Optimierung an der Modellanlage	125
8.3	Untersuchungen zur dynamische Optimierung	130
9	Zusammenfassung und Ausblick	137
A	Anhang	141
A.1	R&I - Fließbild der Desorptionsanlage im Technikum	141
A.2	R&I - Fließbilder zusätzliche Messgeräte	142
A.3	Ablaufdiagramm simultanes Lösungsverfahren	143
A.4	Feedparameter für die dynamische Modellvalidierung	144
A.4.1	Absorption	144
A.4.2	Desorption	144
A.4.3	Experimentelle Validierung	145
A.5	Numerische Umsetzung des sequentiellen Ansatzes zur Parameteranpassung	146
A.6	Daten Dampf-Flüssig Gleichgewicht	147
	Literaturverzeichnis	149

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	spezifische Oberfläche	$[\text{m}^2/\text{m}^3]$
a^P	spezifische Phasengrenzfläche	$[\text{m}^2/\text{m}^3]$
\bar{a}	absolute Stoffübergangsfläche	$[\text{m}^2]$
$a_j^{*,m}$	Aktivität der Komponente j bezogen auf ∞ Verdünnung	-
A	Parameter der Van-Laar Gleichung	-
A	Fläche	$[\text{m}^2]$
$A_{i,k}$	Element i, k der Kollokationsmatrix	-
A_ϕ	Debye-Huckel Parameter	-
B	Parameter der Van-Laar Gleichung	-
c	Tuningparameter	-
c	Konzentration	$[\text{g/l}]$
c_p	molare Wärmekapazität	$[\text{J}/(\text{mol K})]$
C	Strömungsparameter	-
d	Kolonnendurchmesser	$[\text{m}]$
d_j	Triebkraft für Stofftransport der Komponente j	$[1/\text{m}]$
D	Diffusionskoeffizient	$[\text{m}^2/\text{s}]$
D	konstanter Anteil Flüssigkeit im Verteiler	$[\text{kmol}]$
E	Enhancementfaktor / Einheitsmatrix	-
f	Zielfunktionswert	-
F	Faraday-Konstante (96485.34)	$[\text{C}/\text{mol}]$
\dot{F}	Massenstrom	$[\text{kg}/\text{s}]$
\dot{F}	Molenstrom Feed	$[\text{mol}/\text{s}]$
\mathbf{F}	Fischer-Informationsmatrix	-
g	Gravitationskonstante	$[\text{m}/\text{s}^2]$
\mathbf{g}	Vektor der Gleichungsnebenbedingungen	-

Symbolverzeichnis

\mathbf{G}_{chggw}	Vektor der Gleichungen des chemischen Gleichgewichtes	-
\mathbf{G}_O	Gramsche Beobachtbarkeitsmatrix	-
h_j	partiell molare Enthalpie der Komponente j	[J/mol]
\mathbf{h}	Vektor der Ungleichungsnebenbedingungen	-
\mathbf{H}	Hesse-Matrix	-
Ha	Hatta-Zahl	-
HTU	Höhe der theoretischen Trennstufe	[m]
HU	Holdup	[kmol]-
I	Anzahl der Datensätze	-
I	Ionenstärke	[mol/kg]-
J	Diffusionsstrom	[mol/s]
\mathbf{J}	Jakobi-Matrix	-
k	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[1/s]
kw	Wärmedurchgangskoeffizient	[W/ (m ² K)]
K	Gleichgewichtskonstante	-
Kn	Konzentrationsverhältnis	[mol/mol]
l	charakteristische Länge	[m]-
\dot{L}	Flüssigkeitsmolenstrom	[mol/s]
\dot{m}	Massenstrom	[kg/s]
m_j	Molalität der Komponente j	[mol/kg]
\tilde{M}	Molmasse	[g/mol]
\dot{M}	Massenstrom	[kg/s]
\mathbf{MV}	Varianz-Kovarianz-Matrix der Messwerte	-
\dot{n}	Stoffmengenstrom	[mol/s]
P	Druck	[Pa]
\mathbf{PV}	Varianz-Kovarianz-Matrix der Parameter	-
\dot{Q}	Wärmestrom	[J/s]
R	allgemeine Gaskonstante (8.314)	[J/ (mol K)]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
u	Geschwindigkeit	[m/s]
\mathbf{u}	Vektor der Steuervariablen	-
UA	Wärmetauscher Auslegungsparameter	-

\dot{V}	Gasmolenstrom / Molenstrom	[mol/s]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /s]
\mathbf{V}	Sensitivitätsmatrix	-
\mathbf{VC}	Varianz-Kovarianz-Matrix der Modellvorhersage	-
w	Gewichtungsfaktor	-
\mathbf{W}	Gewichtungsmatrix	-
x_j	Molenbruch der Komponente j in der Flüssigkeit	-
x_{1j}	Molenbruch der Pseudo-Komponente j in der Flüssigkeit	-
\mathbf{x}	Vektor der Zustandsvariablen	-
y_j	Molenbruch der Komponente j im Gas	-
\mathbf{y}	Vektor der unabhängigen Variablen	-
z_j	Ladungszahl der Komponente j	-
z_k	normierter Zeitschritt am Kollokationspunkt k	-
\mathbf{z}	Vektor der zu ermittelnden Größen [$\mathbf{u} \boldsymbol{\theta}$]	-

Griechische Buchstaben

α	Tuning Parameter	
$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$	binäre Wechselwirkungsparameter	[kg/mol]
δ	Fluidfilm der Dicke δ	[m]
ϵ	Messfehler, Lückengrad	
Φ	Zielfunktion	
$\gamma_j^{*,m}$	rationeller Aktivitätskoeffizient der Komponente j	
λ	Eigenwert	
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
μ_j	chemisches Potential der Komponente j	[J/mol]
ϕ	elektrisches Potential	[V]
θ	Modell-Parameter	
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ	Standardabweichung	
σ	Oberflächenspannung	[kg/s ²]
τ	Verweilzeit	
ζ	Residuum	

Indizes

hochgestellt

B	Bulkphase
k	Kollokationsindex
L	Flüssigphase
LB	untere Grenze
LF	Flüssigfeed
LL	flüssig-flüssig
LV	dampf-flüssig
m	messbar
nm	nicht messbar
P	and der Phasengrenze
UB	übergehend, obere Grenze
V	Dampfphase
VF	Dampffeed
*	am Lösungspunkt

tiefgestellt

aus	zum austretenden Strom gehörig
chggw	im chemischen Gleichgewicht
ein	zum eintretenden Strom gehörig
i	Zeitschritt
j	Komponente j
KW	Kühlwasser
pseudo	Pseudo-Komponente
rand	zufällig erzeugt
s	Stufe
0	Startwert/Anfangswert

Abkürzungen

COG	coke-oven-gas	Koksofengas
DAE	differential-algebraic equation system	gemischt differentiell-algebraisches Gleichungssystem
NLP	nonlinear programming	nichtlineares Optimierungsproblem
MPC	model predictive control	modellprädiktive Regelung
RTO	real-time optimization	Optimierung in Echtzeit (Online-Optimierung)
SQP	sequential quadratic programming	sequentielles Optimierungsverfahren zur Lösung nichtlinearer Optimierungsprobleme
rSQP	reduced Hessian SQP	Erweiterung des SQP-Verfahrens basierend auf einer reduzierten Hesse-Matrix

1 Einleitung

In der Prozessindustrie sind die Anforderungen an die Verfahren wie preiswertes Design und umweltschonender Betrieb vielseitig und teilweise auch gegenläufig. Hierdurch steigt der Bedarf an flexiblen Produktionsanlagen, um den steigenden Anforderungen bezüglich der schnell wechselnden Marktanforderungen und der Umweltverträglichkeit gerecht zu werden. Ressourcenschonung und Reduzierung der Umweltbelastung sind Ziele, welche die gängigen Verfahren aufgrund der sich ändernden Umweltauflagen (geringste Gasemissionen) an die Grenzen der Wirtschaftlichkeit bringen. Gestiegene Umweltschutzauflagen und der immer stärker werdende Anreiz zum Einsparen von Einsatzmitteln und Ressourcen haben die reaktive Absorption bzw. Desorption als wichtigsten Prozessschritt vieler industrieller Gasreinigungsvorgänge in den Mittelpunkt des Interesses gerückt ((Schneider, K Kenig & Gorak 2000), (Thielert 1997)). Zur Einhaltung der Restriktionen und gleichzeitiger Minimierung der Betriebskosten wurden bestehende Betriebsweisen überarbeitet und neue entwickelt ((Brettschneider 2003), (Thiele 2007)). Dies führt in vielen Fällen zu einer stärkeren stofflichen und energetischen Verkoppelung, welche sich erschwerend auf die Betreibbarkeit der Prozesse auswirkt.

Die Reaktivabsorption und die anschließende Desorption stellt durch die Kombination von Stofftrennung und chemischer Reaktion in Mehrkomponentensystemen ein sehr komplexes Verfahren mit einem hohen Optimierungspotential dar. Dies gilt insbesondere für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Ammoniak-Schwefelwasserstoff-Kreislaufwäsche zur Reinigung von Kokereiabgasen. Bei diesem industriell relevanten und hier exemplarisch ausgewählten Prozess basiert der konventionelle Betrieb integrierter Kolonnensysteme auf der vorherigen Auslegung für einen konstanten Betriebspunkt.

In der Realität ändern sich jedoch die Randbedingungen, so dass die Prozesse am vorgegebenen Betriebspunkt nicht optimal betrieben werden können. Hier liegt die besondere wissenschaftliche Herausforderung bezüglich der Online-Optimierung, die

Umweltrestriktionen sowie alle Produktanforderungen unter den gegebenen Anlagenbegrenzungen und den sich ändernden Echtzeit-Randbedingungen zur Minimierung der Betriebskosten gleichzeitig einzuhalten.

Mit immer komplexeren Betriebsweisen und zusätzlichen Einsatzstoffen führt eine konventionelle Betriebsweise, basierend auf Heuristiken, oft nicht zu einem optimalen Ergebnis. Die Verkopplung der Anlagenteile führt auch zu einer starken Verkopplung der einzelnen Prozessgrößen und Restriktionen lassen sich nur schwer einhalten. Erschwerend kommt hinzu, dass Änderungen in den Randbedingungen (z.B. eine veränderte Zusammensetzung des Rohgases) oft nicht online erfasst werden und somit die entsprechenden Größen für den veränderten Betriebspunkt zu spät oder gar nicht eingestellt werden. Die Ausgangsgrößen werden nach empirischen Einstellregeln des Betriebspersonals ermittelt, da sich die beeinflussten Größen nicht direkt messen lassen (Mayer, Schneider, Kenig, Gorak & Wozny 1999). Die sichere, umweltschonende Betriebsweise und der wirtschaftliche Betrieb erfordern aber eine möglichst genaue Kenntnis über den Prozesszustand. Es werden Führungsstrategien zur operativen Lenkung solcher Prozesse im Hinblick auf Zuverlässigkeit und Optimalität der Prozessführung auf Basis vorhandener Messdaten benötigt.

Da der konventionelle Betrieb der Ammoniak-Schwefelwasserstoff- (AS-) Kreislaufwäsche auf vorherigen, teilweise anhand von Simulationsstudien ermittelten Betriebskonzeptionen basiert, sich in der Realität jedoch die Randbedingungen ändern können, kann der Prozess am aktuellen Betriebspunkt nicht optimal betrieben werden. Änderungen bzw. Störungen betreffen unter anderem den Rohgasstrom und das Kohlewasser sowie deren Zusammensetzung. Um die eingesetzten Ressourcen möglichst effizient zu nutzen und die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses zu erhöhen, werden vermehrt integrierte Verfahren eingesetzt, welche die Nebenprodukte der Gasreinigung weiterverarbeiten. Im Falle der AS-Kreislaufwäsche kann hier der Claus-Prozess zur Schwefelgewinnung genannt werden. Somit muss bei der Betriebsführung auch auf die Anforderungen und den Betrieb der nachgeschalteten Anlagen geachtet werden. Dadurch ist die optimale Betriebsweise sowohl von vorge-schalteten als auch von nachgeschalteten Anlagen abhängig und die Bestimmung der Regelgrößen verkompliziert sich weiter. Die Produktspezifikationen werden anhand der Marktbedingungen und der gesetzlichen Umweltauflagen verändert, während das Rohgas in seiner Menge und Zusammensetzung einen stochastischen Charakter besitzt und von der Art der eingesetzten Koks-kohle und den jeweiligen Betriebs-

bedingungen abhängig ist. Dies erfordert eine Optimierung bzw. Re-Optimierung der Prozesse zur Anpassung an die sich ändernden Randbedingungen. Der in dieser Arbeit zu untersuchende Betriebsfall für die Online-Optimierung wurde in der Literatur nicht betrachtet. Die Analyse dieser Fälle ist besonders praxisrelevant, da viele Trennkolonnen sehr flexibel auf vor- und nachgeschaltete Prozesse sowie auf Änderungen der Marktbedingungen reagieren müssen. Durch den dynamischen Charakter des Prozesses ist nicht ein einzelner Betriebspunkt, sondern eine Betriebsstrategie von Bedeutung. Diese soll ständig, entsprechend den aktuell vorhandenen Störungen, optimal modifiziert werden.

Im Rahmen der Arbeit wird eine allgemeine Methodik zur Online-Optimierung entwickelt und an einer realen Anlage (AS-Kreislaufwäsche) im Pilotmaßstab erprobt und bewertet. Zur Implementierung einer Strategie zur Online-Optimierung müssen mehrere Arbeitsschritte und Elemente zu einem ganzheitlichen Ansatz zusammengefügt werden. Grundlage für alle Elemente einer Online-Optimierung sind neben einem detaillierten Prozessmodell die Informationen über den Betriebszustand der Anlage, welche über die Messdaten gewonnen werden können. Diese Messdaten müssen anschließend ausgewertet und auf Konsistenz und Messfehler überprüft werden. Für den Betrieb und die Optimierung wichtige Prozessgrößen, welche nicht direkt gemessen werden können müssen, wenn möglich, anhand des aufgenommenen Messdatensatzes mit Hilfe des Prozessmodells ermittelt werden. Basierend auf den aufgezeichneten Messdatensätzen muss das Prozessmodell ständig auf seine Gültigkeit und Genauigkeit überprüft werden und, wenn nötig, bestimmte Modellparameter angepasst werden. Dabei ist stets zu analysieren, ob die, auf Basis der Modellgleichungen und Messdaten, ermittelten Prozessgrößen und Modellparameter grundsätzlich bestimmbar sind und welche Zuverlässigkeit die gewonnenen Daten besitzen. Somit dienen die Elemente Data Reconciliation, Parameteranpassung, Identifizierbarkeits- und Beobachtbarkeitsanalyse der Bereitstellung der für die eigentliche Optimierung notwendigen Daten.

Für die einzelnen Elemente der Online-Optimierung existieren in der Literatur verschiedene Ansätze, welche unterschiedlichen Anforderungen genügen. Der in dieser Arbeit betrachtete Prozess der AS-Kreislaufwäsche führt zu einem komplexen, stark nichtlinearen und sehr großen Prozessmodell. Dadurch ergeben sich besondere Anforderungen an die zu wählende Strategie zur Online-Optimierung. In der vorliegenden Arbeit werden die einzelnen Elemente zur Online-Optimierung vorge-

stellt und die für diesen Fall gewählten Verfahren erläutert. Um die Anwendbarkeit auf große, nichtlineare Probleme zu gewährleisten wurden dabei Erweiterungen und neue Ansätze für bisherige Verfahren entwickelt. Die einzelnen Elemente werden zu einem ganzheitlichen Ansatz zusammengefügt und anhand des gewählten Prozesses der AS-Kreislaufwäsche validiert.

Das Ergebnis ist ein effizientes, robustes Online-Optimierungssystem zur Ermittlung optimaler Prozessführungsstrategien für dynamische, nichtlineare, große Systeme unter Echtzeit Randbedingungen. Die entwickelte Methodik der Online-Optimierung ist allgemeingültig und ist für die Optimierung anderer Prozesse übertragbar.

In Kapitel 2 wird die allgemeine Konzeption der Online-Optimierung und die einzelnen Elemente vorgestellt. In Kapitel 3 wird der betrachtete Prozess der AS-Kreislaufwäsche vorgestellt und in Kapitel 4 das in dieser Arbeit verwendete und für den dynamische Fall weiterentwickelte Prozessmodell beschrieben. Anschließend wird in Kapitel 5 auf die Problematik der Messdatenverarbeitung eingegangen und die Verfahren zur Identifikation der Messfehler vorgestellt. Die Grundlagen der Identifizierbarkeit und Beobachtbarkeit von Systemen wird in Kapitel 6 beschrieben. Dabei werden die bekannten Verfahren aus der Literatur erläutert und anschließend eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Ansatz zur automatischen Anpassung der Gewichtungsmatrix vorgestellt. Das entwickelte Verfahren wird dann anhand von theoretischen und experimentellen Untersuchungen an der Pilotanlage validiert. In Kapitel 7 wird auf die Problematik der Parameteranpassung für große, nichtlineare Systeme eingegangen. Der speziell für diesen Fall entwickelte Ansatz wird vorgestellt und anhand einiger Beispiele aus der Literatur validiert bevor er zur Bestimmung einiger Modellparameter des AS-Kreislaufwäschemodells anhand aus der Versuchsanlage gewonnener Messdaten angewendet wird. Die experimentelle Umsetzung der Online-Optimierung wird in Kapitel 8 für den stationären und dynamischen Fall vorgestellt.

Der vorgestellte Lösungsansatz zeigt, dass eine Online-Optimierung für komplexe verfahrenstechnische Prozesse möglich ist und ein großes Potential bezüglich Ressourcenschonung besitzt.

2 Die Elemente einer Online-Optimierung

Bei der Online-Optimierung (real-time optimization = RTO) wird durch Re-Optimierung, auf Basis des ständig überwachten Betriebszustandes der Anlage ein optimaler Betriebspunkt oder eine Betriebsstrategie ermittelt. Auf Basis einer meist nach ökonomischen Gesichtspunkten erstellten Zielfunktion wird die optimale Betriebsweise des betrachteten Prozesses ermittelt, mit der sich das ökonomische und ökologische Potential der Anlage ausschöpfen lässt. Die Definition der Zielfunktion erfordert eine Abschätzung des ökonomischen Potentials, welches mit z.B. einer höheren Energieeffizienz oder einer höheren Reinheit erreicht werden kann. Die Definition der Zielfunktion und der zu optimierenden Steuergrößen erfordert eine genaue Prozesskenntnis und ein detailliertes mathematisches Modell der Vorgänge innerhalb der Anlage.

Neben der Lösung des Optimierungsproblems der Steuergrößen müssen für eine erfolgreiche Online-Optimierung noch eine Reihe von weiteren Aufgaben gelöst werden (siehe Abb. 2.1). Aufgrund von Prozessstörungen kann sich der Betriebszustand von einem gewünschten optimalen Zustand entfernen und eine Re-Optimierung ist erforderlich. Die Betriebsdaten werden von der Anlage gesammelt und an die Online-Optimierungsstruktur übergeben. Da die meisten Messdaten messfehlerbehaftet sind, müssen sie vor der Verwendung noch bearbeitet werden. Messfehler können von "normalen" Messungenauigkeiten herrühren und stochastischer Natur sein oder als grobe Modell- oder Messfehler (gross errors) z.B. aufgrund von Ausfällen der Messinstrumente vorliegen. Solche *gross errors* müssen identifiziert und vom weitergegebenen Datensatz eliminiert werden. Zusätzlich müssen die Messdaten modellkonsistent sein, d.h. die Erhaltungssätze für Masse und Energie müssen erfüllt werden. Die so gewonnenen Datensätze werden anschließend zur Schätzung der Modellparameter verwendet. Selbst rigorose Prozessmodelle sind in der Regel nicht in der Lage den Prozess exakt wiederzugeben. In den meisten Prozessmodellen werden Modellparameter verwendet, welche anhand von Laborexperimenten ermittelt wer-

den. Diese Modellparameter sind unter Umständen nicht für jeden Betriebszustand der Anlage gültig und müssen online angepasst werden, um zu garantieren, dass das Modell den Prozess am aktuellen Betriebspunkt so exakt wie möglich wiedergibt.

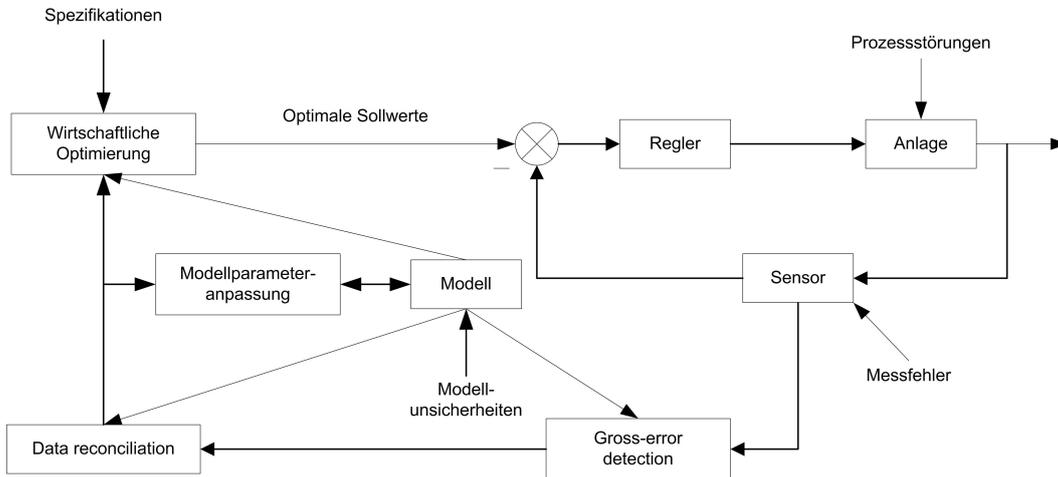


Abbildung 2.1: Allgemeine Struktur eines RTO-Systems

Grundsätzlich lassen sich zwei unterschiedliche Herangehensweisen zur Online-Optimierung unterscheiden. Zum einen gibt es die stationäre RTO. Bei der stationären RTO wird, basierend auf einem stationären Prozessmodell, ein optimaler Betriebspunkt ermittelt. Werden im Rahmen der Prozessüberwachung veränderte Randbedingungen oder ein Abweichen vom prädiktierten Anlagenzustand festgestellt, wird ein neuer optimaler Betriebspunkt durch Re-Optimierung ermittelt und an der Anlage umgesetzt. Für Prozesse, bei denen häufige Störungen auftreten, die große Zeitkonstanten besitzen oder die starke Verkopplungen aufweisen, ist jedoch eine dynamische Betrachtungsweise notwendig. Hierbei werden, ausgehend von einem identifizierten Anlagenzustand, optimale Trajektorien für die Steuergrößen ermittelt. Dadurch, dass für diese Anwendung ein dynamisches Prozessmodell verwendet wird, verkompliziert sich die Umsetzung erheblich. In den letzten Jahren wurden unterschiedliche Lösungsverfahren zur dynamischen Optimierung entwickelt. Die meisten Online-Verfahren sind Weiterentwicklungen von Anwendungen zur optimalen Steuerung, welche ursprünglich zur Offline Benutzung entwickelt wurden. Dadurch lassen sie sich in das bekannte Schema der dynamischen Optimierungsmethoden einordnen.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Entwicklungen für die einzelnen Kom-

ponenten des RTO-Systems publiziert. Dies betrifft sowohl die Auswahl der Sensoren ((Fraleigh, Guay & Forbes 1998), (Krishnan, Barton & Perkins 1992)), die Prozessdatenvalidierung ((Albuquerque & Biegler 1996), (Crowe 1998), (Tamhane & Mah 1985), (Tjoa & Biegler 1991), (Tong & Crowe 1997)), die Parameteranpassung ((Dovi & Paladino 1989), (Kim, Liebmann & Edgar 1990), (Reilly & Patino-Leal 1981), (Rod & Hancil 1980), (Tjoa & Biegler 1992)) sowie die adäquate Modellierung ((Biegler, Grossmann & Westerberg 1985), (Farza, Busawon & Hammouri 1998)).

Obwohl der Einfluss und die Verknüpfung der einzelnen Komponenten untereinander von einigen Autoren untersucht wurde, findet sich in der Literatur nur wenige Untersuchungen zur systematischen Vorgehensweise beim Entwurf eines RTO-Systems, die sich mit dem Verhalten des closed-loop RTO-Systems aufgrund von möglichen Interaktionen im gesamten System, sowie zwischen den einzelnen Komponenten befassen. Eine Anwendung insbesondere für den Prozess der AS-Kreislaufwäsche existiert bis jetzt nicht. Es sind bisher nur zwei Ansätze zum systematischen RTO-Systementwurf und zur Leistungsbewertung bekannt ((De Henin, Perkins & Barton 1994), (Forbes & Marlin 19996)).

2.1 Verfahren zur stationären und dynamischen Optimierung

Direkte Lösungsansätze zur dynamischen Optimierung haben sich als erfolgreich zur Ermittlung einer optimalen Steuerung unter Berücksichtigung von Nebenbedingungen erwiesen. Dynamische Prozesse wie die reaktive Absorption bzw. Desorption führen zu einem differentiell-algebraischen (DAE) Gleichungssystem. Bei der direkten Lösungsmethode wird das infinite Optimierungsproblem durch Diskretisierung in ein großes, komplexes, nichtlineares Optimierungsproblem umgewandelt, welches aufgrund der hohen Effizienz mit der Sequentiellen Quadratischen Programmierung (SQP) gelöst werden kann. Die bisher bekannten Modelle zur Beschreibung der reaktiven Absorption in der Koksofengaswäsche haben eine große Anzahl von Variablen und besitzen einen stark nichtlinearen Charakter. Dies verkompliziert die Einbindung in einen Optimierungsalgorithmus erheblich. Trotz erheblicher Verbesserungen bezüglich der Rechenleistung und der Optimierungsalgorithmen ist dies nicht ohne weiteres möglich, und eine genaue Analyse ist notwendig, um einen geeigne-

ten Optimierungsansatz auch für den stationären Fall zu entwickeln. Grundsätzlich lassen sich die Optimierungsmethoden in zwei Kategorien unterteilen: die simultane Optimierung und die sequentielle Optimierung.

Sequentieller Ansatz

Dieser Ansatz wird seit längerer Zeit erfolgreich zur Lösung von optimalen Kontrollproblemen eingesetzt (Vassiliadis 1993). Bei der sequentiellen Optimierung werden nur die Steuervariablen als Entscheidungsvariablen einer Optimierungsebene behandelt. Aus dieser Ebene werden die Steuergrößen in jedem Iterationsschritt als konstante Parameter an eine Simulationsebene zur Lösung des DAE-Systems übergeben. Das Optimierungsproblem wird dadurch auf die Freiheitsgrade reduziert. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass durch die Verringerung der Anzahl der Optimierungsvariablen Standard Optimierungsverfahren benutzt werden können und eine einfache Anbindung an bestehende Simulationstools möglich ist. Zahlreiche Offline-Anwendungen werden in der Literatur beschrieben ((Pantelides, Sargent & Vassiliadis 1994), (Vassiliadis, Sargent & Pantelides 1994*a*), (Vassiliadis, Sargent & Pantelides 1994*b*)). Allerdings können bei dem sequentiellen Ansatz Konvergenzprobleme in der Simulationsebene auftreten, wenn die Schätzwerte zu weit vom optimalen Zustand entfernt liegen. Die Anwendung der sequentiellen Methode auf Online-Anwendungen ist ebenfalls erfolgreich durchgeführt worden.

Simultaner Ansatz

Bei den simultanen Verfahren werden alle Zustands- und Steuervariablen als Entscheidungsvariablen und die Modellgleichungen als Gleichungsnebenbedingungen behandelt. Der simultane Ansatz vermeidet die Schwierigkeiten der Parametrierung von Steuertrajektorien, indem die dynamischen Modellgleichungen und das Optimierungsproblem der Steuergrößen simultan in einem großen NLP Optimierungsproblem gelöst werden. Bei diesem effizienten Optimierungsverfahren muss, aufgrund der Verwendung rigoroser Prozessmodelle, in den meisten Fällen ein sehr großes, nichtlineares Optimierungsproblem durch den entsprechenden Optimierungsalgorithmus gelöst werden. Dies stellt erhebliche Anforderungen an den Algorithmus und verhindert in vielen Fällen eine Verwendung von kommerziellen Optimierungstools. In den letzten Jahren wurden für die simultane Methode das rSQP-Verfahren (reduced Hessian successive quadratic programming) mit vereinzelt Modifikationen vorgestellt ((Schmid & Biegler 1994), (Ternet & Biegler 1998)). Dabei wird vor allem die dünne Besetzung der Jakobi-Matrix, welche bei der dynamischen Opti-

mierung von chemischen Prozessen charakteristisch ist (Leineweber, Bauer, Bock & Schlöder 2003), optimal ausgenutzt. Dieses Verfahren wurde in (Cervantes, Wächter, Tutuncu & Biegler 2000) und (Ternet & Biegler 1999) durch die Verknüpfung mit Interior-Point Methoden modifiziert.

Ein weiterer Ansatz zur direkten Berechnung beschränkter optimaler Steuerungen ist das Mehrzielverfahren (multiple shooting). Bei dieser Methode wird der Optimierungshorizont in eine Reihe von Intervallen unterteilt, für die lokale Steuergrößen ermittelt werden. Die dynamischen Modellgleichungen werden unabhängig auf jedem Intervall gelöst. Die Kontinuitätsbedingung der Steuergrößenverläufe wird in der Optimierungsebene festgelegt. Diese Methode wurde bisher für Offline- und Online-Anwendungen erfolgreich umgesetzt ((Tanartkit & Biegler 1995), (Bock, Diehl, Leineweber & Schlöder 1999), (Diehl, Bock, Schlöder, Findeisen, Nagy & Allgöwer 2002), (Leineweber et al. 2003)).

2.2 Zustandsüberwachung

Die effektive Steuerung eines Prozesses erfordert eine ausreichende Kenntnis über die wichtigsten Variablen des Prozesses. Bei vielen Prozessen werden die wichtigen Variablen jedoch gar nicht oder nur unregelmäßig gemessen. In diesem Fall kann eine Zustandsschätzung eingesetzt werden um die fehlenden Informationen zu ermitteln. Insbesondere bei Prozessen, bei denen die Messungen nur in unregelmäßigen Abständen zur Verfügung stehen, können Zustandsschätzer höherfrequente Schätzwerte der Variablen liefern. Unregelmäßig gemessene Größen sind häufig Schlüsselvariablen des Prozesses und ihre Verwendung bei der Zustandsschätzung führt zu besseren Ergebnissen (besonders bei Modellabweichungen und Messungenauigkeiten) ((Bastin & Dochain 1990), (Stone, Thornhill, Roche & Fish 1992), (Tatirayu, Soroush & Ogunnaike 1999)).

Die Zustandsschätzung wurde ursprünglich für lineare Systeme entwickelt und es existiert eine Reihe von Lösungsansätzen, abhängig von der Art des Systems. Es können Luenberg-Beobachter (Chen 1984), (Luenberg 1963) oder Kalman-Filter ((Bastin & Dochain 1990), (Doyle 1998), (Gelb 1974)) eingesetzt werden je nachdem, ob die Störungen deterministischer oder stochastischer Art sind. Wenn das betrachtete System, wie die meisten industrielle Prozesse, nichtlinearen Charakter besitzt, ist die Situation bedeutend komplizierter. Die hier verwendeten Ansätze sind

entweder Erweiterungen von linearen Ansätzen (Sargantanis & Karim 1994), oder spezifische nichtlineare Algorithmen ((Farza et al. 1998), (Gauthier, Hammouri & Othmann 1992)). Der bekannteste Ansatz ist der Extended-Kalman-Filter, welcher jedoch nur lokale Gültigkeit besitzt und keine Konvergenz- und Stabilitätsgarantie bietet. Eine Alternative bietet die so genannte moving-horizon Zustandsschätzung (MHSE), bei der eine Zielfunktion auf einem bestimmten Zeitintervall minimiert wird (Boilleraux & Flaus 2000). Um die globale Konvergenz einer nichtlinearen Zustandsschätzung zu garantieren, wird in (Valdes-Gonzales, Flaus & G. 2003) vorgeschlagen, den MHSE Ansatz mit einem globalen Optimierungsalgorithmus, basierend auf der Intervall-Analyse, zu verbinden.

Da auch die Zustandsschätzung auf einem mathematischen Prozessmodell beruht, existiert eine enge Verbindung zwischen Data Reconciliation und Zustandsschätzung (Tamhane & Mah 1985). Da nur selten ein perfektes Modell zur Verfügung steht und die meisten Zustandsschätzer modellbasiert sind, verschlechtert ein bei der Zustandsschätzung nicht berücksichtigte Abweichung zwischen Prozess und Modell die Schätzgüte deutlich. Dies gilt auch für Mehrfrequenz-Zustandsschätzer (multi-rate estimators), welche die unterschiedliche Verteilung der Messwerte mitberücksichtigen. Viele Ansätze wurden in letzter Zeit zur robusten Zustandsschätzung entwickelt ((Alvarez & Lopez 1999), (Cicarella, Dalla Mora & Germani 1995), (Kozub & MacGregor 1992), (Kurtz & Henson 1998), (Savkin & Petersen 1998), (Wang & Balakrishnan 1999), (Wang, Peng & Huang 1997), (Zambare, Soroush & Ogunnaike 2003)). Die häufigste Methode ist dabei die simultane Zustands- und Parameterschätzung ((Cicarella et al. 1995), (Kozub & MacGregor 1992), (Zambare et al. 2003)). Für große, dynamische, nichtlineare Systeme wie die AS-Kreislaufwäsche ist ein entsprechender Ansatz nicht vorhanden.

2.3 Data Reconciliation

Das Hauptziel der Data Reconciliation ist, die Messdaten modellkonsistent zu machen, grobe Messfehler zu identifizieren und aus dem Datensatz zu eliminieren und den Effekt von Messungenauigkeiten zu reduzieren, um die Zuverlässigkeit von Zustandsschätzung und Modellanpassung zu verbessern. Im Rahmen der Data Reconciliation wurden einige Ansätze zum Identifizieren von groben Messfehlern entwickelt ((Serth & Heenan 1986), (Narasimhan & Mah 1987)). Für den dynamischen Fall ent-

wickelten McBrayer und Edgar (McBrayer & Edgar 1995) eine Methode zur Erkennung systematischer Messfehler und Chen und Romagnoli (Chen & Romagnoli 1998) entwickelten eine Methode zur Identifizierung von sporadisch abweichenden Messdaten. Sanchez et al. (Sanchez, Romagnoli, Jiang & Bagajewicz 1999) stellten eine Methode zum simultanen Auffinden von systematischen Messfehlern und sporadischen Messabweichungen dar. Allerdings ist diese Methode nur auf stationäre Prozesse anwendbar.

Die übliche Methode zur Data Reconciliation ist ein gewichtetes least-squares Optimierungsproblem zu lösen, bei dem die mit der inversen Kovarianz-Matrix gewichteten Daten angepasst werden und gleichzeitig die Modellgleichungen erfüllt werden. Diese Methode kann auf stationäre Daten, auf Basis eines stationären Prozessmodells, oder auf dynamische Daten, mit einem dynamischen Prozessmodell, angewendet werden. Methoden zur Anpassung von stationären Prozessdaten sind weit entwickelt. Allerdings befinden sich viele als stationär angesehene Prozesse tatsächlich nicht wirklich in einem stationären Zustand. Der Betriebszustand ändert sich ständig, wenn auch nur auf einem kleinen Bereich.

Das allgemeine dynamische Data Reconciliation Problem wurde in einer Reihe von Untersuchungen behandelt. Dadouach und Zasadzinski (Darouach & Zasadzinski 1991) waren eine der ersten, die sich dieser Problematik annahmen. Sie stellten eine Online-Schätzroutine für lineare dynamische Systeme vor, in der ein Least-Squares Problem rekursiv gelöst wird. Liebman et al. (Liebman, Edgar & Lasdon 1992) stellten eine Methode zur nichtlinearen dynamischen Data Reconciliation mit Hilfe von NLP Techniken vor. Albuquerque und Biegler (Albuquerque & Biegler 1995) benutzen eine Methode zur dynamischen Data Reconciliation, bei der die Differentialgleichungen mit Hilfe einer Einschnitt-Integration diskretisiert werden und das resultierende NLP Problem mit Hilfe der Sequentiellen Quadratischen Programmierung gelöst wird.

Da die meisten Komponenten einer Online-Optimierungsstruktur auf Messdaten angewiesen sind, spielt die Data Reconciliation eine wichtige Rolle im Gesamtkonzept der Online-Optimierung. Das Ergebnis der Data Reconciliation beeinflusst maßgeblich die Güte der Online-Optimierung. Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Data Reconciliation Methoden auf die Online Steuerung finden sich in (Abu-el zeet & Roberts 2002). Durch die enge Verknüpfung der Data Reconciliation mit anderen Modulen der Online-Optimierung ist es sinnvoll, diese mit Parameterschätzung

und Zustandsüberwachung zu verbinden.

Die vom betrachteten Prozess aufgenommenen Daten besitzen eine unterschiedliche Messgüte und eine unterschiedliche zeitliche Verteilung. Es stehen kontinuierlich Messdaten zu Temperaturen und Volumenströmen und sporadische Messwerte der Konzentrationen zur Verfügung. Die Konzentrationsmesswerte müssen dabei durch nasschemische Analyse gewonnen werden und stehen somit nicht online zur Verfügung. Dabei treten sowohl stochastische Messfehler wie auch systematische Messabweichungen und grobe Messfehler auf. In dieser Arbeit werden Ansätze vorgestellt, um die Messdaten zur Verwendung in den einzelnen Modulen der Online-Optimierungsstruktur zu verwenden. Dabei werden die Konzentrationsmessungen auf Basis von stationären Komponentenbilanzen zur Verwendung im Rahmen der Modellparameteranpassung aufgearbeitet.

2.4 Model updating

Für eine modellbasierte Optimierung ist die Qualität des Modells von entscheidender Bedeutung für das Optimierungsergebnis. Auch sehr rigoros formulierte Prozessmodelle benötigen gewisse Parameter, die aus experimentellen Daten abgeschätzt werden müssen. Viele dieser Parameter können sich während des Betriebes aufgrund von Effekten wie z.B. Fouling, Korrosion oder Schaumbildung ändern. Außerdem können sie von dem jeweiligen Betriebspunkt und der Anlagenkonfiguration abhängen. Parameter, die mit Hilfe von Laborexperimenten oder Short-Cut-Modellen ermittelt wurden, lassen sich nicht ohne weiteres in ein Prozessmodell für eine komplexe Anlage übertragen. Aus diesem Grund ist es zwecks einer Online-Optimierung nötig, die Parameter mit Hilfe von direkt an der Anlage aufgenommenen Messdaten anzupassen.

In der Vergangenheit wurden zwei Schwerpunkte der Parameteranpassung bearbeitet. Da das Problem meistens nicht-konvex ist, wurde die Problematik des Auffindens eines globalen Optimums von einer Reihe von Autoren behandelt z.B. ((Esposito & Floudas 1998), (Gau & Stadtherr 2002)). Ein weiteres Problem bei der Anpassung der Modellparameter ist die große Dimension des Schätzproblems. Um verlässliche Werte für die Parameter zu erhalten, ist es notwendig, mehrere Messdatenreihen zu verwenden und Messfehler in den unabhängigen Eingangsgrößen der einzelnen Datensätzen zu berücksichtigen. Das resultierende Optimierungsproblem lässt sich

für nichtlineare Systeme nicht mehr mit Standard-Optimierungssoftware lösen. Zur Lösung dieses Problems wurden sowohl simultane (Tjoa & Biegler 1991) wie auch sequentielle ((Rod & Hancil 1980), (Kim et al. 1990), (Dovi & Paladino 1989)) Ansätze erarbeitet.

2.5 Stationäre Online-Optimierung

Während des Betriebes treten Störungen auf, welche eine Re-Optimierung des Betriebspunktes notwendig machen. So kann sich z.B. die Menge und Zusammensetzung des Rohgases oder Kohlewassers aufgrund von Veränderungen in der Kohlezusammensetzung oder Veränderungen in der Betriebsweise von vorgeschalteten Anlagen ändern. Störungen können aber auch den Prozess selber betreffen, wenn sich das Anlagenverhalten aufgrund von Effekten wie z.B. Fouling ändert und dadurch der Stofftransport beeinflusst wird. Diese Störungen müssen identifiziert werden, da der Prozess sonst nicht mehr im optimalen Betriebspunkt gefahren werden kann. Auf Basis des veränderten Prozessmodells wird eine Re-Optimierung durchgeführt, um den neuen optimalen Betriebspunkt zu ermitteln. Änderungen können aber auch die Restriktionen und die Zielfunktion betreffen, wenn sich z.B. die Umweltschutzauflagen ändern und höhere Reinheiten gefordert werden oder wenn sich die Kosten für die Verbrauchsstoffe ändern. In diesem Fall ist ebenfalls eine Re-Optimierung notwendig, um den Prozess weiterhin an einem optimalen Betriebspunkt zu betreiben. In Abb. 2.2 ist die stationäre Re-Optimierung mit Prozess und Zielfunktionsänderung schematisch dargestellt.

Ist der betrachtete Prozess weitgehend nichtlinear und besitzt kurze Zeitkonstanten oder treten die Störungen nur mit einer niedrigen Frequenz auf, so ist eine stationäre Betrachtungsweise ausreichend. In diesem Fall wird, nachdem die Störungen identifiziert wurden, der neue stationäre Betriebspunkt ermittelt und die entsprechenden Sollwerte an das Basisregelungssystem übergeben.

Um eine Re-Optimierung auf Basis von aufgenommenen Messdaten durchzuführen, müssen Methoden zur Online Data-Reconciliation und Parameteranpassung für den betrachteten Prozess entwickelt und umgesetzt werden. Dabei sind folgende Probleme zu beachten:

Unterschiedliche Messdaten: Die Messdaten aus dem industriellen Prozess werden mit unterschiedlichen Frequenzen aufgenommen. Es stehen kontinuierliche

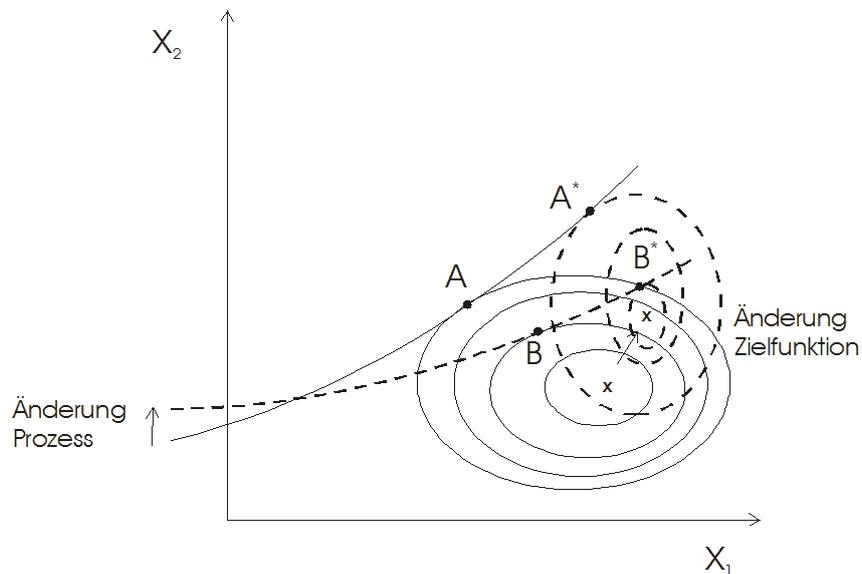


Abbildung 2.2: Stationäre Re-Optimierung

Messwerte, welche zu jedem Zeitpunkt online ausgelesen werden können, sowie diskontinuierliche Messwerte, die anhand von Analysen bestimmt werden müssen, zur Verfügung. Üblicherweise werden an einem industriellen Prozess folgende Messwerte aufgenommen:

a) kontinuierlich:

- Temperaturen aller ein- und austretenden Ströme sowie Temperaturen innerhalb der Kolonne
- Volumenströme aller ein- und austretenden Ströme
- Druck am Kolonnenkopf sowie Druckverlust über die Kolonne

b) diskontinuierlich:

- Konzentrationen der ein- und austretenden Ströme
- Konzentrationsmessungen an bestimmten Stellen innerhalb der Kolonne

Bei der Ausnutzung dieser Messwerte für eine Online-Optimierung müssen folgende Fragen bearbeitet werden:

1. Wie werden die unterschiedlichen Messdaten zur Online Data Reconciliation und Parameteranpassung benutzt?
2. Welche Messdaten werden benutzt?

Nicht online messbare Daten: Um eine Online-Optimierung durchführen zu können müssen Messwerte vorhanden sein, welche sich bei dem betrachteten Prozess nicht online messen lassen. Dies betrifft folgende Messwerte:

- a) Eingangskonzentrationen (Feed) - Stochastisch, da der Kokereibetrieb (Batterien) periodisch und mit unterschiedlichen Rohstoffen (Kohle) erfolgt.
- b) Ausgangskonzentrationen (Produkte)

2.5.1 Wirtschaftliche Online-Optimierung

Das Ziel der wirtschaftlichen Optimierung ist die Minimierung der Betriebskosten in Bezug auf die eingesetzte Energiemenge. Zusätzlich müssen Nebenbedingungen wie z.B. die Reinheiten am Sumpf der Kolonnen eingehalten und Konzentrationsanforderungen nachgeschalteter Anlagenteile berücksichtigt werden. Als Optimierungsgrößen werden die Steuergrößen wie z.B. der Dampfdruck, das Rücklaufverhältnis und die Temperatur des Flüssigfeeds betrachtet. Das zu lösende wirtschaftliche Optimierungsproblem hat folgende Form:

$$\begin{aligned}
 & \min_{\mathbf{u}} f \\
 & s.t. \\
 & \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}) = \mathbf{0} \\
 & \mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}) \geq \mathbf{0} \\
 & \mathbf{u}^{LB} \leq \mathbf{u} \leq \mathbf{u}^{UB}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

mit den stationären Modellgleichungen als Gleichungsnebenbedingungen \mathbf{g} und den Ungleichungsnebenbedingungen (Restriktionen) \mathbf{h} . \mathbf{x} sind die Zustandsvariablen, \mathbf{y} die gemessenen und im Rahmen der Data Reconciliation identifizierten Eingangsgrößen (z.B. Feedzusammensetzung), \mathbf{u} die Optimierungsvariablen und $\boldsymbol{\theta}$ die Modellparameter.

Die durch die wirtschaftliche Optimierung ermittelten Stellgrößen werden über das Prozessleitsystem an der Anlage umgesetzt. Anschließend wird der neue stationäre Zustand abgewartet. Ist der neue stationäre Zustand der Anlage erreicht, wird der nächste Optimierungszyklus gestartet. Dabei werden sowohl für die Data Reconciliation als auch für die wirtschaftliche Optimierung die angepassten Modellparameter aus dem ersten Zyklus verwendet. Für die Parameteranpassung im zweiten Zyklus werden zusätzlich die im ersten Zyklus aufgenommenen Messdaten und die identifizierten Größen verwendet.

Dabei werden die einzelnen Elemente zu einem Gesamtkonzept zusammengeführt und auf Basis einer wirtschaftlichen Optimierung eine stationäre Online-Optimierung durchgeführt. Die Interaktion der einzelnen Elemente der Online-Optimierung wird aufeinander abgestimmt und der zeitliche Ablauf festgelegt. Die Konzeption für den zeitlichen Verlauf der Gesamtrechnung ist in Abb. 2.3 dargestellt. Basierend auf dem stationären Prozessmodell und den anhand von vorhandenen Messdatensätzen bestimmten Modellparametern, wird eine Data Reconciliation der an der Anlage aufgenommenen Messdaten durchgeführt. Dabei werden sowohl die Messdaten abgeglichen als auch die nicht messbaren Größen identifiziert. Basierend auf dem identifizierten Zustand der Anlage, wird eine wirtschaftliche Optimierung durchgeführt. Da die Modellparameteranpassung eine erhebliche Rechenzeit benötigt, wird diese auf einem separaten Rechner durchgeführt. Dies ist möglich, da zur Parameteranpassung nur auf in der Vergangenheit aufgenommene Datensätze zugegriffen wird und die ermittelten Parameter erst im nächsten Optimierungszyklus benötigt werden.

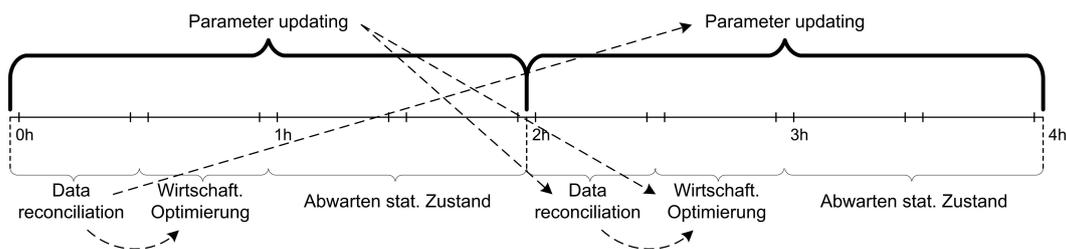


Abbildung 2.3: Zeitliche Konzeption der Online-Optimierung

Die zeitliche Abfolge und die Interaktion der einzelnen Elemente werden anhand von Messdatensätzen analysiert und validiert. Hierbei wird vor allem überprüft, ob die Struktur den Anforderungen der Online-Optimierung genügt. Die wichtigsten

Kriterien sind hierbei Robustheit in Hinsicht auf gesicherte Konvergenz und die Genauigkeit der Zustandsschätzung. Das in (2.1) formulierte Optimierungsproblem ist von großer Allgemeingültigkeit und somit kann der Lösungsansatz auf andere Anwendungen übertragen werden. Wegen des großen Rechenaufwands ist ein einziger Rechner nicht ausreichend, um alle Aufgaben zu erledigen.

2.6 Dynamische Online-Optimierung

Aufgrund des hohen Verkopplungsgrades mit großen Zeitkonstanten und der starken Nichtlinearität des betrachteten Prozesses führt eine stationäre Betrachtungsweise nicht zu einem optimalen Ergebnis. Ist eine Re-Optimierung des Betriebspunktes aufgrund von Änderungen in der Zielfunktion bzw. Störungen in den Randbedingungen (z.B. Änderung der Feedzusammensetzung) oder des Prozesses selber notwendig, so muss im Falle großer Zeitkonstanten und starker Nichtlinearitäten der optimale Übergang in den neuen stationären Arbeitspunkt unter Einhaltung aller Restriktionen ermittelt werden. In Abb. 2.4 ist die dynamische, im Gegensatz zur stationären Re-Optimierung schematisch dargestellt.

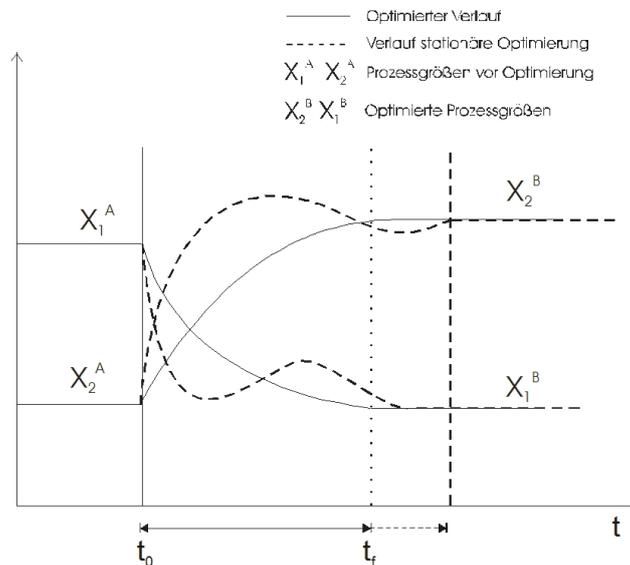


Abbildung 2.4: Dynamische Re-Optimierung

Durch die dynamische Optimierung wird gewährleistet, dass alle Restriktionen

während des Überganges zum neuen stationären Betriebspunkt eingehalten werden. Zusätzlich wird die benötigte Transferzeit verkürzt und die während des Übergangs benötigten Verbrauchsstoffe (Kosten) reduziert. Dafür reicht eine stationäre Betrachtung des Prozesses nicht aus. Aufgrund der kurzen Verweilzeiten liegen die Zeitkonstanten innerhalb der Kolonnen im Minutenbereich. Durch die starke Verkopplung der einzelnen Anlagenteile und Elemente mit großen Zeitkonstanten in der Anlagenperipherie (z.B. Tanks, Destillatvorlage) besitzt die Gesamtanlage erhebliche Zeitkonstanten, wenn Störungen im Feed auftreten. Daher ist eine dynamische Optimierung des Prozesses notwendig. Bisher existiert in der offenen Literatur für gekoppelte Absorptions- und Desorptionsprozesse und für den hier exemplarisch untersuchten Prozess der AS-Kreislaufwäsche noch kein Ansatz zur dynamischen Optimierung.

Die gesamte Strategie zur dynamischen Online-Optimierung ist nach dem Prinzip des Moving Horizon konzipiert. Das bedeutet, dass ein einzelner Optimierungsschritt nur einen Teilabschnitt des gesamten Zeitraumes des dynamischen Prozesses abdeckt. Ein während des laufenden Prozesses geschätzter Zustand wird vom Optimierer als Anfangszustand definiert. Der Optimierer löst das dynamische Optimierungsproblem innerhalb eines vorgegeben Horizontes im Voraus. Nur Optimierungsergebnisse der anfänglichen Zeitintervalle werden an der realen Anlage tatsächlich realisiert. Nach Ablauf eines festzulegenden Optimierungsintervalls erfolgt eine erneute Zustandsschätzung, von der aus der Optimierer die Trajektorien erneut im Voraus berechnet. Dadurch, dass die Länge des Optimierungshorizontes gleich bleibt, verschiebt sich damit der Horizont um genau die Länge eines Optimierungsintervalls.

Durch die ständige Re-Optimierung kann der Optimierungshorizont bei der Online-Optimierung durchaus kürzer sein als bei der Offline Optimierung. Es muss jedoch gegebenenfalls durch Einführung geeigneter Endbedingungen darauf geachtet werden, dass die Optimierung in einem Schritt nicht zu Lasten des nächsten Optimierungshorizontes geht. Sowohl die Wahl der Länge des Optimierungshorizontes als auch die Länge des Zeitintervalls zur Re-Optimierung muss dem konkreten Problem optimal angepasst werden. Das Prinzip des Moving Horizon ist in der folgenden Skizze schematisch dargestellt.

Ausgehend von dem durch den Beobachter geschätzten Zustand muss zunächst ein Simulationsschritt bis hin zu einem zukünftigen Zeitpunkt erfolgen. Dieser Zeitpunkt soll auf die zuvor festgelegte Intervalllänge für die Re-Optimierung zugeschnitten sein. Der durch diese Simulation ermittelte Zustand dieses zukünftigen Zeitpunktes

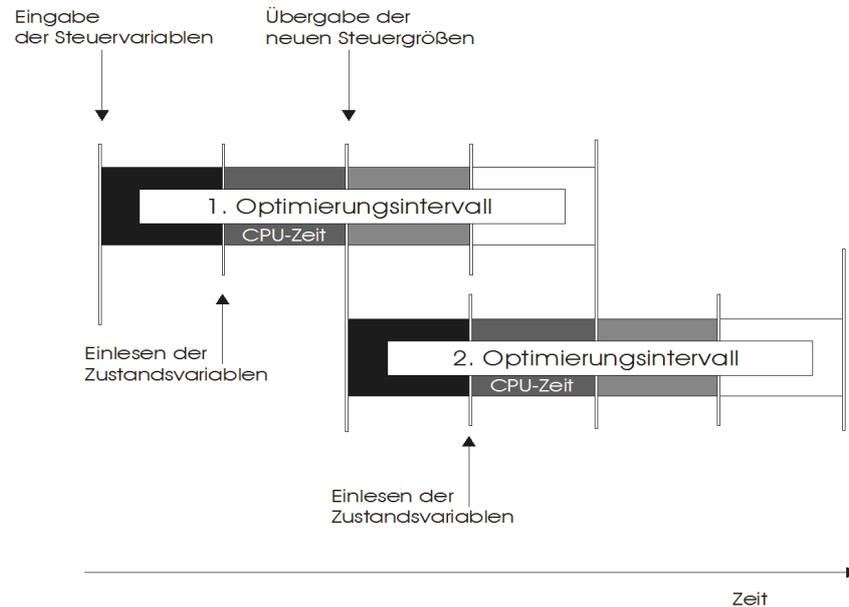


Abbildung 2.5: Zeitlicher Ablauf der RTO

wird dann der Anfangspunkt für den dynamischen Optimierer sein. Innerhalb des vorgegebenen Horizontes errechnet der Optimierer dann die Trajektorien der Steuervariablen von dem genannten Zeitpunkt an. Diese Berechnung muss beendet sein, bevor der reale Prozess diesen Anfangszeitpunkt des Optimierers erreicht hat. Von diesem Zeitpunkt an werden dann die Verläufe der berechneten Steuerparameter am realen Prozess realisiert. Die durch diese Rechenzeiten bedingte Zeitverzögerung ist auch der Grund dafür, warum der Optimierer nie von dem durch den Beobachter geschätzten Zustand ausgehen kann. Es ist ersichtlich, dass ein Zeitintervall zur Re-Optimierung länger sein muss als die Summe der Rechenzeiten für die Prozessbeobachtung, die Simulation im Voraus sowie die dynamische Optimierung.

3 Der Prozess der Ammoniak-Schwefelwasserstoff Kreislaufwäsche

Bei einer Stahlproduktion von 40000[t/a] in Deutschland werden ca. 12000[t/a] hochwertiger Verhüttungskoks benötigt. Parallel zu der Produktion des Kokes entstehen nicht unerhebliche Mengen an Koksofengas (pro Tonne Koks ca. 328 m³). Dieses energiereiche Rohgas hängt in seiner Menge und Zusammensetzung von der Art der eingesetzten Koks kohle und den jeweiligen Betriebsbedingungen ab. Neben brennbaren Komponenten H₂S, CH₄ und CO₂ ist das Koksofengas mit einer Reihe organischer und anorganischer Substanzen verunreinigt (siehe Tab. 3.1), die vor der Weiterverwendung aus dem Gasstrom entfernt werden müssen. Die Entfernung von sauren Schadkomponenten aus großen Gasströmen gewinnt mit steigenden Auflagen für den Umweltschutz an besonderer Bedeutung. Ferner erhöht die Gewinnung von Nebenprodukten aus den extrahierten unerwünschten Bestandteilen die Wirtschaftlichkeit des Prozesses.

Tabelle 3.1: Typische Zusammensetzung und Hauptbegleitstoffe des trockenen Koksofengases nach (Grosskinsky 1958) und (Still 1971)

	H ₂	CO	N ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	NH ₃	HCN
vol%	50-60	5-7	3-5	24-29	-	-	-	-
[g/Nm ³]	-	-	-	-	40-55	5-12	6-9	0.5-1.5

3.1 Verfahrensbeschreibung

Die Anwendung der reaktiven Absorption zur Gasreinigung ist seit den 60er Jahren Stand der Technik. Die steigenden Anforderungen an die Reinheit der Gasemission

(TA-Luft und Neufassungen) bringen gängige Verfahren (Still-Otto-Kreislaufwäsche, Mono-, Di-, Triethanolamine-Wäsche, heiße und kalte Pottasche-Wäsche) an die Grenzen der Wirtschaftlichkeit. Eines der gängigsten Verfahren für die Koksofen-gaswäsche ist die AS-Kreislaufwäsche (siehe Abb. 3.1) (Thielert 1997). In diesem Verfahren werden die Inhaltsstoffe chemisch absorbiert und anschließend wird das Waschmittel thermisch regeneriert. Das regenerierte Waschmittel wird dem Waschprozess wieder zugeführt. Es entsteht somit ein geschlossener Kreislauf ohne Zusatz von weiteren Chemikalien.

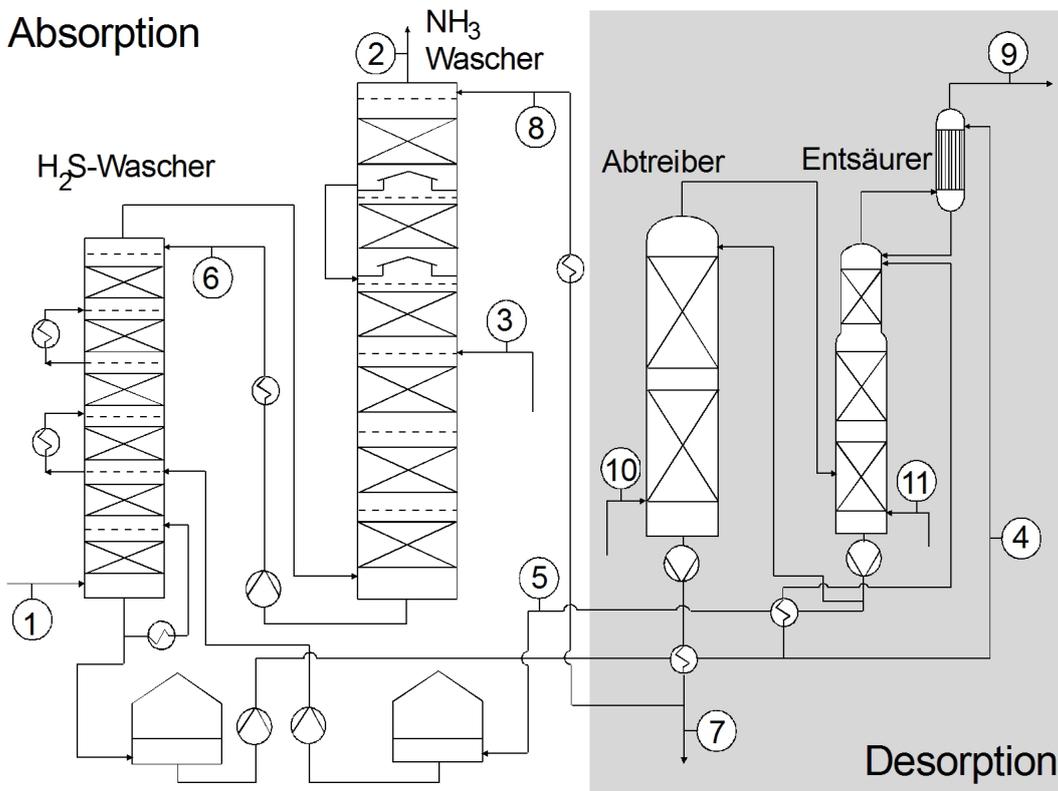


Abbildung 3.1: AS-Kreislaufwäsche: (1) Rohgasstrom, (2) Reingasstrom, (3) Kohlewasser, (4) angereichertes Waschwasser, (5) entsäuertes Wasser, (6) Ablauf NH_3 -Wäscher auf H_2S -Wäscher, (7) Abtreiberwasser, (8) abgetriebenes Waschwasser, (9) Schwaden, (10) und (11) Heißdampf.

Bisherige Betriebsweisen basieren meist auf empirischem Wissen, welches in der Vergangenheit beim Betrieb entsprechender Anlagen gewonnen wurde. Das zur Gewährleistung der Produktreinheiten eingeführte Overdesign der Apparate sowie der

überhöhte Einsatz von Absorbenzien lässt diese Anlagen jedoch in Anbetracht gesteigener Anforderungen an die Reinheit nur noch begrenzt wirtschaftlich arbeiten (Mayer, Thielert, Werthmann & Wozny 1999). Des Weiteren wurden bisher schwerpunktartig Short-Cut Methoden oder gar Gleichgewichtsmodelle zur Modellierung eingesetzt. Für eine anforderungs- und problemgerechte Modellierung sind die bisher verwendeten Gleichgewichtsmodelle jedoch nicht in ausreichendem Maße gültig.

3.1.1 Absorption

NH₃-Wäsche:

Die Auswaschung erfolgte früher in Wirbelstrom-Streckmetallwaschern, heute mit Packungskolonnen durch Aufgabe von gekühltem Abtreiberwasser auf den Kopf und durch Aufgabe des gekühlten und gefilterten Kohlewassers auf den Boden des Waschers, auf welchem das ablaufende Wasser die gleiche Ammoniakkonzentration besitzt wie die des Kohlewassers. Das Abtreiberwasser kann auch durch enthärtetes Frischwasser ersetzt werden, wobei sich die Abwassermenge dementsprechend erhöht. Das vom Sumpf des Ammoniakwaschers ablaufende Waschwasser mit den fixen Ammoniakverbindungen wird gekühlt und auf den Kopf des Schwefelwasserstoffwaschers gegeben. Ein Teil des gekühlten Wassers wird im unteren Teil des Ammoniakwaschers umgepumpt.

H₂S-Wäsche:

Das mit Ammoniak angereicherte Waschwasser wird auf den Kopf des Schwefelwasserstoffwaschers gegeben. Auf einen mittleren Boden wird gekühltes, entsäuertes Wasser gepumpt. Um die anfallende Reaktionswärme abzuführen, sind an den entsprechenden Stellen Zwischenkühler angebracht. Bei den neueren Waschern wird der Unterteil des Schwefelwasserstoffwaschers als direkter Schlusskühler für das Rohgas ausgebildet und enthält ebenfalls Streckmetalleinsätze. Die Kühlung erfolgt mit gefiltertem und gekühltem Kohlewasser, welches im Kreislauf wieder auf den Schlusskühler gepumpt wird. Die Verdampfungsverluste werden durch frisches Kohlewasser wieder ausgeglichen. Das vom Schwefelwasserstoffwascher ablaufende Wasser wird im weiteren Prozessverlauf vorgewärmt und auf den Kopf des Entsäurers gepumpt. Sind Reinheiten von unter 0,1 g/m³ gefordert, so kann über dem Ammoniakwascher eine Feinwaschstufe angeordnet werden. In dieser Stufe wird enthärtetes Frischwasser

mit der Menge an Natronlauge geleitet, die nötig ist, um die mit dem Kohlewasser zugeführten fixen Ammoniumverbindungen zu spalten, ohne den Gesamtbedarf an Natronlauge zu erhöhen. Die auf den Kopf der Feinreinigungsstufe gegebene verdünnte Natronlauge wird von einem Auffangboden auf den entsprechenden Boden des nachgeschalteten Schwefelwasserstoffwaschers geleitet.

3.1.2 Desorption

NH₃-Abtreiber:

Für den weiteren Prozess ist es erforderlich den Ammoniak in besonderen Apparaten, den so genannten Abtreibern, vom Waschwasser zu trennen. Für das Abtreiben des Ammoniaks aus seinen flüchtigen Verbindungen genügt die Erhitzung des Ammoniakwassers auf Siedetemperatur. Die dazu notwendige Energie wird durch Direktdampf eingespeist. Die miteingeschleusten fixen Ammoniumverbindungen des Kohlewassers, in der Hauptsache Ammoniumchlorid, können im Unterteil des Abtreibers durch Zugabe von Natronlauge in flüchtige Verbindungen umgewandelt und abgetrieben werden.

Entsäurer:

Das vom H₂S-Wascher angereicherte Wasser wird durch einen Teil des entsäuerten Wassers vorgewärmt und auf den Kopf des Entsäurers gepumpt. Die notwendige Energie für die Entsäuerung wird durch die energetische Kopplung des Entsäurers mit dem Abtreiber eingebracht. Ein Teil der Abtreiberschwaden wird vom Boden abgezogen, wo die Schwaden eine Ammoniakkonzentration besitzen, die sehr viel kleiner ist als die äquivalente Konzentration im Sumpf des Entsäurers. Diese Dampfmenge wird in den Sumpf des Entsäurers geleitet. Die Restdampfmenge des Abtreibers wird entsprechend ihrer Konzentration auf einen Boden des Entsäurers geführt. Die Entsäurerschwaden werden in einem nachgeschalteten Kondensator auf 78°C gekühlt. Das dabei anfallende Kondensat wird auf den Entsäurerkopf zugeführt.

Die für eine ausreichende Abtrennung der gasförmigen Komponenten innerhalb der Desorption notwendige Stripdampfmenge lässt sich mit herkömmlichen Messgrößen, wie Druck oder Temperatur, nur ungenügend bestimmen. Sie ist vor allem abhängig von der Beladung des Absorbens und dem zu erreichenden Reinheitsgrades des Abtreiberwassers. Als Lösungsansatz bieten sich bisher kostenintensi-

ve Konzentrationsregelungen oder modellgestützte Verfahren an ((Schneider 2000), (Thielert 1997)). Zur Verbesserung des Absorptionsschrittes der AS-Kreislaufwäsche ist eine fast vollständige Entfernung der Schadkomponenten H_2S und HCN bei gleichzeitiger Unterdrückung der parallel ablaufenden Absorption von im Überschuss vorhandenem CO_2 erforderlich. Unterschiede in den Reaktionskinetiken und des Stoffübergangs ermöglichen eine selektive Wäsche. Hierbei spielt die Kontaktzeit zwischen dem Waschmittel und dem Abgas in beiden Fällen eine entscheidende Rolle. Die zu entfernenden Schadstoffe werden schneller absorbiert als das CO_2 . Bei zu langen Kontaktzeiten oder bei einem Overdesign wird zunehmend CO_2 absorbiert und die eigentlich zu entfernenden Schadgase H_2S und HCN werden wieder aus der Flüssigkeit verdrängt (Mayer, Thielert, Werthmann & Wozny 1999). Die Anlage ist also auf kurze Kontaktzeiten hin ausgelegt. Die Forderung nach höheren Reinheiten bedingt eine Verringerung der Selektivität. Höhere Reinheiten erfordern mehr Trennstufen und damit längere Kontaktzeiten, wodurch sich die Selektivität verschlechtert, da eine größere Menge an CO_2 absorbiert wird und damit die chemische Kapazität des Waschmittels sinkt (Schneider 2000). Aufgrund der starken Nichtlinearität des Prozesses und des hohen Verkopplungsgrades führt eine auf Heuristiken basierende Betriebsweise nicht zu einem optimalen Ergebnis. Daher wird eine systematische Optimierung benötigt.

Den Betrieb der Anlage erschwert zusätzlich, dass die Zielgrößen des Prozesses (Gasreinheit und Ammoniakbeladung im Abwasser) online nicht ohne weiteres erfasst werden können. Es wird ein modellgestützter Ansatz benötigt, um die wichtigen nicht messbaren Größen zu präädiktieren. Der Prozess wird bis heute hauptsächlich anhand von Erfahrungswerten gefahren. Steuergrößenänderungen aufgrund veränderter Belastungen und Beladungen werden nur aufgrund von einigen über den Tag verteilten Laboranalysen vorgenommen (Thielert 1997).

3.2 Die Pilotanlage

Zur experimentellen Validierung des Simulationsmodells steht am Institut für Prozess- und Anlagentechnik der TU-Berlin eine Technikumsanlage zur Verfügung. Das R&I Fließbild der Anlage ist in Abb.A.1 dargestellt. Im Rahmen dieses Projektes zusätzlich integrierte Messeinbauten sind mit einem Kreis gekennzeichnet und werden in Abschnitt 3.2.5 erläutert. Die Anlage ist für Desorptionsversuche ausge-

legt und besteht aus einer Kolonne aus korrosionsbeständigem Edelstahl mit Durchmesser \varnothing 100mm. Die Kolonne ist ausgerüstet mit drei Packungsschüssen. Jeder Packungsschuss vom Typ Mellapak 350.Y der Firma Sulzer hat eine Höhe von 856 mm. Die Anlage ist mit zahlreichen Messgeräten für Temperatur und Durchfluss ausgerüstet und kann über das Prozessleitsystem Freelance2000 von ABB beobachtet und gesteuert werden.

3.2.1 Flüssigfeed

Als Prozesswasser wird für die Versuche am Technikum Voll-Entsalztes (VE) Wasser benutzt, in welches verschiedene Chemikalien gemischt werden (z.B. Ammoniumsulfid, Ammoniumcarbamat) um die gewünschten Konzentrationen an NH_3 , CO_2 und H_2S einzustellen. Aus zwei Vorlagentanks mit jeweils 100 l Fassungsvermögen wird die zu desorbierende Flüssigkeit auf den Kopf der Anlage gepumpt. Um den Feed auf die gewünschte Temperatur aufzuheizen, befindet sich ein temperaturregelter Thermostat unmittelbar vor der Aufgabe auf den Kopf der Kolonne. Zur Feedvorwärmung dient ein Bottom-to-Feed Wärmetauscher, der die Restwärme des Sumpfstromes nutzt, und zwei separate Heizbänder mit jeweils 1,5kW Leistung, welche um die Rohrleitungen gewickelt sind. Der Thermostat kann zusammen mit den Heizbändern und dem Wärmetauscher einen Volumenstrom von 200 l/h auf 95°C aufheizen. Sowohl die Feedtemperatur als auch der Feedstrom werden gemessen und die Messwerte stehen online im Prozessleitsystem zur Verfügung.

3.2.2 Dampffeed

Zur Dampferzeugung steht ein Verdampfer zur Verfügung. Der Verdampfer ist mit vier Heizpatronen ausgestattet und besitzt eine Leistung von 25 kW. Zusammen mit einem Wärmetauscher und einer Vorheizung kann ein F-Faktor von $F=1,75 \text{ Pa}^{1/2}$ in der Kolonne erzeugt werden. Der Dampfstrom kann nicht direkt gemessen werden, sondern wird über die Verdampferleistung indirekt berechnet. Die Temperatur des eintretenden Dampfstroms wird direkt gemessen.

3.2.3 Kondensator

Am Kopf der Kolonne ist ein Kondensator in die Anlage eingebaut. Der Kondensator wird mit Frischwasser gekühlt. Ein Stellventil, über welches der Kühlwasserstrom

geregelt wird, ist in die Anlage integriert. Der kondensierte Gasstrom wird in einem Sammelbehälter aufgefangen. Über eine Pumpe wird der Level im Kondensatsammelbehälter geregelt. Zwei Stellventile ermöglichen eine Aufteilung des Flüssigstromes, der entweder als Rücklauf auf den Kopf der Kolonne aufgegeben oder als Kopfprodukt abgezogen werden kann. Beide Ströme werden mit magnetisch-induktiven Volumenstrommessgeräten überwacht und im PLS angezeigt.

3.2.4 Messstellen an der Pilotanlage

Innerhalb der Kolonne stehen mehrere Druck- und Temperaturmessungen zur Verfügung. Die Temperatur wird mit Widerstandsthermometern vom Typ PT100 am Kolonnenkopf, am Kolonnensumpf und jeweils vor und nach jedem Packungsschuss gemessen. Der Druck in der Kolonne wird am Kopf gemessen. Zusätzlich wird der Druckverlust über die gesamte Kolonne mittels Differenzdruckmesser aufgezeichnet. Der Level im Kolonnensumpf wird mit Hilfe einer Pumpe geregelt. Für das abgepumpte Sumpfprodukt wird die Temperatur und der Volumenstrom gemessen, und die Messwerte im PLS angezeigt.

Konzentrationen in der Flüssig- und Gasphase sind leider nicht online messbar. Für den Feedstrom und innerhalb der Kolonne, jeweils unterhalb der Packungsschüsse, können Proben aus der Anlage entnommen werden. Die Probennahme ist automatisiert und kann vom Prozessleitsystem aus gesteuert werden. Die Proben müssen anschließend mittels einer nasschemischen Analyse analysiert werden. Die Analyse in einem Gaschromatographen ist aufgrund der in der Flüssigkeit vorhandenen Salze nicht möglich. Die Salze lagern sich in den einzelnen Messsäulen des Gaschromatographen ab, wodurch Messungen in ausreichender Genauigkeit nicht möglich sind.

3.2.5 Einbau zusätzlicher Messgeräte

Zum Betrieb der Kolonne mit einer Online-Optimierung war es notwendig, zusätzliche Informationen über die am Prozess beteiligten Ströme und Temperaturen zu gewinnen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen des Projektes zusätzliche Messgeräte installiert. Die Messdaten von der Anlage werden im Rahmen der Online-Optimierung zur Ermittlung der optimalen Betriebsweise verwendet. Dabei beeinflussen die Messwerte nicht nur das Ergebnis der Optimierung selber sondern auch die Qualität des Modells, da sie auch zur Parameteranpassung verwendet werden

(siehe Kap.7). Aus diesem Grund ist die Qualität der Messdaten von entscheidender Bedeutung für die gesamte Online-Optimierung. Um Messungenauigkeiten so weit wie möglich zu verringern, grobe Messfehler zu identifizieren und auszuschließen, muss im Rahmen der Online-Optimierung eine Data Reconciliation (siehe Kap.5) durchgeführt werden. Die zusätzlichen Messstellen waren notwendig, um eine vollständige Massen- und Energiebilanz um die Gesamtanlage aufstellen zu können.

Zusätzliche Messstellen am Kühlwasserstrom des Kondensators

Zur Ermittlung der im Kondensator übertragenen Wärme wurden Temperatur- und Durchflussmesser für den Kühlwasserstrom angebracht. Die im Kondensator übertragene Wärme kann dann, unter Vernachlässigung von Wärmeverlusten, wie folgt berechnet werden:

$$\dot{Q} = \dot{m}_{KW} \delta h_{KW} = (\dot{m}c_p)_{KW} (T_{KW_{aus}} - T_{KW_{ein}}) \quad (3.1)$$

Zwei Widerstandsthermometer vom Typ PT100 wurden vor und hinter dem Kondensator an der Kühlwasserleitung angebracht und mit dem Prozessleitsystem verbunden. Ein Durchflussmesser der Firma "Krone" wurde vor dem Kondensator angebracht und ebenfalls mit dem Prozessleitsystem verbunden (siehe Abb.A.2).

Zusätzliche Durchflussmesser für den nicht kondensierten Dampfstrom hinter dem Kondensator

Da im Rahmen der Online-Optimierung auch Betriebspunkte mit Rücklauf gefahren werden, bei denen am Kolonnenkopf hohe Konzentrationen der beteiligten Komponenten NH_3 , CO_2 und H_2S vorliegen, wird unter Umständen im Kondensator der am Kopf entnommene Dampf nicht mehr vollständig kondensiert. Um die Massenbilanz zu schließen, ist es notwendig auch den Volumenstrom des nicht kondensierten Dampfes zu messen. Aus diesem Grund wurden zwei analoge Durchflussmessgeräte der Firma "Krone" in die Anlage integriert (siehe Abb.A.3). Damit die Messgeräte im normalen Betrieb nicht durchströmt werden, können diese als Bypass zugeschaltet werden. Es wurden zwei Durchflussmessgeräte integriert, um die Volumenströme auf einem möglichst großen Messbereich erfassen zu können. Das erste Messgerät besitzt einen Messbereich von 0,3 - 3,0 m^3/h und das zweite einen Messbereich von 5,0 - 50 m^3/h .

4 Modellierung der chemischen Absorption und Desorption

Um eine Online-Optimierung durchführen zu können, muss ein rigoroses mathematisches Modell der ablaufenden physikalischen Vorgänge innerhalb des zu betrachtenden Prozesses vorhanden sein. Die Absorption gasförmiger Substanzen mit Hilfe einer Flüssigkeit ist ein wichtiges Verfahren zur Gasreinigung. Tritt zusätzlich zu den rein physikalischen Lösungsvorgängen noch eine chemische Reaktion auf, so spricht man von reaktiver Absorption. Die vielfältigen Anwendungen solcher reaktiven Absorptionsprozesse wird in (Astarita, Savage & Bisio 1983) beschrieben.

Aufgrund der ablaufenden chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase und der daraus resultierenden Verstärkung der Absorptionsrate können reaktive Absorptions- und Desorptionsprozesse nicht in ausreichender Genauigkeit mit Gleichgewichtsmodellen beschrieben werden. Durch den Ablauf mehrerer chemischer Reaktionen werden die Stofftransportvorgänge innerhalb eines Absorbers stark beeinflusst, da die Selektivität der Absorption durch die chemische Reaktion gesteigert wird. Ferner haben elektrolytische Effekte ebenfalls Einfluss auf die Selektivität (Thielert 1997). Die Ergebnisse in (Pantelides et al. 1994) bestätigen, dass für derart komplexe Stoffaustauschvorgänge eine korrekte Wiedergabe mit Gleichgewichtsmodellen nicht möglich ist. Es werden zu diesem Zweck Stoffübergangsmodelle mit expliziter Berechnung der übergehenden Stoffströme gefordert. Der beim Stoffaustausch auftretende Transportwiderstand wird allgemein auf die hydrodynamischen Bedingungen in unmittelbarer Umgebung der Phasengrenzfläche zurückgeführt. Eine direkte experimentelle Untersuchung der Transportvorgänge ist sehr schwer durchführbar. Deshalb wurden in der Vergangenheit verschiedene Modelle zur Beschreibung des Stofftransportes entwickelt.

Analytische Lösungen, die auf der Filmtheorie basieren, wurden von Van Krevelen und Hoftijzer für irreversible Reaktionen zweiter Ordnung hergeleitet (Van Krevelen & Hoftijzer 1948). Ein weiterer Ansatz wurde von Edwards et al. entwi-

ckelt (Edwards, Maurer, Newman & Prausnitz 1978). Untersuchungen von Maurer (Maurer 1980) ergaben, dass mit dem Modell von Edwards et al. bessere Ergebnisse erzielt werden können, da in dem Modell von Van Krevelen starke Vereinfachungen getroffen werden. Dadurch lässt es sich nur auf ammoniakreiche Systeme in einem beschränkten Temperaturintervall (bis 60°C) anwenden.

Modelle für reversible Reaktionen wurden von Onda et al. (Onda, Sada, Kobayashi & Fujine 1970) und DeCoursey (DeCoursey 1982) entwickelt. Onda's Methode basiert auf der Filmtheorie, während DeCoursey's Methode auf der Oberflächenerneuerungstheorie basiert. Zur Modellierung reaktiver Absorptionsprozesse benutzen De Leye und Froment (De Leye & Froment 1986) verschiedene Stofftransportmodelle, welche, abhängig von der Hatta-Zahl, für sehr langsame, langsame und sehr schnelle Reaktionen gültig sind. Krishnamurthy und Taylor (Krishnamurthy & Taylor 1985) entwickelten ein Ungleichgewichtsmodell für den Stoff- und Energietransport eines Mehrkomponenten-Trennungsprozesses. Mit diesem Modell wird die Verwendung von Stufenwirkungsgraden vermieden, welche in Mehrkomponentensystemen schwer zu bestimmen ist. Hoogendorn et al. (Hoogendorn, Abellon, Essens & Wesselingh 1988) verwendeten ein Transportmodell, basierend auf der Zweifilm-Theorie, mit konstanten Stofftransportparametern. Der erhöhte Stofftransport aufgrund der chemischen Reaktionen wurde mit Enhancement-Faktoren, basierend auf der Oberflächenerneuerungstheorie, berücksichtigt.

Die meisten der erwähnten Modelle enthalten die Stofftransportkoeffizienten und die spezifische Phasengrenzfläche als Parameter zur Beschreibung des Stofftransportes bei der Ab- bzw. Desorption. Diese Parameter werden meistens anhand von experimentellen Messdaten bestimmt. Einige Autoren haben jedoch Korrelationen angegeben, mit deren Hilfe sich diese Parameter abschätzen lassen ((Onda, Takeuchi & Okumoto 1968); (Onda et al. 1970); (Billet & Schultes 1993)). In der jüngsten Literatur findet man einige Untersuchungen der reaktiven Absorption, die von einer detaillierten Modellierung ausgehen. Kenig und Gorak verwenden ein Filmmodell zur Simulation der reaktiven Multikomponentenabsorption, welches auf den Maxwell-Stefan Gleichungen basiert (Kenig & Gorak 1995). Die chemischen Reaktionen werden dabei sowohl in der Bulk-Phase als auch im Flüssigfilm berücksichtigt. Eine rigorose dynamische Modellierung reaktiver Absorptionsprozesse am Beispiel einer Sauergaswäsche findet sich in (Schneider 2000). Hier wird eine detaillierte Prozessbeschreibung und Modellreduktion mit dem Ziel der dynamischen Simulation

aufgezeigt.

Zur Berücksichtigung der Überlagerung von Reaktion und Stofftrennung sowie von thermodynamischen und hydrodynamischen Nichtidealitäten sind detaillierte physikalisch-mathematische Modelle erforderlich, die durch ihre Komplexität an die Leistungsgrenzen heutiger Rechnersysteme stoßen. Die Entwicklung geeigneter dynamischer Modelle erfordert eine wissenschaftliche Untersuchung und einen Kompromiss zwischen der notwendigen Modellgenauigkeit und der durch Prozessdynamik und Numerik begrenzten Modellkomplexität insbesondere für Online Anwendungen. Eine ausreichende systematische Untersuchung reaktiver Absorptionsprozesse bezüglich der Online Prozessoptimierung der AS-Kreislaufwäsche ist nicht bekannt. Es existieren auch keine kommerziellen Modelle für deren dynamische Simulation.

Bei der Auswahl eines geeigneten Modells zur Beschreibung der reaktiven Koks-ofengasreinigung musste darauf geachtet werden, dass neben einer ausreichenden Genauigkeit auch Vorgaben bezüglich Konvergenzverhalten und Rechenzeit eingehalten werden können.

- Innerhalb einer Online-Optimierungsstruktur wird die Simulation meistens automatisch iterativ gestartet. Deswegen ist es erstens notwendig, dass das Modell überhaupt eine zuverlässige Lösung liefert. Nicht konvergente Simulationen führen zu einer Unterbrechung des Optimierungszyklus und erfordern einen unerwünschten Eingriff seitens des Anlagenpersonals.
- Zweitens ist es notwendig, dass das Modell in der Lage ist, möglichst schnell eine Lösung zu liefern, um auf Veränderungen in den Randbedingungen schnell und effizient reagieren zu können und die Anlage an dem optimalen Betriebspunkt zu halten.
- Eine weitere meist dem Konvergenzverhalten und der Recheneffizienz gegenläufige Anforderung an das Modell betrifft die Genauigkeit. Existieren zu große Abweichungen zwischen Modell und realer Anlage, so werden durch die Optimierung falsche Steuergrößen ermittelt, und die Anlage kann nicht am optimalen Betriebspunkt gefahren werden. Um dies auszugleichen, ist eine ständige Anpassung der Modellparameter notwendig, welche auf den aktuellen Messdaten aus dem Prozess basiert. Es muss also ein Kompromiss zwischen Modellgenauigkeit, Konvergenzverhalten und Effizienz gefunden werden, der eine Implementierung des Modells in eine Online-Optimierungsstruktur erlaubt.

Eine Modellierung auf Basis eines Gleichgewichtsmodells liefert für den betrachteten Prozess keine befriedigenden Ergebnisse. Die reaktive Absorption beruht auf einer Kombination verschiedener kinetisch kontrollierter Phänomene, wie z.B. chemische Reaktionen und Stoffaustausch in Vielkomponentengemischen. Modelle, die vom chemischen und thermodynamischen Gleichgewicht auf jeder Trennstufe ausgehen, liefern in der Absorption von CO_2 zu hohe Werte während die eigentlichen Schadgase, entgegen den Erfahrungen in der Praxis, weitgehend im Gasstrom verbleiben. Aus diesem Grund muss ein Nichtgleichgewichtsmodell benutzt werden. Für die Simulation der betrachteten Sauergaswäsche existierten zwei Modellansätze, welche in der Lage waren, den Prozess mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben.

In (Kenig & Gorak 1995) wurde ein Filmmodell zur Simulation der reaktiven Multikomponentenabsorption vorgestellt, welches auf den Maxwell-Stefan-Gleichungen basiert. Die Modellierung erfolgt dabei auf Basis der Zweifilmtheorie mit einer differentiellen Bilanzierung des segmentierten flüssigen Filmes, wodurch der örtliche Einfluss der Reaktionen und die entstehenden Konzentrationsdifferenzen als Triebkräfte für die Diffusion exakt beschrieben werden können. Das Modell berücksichtigt Stoffübergangswiderstände in der Gas- und Flüssigphase sowie homogene oder quasi-homogene Reaktionen. Durch differentielle Bilanzierung der Filmregion und die Einbindung der Reaktionskinetiken und Gleichgewichte wird der direkte örtliche Einfluss schneller Reaktionen auf den Stoffaustausch ausgedrückt. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit der meisten Komponenten und der verdünnten Waschlösung werden intermolekulare Wechselwirkungen jedoch vernachlässigt und die Nernst-Planck-Gleichung verwendet (Taylor & Krishna 1993):

$$d_j = \frac{x_j}{RT} \frac{\partial \mu_j}{\partial y} + x_j z_j \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (4.1)$$

In dieser Gleichung, die einen Sonderfall des Stefan-Maxwell-Ansatzes für verdünnte Elektrolytlösungen darstellt, werden die intermolekularen Wechselwirkungen durch Entkopplung der Stoffflüsse vernachlässigt, jedoch wird der Einfluss des Gradienten des elektrischen Potentials als zusätzliche Triebkraft berücksichtigt. Die Diffusion relativ zur Wasserbewegung wird mit effektiven Diffusivitäten in wässriger Lösung beschrieben. Zur korrekten Beschreibung des Stofftransportes wird auf die Verwendung von Pseudokomponenten verzichtet. Zudem wird der Temperaturunterschied zwischen Gas- und Flüssigphase vernachlässigt und, aufgrund des geringen Druckes, ein ideales Verhalten der Gasphase angenommen und der Gasholdup ver-

nachlässigt. Die Diffusionskoeffizienten in der Flüssigphase werden mit der Nernst-Planck-Gleichung berechnet, durch welche die Konzentrationsabhängigkeit in verdünnten wässrigen Elektrolytlösungen ausgedrückt wird. Die Konzentrationen an der Phasengrenzfläche werden unter Annahme eines physikalischen Gleichgewichtes ermittelt, wobei in die Berechnung die speziellen Eigenschaften wässriger Elektrolytsysteme über Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten einfließen, welche mit Hilfe eines modifizierten Pitzer-Ansatzes bestimmt werden. Das beschriebene Modell ist eine sehr rigorose Beschreibung von reaktiven Absorptionsprozessen. Das damit erstellte Simulationsmodell gibt die tatsächlichen Stofftransportvorgänge in ausreichender Genauigkeit wieder. Allerdings führt das Modell, aufgrund der Diskretisierung des flüssigen Films und der Betrachtung von allen sich in Lösung befindenden Spezies auf ein sehr großes DAE-System mit 400 Gleichungen pro Trennstufe. Um den gesamten Prozess zu modellieren müssen 4 Kolonnen mit bis zu 20 Trennstufen pro Kolonne modelliert werden. Dies führt bei Verwendung des in (Kenig & Gorak 1995) vorgestellten Modells zu einem mathematischen Modell, welches sich nicht mehr in angemessener Zeit zur Online-Anwendung lösen lässt. Zusätzlich treten bei der Lösung von komplexen Modellen oft Konvergenzprobleme auf, die für eine Verwendung in der angestrebten Online-Optimierungsstruktur vermieden werden müssen.

Deshalb wurde in dieser Arbeit zur Simulation der AS-Kreislaufwäsche das von Thielert (Thielert 1997) entwickelte Modell verwendet und weiterentwickelt. In diesem Modell wird ein Energie- und Stofftransportmodell verwendet, in dem der erhöhte Stoffaustausch aufgrund der chemischen Reaktionen mit Hilfe von Enhancement-Faktoren berücksichtigt wird.

4.1 Wärme- und Stofftransport

Um den Stoffaustausch berechnen zu können, wurden in der Vergangenheit verschiedene Modelle entwickelt, die von unterschiedlichen Annahmen ausgehen. Als wichtigste zu nennen sind die Filmtheorie von Lewis und Whitman (Lewis & Whitman 1924), die Penetrationstheorie von Higbie (Higbie 1935) und die Oberflächenerneuerungstheorie von Danckwerts (Danckwerts 1951). Die meisten stoffübergangsbasierten Ansätze für die chemische Absorption basieren auf der Zweifilmtheorie, welche die hydrodynamischen Verhältnisse in zweiphasigen Systemen stark vereinfacht. Dabei wird ein stagnierender Fluidfilm der Dicke δ beiderseits der Phasengrenzfläche angenommen, in denen der gesamte Stofftransportwiderstand liegt und in dem der Stofftransport nur eindimensional und senkrecht zur Phasengrenzfläche durch Diffusion stattfindet. Die angrenzenden Bulkphasen werden als ideal durchmischt sowie thermodynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze angenommen. Die entscheidenden Modellparameter sind dabei die Stoffübergangskoeffizienten k^L und k^V . Zur Beschreibung der flüssig- und gaseitigen Stofftransportkoeffizienten und der effektiven Austauschfläche wurden Korrelationen von Billet und Schultes (Billet & Schultes 1993) verwendet:

$$k_{s,j}^V = C_s^V \cdot \frac{a_s^{1/2} D_{s,j}^V}{(\epsilon - H U_s)^{1/2} l_s^{1/2}} \cdot \left(\frac{u_s^V}{a_s \nu_s^V} \right)^{3/4} \cdot \left(\frac{\nu_s^V}{D_{s,j}^V} \right)^{3/4} \quad (4.2)$$

$$k_{s,j}^L = C_s^L \cdot \left(\frac{u_s^L}{a_s} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{g}{\nu_s^L} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{d_{s,j}^L}{l_s} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

$$\frac{a_s^P}{a_s} = 1.5 \cdot \left(a_s d_s^h \right)^{-0.5} \cdot \left(\frac{u_s^L d_s^h}{\nu_s^L} \right)^{-0.2} \cdot \left(\frac{u_s^{L2} \rho_s^L d_s^h}{\sigma_s^L} \right)^{0.75} \cdot \left(\frac{u_s^{L2}}{g \cdot d_s^h} \right)^{-0.45} \quad (4.4)$$

4.2 Phasengleichgewicht

4.2.1 Aktivitätskoeffizienten

Um die Aktivitätskoeffizienten zu berechnen, welche die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Molekülen, Molekülen und Ionen und Ionen untereinander beschreiben, wird ein Ansatz von (Edwards et al. 1978) verwendet, der sich aus der Pitzer-Theorie ((Pitzer 1973), (Pitzer & Kim 1974)) ableitet:

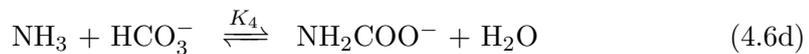
$$\begin{aligned}
\ln \gamma_j^{*,m} = & - A_\phi z_j^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2\sqrt{I}) \right] \\
& + 2 \sum_{l \neq w} m_j \left\{ \beta_{j,l}^{(0)} + \frac{\beta_{j,l}^{(1)}}{2I} \left[1 - (1 + 2\sqrt{I}) \exp(-2\sqrt{I}) \right] \right\} \quad (4.5) \\
& - \frac{z_j^2}{4I^2} \sum_{l \neq w} \sum_{k \neq w} m_l m_k \beta_{l,k}^1 \left[1 - (1 + 2\sqrt{I} + 2I) \exp(-2\sqrt{I}) \right]
\end{aligned}$$

Die binären Wechselwirkungsparameter $\beta_{j,l}^{(0)}$ und $\beta_{j,l}^{(1)}$ für die verschiedenen Komponentenpaare sind in der Literatur entnommen (vgl. (Thiele 2007)).

4.3 Chemische Reaktionen

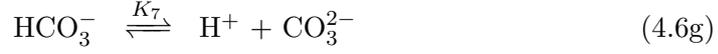
Wie bereits erwähnt, kommt es bei der chemischen Absorption der Schadgase in wässriger Lösung zu Dissoziationsreaktionen. In dem Modell von Thielert (Thielert 1997) und Brettschneider (Brettschneider 2003) werden die schwachen Elektrolyte NH_3 , CO_2 , H_2S und HCN sowie der starke Elektrolyt NaOH berücksichtigt. In (Thiele 2007) wurde das System zur Modellierung der Pottaschewäsche um die Komponente KOH erweitert. Zur Beschreibung des reaktiven Systems von schwachen und starken Elektrolyten in der Flüssigphase wird folgendes Basisreaktionssystem festgelegt:

Primärreaktionen:



Weiterhin können die gebildeten Bicarbonat- und Hydrogensulfidionen in Sekun-

därreaktionen weiter zu Carbonat- und Sulfidionen dissoziieren:



Starke Elektrolyte:



Alle Reaktionen mit Ausnahme der Reaktionen, an denen CO_2 und seine Produkte beteiligt sind (4.6c), (4.6d) und (4.6g), werden als spontane Reaktionen betrachtet, da NH_3 , HCN und H_2S viel schneller absorbiert werden als CO_2 .

Um die Verteilung der molekularen, monovalenten und bivalenten Spezies in der Lösung berechnen zu können, wird das chemische Gleichgewicht der Reaktionen (4.6) mit den temperaturabhängigen Gleichgewichtskoeffizienten beschrieben:

$$K_r(T) = \prod_{j=1}^{NC} (a_j^{*,m})^{\nu_{j,r}} = \prod_{j=1}^{NC} (m_j \gamma_i^{*,m})^{\nu_{j,r}} \quad r = 1, \dots, \text{Anzahl der Reaktionen} \quad (4.7)$$

mit den stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{j,r}$ der Komponente j in Reaktion r , der Molalität der Komponente j in Wasser m_j und der Anzahl der Komponenten NC . Die Aktivität $a_j^{*,m}$ und der rationale Aktivitätskoeffizient $\gamma_i^{*,m}$ werden auf die ideal verdünnte einmolare Lösung der Komponente j bezogen. Dieser gewählte Bezugszustand ist hypothetischer Natur und wird durch Extrapolation des Zustandes der unendlichen Verdünnung erreicht (Edwards, Maurer, Newman & Prausnitz 1975). Zusätzlich muss die Elektroneutralität erfüllt sein:

$$\sum_{j=1}^{NC} m_j z_j = 0 \quad (4.8)$$

und die Masse erhalten bleiben:

$$m_{\text{NH}_3,ges} = m_{\text{NH}_3} + m_{\text{NH}_4^+} + m_{\text{NH}_2\text{COO}^-} \quad (4.9a)$$

$$m_{\text{CO}_2,ges} = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (4.9b)$$

$$m_{\text{H}_2\text{S},ges} = m_{\text{H}_2\text{S}} + m_{\text{HS}^-} + m_{\text{S}^{2-}} \quad (4.9c)$$

$$m_{\text{HCN},ges} = m_{\text{HCN}} + m_{\text{CN}^-} \quad (4.9d)$$

$$m_{\text{NaOH},ges} = m_{\text{Na}^+} + m_{\text{OH}^-} \quad (4.9e)$$

$$m_{\text{KOH},ges} = m_{\text{K}^+} + m_{\text{OH}^-} \quad (4.9f)$$

$$(4.9g)$$

Die Molalität $m_{j,ges}$ bezeichnet die Molalität des Elektrolyten in undissoziierter Form und wird im Folgenden als Pseudokomponente bezeichnet.

Die Gleichungen (4.7), (4.8) und (4.9) sind simultan mit den Gleichungen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten 4.5 (siehe Kap.4.2.1) zu lösen, um die Verteilung der Spezies in der wässrigen Lösung zu erhalten.

4.3.1 Einfluss auf den Stofftransport

Bei Prozessen mit reaktiver Absorption führen die chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase zu einer höheren Absorptionskapazität des Absorbents sowie zu höheren Stofftransportraten. Der erste Effekt kann mit Hilfe des chemischen Gleichgewichts berücksichtigt werden. Die Erhöhung des Stofftransportes aufgrund der chemischen Reaktionen wird für gewöhnlich mit Hilfe der *Enhancement Faktoren E* berücksichtigt, welche wie folgt definiert sind:

$$E = \frac{J_{chem}}{J_{phys}} \quad (4.10)$$

Dabei wird das Verhältnis des Stofftransportes mit chemischer Reaktion (J_{chem}) zu dem ohne chemische Reaktion (J_{phys}) herangezogen.

Der Enhancement Faktor für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung wird, basierend auf der Oberflächenerneuerungstheorie, nach Hoogendorn et al. (Hoogendorn et al. 1988) wie folgt angegeben:

$$E_{s,j}^n = \frac{\left(K_{s,j}^n + 1\right) \cdot \sqrt{1 + Ha_{s,j}^n \cdot \frac{K_{s,j}^n + 1}{K_{s,j}^n}}}{1 + \sqrt{1 + Ha_{s,j}^n \cdot \frac{K_{s,j}^n + 1}{K_{s,j}^n}}} \quad (4.11)$$

mit dem Verhältnis der Konzentrationen von Produkt zu Reaktant K der entsprechenden chemischen Reaktion n (Brettschneider, Thiele, Faber, Thielert & Wozny 2004). Die *Hatta-Zahl* Ha beschreibt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur Stofftransportgeschwindigkeit und ist folgendermaßen definiert (Hoogendorn et al. 1988):

$$Ha_{s,j} = \frac{\sqrt{k_{s,j} \cdot x_{s,j}^B \cdot D_{s,j}^L}}{k_{s,j}^L} \quad (4.12)$$

Die Enhancement Faktoren der einzelnen parallel ablaufenden Reaktionen werden mit Hilfe folgender Gleichung kombiniert, welche die Anforderung erfüllt, dass der kombinierte Enhancement Faktor zu eins wird, wenn die einzelnen Enhancement Faktoren eins betragen. Wenn zwei parallele Reaktionen betrachtet werden, ist der kombinierte Enhancement Faktor:

$$E_{s,j} = \sqrt{E1_{s,j}^2 + E2_{s,j}^2} - 1 \quad (4.13)$$

wobei $E1$ der Enhancement Faktor der primären Reaktion und $E2$ der Enhancement Faktor der sekundären Reaktion ist. Der Enhancement Faktor für CO_2 besteht zum Beispiel aus den zwei Enhancement Faktoren für die parallelen Reaktionen, welche CO_2 beinhalten:

$$K1_{CO_2} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} \quad H1_{CO_2} = \frac{\sqrt{k_{OH} \cdot [OH^-] \cdot D_{CO_2}^L}}{k_{CO_2}^L} \quad (4.14)$$

$$K2_{CO_2} = \frac{[NH_2COO^-]}{[CO_2]} \quad H2_{CO_2} = \frac{\sqrt{k_{NH_2COO} \cdot [NH_3] \cdot D_{CO_2}^L}}{k_{CO_2}^L} \quad (4.15)$$

Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Enhancement Faktoren findet sich in (Brettschneider 2003).

4.4 Bypassmodell zur Berücksichtigung von Fehlverteilung

Im Rahmen der Modellvalidierung stellte sich heraus, dass das Modell nicht in der Lage ist, den Stofftransport von H_2S in ausreichender Genauigkeit wiederzugeben. Bei der Desorption lagen die durch Simulation ermittelten H_2S -Konzentrationen

in der Flüssigphase im Sumpf der Kolonne durchgehend deutlich niedriger, als die gemessenen Werte. Dies bedeutet, dass der Stofftransport überschätzt wird. Die Untersuchungen im Rahmen der Parameteranpassung (siehe Kap. 7.4) haben diese Beobachtung bestätigt, da es nicht möglich war, mit Hilfe der Parameteranpassung eine Modellverbesserung bezüglich des Stofftransportes von H_2S zu erzielen. Dies führte zu dem Schluss, dass zusätzliche Mechanismen vorhanden sind und in das Modell integriert werden müssen, welche im aus Vorarbeiten bekannten Modell nicht berücksichtigt werden und auf welche die vorhandenen Modellparameter keinen Einfluss haben.

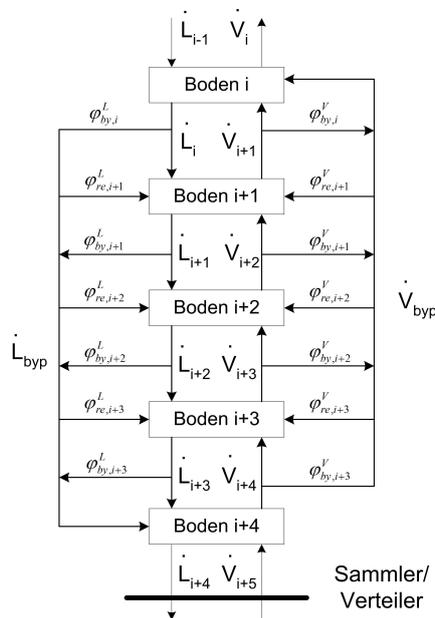


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung Bypassmodell

Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zu Maldistributionseffekten und Schaumeffekten innerhalb von Kolonnen durchgeführt (Thiele & Wozny 2003). Im Rahmen dieser Arbeiten wurde ein Bypassmodell entwickelt, um Maldistributionseffekte in Kolonnen im Modell berücksichtigen zu können. Diese Effekte können eine Ursache für den zu hohen Stofftransport im Modell sein. In dem Modell wird angenommen, dass ein Teil der Flüssigkeit als Strähne durch die Packung fließt und somit kein Stofftransport zwischen Flüssig- und Gasphase stattfindet. Um dies zu modellieren, wird ein Teil der Flüssigkeit abgezweigt. Dieser Teil nimmt als Bypass

nicht am Stofftransport teil. Das Verhältnis wird durch den Faktor $\varphi_{by} = L_{byp}/L$ angegeben. Auf jeden Boden fließt dann aus diesem Bypassstrom wieder ein Teil zurück. Dieser rückvermischte Strom wird mit dem Faktor $\varphi_{re} = L_{re}/L$ angegeben. Von diesem Boden wird dann wiederum Flüssigkeit dem Bypassstrom zugeführt, so dass L_{byp} konstant bleibt. Für die Gasphase wurden analoge Annahmen getroffen. Vor jedem Sammler/Verteiler bzw. vor jedem Seitenabzug müssen die Bypassströme gesammelt und der theoretischen Trennstufe zugeführt werden. In Abb. 4.1 ist das Bypassmodell schematisch dargestellt.

Das beschriebene Bypassmodell wurde in das Simulationsprogramm der AS-Kreislaufwäsche integriert und anhand von Messdaten validiert. Bei der Implementierung muss darauf geachtet werden, dass durch die Bypassströme Abhängigkeiten aller Stufen untereinander existieren. Dies muss bei der Besetzung der Jakobimatrix mit berücksichtigt werden. In Abb. 4.2 sind die Konzentrationsverläufe der Komponenten NH_3 , CO_2 und H_2S über die Kolonnenhöhe für einen Desorptionsversuch mit und ohne Bypassmodell dargestellt. Man kann erkennen, dass das Modell mit berücksichtigtem Bypass besser in der Lage ist, die gemessenen H_2S Konzentrationen im Sumpf der Kolonnen wiederzugeben. Die Bypassparameter wurden in diesem Fall durch trial and error ermittelt.

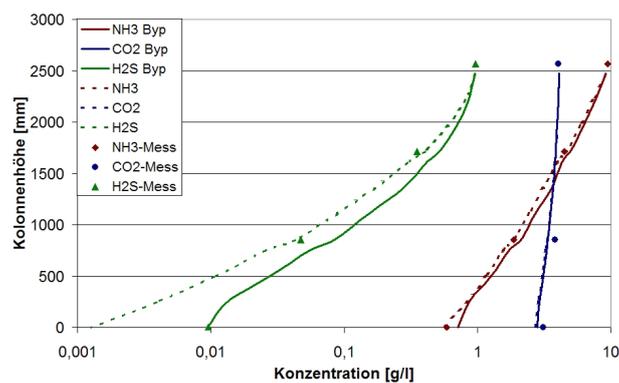


Abbildung 4.2: Vergleich der Konzentrationsverläufe über die Kolonnenhöhe mit und ohne Bypassmodell

4.5 Die Bilanzgleichungen

Zur Beschreibung der chemischen und physikalischen Vorgänge sowohl in der Adsorption als auch der Desorption wurden folgende stationären Bilanzgleichungen aufgestellt:

- Komponentenbilanzen Stufe

$$\begin{aligned}
 KB_{s,j} &= \left(\dot{V}_s + \dot{V}_s^{aus} \right) \cdot y_{s,j}^B + \left(\dot{L}_s + \dot{L}_s^{aus} \right) \cdot x_{s,j}^B - \\
 &\quad \dot{F}_s^V \cdot y_{s,j}^F - \dot{F}_s^L \cdot x_{s,j}^F - \\
 &\quad \dot{V}_{s+1} \cdot y_{s+1,j}^B - \dot{L}_{s-1} \cdot x_{s-1,j}^B = 0
 \end{aligned} \tag{4.16a}$$

- Stofftransportgleichungen Gasphase

$$\begin{aligned}
 SB_{s,j}^V &= \left(\dot{V}_s + \dot{V}_s^{aus} \right) \cdot y_{s,j}^B + \\
 &\quad k_{s,j}^V \cdot \bar{a}_s \cdot \frac{\rho_s^V}{\tilde{M}_s^V} \cdot (y_{s,j}^B - y_{s,j}^P) - \\
 &\quad \dot{F}_s^V \cdot y_{s,j}^F - \dot{V}_{s+1} \cdot y_{s+1,j}^B
 \end{aligned} \tag{4.16b}$$

- Phasengleichgewichtsbeziehungen

$$GB_{s,j}^{VL} = K_{s,j}^{VL} \cdot x_{s,j}^P - y_{s,j}^B = 0 \tag{4.16c}$$

- Stofftransportgleichungen Flüssigphase

$$\begin{aligned}
 SB_{s,j}^L &= \left(\dot{L}_s + \dot{L}_s^{aus} \right) \cdot x_{s,j}^B + \\
 &\quad E_{s,j} \cdot k_{s,j}^L \cdot \bar{a}_s \cdot \frac{\rho_s^L}{\tilde{M}_s^L} \cdot (x_{s,j}^P - x_{s,j}) - \\
 &\quad \dot{F}_s^L \cdot x_{s,j}^F - \dot{L}_{s-1} \cdot x_{s-1,j}^B
 \end{aligned} \tag{4.16d}$$

- Chemische Gleichgewichtsbeziehung

$$GB_{s,j}^{LL} = K_{s,j}^{LL} \cdot x_{s,j}^B - x_{s,j} = 0 \tag{4.16e}$$

- Summenbeziehung Gasphase

$$SY_s = \sum_{k=1}^{NC} y_{s,k}^B - 1 = 0 \quad (4.16f)$$

- Summenbeziehung Flüssigphase

$$SX_s = \sum_{k=1}^{NC} x_{s,k}^B - 1 = 0 \quad (4.16g)$$

- Wärmetransportgleichung

$$\begin{aligned} WT_s = & h_s^V \cdot (\dot{V}_s + \dot{V}_s^{aus}) + \\ & kw_s^V \cdot \bar{a}_s \cdot (T_s^V - T_s^P) - h_s^{F,V} \cdot \dot{F}_s^V + \\ & h_s^{UB,V} \cdot \dot{V}_s^{UB} - h_{s+1}^V \cdot V_{s+1} = 0 \end{aligned} \quad (4.16h)$$

- Energiebilanz Phasengrenze

$$\begin{aligned} EP_s = & kw_s^V \cdot \bar{a}_s \cdot (T_s^V - T_s^P) - \\ & kw_s^L \cdot \bar{a}_s \cdot (T_s^P - T_s^L) - \\ & h_s^{UB,V} \cdot \dot{V}_s^{UB} - h_s^{UB,L} \cdot \dot{L}_s^{UB} = 0 \end{aligned} \quad (4.16i)$$

- Enthalpiebilanz

$$\begin{aligned} EB_s = & h_s^L \cdot (\dot{L}_s + \dot{L}_s^{aus}) + h_s^V \cdot (\dot{V}_s + \dot{V}_s^{aus}) - \\ & h_s^{F,V} \cdot \dot{F}_s^V - h_s^{F,L} \cdot \dot{F}_s^L - \dot{Q}_s = 0 \end{aligned} \quad (4.16j)$$

4.6 Umsetzung des Modells

Bei der modellbasierten Optimierung besteht eine enge Verknüpfung zwischen Optimierungsebene und Simulationsebene. Bei der Entwicklung eines mathematischen Modells zur Optimierung müssen Anforderungen berücksichtigt werden, welche sich durch die Anbindung an eine Optimierungsstruktur ergeben. Für die Optimierungsaufgaben, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde ein sequentieller Optimierungsansatz gewählt. Aufgrund der starken Nichtlinearität des betrachteten Prozesses und der großen Anzahl von Modellgleichungen ist die Verwendung einer simultanen Optimierungsstrategie mit intensiven mathematischen Anpassungen des

Optimierungsalgorithmus verbunden (z.B. (Ternet & Biegler 1999)), da Standard-Optimierungssoftware nicht in der Lage ist, ein so großes nichtlineares Optimierungsproblem zu bearbeiten. Durch die Reduzierung des Freiheitsgrades bei der sequentiellen Optimierungsmethode war es hier möglich eine Standard-Optimierungssoftware auf Basis des SQP Verfahrens zu verwenden. Die Optimierungsvariablen werden an die Simulationsebene übergeben, in der die Modellgleichungen mit Hilfe eines Newton-Raphson Verfahrens gelöst werden. Anhand der konvergenten Lösung des Gleichungssystems wird die Zielfunktion berechnet. Zur Lösung des Optimierungsproblems werden die Gradienten der Zielfunktion sowie die Gradienten der Gleichungs- und Ungleichungsnebenbedingungen benötigt. Dafür werden die ersten Ableitungen der Modellgleichungen nach allen Variablen benötigt. Die Simulationsebene muss also in der Lage sein, die benötigten Ableitungen an die Optimierungsebene zu übergeben.

Da kommerzielle Programme häufig die für die Optimierung erforderlichen Ableitungen und die zugehörigen Schnittstellen nicht offen legen, war es hier notwendig, das Simulationsmodell unabhängig von kommerziellen Flowsheet-Simulatoren zu entwickeln. Zum einen, um die Recheneffizienz durch eine simultane Lösung des Modells zu verbessern, zum anderen, um einen vollständigen Zugriff auf das Gleichungssystem und die erforderlichen Ableitungen zu gewährleisten. Aus diesem Grunde wurde das beschriebene Modell komplett in einer FORTRAN Simulationsumgebung umgesetzt. Bei der Umsetzung wurden folgende Punkte besonders beachtet:

- Simultane Lösung des gesamten Flowsheets
- Verbesserung der Recheneffizienz und des Konvergenzverhaltens
- Möglichkeit der Stand-alone Simulation
- Berücksichtigung der Anforderung bezüglich Einbindung in Optimierungsstruktur
- Verbesserung der Modellgenauigkeit

4.6.1 Analytische Gradientenberechnung

Um eine simultane Lösung zu ermöglichen, war es notwendig alle Abhängigkeiten der Variablen aller Zustands- und Stellgrößen zu berücksichtigen und in die Jakobimatrix zu integrieren. Zur Erhöhung der Recheneffizienz und zur Verbesserung der

Konvergenzeigenschaften wurde eine komplett analytische Berechnung aller Gradienten verwendet. Dies betrifft auch die Ableitungen aller Stoffdaten, Stofftransport- und Phasengleichgewichtskoeffizienten. Als besonders schwierig erwies sich dabei die Berechnung der Ableitung der Gleichgewichtskoeffizienten zwischen dissoziierten Spezies und Pseudo-Komponenten. Da das chemische Gleichgewicht nicht Teil des Gesamtgleichungssystems ist, werden die Konzentrationen der dissoziierten Spezies \mathbf{x}_{chggw} nicht als Variablen behandelt und die Ableitungen bezüglich der Pseudokomponenten \mathbf{x}_{pseudo} müssen berechnet werden. Die Berechnung wurde wie folgt durchgeführt:

Bei Konvergenz des Gleichungssystems für das chemische Gleichgewicht \mathbf{G}_{chggw} ((4.7), (4.8) und (4.9)) wird eine Taylor-Reihen-Entwicklung erster Ordnung durchgeführt:

$$\mathbf{G}_{chggw} + \frac{\partial \mathbf{G}_{chggw}}{\partial \mathbf{x}_{pseudo}} \Delta \mathbf{x}_{pseudo} + \frac{\partial \mathbf{G}_{chggw}}{\partial \mathbf{x}_{chggw}} \Delta \mathbf{x}_{chggw} \quad (4.17)$$

Aufgrund $\mathbf{G}_{chggw} = \mathbf{0}$ bei Konvergenz des Gleichungssystems und unter der Annahme $\Delta \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{0}$ lassen sich durch Umstellen der Gleichung die gesuchten Sensitivitäten berechnen:

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{pseudo}}{\partial \mathbf{x}_{chggw}} = - \left[\frac{\partial \mathbf{G}_{chggw}}{\partial \mathbf{x}_{pseudo}} \right]^{-1} \frac{\partial \mathbf{G}_{chggw}}{\partial \mathbf{x}_{chggw}} \quad (4.18)$$

Die Jakobimatrizen des chemischen Gleichgewichtes $\frac{\partial \mathbf{G}_{chggw}}{\partial \mathbf{x}_{pseudo}}$ wurden dabei analytisch berechnet.

Durch die analytische Gradientenberechnung konnte das Konvergenzverhalten deutlich verbessert werden. Durch Vermeidung des iterativen Lösens des Gleichungssystems für das chemische Gleichgewicht zur numerischen Berechnung der Sensitivitäten (vgl. (Thielert 1997)) konnte die Recheneffizienz deutlich gesteigert werden. Für einen zusätzlichen Test wurden die analytische Ableitung für Gleichgewichtskoeffizienten in die ChemCAD® Umgebung integriert. Es konnte dort eine Verkürzung der Rechenzeit um 70% erzielt werden.

4.6.2 Simultane Lösung des Flowsheets

Für die Optimierung des gesamten Prozesses ist es notwendig, das gesamte komplexe Modell simultan zu lösen. Zum einen aus Gründen der Rechenzeit, welche für eine

Online Anbindung so kurz wie möglich sein sollte, zum anderen, weil zur Berechnung der Sensitivitäten der Zielfunktion der Gleichungsvektor und die Jakobimatrix des gesamten Prozessmodells benötigt werden. Zusätzlich zu dem mathematischen Modell der reaktiven Ab- bzw. Desorptionskolonne musste dafür ein Modell für einen Kondensator entwickelt werden. Für die Modellierung des Kondensators wurde ein Gleichgewichtsmodell verwendet. Da innerhalb der AS-Kreislaufwäsche auch Betriebspunkte existieren, an denen keine vollständige Kondensation der Dampfphase vorliegt, müssen dabei die in der Flüssigphase ablaufenden Reaktionen bei der Modellierung berücksichtigt werden.

Die Verschaltung der im Flowsheet vorhandenen Anlagenteile wird in einer Flowsheet-Datei festgelegt. Über das Simulationsprogramm werden die Gleichungsvektoren und die Jakobimatrizen bestimmt und nach den Vorgaben der Flowsheet-Datei zu einem großen Gleichungssystem zusammengefasst, welches simultan gelöst werden kann. Für den Fall, dass Konvergenzprobleme auftreten, kann das Flowsheet in den ersten Iterationen der Simulation auch sequentiell gelöst werden. Dabei wird die Methode der direct substitution verwendet. Anschließend wird automatisch auf die simultane Lösungsmethode umgeschaltet. Abb. A.4 zeigt eine schematische Darstellung der im Rahmen dieses Projektes entwickelten Simulationsstrategie zur Simulation der AS-Kreislaufwäsche.

4.7 Dynamisches Modell

Für eine Online-Optimierung spielen nicht nur die stationären Zustände des Systems eine Rolle sondern auch das dynamische Verhalten. Beim Übergang von einem stationären Zustand in den anderen ist dabei sowohl die Übergangszeit als auch der Verlauf der Zustandsvariablen während dieses instationären Anlagenzustandes wichtig, um die Einhaltung der Prozessrestriktionen zu gewährleisten. Dafür müssen die stationären Modellgleichungen für die Ab- bzw. Desorptionskolonne zur dynamischen Simulation um die Massen und Energiespeicherwirkung des Holdups erweitert werden. Bei der dynamischen Modellierung wurden folgende Annahmen getroffen:

- Der dampfförmige Holdup ist aufgrund des niedrigen Druckes und der großen Dichtedifferenz zwischen Dampf und Flüssigkeit zu vernachlässigen.
- Das Druckprofil innerhalb der Kolonne ist zeitlich konstant.

4.7.1 Dynamische Erweiterung der Bilanzgleichungen

Nach Einführung der oben genannten Speichertherme ergeben sich für die Komponentenbilanzen (4.16a) und die Enthalpiebilanz (4.16j) die folgenden dynamischen Erweiterungen:

- Komponentenbilanzen für jede Stufe:

$$\frac{d(HU_s^L \cdot x_{s,j}^B)}{dt} = \dots \quad (4.19a)$$

- Energiebilanz für jede Stufe (Dampfenergie vernachlässigt):

$$\frac{d(HU_s^L \cdot u_s^L)}{dt} = \dots \quad (4.19b)$$

Die Gleichungen des Stoff- und Wärmetransportes sowie die der Summenbeziehungen und Phasengleichgewichte bleiben in ihrer stationären Form erhalten. Die Gleichungen (4.19a) und (4.19b) haben den flüssigen Holdup als neue Variable erhalten. Für die Beschreibung der neuen Variable Holdup wird eine Beziehung von Billet und Schultes ((Billet & Schultes 1988),(Billet & Schultes 1993)) eingesetzt, welche die Berechnung des theoretischen Flüssigkeitsinhaltes (Liquid Holdup) bis zum Staupunkt erlaubt. Da es sich um eine bezogene Angabe handelt, wird die Gleichung zunächst um den umschlossenen Raum einer Transfer Unit mit Dichte und Molmasse auf [kmol] erweitert. Dabei wird auch ein konstanter Anteil (D) angefügt, der den Flüssigkeitsinhalt im Flüssigkeitsverteiler eventuell beschreiben soll.

$$HUB_s = HU_s^L - \left(\frac{12 \cdot \nu^L \cdot u^L \cdot a^2}{g} \right)^{1/3} \cdot A_{quer} \cdot HTU_s \cdot \frac{\rho_s^L}{\tilde{M}_s^L} - D_s = 0 \quad (4.20)$$

4.7.2 Mathematische Lösung

Im Fall der dynamischen Kolonnensimulation entsteht ein gemischtes Gleichungssystem von differentialen und algebraischen Gleichungen. Zur Diskretisierung dieses Systems wird das Verfahren der orthogonale Kollokation verwendet. Mit Hilfe der orthogonalen Kollokation, genau gesagt des 3-Punkt-Kollokation-Verfahren, werden die differentiellen Anteile des Gleichungssystems in algebraische Gleichungen umgeformt.

Dadurch ergibt sich für den dynamischen Teil der Komponentenbilanzen:

$$\begin{aligned} \frac{d(HU_s^L \cdot x_{1s,j})^{i-1}}{dt} &= \frac{1}{\delta t \cdot z_3} \cdot HU_s^{i-1} \cdot \left(\sum_{k=0}^{NK} A_{i,k+1} \cdot x_{1s,j}^k \right) + \\ &\quad \frac{1}{\delta t \cdot z_3} \cdot x_{1s,j}^{i-1} \cdot \left(\sum_{k=0}^{NK} A_{i,k+1} \cdot HU_s^k \right) \end{aligned} \quad (4.21)$$

bzw. für die Enthalpiebilanz analog:

$$\begin{aligned} \frac{d(HU_s^L \cdot h_s^L)^{i-1}}{dt} &= \frac{1}{\Delta t \cdot z_3} \cdot HU_s^{i-1} \cdot \frac{dh_s^{L,i-1}}{dT} \cdot \left(\sum_{k=0}^{NK} A_{i,k+1} \cdot T_s^{L,k} \right) + \\ &\quad \frac{1}{\Delta t \cdot z_3} \cdot HU_s^{i-1} \cdot \left(\sum_{j=1}^{NC} \frac{dh_s^{L,i-1}}{dx_{1s,j}} \cdot \left[\sum_{k=0}^{NK} A_{i,k+1} \cdot x_{1s,j}^k \right] \right) \\ &\quad + \frac{1}{\Delta t \cdot z_3} \cdot h_s^{L,i-1} \cdot \left(\sum_{k=0}^{NK} A_{i,k+1} \cdot HU_s^k \right) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Bei der Umsetzung des dynamischen Modells wurden zwei unterschiedliche Herangehensweisen implementiert und anschließend validiert.

Dynamisches Modell mit konstantem Holdup

Bei diesem Modell wird das dynamische Verhalten des Holdups auf den einzelnen theoretischen Stufen vernachlässigt und der Holdup als konstant angenommen. Durch diese Herangehensweise wird eine zusätzliche Holdupgleichung vermieden. Es werden folgende Annahmen getroffen:

- Der Holdup (HU^L) ist keine Funktion der Zeit: $\frac{d(HU_s^L)}{dt} = 0$
- Alle Ableitungen zweiter Ordnung werden vernachlässigt

Aufgrund der getroffenen Annahmen vereinfachen sich die Komponentenbilanzen und Enthalpiebilanz entsprechend:

$$\frac{d(HU_s^L \cdot x_{1s,j})}{dt} = HU_s^L \cdot \frac{dx_{1s,j}}{dt} \quad (4.23a)$$

$$\frac{d(HU_s^L \cdot h_s^L)}{dt} = HU_s^L \cdot \left(\frac{dh_s^L}{dT} \frac{dT}{dt} + \sum_{j=1}^{NC} \frac{dh_s^L}{dx_{1s,j}} \frac{dx_{1s,j}}{dt} \right) \quad (4.23b)$$

Durch diese Vereinfachung entfällt bei der analytischen Berechnung der Jakobi-matrix für das dynamische Modell ein Großteil der benötigten Ableitungen. Das resultierende Gleichungssystem im dynamischen Fall hat eine Dimension von 105 Variablen und Gleichungen pro theoretischer Trennstufe für die Absorptions- und Desorptionskolonne.

Dynamisches Modell mit Holdup-Gleichung

In diesem Fall wird der Holdup in der flüssigen Phase als neue Iterationsvariable eingeführt und entsprechend anhand Gl. (4.20) eine neue Gleichung dem Gleichungssystem hinzugefügt. Weiterhin soll die Annahme gelten, dass bei der Berechnung der Jakobi-Matrix alle zweiten Ableitungen vernachlässigt werden. Durch diese Modellierung kann das dynamische Verhalten des Holdups berücksichtigt werden und die entsprechenden Einflüsse auf die restlichen Zustandsvariablen bleiben bei der Modellierung erhalten. Das resultierende Gleichungssystem beinhaltet in diesem Fall 108 Variablen und Gleichungen pro theoretischer Trennstufe für die Absorptions- bzw. Desorptionskolonne. Trotzdem nur eine zusätzliche Gleichung hinzugefügt wurde, ist in diesem Fall der mathematische Aufwand bei der Berechnung der zweiten Ableitungen durch die Abhängigkeit des Holdups von Zustandsvariablen wie Temperatur und Konzentration erheblich aufwändiger.

Eine genaue Beschreibung der untersuchten dynamischen Modelle findet sich in (Weissenburger 2005).

4.7.3 Validierung des dynamischen Modells

In diesem Kapitel soll das in Kap. 4.7.1 vorgestellte Modell analysiert und anhand von experimentellen Daten validiert werden. Dabei soll vor allem überprüft werden, welches der beiden Holdup Modelle (konstanter oder dynamischer Holdup) bezüglich der Modellgenauigkeit verwendet werden soll. Zusätzlich sollen die numerischen Modellparameter wie Zeitschrittweite, Kollokationsmethode und -intervall und die Robustheit des Modelles bezüglich Störungen der Eingangsgrößen untersucht werden.

Zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens und zum Vergleich der verwendeten Holdupmodelle wurden sowohl für die Absorption wie auch für die Desorption Simulationsstudien ausgehend von den in Tab. A.1 und A.2 dargestellten Feedbedingungen durchgeführt. Durch Aufgabe von Störungen lassen sich Rückschlüsse auf

das dynamische Verhalten des Systems ziehen. Um Unterschiede im dynamischen Verhalten der beiden Holdup Modelle zu identifizieren wurde als Störung eine Änderung des Feedvolumenstroms um 10% vorgegeben. In Abb. 4.3 ist die dynamische Systemantwort exemplarisch anhand der CO_2 -Konzentration und der Temperatur im Sumpf der Kolonne dargestellt. In Abb. 4.3(a) kann man deutlich den Einfluss der Vernachlässigung der dynamischen Änderung des Holdups erkennen wobei das dynamische Antwortverhalten deutlich gedämpft wird. In Abb. 4.3(b) kann man zusätzlich erkennen, dass sich das Systemantwortverhalten nicht nur quantitativ sondern auch qualitativ ungenügend darstellen lässt. Durch Berücksichtigung der dynamischen Änderung des Holdups können erst Effekte wie ein Schwingungsverhalten des Systems dargestellt werden.

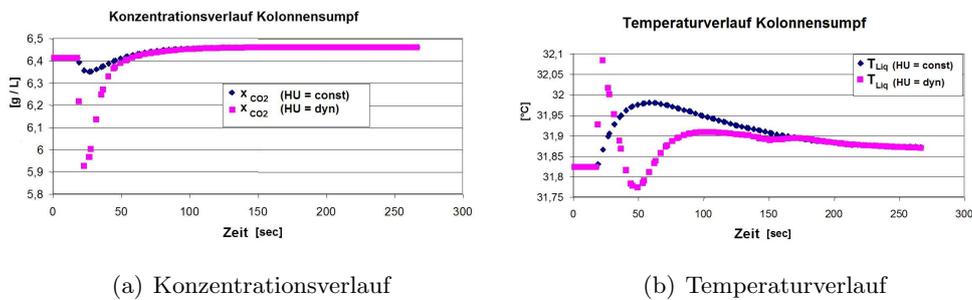


Abbildung 4.3: Simulationsergebnisse nach Sprung auf Feedvolumenstrom um 10%

Diese Effekte werden vor allem dann wichtig, wenn man das dynamischen Prozessmodell zur Optimierung des Systems einsetzt. Hierbei muss gewährleistet werden, dass in dem Prozess auch beim Übergang von einem stationären Zustand in einen anderen die Prozessrestriktionen eingehalten werden. Ist das Modell jedoch nicht in der Lage, die Größe des Antwortverhaltens und Effekte wie Schwingungen der Zustandsgrößen abzubilden, so kann die Einhaltung der Prozessrestriktionen nicht gewährleistet werden. Aus diesem Grund wird für alle folgenden Untersuchungen und speziell für die dynamische Optimierung das Modell mit dynamischer Modellierung des Holdups (Kap. 4.7.2) verwendet.

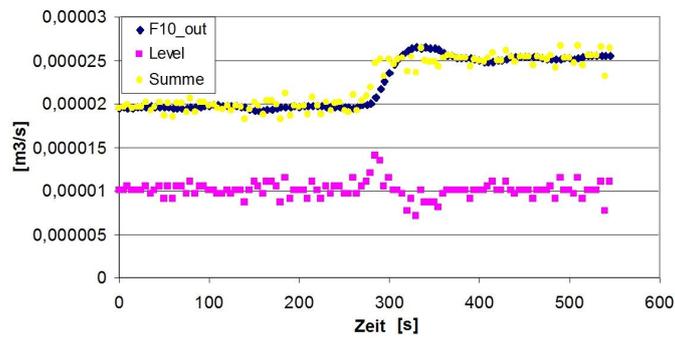
Weitere Untersuchungen bezüglich der zu Verwendeten Zeitschrittweite und Kollokationsintervalle sowie eine detaillierte Beschreibung des dynamischen Antwortverhaltens des Systems auf unterschiedliche Eingangssprünge wurden in (Weissenburger 2005) durchgeführt. Dabei konnte unter anderem ermittelt werden,

dass für die Simulation des betrachteten Prozesses eine Zeitschrittweite von 10s ausreichend ist, um alle dynamischen Effekte mit ausreichender Genauigkeit abzubilden. Das dynamische Modell wurde anschließend anhand eines Experiments im Absorptionsmodus validiert. Die für diese Modellvalidierung verwendeten Prozessparameter sind in Tab. A.3 dargestellt.

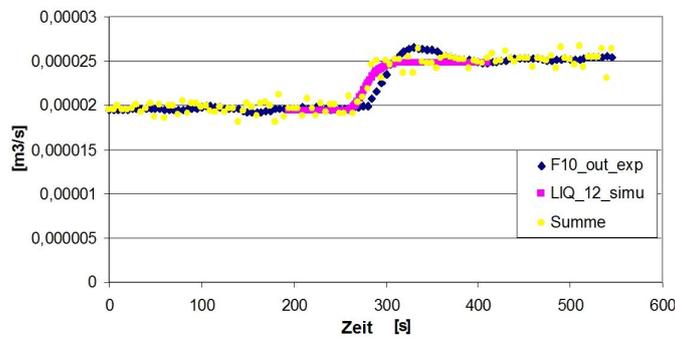
Bei der Validierung des dynamischen Modells muss berücksichtigt werden, dass im realen Prozess Effekte einer nichtidealen Regelung vorhanden sind, welche sich auf das dynamische Systemverhalten auswirken. So ist beispielsweise darauf zu achten, dass durch die Regelung des Kolonnensumpfes der austretende Massenstrom dynamisch beeinflusst wird. In Abb. 4.4(a) sind die experimentellen Daten für den dynamischen Verlauf des austretenden Volumenstroms nach einer Strörung des Feedvolumenstroms um 20% dargestellt. Zusätzlich sind die Messwerte des Levels im Kolonnensumpf sowie die durch eine Massenbilanz korrigierten Werte des Volumenstroms aufgetragen. Man kann dabei erkennen, dass durch die nichtideale Regelung des Sumpfleveis eine Verzögerung im dynamischen Antwortverhalten des Volumenstroms auftritt. Dies muss bei der Validierung des dynamischen Modells berücksichtigt werden.

In Abb. 4.4(b) sind die experimentellen Werte des Volumenstroms am Sumpf der Kolonne den Ergebnissen einer Simulation für den beschriebenen Betriebsfall gegenübergestellt. Man kann erkennen, dass die um die dynamische Änderung des Sumpfleveis korrigierten Werte gut mit dem Ergebnis der Simulation übereinstimmen. Da für die Konzentrationen keine dynamischen Profile experimentell aufgezeichnet werden können, kann die Validierung anhand der Volumenströme an dieser Stelle als einzige Möglichkeit herangezogen werden.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass das verwendete dynamische Prozessmodell grundsätzlich in der Lage ist, den betrachteten Prozess mit ausreichender Genauigkeit abzubilden. Allerdings ist der Rechenaufwand für die dynamische Modellierung um ein vielfaches größer, als im stationären Fall. Bezüglich der Verwendung des dynamischen Modells im Rahmen der Online-Optimierung muss daher zwischen dem zusätzlichen Aufwand und dem erzielten zusätzlichen Nutzen einer dynamischen Betrachtungsweise abgewogen werden. Dies betrifft auch die für eine Online-Optimierung zu verwendende Zeitschrittweite. Bezüglich der Einhaltung von Pro-



(a) Experimentelle Daten Volumenstrom und Holdup Kolonnensumpf



(b) Validierung simulierter Volumenstrom im Kolonnensumpf mit Messwerten

Abbildung 4.4: Validierung anhand der gemessenen Volumenströme mit Holdup-Korrektur nach Sprung auf Feedvolumenstrom um 10%

zessrestriktionen beim dynamischen Übergang von einem Betriebspunkt in einen anderen ist abzuwägen, ob eine kurzzeitige Verletzung akzeptiert werden kann, insbesondere wenn man den vorwiegenden stationären Betrieb der Anlage berücksichtigt.

5 Messdatenverarbeitung und Data Reconciliation

Die Qualität der aufgenommenen Messdaten ist entscheidend sowohl für die Qualität des im Rahmen der Parameteranpassung zu ermittelnden Prozessmodells als auch für die Qualität der modellbasierten Optimierung selber. Für gewöhnlich beinhalten Messdaten stochastische Messfehler, systematische Messabweichungen oder grobe Messfehler aufgrund von Fehlfunktionen der Messgeräte. Stochastische oder zufällige Fehler rühren von Ungenauigkeiten der Messgeräte her und sind für gewöhnlich von dem Hersteller angegeben oder können durch statistische Analyse historischer Messdaten ermittelt werden. Konstante Messabweichungen können vielfältige Ursachen haben. Zum Beispiel kann der Ort der Messung schlecht gewählt worden sein oder das Messgerät wurde falsch kalibriert. Mit Hilfe der *Data Reconciliation* werden die Messdaten abgeglichen, indem eine Konsistenz der Bilanzgleichungen erzwungen wird. Das Verfahren wird häufig eingesetzt, um die Qualität der Messdaten aus realen Prozessen zu verbessern. Die Eliminierung von groben Messfehlern wird mit Hilfe der sog. *gross error detection* erreicht. Aus diesem Grund spielt die simultane Data Reconciliation und gross error detection eine entscheidende Rolle im Rahmen der Online-Optimierung (Özyurt & Pike 2004). Unterschiedliche Ansätze wurden für lineare und nicht lineare, stationäre und dynamische Probleme beschrieben. Diese Ansätze verwenden Techniken wie Matrixprojektion ((Crowe, Campos & Hyrmak 1983), (Crowe 1986)), schrittweise Linearisierung (Veverka & Mardon 1997) und nichtlineare Programmierung (Tjoa & Biegler 1991) um das Data Reconciliation Problem zu lösen.

Allgemein lässt sich das Problem der Data Reconciliation folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned} \min_{\mathbf{y}_i^r} f & \quad i = 1 \dots I \\ \text{s.t.} & \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_i(\mathbf{y}_i^r) &= \mathbf{0} \\ \mathbf{y}_i^{r, LB} &\leq \mathbf{y}_i^r \leq \mathbf{y}_i^{r, UB} \end{aligned} \quad (5.2)$$

mit der Anzahl der Messdatensätze I und der Zielfunktion f als eine Funktion des Standardfehlers $\epsilon_i = \frac{(\hat{\mathbf{y}}_i - \mathbf{y}_i^r)}{\sigma_i}$ welcher die Abweichung der gemessenen Variablen $\hat{\mathbf{y}}_i$ zu den abgeglichen Daten \mathbf{y}_i^r für den Datensatz i angibt. \mathbf{g} ist ein Satz von (nicht notwendigerweise linearen) Gleichungen. Für gewöhnlich werden einfache Bilanzgleichungen für den Datenabgleich verwendet, aber es lassen sich auch nicht-lineare Beziehungen verwenden. Allerdings benötigt die Data Reconciliation einen redundanten Datensatz, welcher oftmals nicht verfügbar ist.

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen der Data Reconciliation und die Möglichkeiten der Verknüpfung mit den Verfahren zur gross error detection erläutert. Anschließend wird der Messdatenabgleich und die simultane gross error detection anhand der von der Pilotanlage aufgenommenen Messdaten durchgeführt.

5.1 Data Reconciliation

Um die Messdaten vor einer Nutzung innerhalb der Parameteranpassung und Online-Optimierung zu verbessern und grobe Messfehler zu identifizieren, wurden Untersuchungen zum Abgleich der Messdaten, der sogenannten *Data Reconciliation* durchgeführt. Die Untersuchungen wurden anhand der an der Technikumskolonne aufgenommenen Messdaten durchgeführt. Dabei wurde zuerst das Augenmerk auf die Messwerte für die Ströme und Konzentrationen mit Hilfe von Bilanzen um die Anlage gelegt. Zur Bilanzierung ist es notwendig, die verfügbaren Messdaten zu analysieren und den Bilanzraum festzulegen. In Abbildung 5.1 ist das schematische Flowsheet der Anlage mit den gemessenen Strömen dargestellt.

Die Data Reconciliation wurde zuerst auf Basis der bereits vorhandenen Messdaten durchgeführt. Bei diesen Messdaten handelt es sich um Versuche zur Ab- und Desorption, welche an verschiedenen Betriebspunkten durchgeführt wurden. Anhand

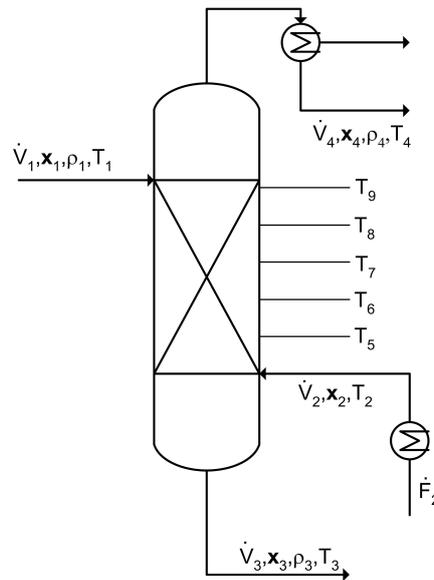


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung Bilanzraum zum Abgleich der Komponentenbilanzen

des vereinfachten Flowsheets wurden die Bilanzen überprüft und Untersuchungen zu Möglichkeiten der Data Reconciliation durchgeführt. Da in den historischen Versuchen keine Messwerte für die Dichte aufgenommen werden und die Volumenströme in l/h gemessen wurden, ist eine Data Reconciliation auf Basis von Massenbilanzen nicht möglich. Stattdessen wurde eine Bilanzierung auf Basis der Komponentenbilanzen durchgeführt. In Abbildung 5.2 ist das vereinfachte Flowsheet mit Messdaten aus einem Desorptionsversuch dargestellt. Anhand dieser Messdaten soll das Vorgehen exemplarisch dargestellt werden.

Ein Problem bei der Bilanzierung der untersuchten Pilotanlage bestand darin, dass bei den bisherigen experimentellen Untersuchungen der Strom mit nicht kondensiertem Dampf nach dem Kondensator nicht gemessen werden konnte. Da die Versuche jedoch ohne Rücklauf durchgeführt wurden und dadurch die Konzentrationen von NH_3 , CO_2 und H_2S am Kopf der Kolonne nicht sehr hoch sind, kann angenommen werden, dass eine Totalkondensation stattfindet. Da die Lösung sowohl saure wie auch basische Bestandteile enthält, werden die Komponenten im Wasser dissoziiert und dadurch die Löslichkeit deutlich erhöht. Dadurch ist die Annahme gerechtfertigt und in der folgenden Betrachtung wird dieser Strom vernachlässigt. Die Komponentenbilanzen für den in Abb.5.2 dargestellten Fall ergeben:

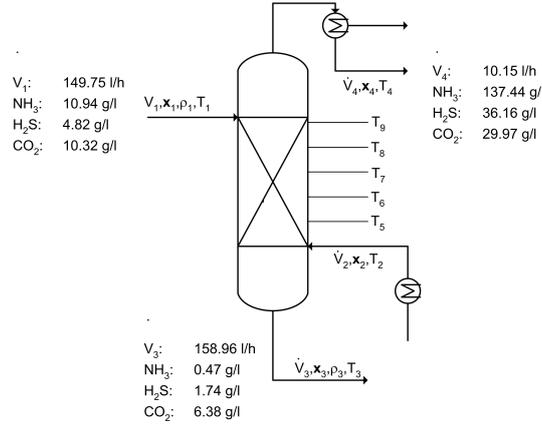


Abbildung 5.2: Bilanzraum mit Messdaten für einen Desorptionsversuch

$$\begin{aligned}
 NH_3 & : r_{NH_3} = 149.753 \cdot 10.935 - 10.1483 \cdot 137.444 - 158.965 \cdot 0.4709 = 167.869g \\
 H_2S & : r_{H_2S} = 149.753 \cdot 4.8194 - 10.1483 \cdot 36.156 - 158.965 \cdot 1.7456 = 77.308g \\
 CO_2 & : r_{CO_2} = 149.753 \cdot 10.3195 - 10.1483 \cdot 29.97 - 158.965 \cdot 6.379 = 227.194g
 \end{aligned}$$

Der relative Fehler beträgt 10,26%, 10,71% und 14,70% für NH_3 , H_2S und CO_2 . Ähnlich starke Abweichungen ergaben sich für alle analysierten Messdatenreihen. Anhand dieses Datensatzes wurde eine vorläufige Data Reconciliation vorgenommen. Dabei wurde angenommen, dass die Messwerte der Volumenströme sehr viel zuverlässiger bestimmt werden können als die Konzentrationen. Folgendes Optimierungsproblem wurde zur Data Reconciliation mit den Komponentenbilanzen als Gleichungsnebenbedingungen und konstanten Volumenströmen gelöst:

$$\begin{aligned}
 \min \sum_{i=1}^9 \left(\frac{\hat{x}_i - x_i^r}{w_i} \right)^2 \\
 s.t. \\
 \mathbf{A} \mathbf{x}^r = \mathbf{0}
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

mit

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \dot{V}_1 - \dot{V}_4 - \dot{V}_3 & 0 & 0 \\ 0 & \dot{V}_1 - \dot{V}_4 - \dot{V}_3 & 0 \\ 0 & 0 & \dot{V}_1 - \dot{V}_4 - \dot{V}_3 \end{bmatrix} \quad \begin{aligned} \dot{V}_1 &= 149.753 \\ \dot{V}_4 &= 10.1483 \\ \dot{V}_3 &= 158.965 \end{aligned}$$

Aufgrund der großen Abweichungen in den Bilanzgleichungen wurden die Standardabweichungen unter Einbeziehung der Residuen neu abgeschätzt. Dabei wurden folgende Annahmen getroffen:

- a) Die Messfehler besitzen eine Gauss-Verteilung.
- b) Das Verhältnis zwischen Standardabweichung und Messwert bleibt für die einzelnen Komponenten konstant.
- c) Die Bilanzabweichungen sind innerhalb des 95% Konfidenzbereichs. Somit sind die Absolutwerte der Residuen kleiner als 2-mal ihre eigene Standardabweichung.

Mit diesen Annahmen lassen sich die Standardabweichungen mit Hilfe folgender Gleichungen abschätzen:

$$\begin{aligned} \left(\dot{V}_1 \cdot x_1^{NH_3} \cdot \sigma_{NH_3}\right)^2 + \left(\dot{V}_4 \cdot x_4^{NH_3} \cdot \sigma_{NH_3}\right)^2 + \left(\dot{V}_3 \cdot x_3^{NH_3} \cdot \sigma_{NH_3}\right)^2 &= (0.5 \cdot r_{NH_3})^2 \\ \left(\dot{V}_1 \cdot x_1^{CO_2} \cdot \sigma_{CO_2}\right)^2 + \left(\dot{V}_4 \cdot x_4^{CO_2} \cdot \sigma_{CO_2}\right)^2 + \left(\dot{V}_3 \cdot x_3^{CO_2} \cdot \sigma_{CO_2}\right)^2 &= (0.5 \cdot r_{CO_2})^2 \\ \left(\dot{V}_1 \cdot x_1^{H_2S} \cdot \sigma_{H_2S}\right)^2 + \left(\dot{V}_4 \cdot x_4^{H_2S} \cdot \sigma_{H_2S}\right)^2 + \left(\dot{V}_3 \cdot x_3^{H_2S} \cdot \sigma_{H_2S}\right)^2 &= (0.5 \cdot r_{H_2S})^2 \end{aligned}$$

Für den betrachteten Datensatz ergeben sich die Standardabweichungen zu:

$$\sigma_{NH_3} = 0.039, \quad \sigma_{CO_2} = 0.0452, \quad \sigma_{H_2S} = 0.0606$$

Für das lineare Data Reconciliation Problem ist die analytische Lösung:

$$\mathbf{x}^r = \hat{\mathbf{x}} - \mathbf{W} \mathbf{A}^T (\mathbf{A} \mathbf{W} \mathbf{A}^T)^{-1} \mathbf{A} \hat{\mathbf{x}} \quad (5.4)$$

Damit lassen sich die abgeglichenen Werte ermitteln:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^r &= \left[x_1^{NH_3}, x_4^{NH_3}, x_3^{NH_3}, x_1^{H_2S}, x_4^{H_2S}, x_3^{H_2S}, x_1^{CO_2}, x_4^{CO_2}, x_3^{CO_2} \right]^T \\ \mathbf{x}^r &= [10.2858, 144.3941, 0.4717, 4.4523, 37.5557, 1.7968, 9.2870, 30.5602, 6.7978]^T \end{aligned}$$

Die Ergebnisse zeigen immer noch große Abweichungen. Für einige Datensätze vergrößerte sich der relative Fehler sogar, was auf das Vorhandensein von groben Messfehlern (gross errors) schließen lässt. Um dies zu testen wurde ein statistischer Test durchgeführt.

Globaler Test

Die statistische Größe ist hier $Z = \mathbf{r}^T \mathbf{J}^{-1} \mathbf{r}$ wobei \mathbf{r} die Residuen der Komponentenbilanzen und \mathbf{J} die Kovarianzmatrix der Residuen $\mathbf{J} = \mathbf{A} \mathbf{W} \mathbf{A}^T$ ist. Für den betrachteten Datensatz ist $Z = 12.0028$, was deutlich größer als der tabellierte Signifikanzlevel $Z_{\alpha=0.05, n=3} = 7.815$ ist. Dies ist ein Indiz für das Vorhandensein von groben Messfehlern.

Im Allgemeinen besitzen die Messfehler keine exakte Gaussverteilung. Daher liefern Schätzverfahren, die auf einer Least-Square-Funktion basieren, ungenaue Ergebnisse. Liegen zusätzlich noch grobe Messabweichungen vor, so können komplett falsche Ergebnisse ermittelt werden. Aus diesem Grund wurde in einem nächsten Schritt die Schätzung mit Hilfe von robusten Schätzverfahren (*robust estimators*) durchgeführt. Diese Verfahren reagiert weit weniger sensitiv auf grobe Abweichungen und die Verteilung der Messfehler hat keinen Effekt auf das Ergebnis der Schätzung. Viele Ansätze zur Robust Estimation sind aus der Literatur bekannt. Im Folgenden wird ein Verfahren von Li et al. (Li, Chen, Duan & Kong 2000) verwendet. Die Zielfunktion ist wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \min \sum_{i=1}^n \frac{\bar{x}_i^2}{\alpha + |\bar{x}_i|} \\ \text{s.t.} \\ f(\mathbf{x}) = \mathbf{0} \end{aligned} \tag{5.5}$$

mit, $\bar{x}_i = \frac{\hat{x}_i - x_i^r}{\sigma_i}$ und $\alpha = 0.2$ (aus (Li et al. 2000)). Zusätzlich wurde die Massenbilanz als Gleichungsnebenbedingung aufgenommen:

$$\dot{V}_1 \rho_1 + \dot{F}_2 - \dot{V}_3 \rho_3 - \dot{V}_4 \rho_4 = 0 \tag{5.6}$$

Die Komponentenbilanzen sind:

$$\text{NH}_3: \quad \dot{V}_1 c_{\text{NH}_3,1} - \dot{V}_3 c_{\text{NH}_3,3} - \dot{V}_4 c_{\text{NH}_3,4} = 0 \quad (5.7a)$$

$$\text{CO}_2: \quad \dot{V}_1 c_{\text{CO}_2,1} - \dot{V}_3 c_{\text{CO}_2,3} - \dot{V}_4 c_{\text{CO}_2,4} = 0 \quad (5.7b)$$

$$\text{H}_2\text{S}: \quad \dot{V}_1 c_{\text{H}_2\text{S},1} - \dot{V}_3 c_{\text{H}_2\text{S},3} - \dot{V}_4 c_{\text{H}_2\text{S},4} = 0 \quad (5.7c)$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}: \quad & \dot{V}_1 (\rho_1 - c_{\text{NH}_3,1} - c_{\text{CO}_2,1} - c_{\text{H}_2\text{S},1} - c_{\text{NaOH},1}) + \dot{F}_2 \\ & - \dot{V}_3 (\rho_3 - c_{\text{NH}_3,3} - c_{\text{CO}_2,3} - c_{\text{H}_2\text{S},3} - c_{\text{NaOH},3}) \\ & - \dot{V}_4 (\rho_4 - c_{\text{NH}_3,4} - c_{\text{CO}_2,4} - c_{\text{H}_2\text{S},4} - c_{\text{NaOH},4}) = 0 \quad (5.7d) \end{aligned}$$

Die Dichten sind dabei Parameter, welche im Rahmen der Schätzung ermittelt werden. Auf Basis dieses Schätzproblems wurde eine Data Reconciliation durchgeführt. Es wurden dabei unterschiedliche Problemformulierungen untersucht:

- Nur die Komponentenbilanzen werden als Nebenbedingungen betrachtet
- Massen- und Komponentenbilanzen werden berücksichtigt und alle Dichten sind anzupassende Parameter
- Massen- und Komponentenbilanzen werden berücksichtigt und alle Dichten werden als ungemessene Variable behandelt. Zusätzlich wird der Dampfstrom als Parameter angepasst.
- Massen- und Komponentenbilanzen werden berücksichtigt und alle Dichten werden als ungemessene Variable behandelt. Zusätzlich wird der Dampfstrom als Parameter angepasst. Die Werte für den Flüssigfeed werden als konstant vorausgesetzt (keine Messfehler).
- Massen- und Komponentenbilanzen werden berücksichtigt und alle Dichten werden als ungemessene Variable behandelt. Zusätzlich wird der Dampfstrom als Parameter angepasst. Alle Standardabweichungen werden auf 7,5% der Messwerte festgesetzt.

Die abgeglichenen Messwerte weichen zum Teil um bis zu 60% von den tatsächlich gemessenen Werten ab, erfüllen jedoch immer die Bilanzgleichungen. Untersuchungen mit Hilfe von Simulationen, basierend auf den abgeglichenen Messwerten,

ergaben, dass für Fall d) die besten Übereinstimmungen zwischen Simulation und Messwerten erzielt werden konnten.

Die großen Bilanzresiduen deuten auf das Vorhandensein von großen Messabweichungen hin. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt überprüft, ob sich die Ergebnisse verbessern lassen, indem systematische Messabweichungen berücksichtigt werden. Um diese systematischen Messabweichungen zu identifizieren und zu bestimmen, wurden alle 16 Datensätze simultan ausgewertet. Bei der Schätzung soll berücksichtigt werden, dass für den Prozess nicht mehr $f(\mathbf{x}, \mathbf{u}) = \mathbf{0}$ sondern $f(\mathbf{x} - \mathbf{b}, \mathbf{u}) = \mathbf{0}$ gilt, mit den systematischen Messabweichungen \mathbf{b} . Zur Vereinfachung wurden nur die Komponentenbilanzen für NH_3 , CO_2 und H_2S berücksichtigt. Weder die Dichten noch der Dampfdruck werden berücksichtigt, da diese entweder durch Simulation bestimmt oder durch Modellanpassung ermittelt werden können.

Da bei Vorhandensein von groben Messfehlern die Annahme einer Normalverteilung der Messfehler nicht mehr gerechtfertigt ist, wird anstatt der gewöhnlichen Fehlerquadratsumme eine robuste Formulierung der Zielfunktion gewählt. Als robust estimator kann entweder eine *Fair Function* oder ein *Redescending Estimator*, wie sie von Biegler et al. vorgestellt wurden ((Albuquerque & Biegler 1996), (Arora & Biegler 2001)), verwendet werden. In dieser Untersuchung wurde die Fair Function benutzt. Wie in (Albuquerque & Biegler 1996) beschrieben, ist diese Funktion konvex und besitzt kontinuierliche erste und zweite Ableitungen, wodurch ein globales Minimum für das nichtlineare Data Reconciliation Problem garantiert werden kann. Eine Analyse der sogenannten *Influence Function*, welche den Einfluss der Messfehler auf die Zielfunktion beschreibt, zeigt, dass bei den robusten Schätzverfahren der Einfluss der Messfehler für große Messabweichungen beschränkt ist, während bei der gewöhnlichen gewichteten Fehlerquadratsumme (weighted least squares WLS) der Einfluss stetig mit der Größe des Messfehlers zunimmt. Influence Functions für verschiedene robuste Schätzverfahren sind in 5.3 dargestellt.

Als Zielfunktion wurde die Fair Function (Fair 1974) verwendet, womit sich folgende Formulierung des zu lösenden Optimierungsproblems für $i = 16$ Datensätze und $j = 12$ Variablen ergibt:

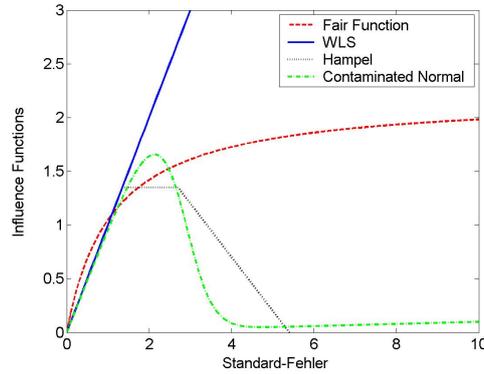


Abbildung 5.3: Influence Functions verschiedener Zielfunktionen zur Data Reconciliation

$$\min \Phi(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{16} \sum_{j=1}^{12} \left[\frac{\left| \frac{x_{i,j} - \hat{x}_{i,j}}{\sigma_{i,j}} \right|}{c} - \log \left(1 + \frac{\left| \frac{x_{i,j} - \hat{x}_{i,j}}{\sigma_{i,j}} \right|}{c} \right) \right] \quad (5.8)$$

s.t.

$$(x_{1,i} - b_1) \cdot (x_{2,i} - b_2) - (x_{5,i} - b_5) \cdot (x_{3,i} - b_3) - (x_{9,i} - b_9) \cdot (x_{4,i} - b_4) = 0$$

$$(x_{1,i} - b_1) \cdot (x_{6,i} - b_6) - (x_{5,i} - b_5) \cdot (x_{7,i} - b_7) - (x_{9,i} - b_9) \cdot (x_{8,i} - b_8) = 0$$

$$(x_{1,i} - b_1) \cdot (x_{10,i} - b_{10}) - (x_{5,i} - b_5) \cdot (x_{11,i} - b_{11}) - (x_{9,i} - b_9) \cdot (x_{12,i} - b_{12}) = 0$$

mit dem Vektor der Messwerte \mathbf{x} und dem Vektor der systematischen Messabweichungen \mathbf{b} . Der Vektor \mathbf{x}_i setzt sich zusammen aus:

$$\mathbf{x} = \left[\dot{V}_1, c_{NH_3,1}, c_{CO_2,1}, c_{H_2S,1}, \dot{V}_4, c_{NH_3,4}, c_{CO_2,4}, c_{H_2S,4}, \dot{V}_3, c_{NH_3,3}, c_{CO_2,3}, c_{H_2S,3} \right]^T$$

Die Analyse aller 16 Datensätze zeigte, dass vor der Anpassung 16 relative Residuen eine Abweichung von >20% hatten und nach der Anpassung nur 10%. Allerdings verschlechterten sich durch die Anpassung 5 relative Residuen (4 für NH₃ und 1 für H₂S). Die dazugehörigen Datensätze zeigen auch vor der Anpassung keine großen Abweichungen und damit können 4 Messdatensätze aus dem Schätzproblem ausgeschlossen werden. Nur 6 relative Residuen zeigen eine Abweichung von >20% nach der Anpassung, im Gegensatz zu 16 vor der Anpassung. Die Auswirkung der Einführung systematischer Messabweichungen kann anhand einiger Kenngrößen analysiert werden:

Tabelle 5.1: Analyse der Bilanzresiduen bei der Data Reconciliation

Anzahl der Datensätze		12
ANALR		10
NH ₃	ARAEB	0.115526
	ARBEB	0.339132
	IAR(%)	65.93
CO ₂	ARAEB	0.155545
	ARBEB	0.221069
	IAR(%)	29.64
H ₂ S	ARAEB	0.066982
	ARBEB	0.114219
	IAR(%)	41.36

- *Apparent Number of Avoided Large Residues* (ANALR): Anzahl der ursprünglichen großen Residuen minus Anzahl der verbleibenden großen Residuen
- *Average of Residues After Estimating Biases* (ARAEB): Durchschnitt der Residuen nach Abschätzung der systematischen Messfehler
- *Average of Residues Before Estimating Biases* (ARBEB): Durchschnitt der Residuen vor Abschätzung der systematischen Messfehler
- *Improvement in Average of Residues* (IAR): $(ARBEB - ARAEB) / ARBEB$: Verbesserung des Durchschnitts der Residuen

Die Analyse der Residuen ist in Tabelle 5.1 dargestellt und zeigt eine deutliche Verbesserung der Abweichungen um bis zu 65%.

6 Identifizierbarkeit und Beobachtbarkeit

Die Verwendung modellbasierter Verfahren in der Prozessindustrie zur Planung, Auslegung und Optimierung von industriellen Anlagen ist seit längerer Zeit Stand der Technik. Die deutlichen Verbesserungen der Rechnerleistung ermöglicht in zunehmendem Maße Online Anwendungen wie z.B. modellgestützte Regelung (MPC) oder Online-Optimierung, basierend auf rigorosen, nichtlinearen Prozessmodellen, einzusetzen. Zur erfolgreichen Implementierung von modellgestützten Online-Anwendungen ist dabei zum einen ein ausreichend genaues Prozessmodell zum anderen die Kenntnis von bestimmten Prozessgrößen notwendig. Im Bereich der Prozessbeschreibung und Prozessmodellierung wurden in den letzten Jahrzehnten große Fortschritte erzielt. Dadurch können die im Prozess ablaufenden Vorgänge mit immer größerer Modellierungstiefe dargestellt werden. Zur Beschreibung der ablaufenden Phänomene in dem betrachteten Prozess werden physikalische, chemische oder biologische Gesetze verwendet, mit deren Hilfe sich die Zustandsvariablen des Prozesses bei Vorgabe der Eingangsvariablen berechnen lassen. Die zur Modellierung verwendeten Gesetze werden als Modellgleichungen formuliert, welche die Variablen untereinander in Beziehung setzen. Die allgemeine Formulierung für das resultierende (gemischt) differentiell-algebraische Gleichungssystem lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$\mathbf{f}(\dot{\mathbf{x}}, \mathbf{x}, \mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}, t) = \mathbf{0} \quad (6.1)$$

mit dem n -dimensionalen Vektor der Zustandsvariablen \mathbf{x} , dem l -dimensionalen Vektor der Kontroll- oder Eingangsvariablen \mathbf{u} und dem p -dimensionalen Vektor der Modellparameter $\boldsymbol{\theta}$. Eine wichtige Voraussetzung für modellbasierte Online Anwendungen, außer dem Prozessmodell, sind Messwerte der wichtigen Zustandsgrößen im Prozess. Mit ihnen lassen sich zum einen Informationen über den Zustand des Prozesses erhalten, um beispielsweise die Einhaltung von Restriktionen direkt zu überwachen. Zum anderen werden die Messwerte dazu verwendet, nicht messbare

Größen zu ermitteln. Dabei können die abhängigen Zustandsvariablen aus dem Prozess sowie die unabhängigen Eingangsvariablen gemessen werden:

$$\mathbf{y} = \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (6.2)$$

mit dem $(s + r)$ -dimensionalen Vektor der gemessenen Variablen \mathbf{y} . In den meisten Fällen ist $\mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ eine Auswahlmatrix, welche die tatsächlich gemessenen Größen bestimmt. Sowohl der Vektor der Zustandsvariablen als auch der Vektor der Eingangsvariablen lässt sich in einen messbaren und einen nicht messbaren Anteil aufteilen:

$$\mathbf{x}^T = [(\mathbf{x}^m)^T, (\mathbf{x}^{nm})^T]^T \quad \text{mit} \quad \mathbf{x}^m \in \mathbb{R}^s, \mathbf{x}^{nm} \in \mathbb{R}^{n-s} \quad (6.3)$$

$$\mathbf{u}^T = [(\mathbf{u}^m)^T, (\mathbf{u}^{nm})^T]^T \quad \text{mit} \quad \mathbf{u}^m \in \mathbb{R}^r, \mathbf{u}^{nm} \in \mathbb{R}^{l-r} \quad (6.4)$$

Die dazugehörigen Messwerte sind $\hat{\mathbf{x}}^m$ und $\hat{\mathbf{u}}^m$. Die Messwerte werden nicht nur zur Bestimmung von Zustandsgrößen verwendet, sondern auch zur Verbesserung der Qualität der verwendeten Prozessmodelle. Trotz immer rigoroserer Modellierung benötigen die meisten Prozessmodelle Modellparameter, welche anhand von Messdaten ermittelt werden müssen. Da diese Modellparameter oft vom Betriebspunkt und der momentanen Anlagenkonfiguration abhängen und sich dadurch während des Betriebes ändern, ist es in vielen Fällen sinnvoll, diese Größen mit Hilfe von online aufgenommenen Messdaten anzupassen. In diesem Fall werden die zu *identifizierenden* Modellparameter $\boldsymbol{\theta}$ anhand der aufgenommenen Messdaten $\hat{\mathbf{x}}^m$ und $\hat{\mathbf{u}}^m$ während des Betriebes angepasst. Dabei muss beachtet werden, dass die Messdaten einem gewissen Messfehler unterliegen:

$$\hat{\mathbf{x}}^m = \mathbf{x}^m + \boldsymbol{\epsilon}^x \quad (6.5)$$

Um die Messfehler zu identifizieren und ihren Einfluss auf das Ergebnis zu eliminieren, müssen mehrere redundante Messdatensätze simultan ausgewertet werden. Dadurch vergrößert sich das zu lösende Parameteranpassungsproblem entsprechend der verwendeten Datensätze. Ein zusätzliches Problem besteht darin, dass nicht nur die abhängigen Zustandsvariablen Messfehlern unterliegen, sondern auch die unabhängigen Eingangsvariablen \mathbf{u}^m .

$$\hat{\mathbf{u}}^m = \mathbf{u}^m + \boldsymbol{\epsilon}^u \quad (6.6)$$

In diesem Fall muss zusätzlich ein *Data Reconciliation* Problem zum Abgleich der Messfehler ϵ^u gelöst werden (siehe Kap. 5). Dabei sind die einzelnen Messdatenreihen über die Parameter gekoppelt. Das Problem der Parameteranpassung kann also nicht unabhängig von dem Problem der Data Reconciliation betrachtet werden. Zur Lösung dieses so genannten *error-in-all-variable-measurements* (EVM) Problems wurde eine Reihe von optimierungsbasierten Ansätzen entwickelt. Dabei werden hauptsächlich zwei Fragestellungen bearbeitet. Zum einen das Problem der Auffindung einer globalen Lösung, da die betrachteten Probleme in der Regel nichtkonvex sind (Gau & Stadtherr 2002).

Zum andern ist das zu lösende Optimierungsproblem aufgrund der hohen Dimension der Prozessmodelle und der großen Anzahl der verwendeten Messdatenreihen sehr groß. Um dieses Problem zu lösen wurden verschiedene simultane ((Tjoa & Biegler 1991),(Tjoa & Biegler 1992)) und sequentielle ((Dovi & Paladino 1989),(Esposito & Floudas 1998),(Faber, Li & Wozny 2003)) Ansätze entwickelt.

Um optimale Stellgrößen auf Basis eines Simulationsmodells ermitteln zu können, muss der aktuelle Zustand des Prozesses sowie alle Eingangsvariablen des Prozessmodells bekannt sein. Da die Eingangsgrößen oftmals von vorgeschalteten Anlagenteilen abhängen und sich daher während dem Betrieb ändern können, müssen diese durch Messungen bestimmt werden. In vielen Fällen ist es allerdings nicht möglich alle benötigten Eingangsgrößen eines Prozesses zu messen ($r < l$). In diesem Fall besteht die Möglichkeit, die nicht messbaren Eingangsgrößen mit Hilfe der vorhandenen Messwerten \mathbf{x}^m und \mathbf{u}^m des Prozesses zu ermitteln.

Im Folgenden wird die Vorgehensweise bei der Bestimmung der nicht messbaren Prozessgrößen mit Hilfe von optimierungsbasierten Verfahren erläutert. Zuerst werden die Begriffe Identifizierbarkeit und Beobachtbarkeit erläutert und Ansätze aus der Literatur vorgestellt.

6.1 Identifizierbarkeit

Bei der Ermittlung von Parametern anhand von Messdaten muss zuerst geklärt werden, ob die vorhandenen Informationen in den Messwerten und dem Prozessmodell

ausreichen, um die Parameter eindeutig bestimmen zu können. Bei der Beurteilung der *qualitativen Identifizierbarkeit* wird dabei angenommen, dass das Modell den betrachteten Prozess genau beschreibt und dass die Messwerte \mathbf{y} ohne Messfehler vorliegen. Unter diesen Voraussetzungen führt ein bestimmter Parametersatz $\boldsymbol{\theta}^1$ zu einer bestimmten Messung $\mathbf{y}^1(\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}^1)$ und ein Parametersatz $\boldsymbol{\theta}^2$ zu $\mathbf{y}^2(\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}^2)$. Die Parametersätze $\boldsymbol{\theta}^1$ und $\boldsymbol{\theta}^2$ sind nicht voneinander zu unterscheiden, wenn für alle $\mathbf{u} \in U$ gilt:

$$\mathbf{y}^1(\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}^1) = \mathbf{y}^2(\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}^2) \quad (6.7)$$

Das Modell (6.1) ist *global identifizierbar*, wenn die Beziehung (6.7) impliziert, dass $\boldsymbol{\theta}^1 = \boldsymbol{\theta}^2$ für alle $\boldsymbol{\theta}^1, \boldsymbol{\theta}^2 \in \Theta$. Dies bedeutet umgekehrt, dass ein Modell nicht identifizierbar ist, wenn für zwei unterschiedliche Parametersätze $\boldsymbol{\theta}^1 \neq \boldsymbol{\theta}^2$ der gleiche Ausgang gemessen wird. Oftmals ist es ausreichend, die lokale Identifizierbarkeit nachzuweisen. Ein Modell ist *lokal identifizierbar*, wenn eine Umgebung V von $\boldsymbol{\theta}^1$ in Θ existiert, so dass die Beziehung (6.7) für alle $\boldsymbol{\theta}^2 \in V$ impliziert $\boldsymbol{\theta}^1 = \boldsymbol{\theta}^2$ (Vajda, Rabitz & Lecourtier 1989). Für lineare und nichtlineare Modelle mit nur wenigen Gleichungen und Parametern finden sich in der Literatur einige Ansätze zur Analyse der Identifizierbarkeit (z.B. (Walter 1987), (Walter & Pronzato 1996)). Die Methoden basieren auf einer Taylor-Reihen Entwicklung der Ausgänge (Godfray & DiStefano 1987) und Methoden der differentiellen Algebra, um die nichtlinearen Modelle zu linearisieren (Ljung & Glad 1994). Diese Methoden lassen sich jedoch nur schwer auf große nichtlineare Modelle anwenden.

Dahingegen existieren nur wenige Ansätze zur rigorosen Überprüfung der Identifizierbarkeit für große nichtlineare DAE-Modelle mit vielen Ein- und Ausgängen sowie vielen Parametern (Jacquez & Perry 1990). Eine mehr praxisnahe Betrachtungsweise wird bei der *quantitativen Identifizierbarkeit* angenommen, bei der die Messfehler für die Messwerte \mathbf{y} berücksichtigt werden. In diesem Fall muss eine Abschwächung der Bedingung (6.7) vorgenommen werden, da die tatsächlich gemessenen Werte $\hat{\mathbf{y}}_1$ und $\hat{\mathbf{y}}_2$ nicht unbedingt gleich den, zu den Parametern $\boldsymbol{\theta}^1$ und $\boldsymbol{\theta}^2$ gehörenden, Ausgängen \mathbf{y}_1 und \mathbf{y}_2 sind. Die Bedingung für Identifizierbarkeit lässt sich dafür als Least-Squares Problem darstellen:

$$\int_0^T [\mathbf{y}^1(\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}^1) - \mathbf{y}^2(\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}^2)]^T \mathbf{W} [\mathbf{y}^1(\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}^1) - \mathbf{y}^2(\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}^2)] dt < \epsilon_y \quad (6.8)$$

mit der Gewichtungsmatrix \mathbf{W} zur Skalierung. In diesem Fall ist die Bedingung, welche $\boldsymbol{\theta}^1 = \boldsymbol{\theta}^2$ impliziert, nur ein annähernd gleicher gemessener Ausgang des Systems. Die Schranke ϵ_y ist dabei abhängig von den zu erwartenden Messfehlern. Zur Untersuchungen der *quantitativen Identifizierbarkeit* muss der Konfidenzbereich der Schätzwerte der Parameter $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ betrachtet werden:

$$\left(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}\right)^T \mathbf{P}\mathbf{V}^{-1} \left(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}\right) \leq \epsilon_{\theta} \quad (6.9)$$

mit der Varianz-Kovarianz-Matrix der Parameterschätzwerte $\mathbf{P}\mathbf{V}$. Eine asymptotische untere Grenze dieser Matrix kann durch die Inverse der Fischer-Informations-Matrix (FIM) angegeben werden (Bard 1974):

$$\mathbf{P}\mathbf{V}^{-1} = \mathbf{F}(\hat{\boldsymbol{\theta}}) = \mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}})^T \mathbf{W}\mathbf{V}(\hat{\boldsymbol{\theta}}) \quad (6.10)$$

wobei $\mathbf{V} = \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \boldsymbol{\theta}}$ die Sensitivitätsmatrix darstellt. Ist das Modell nicht identifizierbar, so sind die Spalten von $\mathbf{F}(\hat{\boldsymbol{\theta}})$ linear abhängig und die Matrix ist singulär. Ist die Matrix $\mathbf{F}(\hat{\boldsymbol{\theta}})$ beinahe singulär, hat also mindestens einen kleinen Eigenwert, so bedeutet dies, dass der Konfidenzbereich vergrößert wird, und dass die Zielfunktion (6.8) fast denselben Wert annimmt für Parameter, welche sehr weit voneinander entfernt liegen (Vajda et al. 1989). Eine Analyse der FIM kann demnach Hinweise liefern, inwieweit das betrachtete Problem identifizierbar ist. Dabei werden verschiedene Gütekriterien benutzt. So werden bei der Modelldiskriminierung und bei der optimalen Versuchsplanung D- A- und E-Kriterien auf die Informationsmatrix angewendet. Hierbei werden die Determinante (D), die Spur der Matrix (A) und der maximale Eigenwert (E) analysiert.

6.2 Beobachtbarkeit

Die Analyse der Beobachtbarkeit ist eng verbunden mit der Analyse der Identifizierbarkeit eines Systems (Seber & Wild 1989). In der Literatur wird dieser Begriff im Allgemeinen im Zusammenhang mit der Ermittlung von nicht messbaren Zustandsvariablen anhand von Messdaten verstanden. Im Folgenden soll dieser Begriff auf die Bestimmung von Variablen und Parametern angewendet werden. Die Fragestellung lautet wie bei der Identifizierbarkeit: Ist es möglich eine gesuchte Größe anhand der Messdaten eindeutig zu bestimmen? Wie bei der Identifizierbarkeit lassen sich

hierbei die theoretische Beobachtbarkeit und die praktische Beobachtbarkeit eines Systems untersuchen.

Bei der theoretischen Beobachtbarkeit wird analysiert, ob es grundsätzlich möglich ist, die gesuchten Größen anhand der aufgenommenen Messdaten zu ermitteln. Diese Fragestellung ist auch bei der so genannten Data Reconciliation wichtig, bei der die Messfehler der aufgenommenen Messdaten abgeglichen werden sollen. Die Identifizierung von Messfehlern ist nur möglich, wenn die betrachteten Variablen redundant sind, das heißt, wenn sie gemessen werden und zusätzlich anhand der übrigen Messdaten und des Modells berechnet werden können.

Bei der praktischen Beobachtbarkeit geht es darum, den Informationsgehalt der Messwerte mit Hinblick auf die Ermittlung der gesuchten Größen zu analysieren. Für den realen Fall, dass Messfehler und Modellabweichungen vorhanden sind, können trotz theoretischer Beobachtbarkeit die anhand der Messdaten ermittelten Größen stark von den tatsächlichen Werten abweichen oder der rechnerische Aufwand zur Berechnung dieser Größen ist sehr groß. Die Analyse der praktischen Beobachtbarkeit spielt vor allem bei der Auswahl der Messstellen eine wichtige Rolle, da hier der Informationsgehalt der Messwerte und damit die Beobachtbarkeit der zu ermittelnden Größen verbessert werden kann.

Bei der theoretischen Beobachtbarkeit lassen sich grundsätzlich zwei Herangehensweisen unterscheiden: topologieorientierte und gleichungsorientierte Ansätze. Die topologieorientierten Verfahren (z.B. (Kretsovalis & Mah 1987)) verwenden Techniken der Graphen Theorie um die beobachtbaren Variablen zu identifizieren. Dabei werden die einzelnen Prozessunits als Knoten und die Ströme zwischen den Units als Bögen dargestellt. Für die einzelnen Knoten werden Erhaltungsgleichungen für Masse und Energie aufgestellt. Durch Analyse des entstehenden Prozessgraphs können die beobachtbaren Variablen bzw. beobachtbaren Prozesseinheiten identifiziert werden. Die topologieorientierten Verfahren basieren dabei auf linearen und bilinearen Beziehungen. Sie eignen sich bei der Analyse komplexer Prozessstrukturen mit vielen einzelnen Units.

Bei den gleichungsorientierten Verfahren lassen sich strukturelle und nicht-strukturelle Verfahren unterscheiden. Bei den strukturellen Techniken wird die so genannte "Occurrence Matrix" benutzt, um die Variablen in beobachtbare und nicht beobachtbare sowie redundante und nicht redundante Variablen zu kategorisieren ((Romagnoli & Stephanopoulos 1989), (Ignacio, Mabel & Nelida 1999)). Die einzel-

nen Zeilen der Matrix repräsentieren dabei die Gleichungen des betrachteten Systems und die Spalten die darin enthaltenen Variablen. Die einzelnen Elemente der Matrix nehmen dabei entweder den Wert 0 oder 1 an. Daher können mit dieser Analyse nur Aussagen über die theoretische Beobachtbarkeit, nicht aber über den Grad der Beobachtbarkeit gemacht werden.

Bei den nicht strukturellen Methoden werden Modellkoeffizienten für die Berechnungen verwendet. Crowe (Crowe 1986) verwendet eine so genannte Projektionsmatrix, welche aus der Inzidenzmatrix der Graphentheorie abgeleitet wird. Die nicht strukturellen, gleichungsorientierten Verfahren sind dabei speziell für lineare und bilineare Modelle bzw. linearisierte Modelle geeignet. Bei der Analyse der Beobachtbarkeit geht es darum, dass eine Veränderung bzw. Störung in jeder der zu beobachtenden Größen in den Messwerten registriert werden kann. Ist der Einfluss deren Änderung auf die Messwerte jedoch sehr gering, so kann, unter realistischen Bedingungen, also unter dem Einfluss von Messfehlern und/oder Modellabweichungen, die gesuchte Größe nur schwer ermittelt werden. Bei der Analyse der praktischen Beobachtbarkeit gilt es, die Zuverlässigkeit der ermittelten Größen unter diesen Bedingungen zu analysieren für den Fall, dass eine grundsätzliche Beobachtbarkeit der gesuchten Größen vorliegt. Eine Möglichkeit der Analyse der Beobachtbarkeit ist die Auswertung der Gramschen Beobachtbarkeitsmatrix. Für lineare, zeitinvariante Systeme der Form

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{x}} &= \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{B}\mathbf{u} \\ \mathbf{y} &= \mathbf{C}\mathbf{x} + \mathbf{D}\mathbf{u}\end{aligned}\tag{6.11}$$

kann die Gramschen Beobachtbarkeitsmatrix folgendermaßen berechnet werden:

$$\mathbf{G}_O = \int_0^{\infty} e^{\mathbf{A}^T t} \mathbf{C}^T \mathbf{C} e^{\mathbf{A} t} dt\tag{6.12}$$

Mit der Gramschen Matrix kann die lineare Unabhängigkeit von Funktionen überprüft werden. Besitzt die Beobachtbarkeitsmatrix einen vollen Rang, so ist das System beobachtbar. Es gibt einige Maße zur Analyse des Grades der Beobachtbarkeit. Analog zur Analyse der Fischer-Informations-Matrix können der kleinste Eigenwert λ_{min} , die Spur (trace) und die Determinante (det) als Grad der Beobachtbarkeit des

Systems betrachtet werden (Müller & Weber 1972):

$$m_1 = \lambda_{\min}(\mathbf{G}_O) \quad (6.13a)$$

$$m_2 = \text{trace}(\mathbf{G}_O) \quad (6.13b)$$

$$m_3 = \det(\mathbf{G}_O) \quad (6.13c)$$

Ein höherer Wert von m_1 , m_2 oder m_3 impliziert einen höheren Grad an Beobachtbarkeit. Allerdings lässt sich die Gramsche Beobachtbarkeitsmatrix nur für lineare Systeme ermitteln. Hahn et al. (Hahn, Edgar & Marquardt 2003) verwenden deshalb die empirische Gramsche Beobachtbarkeitsmatrix bzw. die Beobachtbarkeits-Kovarianz-Matrix bei ihren Analysen. Dabei wird anhand von Simulationsstudien die Beziehung zwischen Zustands- und Ausgangsvariablen bestimmt. Die daraus gebildete empirische Beobachtbarkeitsmatrix kann mit der, basierend auf dem linearisierten System erzeugten, Gramschen Beobachtbarkeitsmatrix verglichen werden und daraus der Grad der Nichtlinearität abgeleitet werden. Die Analyse des Grades der Beobachtbarkeit spielt bei der Auswahl der Messstellen eine wichtige Rolle. Anhand der Beobachtbarkeits-Kovarianz Matrix und der darauf angewendeten Kriterien (6.13) lassen sich die optimalen Messstellen in einem System ermitteln (Müller & Weber 1972).

Die enge Verknüpfung der Beobachtbarkeit mit der Identifizierbarkeit eines Systems wird deutlich, wenn die Beobachtbarkeits-Kovarianz-Matrix auch auf die Parameterschätzung angewendet wird. Singh und Hahn (Singh & Hahn 2005) haben gezeigt, dass bei einem um die zu ermittelnden Parameter erweiterten System, der Teil der Beobachtbarkeits-Kovarianz Matrix, welcher die Beobachtbarkeit der Parameter wiedergibt, für kleine Störungen identisch mit der Fischer-Informations-Matrix für linearisierte Systeme ist. Eine Übersicht über die vorgestellten Verfahren zur Beobachtbarkeitsanalyse ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

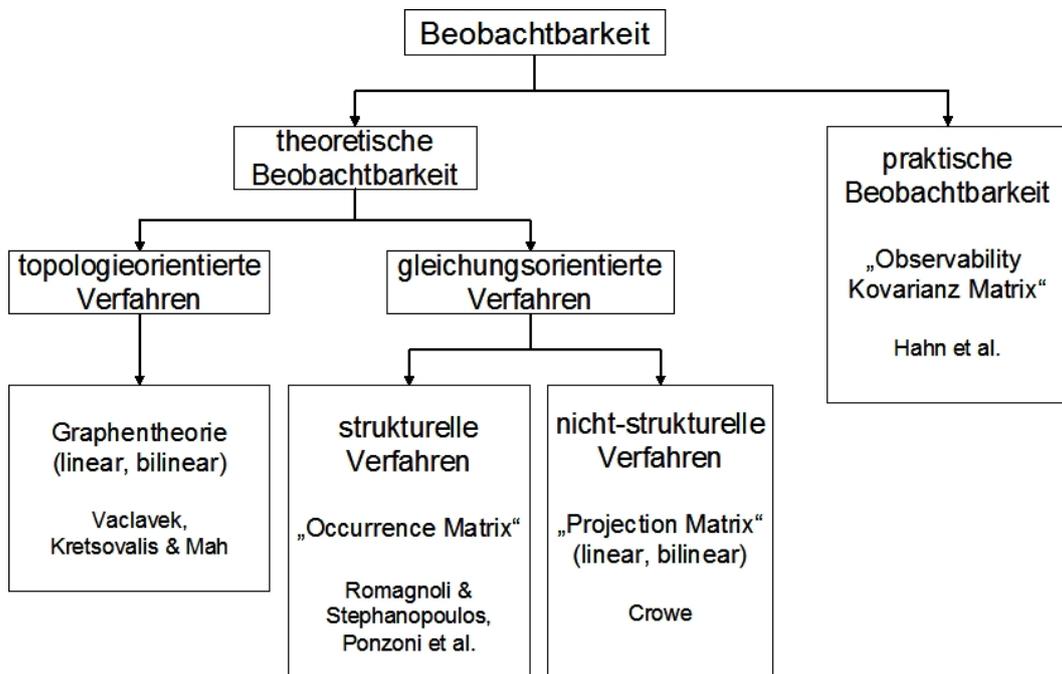


Abbildung 6.1: Übersicht Verfahren zur Beobachtbarkeitsanalyse

6.3 Optimierungsbasierte Zustands- und Parameterschätzung

Für die Ermittlung von Zustandsgrößen und Parametern anhand von Messdaten existiert eine Reihe von Lösungsansätzen, abhängig von der Art des Systems. Eine Gruppe von Lösungsansätzen sind die so genannten Beobachter. Es können Luenberg-Beobachter (Luenberg 1963) oder Kalman-Filter ((Bastin & Dochain 1990),(Doyle 1998)) eingesetzt werden je nachdem, ob die Störungen deterministischer oder stochastischer Art sind. Diese Beobachter lassen sich allerdings nur auf lineare bzw. linearisierte Modelle anwenden. Wenn das betrachtete System, wie die meisten industrielle Prozesse, nichtlinearen Charakter besitzt, ist die Situation bedeutend komplizierter. Die hier verwendeten Ansätze sind entweder Erweiterungen von linearen Ansätzen, oder spezifische nichtlineare Algorithmen. Der bekannteste Ansatz ist der Extended-Kalman-Filter (Sargantanis & Karim 1994), welcher jedoch nur lokale Gültigkeit besitzt und keine Konvergenz- und Stabilitätsgarantie bietet.

Eine weitere Möglichkeit, die Zustandsgrößen und Parameter anhand von Messdaten zu ermitteln, ist die optimierungsbasierte Zustands- und Parameterschätzung. Hierbei wird ein Optimierungsproblem formuliert, bei dem eine Zielfunktion, welche die Differenz zwischen den tatsächlich gemessenen Werten und den Optimierungsgrößen bzw. der daraus resultierenden Modellprädiktion beinhaltet, minimiert wird. Als Nebenbedingungen des Optimierungsproblems werden die Modellgleichungen als Gleichungs- und die Modellrestriktionen als Ungleichungsnebenbedingungen formuliert. Für dynamische Probleme muss dabei das DAE System mit Hilfe geeigneter Diskretisierungsverfahren in ein algebraisches Gleichungssystem umgewandelt und die integrale Abweichung über den gesamten Zeitbereich durch die Summe über die Abweichungen an den diskreten Zeitpunkten ersetzt werden. Als Qualitätskriterium (Zielfunktion) wird häufig die gewichtete Fehlerquadratsumme (weighted least-squares) ausgewertet. Bei der Formulierung des Optimierungsproblems lassen sich grundsätzlich zwei Kategorien unterscheiden: die simultane Optimierung und die sequentielle Optimierung.

Beim simultanen Lösungsansatz wird das gesamte DAE-System diskretisiert und neben den Parametern sowohl die Steuer- wie auch die Zustandsvariablen als Optimierungsvariablen behandelt. Daraus resultiert ein großes NLP Problem. Das DAE-

System wird nur am ermittelten Optimum erfüllt, wodurch rechenintensive Zwischenlösungen vermieden werden. Allerdings wächst das NLP Problem explosionsartig mit der Größe des DAE-Systems, wodurch Standard NLP Verfahren an die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit gebracht werden. Für große Systeme sind spezielle Techniken zur Lösung notwendig (z.B. (Cervantes et al. 2000)). Bei der sequentiellen Optimierung werden nur die Steuervariablen als Entscheidungsvariablen einer Optimierungsebene behandelt. Aus dieser Ebene werden die Steuergrößen in jedem Iterationsschritt als konstante Parameter an eine Simulationsebene zur Lösung des DAE-Systems übergeben. Das Optimierungsproblem wird dadurch auf die Freiheitsgrade reduziert. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass durch die Verringerung der Anzahl der Optimierungsvariablen Standard Optimierungsverfahren benutzt werden können und eine einfache Anbindung an bestehende Simulationstools möglich ist. Die allgemeine Problemformulierung lässt sich wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned} \min_{\mathbf{u}_i, \boldsymbol{\theta}} \Phi &= \sum_{i=1}^I [\hat{\mathbf{y}}_i - \mathbf{y}_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{u}_i, \boldsymbol{\theta})]^T \mathbf{W}_i [\hat{\mathbf{y}}_i - \mathbf{y}_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{u}_i, \boldsymbol{\theta})] \\ \text{s.t.} \\ \mathbf{g}_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i, \mathbf{u}_i, \boldsymbol{\theta}) &= \mathbf{0} \\ \mathbf{h}_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{u}_i, \boldsymbol{\theta}) &\geq \mathbf{0} \end{aligned} \tag{6.14}$$

$$\mathbf{u}_i^{LB} \leq \mathbf{u}_i \leq \mathbf{u}_i^{UB}; \quad \boldsymbol{\theta}^{LB} \leq \boldsymbol{\theta} \leq \boldsymbol{\theta}^{UB}; \quad i = 1 \dots I$$

Die Darstellung (6.14) ist sowohl für stationäre Probleme als auch für dynamische Probleme mit vollständiger Diskretisierung des DAE Systems in ein algebraisches Gleichungssystem gültig. Für den stationären Fall müssen redundante Messungen vorliegen, um den Einfluss der Messfehler zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck müssen mehrere Messdatensätze gleichzeitig ausgewertet werden. In diesem Fall bezieht sich der Index I auf die Anzahl der berücksichtigten Messdatensätze. Im dynamischen Fall gibt der Index i die Messungen bzw. Zustandsgrößen zum Zeitpunkt $t = t_i$ an. Je nachdem ob eine reine Parameteranpassung, eine Zustandsschätzung oder eine simultane Parameter- und Zustandsschätzung durchgeführt werden soll, muss der Satz der Optimierungsvariablen definiert werden.

Bei der reinen Parameteranpassung werden nur die Prozessparameter $\boldsymbol{\theta}$ als Optimierungsgrößen behandelt. In diesem Fall müssen alle unabhängigen Eingangsvaria-

blen bekannt sein ($r = l$). Allerdings muss berücksichtigt werden, dass auch diese Größen Messfehlern unterliegen können. In diesem Fall ist es sinnvoll auch die EingangsvARIABLEN \mathbf{u}_i als Optimierungsvariablen zu betrachten und somit einen Messfehlerabgleich für alle aufgenommenen Messdaten zu erreichen. Dadurch unterscheidet sich die Auswahl der Optimierungsvariablen nicht von dem Problem der simultanen Parameter- und Zustandsschätzung. Im Falle der Parameteranpassung mit Berücksichtigung von Messfehlern für alle Variablen steigt die Anzahl der Optimierungsvariablen linear mit der Anzahl der verwendeten Messdatensätze. Zur Lösung dieses so genannten error-in-all-variable-measurements (EVM) Problems wurde eine Reihe von optimierungsbasierten Ansätzen entwickelt. Um die Größe des zu lösenden Optimierungsproblems zu reduzieren, wurde in (Faber et al. 2003) ein drei-stufiger sequentieller Ansatz entwickelt, bei dem die Probleme der Parameteranpassung und Data Reconciliation entkoppelt werden und bei dem eine Simulationsebene zur Ermittlung der Zustandsvariablen \mathbf{x} verwendet wird. Dadurch wird der Umfang des Optimierungsproblems reduziert und es wird dadurch möglich Standard Optimierungssoftware zu verwenden.

Bei der reinen Zustandsschätzung entfallen die Parameter $\boldsymbol{\theta}$ als Optimierungsgrößen. Allerdings müssen auch in diesem Fall Messfehler für $\hat{\mathbf{u}}_i^m$ berücksichtigt werden, so dass alle Elemente des Vektors \mathbf{u}_i als Optimierungsgrößen betrachtet werden.

Die Wahl der gewichteten Fehlerquadratsumme führt im Falle einer Normalverteilung der Messfehler $\epsilon^y \sim N(0, \sigma_y^2)$ und unter Verwendung einer großen Anzahl redundanter Messungen, abhängig vom Grad der Nichtlinearität des Systems, zu einem guten Abgleich der Messfehler. Für den Fall, dass grobe Messfehler (zum Beispiel durch Ausfall von Messinstrumenten) oder konstante Messabweichungen (zum Beispiel durch falsche Kalibrierung der Messgeräte) vorliegen, kann die Verwendung der Fehlerquadratsumme zu stark verfälschten Ergebnissen führen. Da die Zunahme des Einflusses der Messwerte mit zunehmendem Residuum $\zeta = |y - \hat{y}|$ linear ansteigt, beeinflussen große Messfehler das Ergebnis der Data Reconciliation stark. In diesem Fall ist eine Zielfunktion zu verwenden, bei der der Einfluss der Messfehler bei großem ζ beschränkt ist. Eine solche Klasse an Zielfunktionen stellen die so genannten *robust estimators* dar. Dabei werden unterschiedliche kontinuierliche oder stückweise stetige Funktionen verwendet, um den Einfluss von großen Messfehlern zu begrenzen und somit indirekt diese zu identifizieren. Eine ausführliche Zusammenstellung und Vergleich unterschiedlicher robust estimators findet sich in

(Özyurt & Pike 2004).

Im Folgenden soll jedoch angenommen werden, dass die Messfehler annähernd einer Normalverteilung unterliegen (*central limit theorem*) und somit die Verwendung der gewichteten Fehlerquadratsumme gerechtfertigt ist. Zur Skalierung der unterschiedlichen Größen in der Zielfunktion und zur Berücksichtigung der Messgenauigkeit der Messinstrumente wird im Allgemeinen die Inverse der Varianz-Kovarianz-Matrix der Messfehler als Gewichtungsmatrix in der Zielfunktion verwendet. Dabei müssen in den meisten Fällen keine Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Somit enthält die Gewichtungsmatrix nur die Varianzen auf der Hauptdiagonale:

$$\mathbf{W}_i = \mathbf{M}\mathbf{V}_i^{-1} = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sigma_2^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \sigma_{s+r}^2 \end{pmatrix}^{-1} \quad (6.15)$$

Es ist jedoch möglich, zusätzlich zu den Varianzen der Messwerte, die Varianzen der Optimierungsgrößen und die Sensitivitäten der gemessenen Variablen bezüglich der zu optimierenden Größen zu berücksichtigen (Chen & Asprey 2003):

$$\mathbf{W}_i = (\mathbf{M}\mathbf{V}_i + \mathbf{V}\mathbf{C}_i)^{-1} \quad (6.16)$$

mit der Varianz-Kovarianz-Matrix der Modellvorhersage

$$\mathbf{V}\mathbf{C}_i = \mathbf{V}_i \mathbf{P}\mathbf{V}^{-1} \mathbf{V}_i^T \quad (6.17)$$

mit Varianz-Kovarianz Matrix der Optimierungsgrößen $\mathbf{P}\mathbf{V}$ und der Sensitivitätsmatrix:

$$\mathbf{V}_i = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_{i,1}}{\partial z_1} & \frac{\partial y_{i,1}}{\partial z_2} & \dots & \frac{\partial y_{i,1}}{\partial z_{l+p}} \\ \frac{\partial y_{i,2}}{\partial z_1} & \frac{\partial y_{i,2}}{\partial z_2} & \dots & \frac{\partial y_{i,2}}{\partial z_{l+p}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_{i,r+s}}{\partial z_1} & \frac{\partial y_{i,r+s}}{\partial z_2} & \dots & \frac{\partial y_{i,r+s}}{\partial z_{l+p}} \end{pmatrix} \quad (6.18)$$

mit $\mathbf{z} = [\mathbf{u} \ \boldsymbol{\theta}]^T$. Analysiert man nur die Elemente auf der Hauptdiagonalen der Gewichtungsmatrix \mathbf{W} so wird deren Bedeutung klarer. Die einzelnen Abweichungen zwischen Modell und Messwerten werden durch die Summe der Varianz der

Messwerte und dem Quadrat der Sensitivitäten der Variablen bezüglich der Parameter multipliziert mit der Varianz der Optimierungsgrößen gewichtet. Das bedeutet, dass die Differenz zwischen den Variablen und den Messwerten weniger stark in die Zielfunktion mit eingeht, wenn der Messfehler dieses Messwertes groß ist oder wenn die Zustandsvariable sehr sensitiv bezüglich einer Optimierungsgröße ist, die, basierend auf dem aufgenommenen Versuch, nur mit einem großen Fehler bestimmt werden kann. Durch Verwendung der gesamten Matrix \mathbf{VC} werden die Korrelationen der Variablen und Optimierungsgrößen untereinander zusätzlich berücksichtigt. Üblicherweise wird \mathbf{PV} anhand von bereits durchgeführten Experimenten ermittelt oder wird bei Konvergenz des Parameteranpassungsproblems bei $\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta}^*, \mathbf{u} = \mathbf{u}^*$ ermittelt (Kremling, Fischer, Gadkar, Doyle, Sauter, Bullinger, Allgoewer & Gilles 2004). Im Folgenden wird eine Prozedur zur Abschätzung der Varianz-Kovarianz-Matrix während der Optimierung und somit zur iterativen Anpassung der Gewichtungsmatrix \mathbf{W} vorgestellt.

6.3.1 Verfahren zur iterativen Anpassung der Gewichtungsmatrix

Die zur Berechnung von \mathbf{VC} benötigte Kovarianz Matrix \mathbf{PV} lässt sich über eine Taylor-Reihenentwicklung approximieren (Bard 1974):

$$\mathbf{PV} \approx \mathbf{H}_i^{*-1} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{z}_i \partial \mathbf{y}_i} \right) \mathbf{M} \mathbf{V}_i \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{z}_i \partial \mathbf{y}_i} \right)^T \mathbf{H}_i^{*-1} \quad (6.19)$$

die Hesse-Matrix der Zielfunktion am Lösungspunkt $\mathbf{H}_i^* \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{z} \partial \mathbf{z}} \right)_{\mathbf{z}=\mathbf{z}^*}$ lässt sich approximieren durch:

$$\mathbf{H}_i \approx 2 \frac{\partial \mathbf{y}_i^T}{\partial \mathbf{z}_i} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{M}_i} \frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \mathbf{z}_i} \quad (6.20)$$

mit der Momenten-Matrix der Residuen $\mathbf{M} = \boldsymbol{\zeta}(\mathbf{z})\boldsymbol{\zeta}(\mathbf{z})^T$. Im Falle einer gewichteten Fehlerquadratsumme als Zielfunktion ist $\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{M}} = \mathbf{W}$. Ähnlich lässt sich auch die Matrix der zweiten Ableitungen nach den Optimierungsgrößen und den Variablen herleiten (Bard 1974):

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{z}_i \partial \mathbf{y}_i} \right) \approx -2 \frac{\partial \mathbf{y}_i^T}{\partial \mathbf{z}_i} \mathbf{W}_i \quad (6.21)$$

Die Sensitivitätsmatrix \mathbf{V}_i lässt sich ebenfalls durch eine Approximation erster Ordnung aus Gradienteninformationen des Modells herleiten:

$$\frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \mathbf{z}_i} = \left(\frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{y}_i} \right)^{-1} \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{z}_i} \quad (6.22)$$

Damit kann die benötigte Gewichtungsmatrix $\mathbf{V}\mathbf{C}$ berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass die verwendete Approximation von $\mathbf{P}\mathbf{V}$ (6.19) nur bei $\mathbf{z} = \mathbf{z}^*$ gilt. In den folgenden Untersuchungen wurde jedoch die Annahme getroffen, dass für hinreichend gute Startwerte \mathbf{z}^0 die Approximation bereits während der Optimierung Gültigkeit besitzt. Somit kann die Matrix $\mathbf{V}\mathbf{C}$ während der Anpassung berechnet werden. Sie wird dabei bei jeder Iteration des zu lösenden NLP Problems neu berechnet und somit ständig angepasst. Mit fortschreitender Konvergenz $\mathbf{z} \rightarrow \mathbf{z}^*$ nähert sich die Approximation der tatsächlichen Lösung an. Die Implementierung der iterativen Anpassung der Gewichtungsmatrix ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

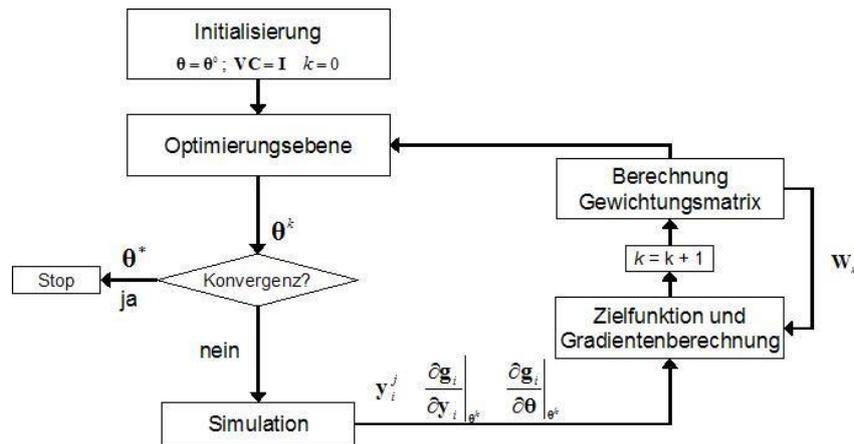


Abbildung 6.2: Ablauf Optimierung mit angepasster Gewichtungsmatrix

Die in Abbildung 6.2 dargestellte Struktur zeigt die Ablaufsteuerung für ein reines Parameteranpassungsproblem ohne Berücksichtigung von Messfehlern für $\hat{\mathbf{u}}^m$. Die dargestellte Vorgehensweise lässt sich jedoch analog auf Probleme der Zustandschätzung und EVM Probleme erweitern. Zuerst werden die Parameter initialisiert. Die Gewichtungsmatrix wird zuerst als Einheitsmatrix definiert. Dies bedeutet, dass die Fehlerquadratsumme anhand Gleichung (6.15) gewichtet wird. Zu jeder Iteration k des Optimierungsproblems wird eine Simulation bzw. eine Reihe von Simulationen mit dem aktuellen Wert der Parameter θ^k und \mathbf{u}_i durchgeführt. Anhand der ermit-

telten Werte \mathbf{y}_i wird die Zielfunktion und die Gradienten anhand Gleichung (6.14) mit $\mathbf{W}^k = [\mathbf{M}\mathbf{V} + \mathbf{V}\mathbf{C}^k]^{-1}$ berechnet. Mit den berechneten Gradienteninformationen wird anhand der beschriebenen Vorgehensweise (6.17)-(6.22) $\mathbf{V}\mathbf{C}^{k+1}$ berechnet um die Gewichtungsmatrix für die nächste Iteration der Optimierung anzupassen.

6.4 Untersuchung der Identifizierbarkeit an der Pilotanlage

6.4.1 Theoretische Untersuchungen am vereinfachten Prozessmodell

Zur Untersuchung der Beobachtbarkeit des betrachteten Problems wurden zuerst theoretische Untersuchungen anhand eines vereinfachten Prozessmodell durchgeführt. Dabei wurden, ohne Verlust der Allgemeingültigkeit, nur zwei theoretische Trennstufen ohne Energiebilanz betrachtet und es wurden Gleichgewichtsbedingungen zwischen Flüssig- und Gasphase angenommen. Die chemischen Reaktionen (22)-(29) wurden in der Flüssigphase berücksichtigt. Die zu ermittelnden Größen sind die Konzentrationen der Komponenten H_2O , NH_3 , CO_2 und H_2S in der Gasphase sowie NH_3 , CO_2 und H_2S in der Flüssigphase:

$$\mathbf{u} = [x_{H_2O}^{VF}, x_{H_2O}^{VF}, x_{NH_3}^{VF}, x_{CO_2}^{VF}, x_{H_2S}^{VF}, x_{NH_3}^{LF}, x_{H_2S}^{LF}]^T \quad (6.23)$$

Zur Ermittlung der 7 unbekanntenen Größen (6.23) stehen Messwerte für die austretenden Volumenströme \dot{V}_3 und \dot{V}_4 sowie die Dichte des austretenden Flüssigstroms ρ_3 zur Verfügung. Mit diesen Messwerten ist das System unterbestimmt, das heißt, dass zusätzliche Messwerte aufgenommen werden müssen. Da die Reinheiten im Gasstrom von besonderer Bedeutung sind, wurde für die weitere Analyse angenommen, dass die Konzentrationen von NH_3 und CO_2 im Strom 4 gemessen werden. Mit diesen Messgrößen ist der kleinste Eigenwert der Fischer-Informationsmatrix (6.10) $\lambda_{min} = 3,87 \cdot 10^{-11}$. Dies bedeutet, dass dieses System nicht beobachtbar ist. Zur Beobachtbarkeit sollte der kleinste Eigenwert größer als 1 sein. Daher wurde die Konzentration von H_2O für den Gasfeed dem Messdatensatz hinzugefügt. Diese lässt sich anhand der Sättigung bei der vorgegebenen Temperatur und Druck gut abschätzen. Damit ergibt sich für den kleinsten Eigenwert $\lambda_{min} = 2,0 \cdot 10^{-9}$ was immer noch nicht ausreichend ist, um die Beobachtbarkeit zu gewährleisten. Mit einem zusätzlichen Messwert für eine Konzentration im Gasfeed lässt sich eine ausreichende Beobachtbarkeit erreichen. Die minimalen Eigenwerte für eine zusätzliche Messung von NH_3 , CO_2 und H_2S sind:

$$\lambda_{min}^{NH_3} = 6,47 \quad \lambda_{min}^{CO_2} = 0,695 \quad \lambda_{min}^{H_2S} = 2,77 \quad (6.24)$$

Daher wurde die Konzentration für NH_3 im Gasfeed ausgewählt. Damit ergibt

sich für den Vektor der gemessenen Größen:

$$\mathbf{y} = \left[\dot{V}^3, \dot{V}^4, \rho^3, x_{NH_3}^4, x_{CO_2}^4, y_{H_2O}^4, x_{CO_2}^4, y_{H_2O}^{VF}, y_{NH_3}^{VF} \right]^T \quad (6.25)$$

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurde eine Reihe von Testläufen untersucht. Dabei wurden, ausgehend von den Werten in Tabelle 6.1, 20 Feedbedingungen zufällig im Intervall von 50% um den tatsächlichen Arbeitspunkt generiert.

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 + \mathbf{u}_{rand} \quad \mathbf{u}_{rand} = \text{rand}[-0,5 \mathbf{u}_0, 0,5 \mathbf{u}_0] \quad (6.26)$$

Tabelle 6.1: Feedbedingungen für theoretische Untersuchungen zur Beobachtbarkeit

$x_{NH_3}^{LF}$ [g/l]	$x_{CO_2}^{LF}$ [g/l]	$x_{H_2S}^{LF}$ [g/l]	$y_{H_2O}^{VF}$ [ppm]	$y_{NH_3}^{VF}$ [ppm]	$y_{CO_2}^{VF}$ [ppm]	$y_{H_2S}^{VF}$ [ppm]
9,26	17,44	0,87	19087	13885	19163	4987

Für die 20 Datensätze wurde das Optimierungsproblem zur Ermittlung der Feedkonzentrationen (6.23), basierend auf dem vereinfachten Modell und den Messwerten (6.25), gelöst. Die Startwerte wurden bei $\mathbf{u}_0 = 0, 1 \text{ mol/mol}$ und die obere und untere Grenze bei $\mathbf{u}_{LB} = 10^{-6} \text{ mol/mol}$ bzw. $\mathbf{u}_{UB} = 5 \mathbf{u}_0$ festgelegt. Für die Standardabweichung wurde für die Konzentrations- und Volumenstrommessungen 5% und für die Dichtemessung 1% des Messwertes angegeben.

Das Ergebnis zeigte, dass für alle Versuche die nicht messbaren Feedkonzentrationen mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden konnten. Die durchschnittliche relative Abweichung zu den tatsächlichen Werten betrug 0,93% und die maximale relative Abweichung für einen einzelnen Wert lag bei 5,16%. Die Tatsache, dass die Werte trotz theoretischer Beobachtbarkeit nicht exakt bestimmt werden können liegt daran, dass die Sensitivität der gemessenen Größen zu einzelnen Variablen sehr gering ist. Daher führt eine größere Abweichung in den ermittelten Größen nur zu einer sehr kleinen Abweichung in der Zielfunktion. Daher ist das Optimierungsverfahren, abhängig vom Abbruchkriterium, nicht in der Lage die Werte mit beliebiger Genauigkeit zu bestimmen. Wird die Varianz-Kovarianz-Matrix der Modellvorhersage (6.17) als zusätzliche Gewichtungsmatrix in der Zielfunktion verwendet, so werden die Sensitivitäten der Variablen und Messwerte in der Zielfunktion mit berücksichtigt. In diesem Fall können die nicht messbaren Feedkonzentrationen für dieselbe

Versuchsreihe mit einer mittleren relativen Abweichung von 0,26% bzw. einer maximalen Abweichung für einen Wert von 1,73% ermittelt werden.

6.4.2 Untersuchungen basierend auf realen Messdaten

Zur Bestimmung der Feedkonzentrationen basierend auf realen Messdaten aus der Pilotanlage wurde das rigorose Prozessmodell für 12 theoretische Trennstufen verwendet. In dieser Untersuchung sollen die Feedkonzentrationen für den Absorptionsfall bestimmt werden. Der Flüssigfeed besteht dabei aus Wasser, dem zur Verbesserung der Absorptionsleistung Kaliumhydroxid KOH zugesetzt wurde. Zur Berücksichtigung von KOH wurde die entsprechende Reaktionsgleichung dem Gleichungssystem hinzugefügt. Der Gasfeed enthält die Komponenten NH₃, CO₂ und ist mit H₂O gesättigt. Die Feedbedingungen für den durchgeführten Versuch sind in 6.2 dargestellt.

Tabelle 6.2: Feedbedingungen für Versuch Pilotanlage

Flüssigfeed	\dot{V}^{LF} [kg/h]	T [°C]	x_{KOH}^{LF} [g/l]		
	69,78	25	15		
Gasfeed	\dot{V}^{VF} [m ³ /h]	T [°C]	$y_{H_2O}^{VF}$ [ppm]	$y_{NH_3}^{VF}$ [ppm]	$y_{CO_2}^{VF}$ [ppm]
	48,92	25	22976	9372	25229

Die zu ermittelnden nicht messbaren Größen sind die Konzentrationen im Gasfeed und die Konzentration von KOH im Flüssigfeed. Zur Berücksichtigung von Messfehlern werden die Volumenströme \dot{V}^{LF} und \dot{V}^{VF} ebenfalls als Optimierungsgrößen berücksichtigt. Der Vektor der zu ermittelnden Größen setzt sich somit zusammen:

$$\mathbf{u} = \left[y_{H_2O}^{VF}, y_{NH_3}^{VF}, y_{CO_2}^{VF}, x_{KOH}^{LF}, \dot{V}^{LF}, \dot{V}^{VF} \right]^T \quad (6.27)$$

Die obere und untere Schranke für die Optimierung wurde auf $\pm 30\%$ des tatsächlichen Wertes festgelegt und der Startwert auf die obere Grenze festgesetzt: $\mathbf{u}_{LB} = \mathbf{u} - 0,3 \mathbf{u}_0$; $\mathbf{u}_{UB} = \mathbf{u} + 0,3 \mathbf{u}_0$; $\mathbf{u}_0 = \mathbf{u}_{UB}$. Als Messwerte stehen die Messungen des Volumenstroms am Sumpf der Kolonne, die Temperaturen der austretenden Ströme und die Temperaturmessungen innerhalb der Kolonne, die Dichte des austretenden Stroms am Sumpf der Kolonne sowie die Volumenströme des Feeds zur

Verfügung:

$$\hat{\mathbf{y}} = [\dot{V}_3, \rho_3, T_3, T_5, T_6, T_7, T_8, T_9, T_{10}, \dot{V}^{LF}, \dot{V}^{VF}]^T \quad (6.28)$$

Zur Messung der Dichte ρ_3 wurde ein Koriolis-Massendurchflussmessgerät in der Pilotanlage installiert. Mit diesen Messgrößen ist der kleinste Eigenwert der Fischer-Informations-Matrix 11,58. Die Ergebnisse der Ermittlung der Größen \mathbf{u} basierend auf den Messwerten $\hat{\mathbf{y}}$ sind in Tabelle 6.3 dargestellt (Fall a). Die ermittelten Werte weichen von den tatsächlichen Werten um bis zu 24% ab. Um bessere Ergebnisse zu erzielen wird ein zusätzlicher Messpunkt benötigt. Aus diesem Grund wurde ein Infrarot-Photometer zur online Messung der CO₂ Konzentration in der Gasphase installiert. Die CO₂ Konzentration am Kopf der Kolonne wurde als zusätzlicher Messwert für die Optimierung verwendet. Mit diesem zusätzlichen Messwert ist der kleinste Eigenwert der Fischer-Informations-Matrix 59,22. Die Ergebnisse unter Verwendung der Messung der CO₂ Konzentration im austretenden Gasstrom am Kopf der Kolonnen sind ebenfalls in Tabelle 6.3 dargestellt (Fall b). Durch die zusätzliche Messung konnte eine deutliche Verbesserung für alle ermittelten Werte erreicht werden. Als Gewichtungsmatrix der Zielfunktion wurde dabei die Inverse der Varianz-Kovarianz-Matrix der Messwerte (6.15) verwendet. Wird stattdessen die iterativ angepasste Gewichtungsmatrix (6.16) verwendet kann eine nochmalige Verringerung der relativen Abweichung zwischen den tatsächlich gemessenen und den ermittelten Feedkonzentrationen erreicht werden (Fall c). Die Abweichungen der ermittelten Größen liegt dabei im Rahmen der Messungenauigkeiten von 6% und kann somit als zufrieden stellendes Ergebnis gewertet werden.

Mit dem entwickelten Ansatz zur Identifizierung nicht messbarer Prozessgrößen ist eine wichtige Basis zur Umsetzung einer Online-Optimierungsstruktur vorhanden. Die weiteren Elemente wie Parameteranpassung und Online-Optimierung können auf den in diesem Schritt identifizierten Größen aufbauen.

Tabelle 6.3: Durch Anpassung ermittelte Feedkonzentrationen

	$y_{H_2O}^{VF}$ [ppm]	$y_{NH_3}^{VF}$ [ppm]	$y_{CO_2}^{VF}$ [ppm]	x_{KOH}^{VF} [g/l]
a) ohne CO ₂ Messung	22435	11605	21586	13,57
relative Abweichung	2,34%	-23,83%	14,44%	9,53%
b) mit CO ₂ Messung	23142	8426	25446	16,18
Gewichtungsmatrix nach (6.15)				
relative Abweichung	-0,72%	10,09%	-0,86%	-7,87%
c) mit CO ₂ Messung	23267	8824	25429	14,5
Gewichtungsmatrix nach (6.16)				
relative Abweichung	-1,27%	5,84%	-0,79%	3,33%

7 Parameteranpassung

Bei allen modellbasierten Verfahren wie z.B. Online-Optimierung oder Modellprädiktive Regelung (MPC) ist die Qualität des Prozessmodells entscheidend für die Zuverlässigkeit des angewendeten Verfahrens. Dabei verwenden selbst sehr rigorose Modelle bestimmte Parameter, welche anhand von Messdaten angepasst werden müssen. Viele dieser Parameter verändern sich jedoch während des Betriebes der Anlage aufgrund von Effekten wie z.B. Fouling, Korrosion, Schäumen etc.. Sie hängen dabei zusätzlich vom Betriebspunkt und der aktuellen Anlagenkonfiguration ab. Besonders für Online Anwendungen wie Online-Optimierung ist es oftmals notwendig, diese Parameter direkt an der Anlage anzupassen, um ein Prozessmodell zu erhalten, dass in der Lage ist den betrachteten Prozess so genau wie möglich wiederzugeben. Parameter, welche mit Hilfe von short-cut Modellen unter Laborbedingungen erhalten wurden, sind oftmals nicht ausreichend um industrielle Anlagen mit ausreichender Genauigkeit zu modellieren, insbesondere wenn sie ausrüstungsspezifisch sind ((Kister & Fluor 2002), (Yang, Chuang & Resetarits 2000)). Ein rigoroses Modell eines industriellen Prozesses führt in aller Regel zu einem großen nichtlinearen Gleichungssystem mit tausenden von Variablen. Zusätzlich müssen bei der Parameterschätzung mehrere Messdatenreihen ausgewertet werden und die Messdaten sind für gewöhnlich nicht modellkonsistent.

Daher ist ein Ansatz zur Parameterschätzung notwendig, welcher in der Lage ist das Problem der Data Reconciliation und der Parameteranpassung für große nichtlineare Systeme zu bewältigen. Zusätzlich ist es wünschenswert, dass sich der Ansatz leicht in eine vorhandene Simulations- und Prozesssteuerungsumgebung integrieren lässt.

Im folgenden Abschnitt wird die Problematik der Parameteranpassung für große, nichtlineare Systeme erläutert (Kap. 7.1) und ein sequentieller Ansatz vorgestellt, welcher in der Lage ist, solche Probleme zu lösen (Kap. 7.2). Die Effektivität und die Eigenschaften des neu entwickelten Ansatzes werden anhand ausgewählter kleinerer

Beispiele untersucht und ausgewertet (Kap. 7.3). Anschließend werden mit Hilfe dieses Verfahrens bestimmte Modellparameter des AS-Kreislaufwäschemodells anhand von an der Pilotanlage aufgenommenen Messdaten ermittelt (Kap. 7.4).

7.1 Problematik der Parameteranpassung für große nichtlineare Systeme

Basierend auf dem Prozessmodell kann entweder eine Zielfunktion auf Basis der Fehlerquadratsumme (*Least Square*) oder das *Maximum Likelihood* Prinzip verwendet werden, um die Prozessparameter zu ermitteln. Um zuverlässige Schätzwerte der Parameter zu erhalten, ist es notwendig, eine Reihe von Messdatensätzen von unterschiedlichen Betriebsbereichen für die Schätzung zu verwenden. Dabei wächst der Umfang des zu lösenden Optimierungsproblems linear mit der Anzahl der Datensätze. Besonderes Augenmerk muss dabei auf den Einfluss der Messfehler gelegt werden. Wenn die unabhängigen Variablen nicht fehlerbehaftet sind, so muss die Optimierung nur für die zu ermittelnden Parameter durchgeführt werden. In diesem Fall beeinflusst die Anzahl der verwendeten Datensätze nur die Anzahl der Nebenbedingungen des Optimierungsproblems. Sind jedoch die unabhängigen Variablen (Eingangs-, Steuervariablen) ebenfalls fehlerbehaftet, verkompliziert sich das zu lösende Optimierungsproblem. In diesem Fall sind die einzelnen Datensätze über die Parameter miteinander gekoppelt und die Ermittlung der (messfehlerbehafteten) unabhängigen Variablen für jeden einzelnen Datensatz führt zu einem Data Reconciliation Problem, welche in dem Parameterschätzproblem verschachtelt sind. Die unabhängigen Variablen betreffen dabei nur die einzelnen Datensätze, aber da die Lösung dieser Data Reconciliation Probleme von den Parametern abhängt, können diese beiden Optimierungsprobleme nicht unabhängig voneinander gelöst werden. Die so genannte *errors-in-all-variables* Methode (EVM) beschäftigt sich mit der simultanen Lösung beider Probleme.

Das Problem der Parameterschätzung wurde zuerst von Deming untersucht, der eine Lagrange-Methode mit Linearisierung des Modells am Messpunkt verwendete (Deming 1943). Ähnliche Ansätze mit unterschiedlichen Erweiterungen und Ergänzungen wurden in einer Reihe von Untersuchungen entwickelt ((York 1966), (Peneloux, Deyrieux & Neau 1976)). Ein wichtiger Aspekt ist dabei die Konvergenz des Schätzverfahrens, welche durch die Verwendung von gewöhnlichen NLP-Lösern

berücksichtigt wird. Britt und Luecke (Britt & Luecke 1973) stellten allgemeingültige Algorithmen zur Lösung des Parameterschätzproblems vor und zeigten dabei, dass die Methode von Deming unter Umständen nicht zur optimalen Lösung konvergiert. Sie verbesserten die Methode, indem sie die Linearisierung des Modells am Punkt der vorangegangenen Iteration vornahmen.

Zwei Hauptgesichtspunkte bei der Parameterschätzung wurden in der Vergangenheit besonders intensiv untersucht. Dies ist zum einen die Aufgabe das globale Optimum zu finden, da das Problem in der Regel nicht konvex ist ((Esposito & Floudas 1998), (Gau & Stadtherr 2002)). Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist die große Dimension des entstehenden Optimierungsproblems. Da Messfehler für alle Variablen (abhängige und unabhängige) berücksichtigt werden, wächst der Freiheitsgrad und die Anzahl der Nebenbedingungen des Optimierungsproblems mit der Anzahl der verwendeten Messdatenreihen. Dadurch kann das resultierende Optimierungsproblem auch für mittelgroße Systeme zu groß werden, um es mit Standard Optimierungssoftware zu lösen. Aus diesem Grund wurde in einer Reihe von Untersuchungen Möglichkeiten der Dekomposition des Optimierungsproblems untersucht.

Rod und Hancil (Rod & Hancil 1980) schlugen einen Algorithmus vor, bei dem die Parameter und die unabhängigen Variablen unabhängig voneinander ermittelt werden. Dabei werden die unabhängigen Variablen und die Parameter jeweils bei der Lösung der einzelnen Optimierungsprobleme als Konstanten behandelt. Reilly und Patino-Leal (Reilly & Patino-Leal 1981) verwendeten eine Methode, bei der die Data Reconciliation in das Parameterschätzproblem integriert ist. Die Gleichungsnebenbedingungen werden dabei schrittweise an den Messpunkten linearisiert. Ähnliche Ansätze wurden von Anderson et al. (Anderson, Abrams & Grens 1978) und Sutton und MacGregor (Sutton & MacGregor 1977) verwendet.

Tjoa und Biegler schlugen einen Ansatz zur simultanen Bearbeitung von allen Variablen aller Datensätze vor ((Tjoa & Biegler 1991), (Tjoa & Biegler 1992)). Das Problem ist dabei implizit aufgeteilt. Dabei werden zuerst die Gleichungen der einzelnen Datensätze durch die Einführung zusätzlicher Variablen und Nebenbedingungen voneinander entkoppelt. Zur weiteren Ausbeutung der Struktur des Optimierungsproblems wird eine Spaltenraum- und Nullraum-Aufteilungsstrategie verwendet. Das gesamte Problem wird mit Hilfe einer "reduced Hessian" SQP Methode gelöst. Obwohl dieser Ansatz sich sehr effizient zur Lösung von großen Problemen einsetzen

läßt, benötigt er bei der Umsetzung aufwändige mathematische Umformungen, was eine einfache Implementierung erschwert (Tjoa & Biegler 1992).

Kim et al. (Kim et al. 1990) verglichen eine simultane Strategie, welche einen zweistufigen NLP Ansatz verwendet, mit einem verschachtelten EVM Ansatz. Die zweistufige Methode ist dabei ähnlich dem Ansatz von Rod und Hancil (Rod & Hancil 1980) mit dem Unterschied, dass zur Lösung des Data Reconciliation Problems eine Reihe von entkoppelten NLP-Problemen mit einem Standard SQP Algorithmus und zur Lösung des Parameterschätzproblems eine lineare Approximation der Nebenbedingungen verwendet werden. Der verschachtelte EVM Ansatz ähnelt dem Ansatz von Reilly und Patino-Leal (Reilly & Patino-Leal 1981) mit dem Unterschied, dass, wie beim zweistufigen EVM Ansatz, eine Reihe entkoppelter NLP Probleme in einem inneren Data Reconciliation Schritt gelöst werden. Mit diesem verschachtelten Ansatz wird die Gesamtmenge der Optimierungsvariablen in eine obere NLP Ebene für die Parameter und eine Reihe von untergeordneten NLPs für die unabhängigen Steuer- und abhängigen Zustandsvariablen aufgeteilt. Allerdings können für große Systeme auch diese Unter-NLP Probleme zu groß werden, als dass sie sich effizient mit Standardsoftware lösen lassen.

Dovi und Palladino (Dovi & Paladino 1989) stellten einen Variationsansatz unter Nebenbedingungen vor in dem, um das Problem zu entkoppeln, die (abhängigen) Zustandsvariablen durch das Lösen der Modellgleichungen eliminiert werden. Die unabhängigen Variablen werden durch die Optimalitätsbedingung des untergeordneten Optimierungsproblems eliminiert. Dadurch läßt sich das Problem nur für die Parameter lösen. Zur Eliminierung der Zustandsvariablen ist ein Simulationsschritt notwendig, der bei konstanten Werten der Parameter und Eingangsvariablen durchgeführt wird. Dadurch lassen sich große Schätzprobleme ohne Beschränkung für die Anzahl der Gleichungsnebenbedingungen lösen. Allerdings sind für die Entkopplung zweite Ableitungen notwendig, welche sich, insbesondere für große Probleme, nur schwer analytisch bestimmen lassen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein sequentieller Ansatz zur Lösung des Parameterschätzproblems für große nichtlineare Systeme mit vielen Messdatenreihen entwickelt. Der Ansatz ist eine Erweiterung der Arbeiten von Dovi und Palladino (Dovi & Paladino 1989) sowie Kim et al. (Kim et al. 1990). Es wird ein dreistufige Ansatz verwendet, bei dem die Parameter in einer oberen Optimierungsebene durch Lösung eines NLP Problems ermittelt werden. Die mittlere Ebene besteht aus einer Rei-

he von untergeordneten NLP Problemen, in denen jeweils ein Data Reconciliation Problem für die einzelnen Datensätze gelöst wird und somit nur die unabhängigen Variablen Optimierungsvariablen sind. In der untersten Ebene wird ein Simulationsschritt durchgeführt, mit dem die Zustandsvariablen und die in den oberen Ebenen benötigten Gradienten berechnet werden. Durch die Verwendung der Optimalitätsbedingung der mittleren Ebene werden in der oberen Ebene nur die Ableitungen der Zustandsvariablen nach den Parametern benötigt, welche sich einfach anhand erster Ableitungen der Modellgleichungen analytisch berechnen lassen. Dadurch läßt sich die Verwendung von zweiten Ableitungen vermeiden und der Rechenaufwand wird drastisch reduziert. Da der Freiheitsgrad auf die Anzahl der Parameter in der oberen Ebene und auf die Anzahl der unabhängigen Variablen in der mittleren Ebene beschränkt ist, kann ein beliebiger NLP Löser zur Lösung des Problems verwendet werden. Des Weiteren kann vorhandene Simulationssoftware zur Lösung der Modellgleichungen und zur Gradientenberechnung verwendet werden.

7.2 Sequentieller Ansatz zur Lösung des Schätzproblems

Um die Parameter $\boldsymbol{\theta}$ in einem nichtlinearen impliziten Gleichungssystem zu schätzen, werden für gewöhnlich eine Reihe von Messdatensätzen der abhängigen Zustandsvariablen \mathbf{y} und der unabhängigen Eingangsvariablen \mathbf{u} verwendet. Bei der Modellierung einer Kolonne kann \mathbf{y} z.B. aus einer Reihe von Temperaturmesswerten auf den einzelnen Kolonnenböden und den Konzentrationen am Kopf und/oder am Sumpf der Kolonne bestehen, während \mathbf{u} sich aus den gemessenen Feedbedingungen, der Verdampferleistung, dem Rücklauf und dem Kolonnendruck zusammensetzt. Dabei müssen sowohl \mathbf{y} als auch \mathbf{u} als messfehlerbehaftet betrachtet werden. Zusätzlich existieren nicht gemessene Zustandsvariablen in dem Modell. Ein generelles Parameterschätzproblem mit mehreren Messdatenreihen läßt sich folgendermaßen als Least Squares Optimierungsproblem formulieren:

$$\begin{aligned} \min f &= \sum_{i=1}^I f_i = \sum_{i=1}^I \left[(\hat{\mathbf{y}}_i - \mathbf{y}_i)^T \mathbf{W}_{y,i} (\hat{\mathbf{y}}_i - \mathbf{y}_i) + (\hat{\mathbf{u}}_i - \mathbf{u}_i)^T \mathbf{W}_{u,i} (\hat{\mathbf{u}}_i - \mathbf{u}_i) \right] \\ \text{s.t.} \\ \mathbf{g}_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i, \mathbf{u}_i, \boldsymbol{\theta}) &= \mathbf{0} \\ \mathbf{h}_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{u}_i, \boldsymbol{\theta}) &\geq \mathbf{0} \end{aligned} \quad (7.1)$$

$$\boldsymbol{\theta}^{LB} \leq \boldsymbol{\theta} \leq \boldsymbol{\theta}^{UB}; \quad i = 1 \dots I$$

mit

$$\mathbf{x} \in \mathbf{X} \subseteq \mathbb{R}^n, \quad \mathbf{y} \in \mathbf{Y} \subseteq \mathbb{R}^m, \quad \mathbf{u} \in \mathbf{U} \subseteq \mathbb{R}^l, \quad \boldsymbol{\theta} \in \mathbb{R}^l, \quad \mathbf{g} \subseteq \mathbb{R}^{n+m}, \quad \mathbf{h} \subseteq \mathbb{R}^k$$

\mathbf{W}_y und \mathbf{W}_u sind die Inversen der Varianz-Kovarianz-Matrizen der Messfehler für die abhängigen und die unabhängigen Variablen. $\hat{\mathbf{y}}_i$, $\hat{\mathbf{u}}_i$ sind die Messwerte der Variablen für den Datensatz i . \mathbf{g} ist der Vektor der Modellgleichungen und \mathbf{h} der Vektor der Ungleichungsnebenbedingungen, welche die zu beachtenden Prozessrestriktionen für die Parameteranpassung beinhalten. Zum Beispiel müssen die physikalischen Grenzen für den Dampf- und Flüssigfeed eingehalten werden. In den meisten Untersuchungen sind diese Ungleichungsnebenbedingungen nicht in der Problemformulierung berücksichtigt worden. Dadurch kann es vorkommen, dass das Modell mit den resultierenden Parametern den Prozess nicht innerhalb der zulässigen Grenzen

wiedergibt. Zusätzlich müssen alle Variablen ($\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{u}$) innerhalb ihrer physikalischen Grenzen liegen.

Der gesamte Freiheitsgrad dieses Problems ist $I \cdot (n + m + l) + p$. Der direkte Weg das Problem (7.1) anzugehen wäre, alle Variablen der I Messdatensätze mit einem NLP Löser (gewöhnlich ein SQP Algorithmus) simultan zu lösen. Für große Systeme würde diese Herangehensweise jedoch zu einem sehr großen Optimierungsproblem führen, welches sich mit bekannten NLP Lösungsalgorithmen nicht oder nur unter hohem mathematischen Aufwand lösen läßt. Wie bereits erwähnt unterscheiden sich sowohl die abhängigen Variablen \mathbf{y} als auch die Zustandsvariablen \mathbf{x} der einzelnen Datensätze voneinander, während die Parameter $\boldsymbol{\theta}$ unabhängig von den Datensätzen sind. Zusätzlich ist in den meisten Problemstellungen im Rahmen der Verfahrenstechnik die Anzahl der Zustandsvariablen \mathbf{x} viel größer als die Dimension der unabhängigen Variablen \mathbf{u} .

Wie zuvor erwähnt schlugen Kim et al. (Kim et al. 1990), mit Hilfe eines verschachtelten zweistufigen Ansatzes, vor, den gesamten Variablenraum in einen Anteil der Parameter $\boldsymbol{\theta}$, welcher in einer oberen Ebene bearbeitet wird, und einen Teil der restlichen Variablen $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{u}$, welcher in einer Reihe von untergeordneten NLPs für jeden Datensatz bearbeitet wird, aufzuteilen. Dadurch ergibt sich die Dimension jedes einzelnen Unter-Optimierungsproblems zu $n + m + l$. Für große Systeme kann diese Anzahl immer noch zu groß sein, als dass sich das Problem mit Standard Optimierungssoftware lösen lässt. Dovi und Palladino (Dovi & Paladino 1989) schlugen eine Dekoposition der Variablen in einen Teil der Parameter $\boldsymbol{\theta}$, einen Teil der Variablen \mathbf{u} und einen Teil der Variablen \mathbf{x} und \mathbf{y} vor. Die abhängigen Variablen \mathbf{x} und \mathbf{y} werden durch das Lösen der Modellgleichungen eliminiert, während die unabhängigen Variablen \mathbf{u} durch die Verwendung der Optimalitätsbedingung der Sub-NLPs der einzelnen Datensätze eliminiert werden. Dadurch ist der verbleibende Freiheitsgrad des Optimierungsproblems nur die Parameter $\boldsymbol{\theta}$ und das Problem kann mit einem NLP Verfahren ohne Nebenbedingungen gelöst werden. Dabei wurden von den Autoren keine Ungleichungsnebenbedingungen berücksichtigt. Während die unabhängigen (Eingangs- bzw. Kontroll-) Variablen direkt durch die Prozessbeschränkungen limitiert werden, sind die abhängigen (Ausgangs- bzw. Zustands-) Variablen implizit durch das physikalische Prozessmodell beschränkt. Diese implizite Beschränkung kann bei der beschriebenen Problemformulierung

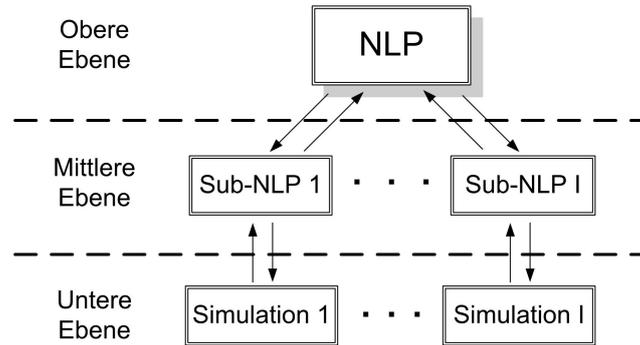


Abbildung 7.1: Struktur dreistufiger Parameteranpassungsansatz

nicht für alle Lösungen garantiert werden. Daher müssen für diesen Fall Ungleichungsnebenbedingungen bezüglich der Zustandsvariablen berücksichtigt werden, um den Abgleich des Modells mit den Messdaten durchzuführen. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist die Notwendigkeit der Berechnung von zweiten Ableitungen der Modellgleichungen bezüglich *aller* Variablen.

In dieser Arbeit werden die Ideen von Kim et al. (Kim et al. 1990) und Dovi und Palladino (Dovi & Paladino 1989) aufgegriffen und zu einem sequentiellen dreistufigen Ansatz wie in Abbildung 7.1 dargestellt weiterentwickelt.

In der oberen Ebene wird folgendes Optimierungsproblem gelöst:

$$\begin{aligned} \min_{\boldsymbol{\theta}} f &= \sum_{i=1}^I f_i = \sum_{i=1}^I \left[(\hat{\mathbf{y}}_i - \mathbf{y}_i)^T \mathbf{W}_{y,i} (\hat{\mathbf{y}}_i - \mathbf{y}_i) + (\hat{\mathbf{u}}_i - \mathbf{u}_i)^T \mathbf{W}_{u,i} (\hat{\mathbf{u}}_i - \mathbf{u}_i) \right] \\ \text{s.t.} & \end{aligned} \tag{7.2}$$

$$\boldsymbol{\theta}^{LB} \leq \boldsymbol{\theta} \leq \boldsymbol{\theta}^{UB}$$

Hier werden nur die Parameter als Optimierungsvariablen behandelt und die Variablen \mathbf{y} und \mathbf{u} werden als Funktionen von $\boldsymbol{\theta}$ behandelt. Die Dimension des Optimierungsproblems ist p . In der mittleren Ebene werden die NLP Data Reconciliation Probleme der einzelnen Datensätze in das Problem (7.2) untergeordnet verschachtelt. Mit konstanten Werten der Parameter, die von der oberen Ebene vorgegeben werden, besitzt das Sub-NLP Problem für Datensatz i , ($i = 1, \dots, I$), folgende Form:

$$\begin{aligned} \min_{\mathbf{u}_i} f &= \sum_{i=1}^I f_i = \sum_{i=1}^I \left[(\hat{\mathbf{y}}_i - \mathbf{y}_i)^T \mathbf{W}_{y,i} (\hat{\mathbf{y}}_i - \mathbf{y}_i) + (\hat{\mathbf{u}}_i - \mathbf{u}_i)^T \mathbf{W}_{u,i} (\hat{\mathbf{u}}_i - \mathbf{u}_i) \right] \\ \text{s.t.} & \\ \mathbf{h}_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{u}_i, \boldsymbol{\theta}) &\geq \mathbf{0} \end{aligned} \quad (7.3)$$

$$\mathbf{u}_i^{LB} \leq \mathbf{u}_i \leq \mathbf{u}_i^{UB}$$

Hier werden nur die unabhängigen Variablen \mathbf{u} als Optimierungsvariablen betrachtet und dadurch ergibt sich als Größe der Optimierungsprobleme l . Es gilt zu beachten, dass Ungleichungsnebenbedingungen in dieser Ebene erfüllt sein müssen. In der unteren Ebene, welche in das Sub-NLP Lösungsverfahren integriert ist, werden die gemessenen und ungemessenen abhängigen Variablen \mathbf{y} und \mathbf{x} , welche den größten Teil des gesamten Variablenraumes beinhalten ($n + m$), durch das Lösen des Gleichungssystems der Modellgleichungen mit Hilfe eines Newton-Raphson-Verfahrens ermittelt:

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i, \mathbf{u}_i, \boldsymbol{\theta}) = \mathbf{0} \quad (7.4)$$

Dieser Schritt wird bei konstanten $\boldsymbol{\theta}$ und \mathbf{u}_i berechnet. Dabei kann ein vorhandenes Simulationstool benutzt werden, um die Variablen \mathbf{x} und \mathbf{y} zu berechnen, welche zur Berechnung der Zielfunktion in (7.3) benötigt werden. Um die Rechenzeit für große Systeme zu verkürzen, sollte dabei die spärliche Besetzung des Gleichungssystems ausgenutzt werden. Bei erfolgreicher Konvergenz des Newton Schrittes berechnet sich das totale Differential des Gleichungssystems folgendermaßen:

$$\phi_i(\mathbf{u}_i, \boldsymbol{\theta}) = \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{u}_i} + \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{x}_i} \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial \mathbf{u}_i} = \mathbf{0} \quad (7.5)$$

Damit berechnen sich die Sensitivitäten der abhängigen zu den unabhängigen Variablen, welche bei der Lösung von Problem (7.3) benötigt werden:

$$\frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial \mathbf{u}_i} = - \left[\frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{x}_i} \right]^{-1} \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{u}_i} \quad (7.6)$$

mit den Jacobi-Matrizen des Gleichungssystems $\frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{x}_i}$ und $\frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{u}_i}$. Bei Systemen mit einer hohen Dimension von \mathbf{x} ist die Invertierung der Jacobi-Matrix $\frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{x}_i}$ (mit der

Dimension $(n+m)^2$) sehr aufwendig. Aus diesem Grund werden bei der numerischen Umsetzung die Gradienten mit Hilfe einer Gauss Elimination anstelle einer Matrix-Invertierung berechnet.

Die Sub-NLP Probleme der mittleren Ebene werden sequentiell für jeden Datensatz gelöst. Durch die reduzierte Dimension der einzelnen Sub-NLPs kann dafür eine beliebige Standard NLP Software verwendet werden. Da die einzelnen Probleme voneinander unabhängig sind, kann eine parallele Berechnung durchgeführt werden. Wie in Abbildung 7.1 gezeigt, werden die einzelnen Zielfunktionswerte addiert und an die obere Ebene übergeben. Zusätzlich werden für ein update der Parameter θ für die nächste Iteration die Sensitivitäten der unabhängigen Variablen \mathbf{u} und der abhängigen Variablen \mathbf{x} nach den Parametern benötigt. Dafür lässt sich die Optimalitätsbedingung der einzelnen Sub-NLPs der mittleren Ebene verwenden. Bei Konvergenz ($\mathbf{u}_i = \mathbf{u}_i^*$, $\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_i^*$) bei gegebenem θ ist die Optimalitätsbedingung des reduzierten Sub-NLP Problems:

$$\varphi(\mathbf{u}_i^*, \theta) = \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{u}_i} + \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{y}_i} \frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \mathbf{u}_i} = \mathbf{0} \quad (7.7)$$

Um die Gradienten zu berechnen, schlugen Dovi und Paladino (Dovi & Paladino 1989) eine Taylor-Reihen Approximation erster Ordnung der Gleichungen unter Verwendung von (7.5) und (7.6) bezüglich \mathbf{x}_i und \mathbf{u}_i vor. Wie bereits in (Dovi & Paladino 1989) hergeleitet benötigt dies die Berechnung von zweiten Ableitungen der Modellgleichungen \mathbf{g} bezüglich *aller* Variablen:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{x}_i^2}, \frac{\partial^2 \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{x}_i \partial \mathbf{u}_i}, \frac{\partial^2 \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{u}_i^2}, \frac{\partial^2 \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{x}_i \partial \theta}, \frac{\partial^2 \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{u}_i \partial \theta} \quad (7.8)$$

Die Berechnung der einzelnen Terme ist sehr aufwendig, besonders für den ersten Term in (7.8), welcher die Dimension $(n+m)^3$ besitzt. Für Systeme mit einer großen Anzahl an Variablen ist dies möglich. Allerdings lässt sich die Berechnung vereinfachen, wenn man die Gradienten der Zielfunktion der oberen Ebene (Problem (7.2)) analysiert:

$$\frac{df}{d\theta} = \sum_{i=1}^I \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{u}_i} \frac{\partial \mathbf{u}_i}{\partial \theta} + \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{y}_i} \left(\frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \mathbf{u}_i} \frac{d\mathbf{u}_i}{d\theta} + \frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \theta} \right) \quad (7.9)$$

welches umgeformt

$$\frac{df}{d\boldsymbol{\theta}} = \sum_{i=1}^I \left(\frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{u}_i} + \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{y}_i} \frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \mathbf{u}_i} \right) \frac{d\mathbf{u}_i}{d\boldsymbol{\theta}} + \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{y}_i} \frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad (7.10)$$

ergibt. Wenn die einzelnen Sub-NLPs konvergiert sind, dann verschwindet der erste Term in (7.10) gemäß Gl. (7.7) und die Gradienten lassen sich sehr einfach durch

$$\frac{df}{d\boldsymbol{\theta}} = \sum_{i=1}^I \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{y}_i} \frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad (7.11)$$

berechnen. Dadurch wird die Verwendung von $\frac{d\mathbf{u}_i}{d\boldsymbol{\theta}}$ vermieden und alle zweiten Ableitungen in 7.8 werden nicht benötigt, wodurch der Rechenaufwand erheblich reduziert wird. Da die partiellen Ableitungen der Zielfunktion bezüglich der abhängigen Variablen in (7.11) sehr einfach zu berechnen sind, müssen nur die Ableitungen $\frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \boldsymbol{\theta}}$ bestimmt werden. Um diese Gradienten zu bestimmen, lassen sich die Modellgleichungen bei Konvergenz der mittleren Ebene auswerten. Durch die partiellen Ableitungen von Gl. (7.4) an der Stelle $\mathbf{x}_i^*, \boldsymbol{\theta}$ ergibt sich:

$$\frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \boldsymbol{\theta}} + \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{x}_i} \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial \boldsymbol{\theta}} = \mathbf{0} \quad (7.12)$$

und dann

$$\frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial \boldsymbol{\theta}} = - \left[\frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{x}_i} \right]^{-1} \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad (7.13)$$

Für den Fall, dass Ungleichungsnebenbedingungen berücksichtigt werden ist anzumerken, dass diese keinen Einfluss auf die vorgestellte Prozedur haben, falls diese bei Konvergenz der Sub-NLPs der mittleren Ebene inaktiv sind. Wie bereits erwähnt dienen die Ungleichungsnebenbedingungen dazu, die Modellparameter innerhalb des modellkonsistenten Bereichs zu halten. Dies bedeutet, dass die Nebenbedingungen bei erreichter Konvergenz nicht aktiv sein sollten (für stabile Parameter). Allerdings können diese Nebenbedingungen an bestimmten Iterationen des NLP Problems der oberen Ebene aktiv werden, wenn schlechte Startwerte für die Parameter verwendet werden. In diesem Fall verschwindet der erste Term in Gl. (7.10) nicht. Dadurch wird die Gradientenberechnung, welche auf dieser Annahme basiert, nicht mehr exakt. Dies bedeutet, dass die Konvergenzgeschwindigkeit herabgesetzt wird nicht jedoch

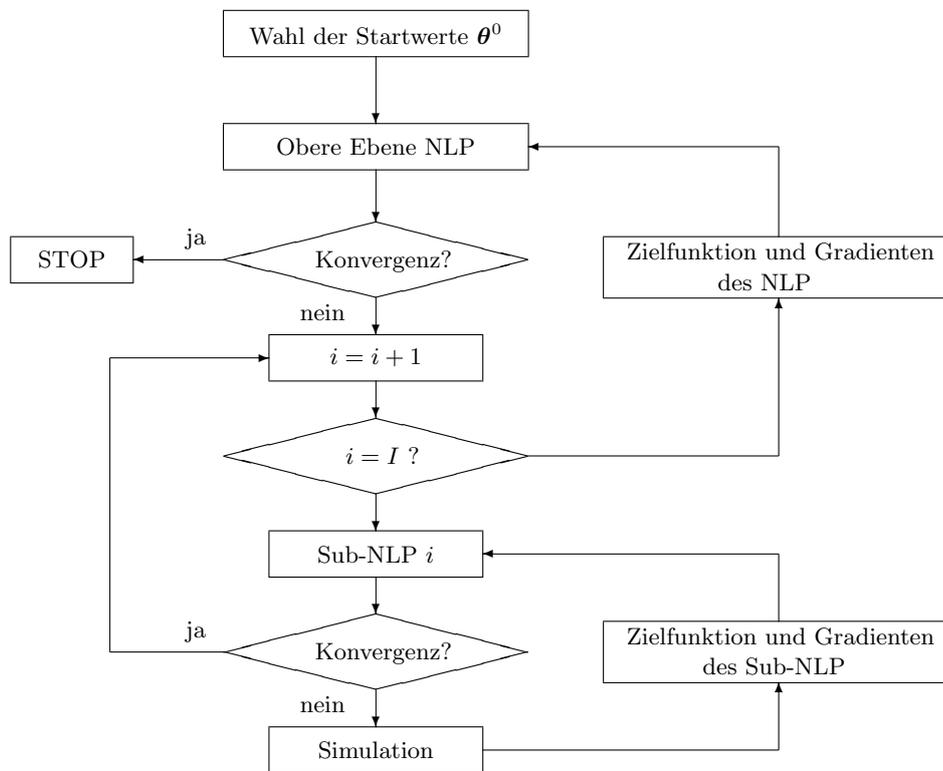


Abbildung 7.2: Ablaufdiagramm des sequentiellen Ansatzes

die Suchrichtung der Optimierung, da der zweite Term in Gl. (7.10) dominant ist für den Fall, dass einige beschränkte Zustandsvariablen auf ihren Grenzen liegen.

Bei der mathematischen Umsetzung müssen die unterschiedlichen Abhängigkeiten beachtet werden. Sowohl die abhängigen als auch die unabhängigen Variablen sind in der oberen Ebene Funktionen der Parameter, während die abhängigen Variablen in der mittleren Ebene Funktionen der unabhängigen Variablen sind. Aus diesem Grund wird das totale Differential der Zielfunktion zur Berechnung der Gradienten in beiden Ebenen benötigt. In der unteren Ebene sind die Zustandsvariablen Funktionen der unabhängigen Variablen, welche in der mittleren Ebene durch den NLP Löser ermittelt werden, und sie sind Funktionen sowohl der unabhängigen Variablen als auch der Parameter für die Berechnung der Sensitivitäten der oberen Ebene.

Wie in Abb. 7.2 zu sehen, ist die Umsetzung des Ansatzes relativ einfach. Es wird ein Standard NLP-Löser für die obere Ebene (Problem (7.2)) und für Sub-NLPs

der mittleren Ebene (Problem (7.3)) und ein Simulationsschritt in der unteren Ebene benötigt. Zur Lösung des beschränkten NLP Problems wird in der Regel ein SQP Algorithmus verwendet. Für die Schritte (I) und (II) in dem dargestellten Ablaufplan kann unter Umständen ein vorhandenes Simulationstool verwendet werden. Falls kommerzielle Simulatoren in der Lage sind die Jacobi-Matrizen des Gleichungssystems zu übergeben können diese in die Schätzroutine integriert werden. Da die Zustandsvariablen, welche den größten Teil des zu lösenden Variablenraumes ausmachen, durch die Simulation eliminiert werden, gibt es grundsätzlich keine Beschränkung bezüglich des Umfanges des Schätzproblems. Zusätzlich kann durch die voneinander unabhängige Berechnung der einzelnen Datensätze eine parallele Implementierung verwendet werden.

Der Nachteil des sequentiellen Ansatzes ist die niedrige Recheneffizienz. Wiederholte Berechnungen sind notwendig für den Simulationsschritt in der unteren Ebene und für das Lösen der NLP Probleme in der mittleren Ebene. Allerdings konvergieren beide Schritte für gewöhnlich relativ schnell, da die Initialisierung für das Optimierungsproblem und den Simulationsschritt, für welche jeweils die Messwerte der Variablen verwendet werden, in der Regel nahe bei der tatsächlichen Lösung liegen. Zusätzlich kann zur Beschleunigung der Konvergenz der NLP Probleme in der mittleren Ebene bei jeder Iteration der oberen Ebene mit neuen Parametern θ^k die Hesse-Matrizen der Sub-NLPs der letzten Iteration zur Initialisierung der Hesse-Matrizen der aktuellen Iteration verwendet werden. Dies lässt sich folgendermaßen herleiten. Man gibt eine Störung auf die Parameter in der Optimalitätsbedingung (7.7) an der Stelle \mathbf{u}_i^*, θ^k :

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi_i}{\partial \mathbf{u}_i} \frac{d\mathbf{u}_i}{d\theta} = 0 \quad (7.14)$$

Da die Hesse-Matrix das totale Differential zweiter Ordnung der Lagrange-Funktion bei Konvergenz von Problem (7.3) ist, müssen sowohl die Ungleichungs- wie auch die Gleichungsnebenbedingungen erfüllt sein. Die Hesse-Matrix des Sub-NLP ist dann die partielle Ableitung von Gleichung (7.7) bezüglich \mathbf{u}_i :

$$H_i(\mathbf{u}_i^*, \theta^k) = \frac{\partial \varphi_i}{\partial \mathbf{u}_i} \quad (7.15)$$

Aus (7.14) und (7.15) erhält man:

$$\frac{d\mathbf{u}_i}{d\boldsymbol{\theta}} = - \left[\frac{\partial \varphi_i}{\partial \mathbf{u}_i} \right]^{-1} \frac{\partial \varphi_i}{\partial \boldsymbol{\theta}} = - \left[H_i(\mathbf{u}_i^*, \boldsymbol{\theta}^k) \right]^{-1} \frac{\partial \varphi_i}{\partial \boldsymbol{\theta}} \quad (7.16)$$

Dies bedeutet, dass die Sensitivitäten der unabhängigen Variablen bezüglich der Parameter von der Hesse-Matrix der Sub-NLPs abhängen. Aus diesem Grund lässt sich die Konvergenzgeschwindigkeit der NLP Probleme der mittleren Ebene verbessern, indem deren Hesse-Matrizen für die Iteration $k + 1$ des Optimierungsproblems der oberen Ebene mit $H_i(\mathbf{u}_i^*, \boldsymbol{\theta}^k)$ initialisiert werden.

Die Startwerte für die Parameter der oberen Ebene sind oftmals schwer zu ermitteln. Sie haben jedoch einen wichtigen Einfluss auf die Berechnungen der mittleren und unteren Ebene. Schlechte Startwerte können zu Konvergenzschwierigkeiten in diesen beiden Ebenen führen. Dies ist kein Problem dieses speziellen Ansatzes zur Parameterschätzung, sondern vielmehr ein generelles Problem bei der Lösung von Schätzproblemen mit schlechten Startwerten. Zusätzliche Beschränkungen auf einige abhängige Variablen, welche sensitiv bezüglich der Parameter sind, können in die obere (7.2) und mittlere (7.3) Ebene eingeführt werden, um dieses Problem abzuschwächen. Dies bedeutet, dass bei der Suche nach den optimalen Parametern diese Variablenbeschränkungen berücksichtigt werden müssen. Eine weitere Möglichkeit die Probleme durch schlechte Startwerte abzumildern, ist die Initialisierung der Hesse-Matrix der Sub-NLPs an der ersten Iteration der oberen Ebene ($k = 0$) anzupassen. Gemäß (7.16) ist zum Erreichen eines neuen Optimums, nach einer Änderung der Parameter, die nötige Änderung der unabhängigen Variablen proportional zur Inversen der Hesse-Matrix:

$$\|d\mathbf{u}_i\| \propto \frac{\text{adj}[H_i]^T}{\det[H_i]} \|d\boldsymbol{\theta}\| \quad (7.17)$$

wobei adj und \det die Adjungierte bzw. die Determinante der Matrix darstellen und $\|\cdot\|$ die Norm des entsprechenden Vektors. Man kann erkennen, dass für schlechte Startwerte der Parameter sehr große Änderungen in den unabhängigen Variablen notwendig sind. Dies kann zu einer Divergenz in den NLP Problemen der mittleren Ebene oder der Simulationsebene führen. Gemäß Gl. (7.17) führt die Wahl einer initialen Hesse-Matrix, welche eine große Determinante aufweist, zu einer Mäßigung der Schrittweite der unabhängigen Variablen. In den meisten Fällen lässt sich die Startwerte für die Hesse-Matrix auch in Standard NLP Software vorgeben.

7.3 Untersuchungen anhand einfacher Beispielprobleme

Zur Untersuchung der grundlegenden Eigenschaften und der Anwendbarkeit wurde der entwickelte sequentielle Parameteranpassungsansatz auf eine Reihe von aus der Literatur übernommenen Testbeispielen angewendet. Mit diesen Untersuchungen sollen die Eigenschaften bezüglich Recheneffizienz, Konvergenzeigenschaften und Genauigkeit anhand nachvollziehbarer Ergebnisse untersucht werden.

7.3.1 Dampf-Flüssig Gleichgewicht

Dieses Beispiel ist von Kim et al. (Kim et al. 1990) übernommen und wurde bereits von anderen Autoren (z.B. (Esposito & Floudas 1998), (Gau & Stadtherr 2000)) verwendet. Ziel ist es, die beiden Parameter der Van Laar Gleichung zur Berechnung der flüssigseitigen Aktivitätskoeffizienten basierend auf binären Dampf-Flüssig Gleichgewichtsdaten für das System Methanol (1) und 1,2-Dichlorethan zu bestimmen. Messwerte für den Druck P [mmHg], die Temperatur T [K], die Molanteile in der Flüssigphase x_1 und in der Dampfphase y_1 sind aus (Reid, Prausnitz & Poling 1987) übernommen. Die Messwerte für fünf Datenpunkte sind in Tab. A.4 zusammengestellt.

Folgende Modellgleichungen wurden verwendet:

$$\gamma_1 x_1 p_1^0(T) - y_1 P = 0 \quad (7.18)$$

$$\gamma_2 (1 - x_1) p_2^0(T) - (1 - y_1) P = 0 \quad (7.19)$$

mit dem Dampfdruck der reinen Komponenten p_1^0 und p_2^0 , welche durch die Antoine-Gleichung gegeben sind:

$$p_1^0(T) = \exp\left(18.5875 - \frac{3626.55}{T - 34.29}\right) \quad (7.20)$$

$$p_2^0(T) = \exp\left(16.1764 - \frac{2927.17}{T - 50.22}\right) \quad (7.21)$$

und den Aktivitätskoeffizienten γ_1 und γ_2 , welche durch die Van-Laar-Gleichung bestimmt werden:

$$\gamma_1 = \exp \left[\frac{A}{RT} \left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{1-x_1} \right)^{-2} \right] \quad (7.22)$$

$$\gamma_2 = \exp \left[\frac{B}{RT} \left(1 + \frac{B}{A} \frac{1-x_1}{x_1} \right)^{-2} \right] \quad (7.23)$$

Die Temperaturwerte werden mit der Referenztemperatur $T_r = 323.15\text{K}$ skaliert. Der Parametervektor, welcher durch die obere Ebene ermittelt werden soll, ist:

$$\boldsymbol{\theta} \equiv \left[\frac{A}{RT_r} \quad \frac{B}{RT_r} \right]^T \quad (7.24)$$

Unter Verwendung des vorgeschlagenen Verfahrens werden der Druck P und der Molanteil in der Dampfphase y_1 als abhängige Variablen behandelt und in einer Simulationsebene berechnet. Die unabhängigen Variablen sind die Temperatur T und die Molanteile in der Flüssigphase x_1 . Der Vektor der Messwerte der Variablen ist:

$$\hat{\mathbf{z}}_i \equiv [\hat{\mathbf{y}}_i \hat{\mathbf{u}}_i]^T = [\hat{P}_i, \hat{y}_i, \hat{T}_i, \hat{x}_i]^T \quad i = 1, \dots, I \quad (7.25)$$

für welchen die Standardabweichungen $\boldsymbol{\sigma}_z = [0.75, 0.015, 0.1, 0.005]^T$ angenommen werden. Die Zielfunktion wird definiert als:

$$f = \sum_{i=1}^5 f_i = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^4 \left(\frac{z_{i,j} - \hat{z}_{i,j}}{\sigma_{i,j}} \right)^2 \quad (7.26)$$

Die oberen und unteren Grenzen der Parameter wurden auf $\theta_1^L = \theta_2^L = 1$ und $\theta_1^U = \theta_2^U = 2$ festgelegt. Die Grenzen der unabhängigen Variablen sind $\hat{\mathbf{u}} \pm 0.5\boldsymbol{\sigma}$. Die Startwerte der Parameter waren 1.5 und die unabhängigen Variablen wurden an den Messwerten initialisiert. In diesem Fall benötigte der Algorithmus 22 Iterationen um zur in Tabelle (Reid et al. 1987) gegebenen Lösung zu konvergieren. Die CPU-Zeit war dabei 0.03s.

Falls schlechte Startwerte für die Initialisierung der unabhängigen Variablen der mittleren Ebene vorliegen, ist es wünschenswert den Suchbereich durch Relaxierung der Grenzen zu vergrößern. Dies kann jedoch zu Problemen in der Simulationsebene führen. Um dieses Problem zu vermeiden wurden Ungleichungsnebenbedingungen

für den dampfseitigen Molanteil zu den jeweiligen Sub-NLP Problemen der einzelnen Datensätze hinzugefügt, um die Simulation zu stabilisieren:

$$h_i = 1 - y_{1,i} \geq 0 \quad (7.27)$$

Die Gradienten, welche bei der Optimierung für diese Nebenbedingungen benötigt werden, können aus der Gradientenberechnung in (7.6) übernommen werden:

$$\frac{dh_i}{d\mathbf{u}_i} = -\frac{\partial y_{1,i}}{\partial \mathbf{u}_i} \quad (7.28)$$

Unter Verwendung dieser Nebenbedingungen können die Grenzen der unabhängigen Variablen auf $\hat{T}_i \pm 5\text{K}$ für die Temperatur und $x_1 \in [10^{-5}, 0.999]$ für die flüssigkeitsseitigen Molanteile erweitert werden. Durch den vergrößerten Suchbereich kann das Ergebnis der Optimierung bereits nach 12 Iterationen des NLP Löser der oberen Ebene erreicht werden. Die gesamte Rechenzeit verlängerte sich auf 0.05s, woraus geschlossen werden kann, dass mehr Iterationen für die jeweiligen NLP Probleme der mittleren Ebene benötigt wurden, um die optimale Lösung für die unabhängigen Variablen zu bestimmen.

In vielen Parameterschätzproblemen sind nur grobe Schätzwerte für die Parameter verfügbar. Wie bereits in Kap. 7.2 erwähnt, kann dies zu Konvergenzproblemen in der mittleren und unteren Ebene führen. Um dieses Problem anzugehen, kann die Initialisierung der Hesse-Matrix der einzelnen Sub-NLP Probleme modifiziert werden. Um die Robustheit gegenüber unterschiedlichen Startwerten der Parameter zu untersuchen, wurden für die Hesse-Matrizen folgende Startwerte verwendet:

$$H_i^0 = 30 * E \quad (7.29)$$

mit der Einheitsmatrix E . Mit dieser Initialisierung der Hesse-Matrix konnte eine stabile Konvergenz für beliebige Startwerte der Parameter zwischen 1 und 8 erreicht werden mit denselben Ergebnissen für die Parameter und die unabhängigen Variablen, wie sie in Tabelle A.4 gegeben sind. Der entsprechende Wert der Zielfunktion ist $f = 3.2196$. Abhängig von den Startwerten variierte die Anzahl der benötigten Iterationen zwischen 12 und 22. Die gesamte Rechenzeit vergrößerte sich leicht, wurde aber nie größer als 0.1s. Der Grund dafür liegt in den kleineren Schrittweiten, welche durch eine größere Hesse-Matrix hervorgerufen werden, und dadurch in eine größere Anzahl an Iterationen für die NLP Probleme der mittleren Ebene. Für

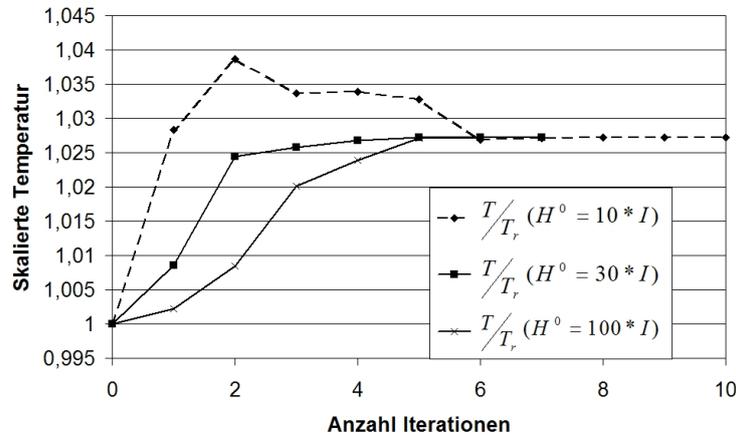


Abbildung 7.3: Skalierte Temperatur für Datensatz 1 während der Optimierung in der mittleren Ebene

Probleme dieser Größenordnung spielt jedoch die Rechenzeit nur eine sehr untergeordnete Rolle.

In Abbildung 7.3 sind die Werte der normierten Temperatur T/T_r für die ersten Iterationen eines Optimierungslaufes für die unabhängigen Variablen des Datensatzes 1 in der mittleren Ebene für verschiedene Initialisierungen der Hesse-Matrix dargestellt. Wenn, wie in diesem Fall, sehr große Änderungen der Parameter durch die obere Ebene vorgegeben werden, konvergiert die mittlere Ebene nicht mit der Einheitsmatrix als initialer Hesse-Matrix. Konvergenz kann in diesem Fall durch eine Skalierung der Hesse-Matrix erreicht werden. In Abb. 7.3 kann man sehen, dass durch eine Vergrößerung von $\det [H^0]$ die Schrittweite verringert und dadurch die Suche nach dem Optimum stabilisiert wird.

7.3.2 Wärmetauschernetzwerk

Das zweite Beispiel ist ein Wärmetauschernetzwerk, welches Biegler und Tjoa (Biegler & Tjoa 1993) entnommen ist und ebenfalls von Gau und Stadtherr (Gau & Stadtherr 2002) untersucht worden ist. Das Modell beschreibt ein Wärmetauschernetzwerk, welches in Abb. 7.4 abgebildet ist. Der Strom A wird durch die Ströme B, C und D mit Hilfe von vier Wärmetauschern aufgeheizt. Es wird eine konstante Wärmekapazität angenommen und die Temperaturen und Volumenströme werden wie angegeben gemessen. Die vier Auslegungsparameter der Wärmeübertrager

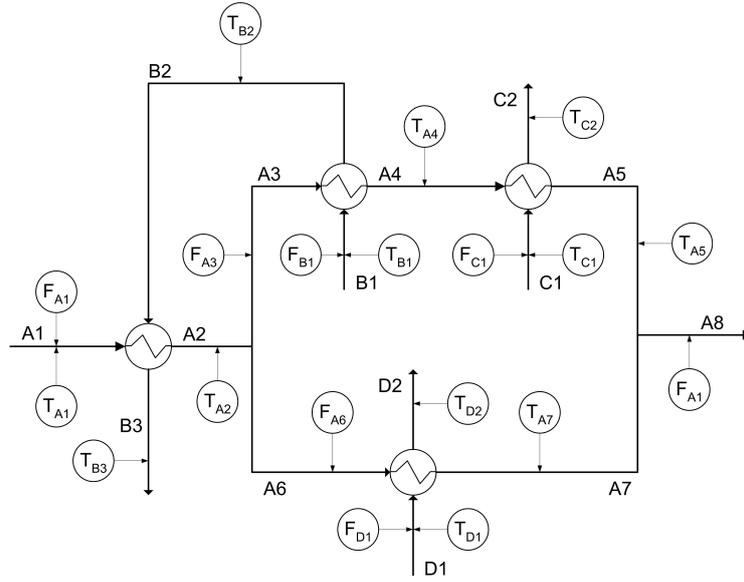


Abbildung 7.4: Flowsheet des Wärmeübertragernetzwerkes

$\theta = [UA_1, UA_2, UA_3, UA_4]^T$ sollen auf Basis der von Biegler und Tjoa (Biegler & Tjoa 1993) gegebene Messdaten ermittelt werden. Ausgehend von den Parameterwerten $\theta = [4.85, 4.00, 6.80, 5.35]^T$ wurden in (Biegler & Tjoa 1993) 20 Messdatensätze mit hinzugefügtem Messrauschen generiert. Das Modell beinhaltet Massen- und Energiebilanzen um die Wärmetauscher, Splitter und Mischer sowie Berechnungsgleichungen der vier Wärmeübertrager. Jeder Messdatensatz besteht aus 19 Variablen und das Modell aus folgenden 10 Gleichungen:

$$F_{A1} - F_{A3} - F_{A6} = 0 \quad (7.30)$$

$$F_{A1}(T_{A2} - T_{A1}) - F_{B1}(T_{B2} - T_{B3}) = 0 \quad (7.31)$$

$$F_{A3}(T_{A4} - T_{A2}) - F_{B1}(T_{B1} - T_{B2}) = 0 \quad (7.32)$$

$$F_{A3}(T_{A5} - T_{A4}) - F_{C1}(T_{C1} - T_{C2}) = 0 \quad (7.33)$$

$$F_{A6}(T_{A7} - T_{A2}) - F_{D1}(T_{D1} - T_{D2}) = 0 \quad (7.34)$$

$$F_{A1}T_{A8} - F_{A5}T_{A5} - F_{A6}T_{A7} = 0 \quad (7.35)$$

$$UA_1 \frac{(T_{B2} - T_{A2}) - (T_{B3} - T_{A1})}{\ln\left(\frac{T_{B2}-T_{A2}}{T_{B3}-T_{A1}}\right)} - F_{B1}(T_{B2} - T_{B3}) = 0 \quad (7.36)$$

$$UA_2 \frac{(T_{B1} - T_{A4}) - (T_{B2} - T_{A2})}{\ln\left(\frac{T_{B1}-T_{A4}}{T_{B2}-T_{A2}}\right)} - F_{B1}(T_{B1} - T_{B2}) = 0 \quad (7.37)$$

$$UA_3 \frac{(T_{C1} - T_{A5}) - (T_{C2} - T_{A4})}{\ln\left(\frac{T_{C1}-T_{A5}}{T_{C2}-T_{A4}}\right)} - F_{C1}(T_{C1} - T_{C2}) = 0 \quad (7.38)$$

$$UA_4 \frac{(T_{D1} - T_{A7}) - (T_{D2} - T_{A6})}{\ln\left(\frac{T_{D1}-T_{A7}}{T_{D2}-T_{A6}}\right)} - F_{D1}(T_{D1} - T_{D2}) = 0 \quad (7.39)$$

Folglich gibt es 9 unabhängige Variablen. In der Untersuchung wurden als unabhängige Variablen $\mathbf{u} = [F_{A1}, F_{B1}, F_{C1}, F_{D1}, F_{A3}, T_{A1}, T_{B1}, T_{C1}, T_{D1}]^T$ betrachtet, welche die Eingangsvariablen des Netzwerkes darstellen. Die Standardabweichung wurde auf 0.5 für die Volumenströme und 0.01 für die Temperaturen festgelegt. Zur Stabilisierung der Simulationsebene wurden vier Ungleichungsnebenbedingungen zu den einzelnen Sub-NLPs der mittleren Ebene hinzugefügt, um zu gewährleisten, dass der Strom A immer der kalte Strom in den Wärmeübertragern ist:

$$\begin{aligned} T_{B2,i} - T_{A1,i} &\geq 0 \\ T_{B1,i} - T_{A4,i} &\geq 0 \\ T_{C1,i} - T_{A5,i} &\geq 0 \\ T_{D1,i} - T_{A7,i} &\geq 0 \end{aligned} \quad (7.40)$$

in (Biegler & Tjoa 1993) wurden fünf unterschiedliche Schätzprobleme gelöst, wobei zwischen $I = 4$ und $I = 20$ Messdatenreihen verwendet wurden. Die Startwerte der Parameter wurden jeweils auf $\boldsymbol{\theta}^0 = [5.0, 4.0, 7.0, 5.0]^T$ festgelegt und die Startwerte der Variablen auf das 1.001-fache des jeweiligen Messwertes. Unter Verwendung des in 7.2 vorgestellten Ansatzes wurden die Grenzen der Parameter auf $\boldsymbol{\theta} \in [1, 10]$ und die der unabhängigen Variablen auf den Messwert ± 1.5 mal die Standardabweichung festgesetzt. Die Hesse-Matrizen der Sub-NLPs wurde auf $10 * E$ gesetzt.

Das Ergebnis der Parameteranpassung für alle fünf Versionen ist in Tabelle 7.1 gegeben. Die ermittelten Parameter stimmen sehr gut mit den in (Biegler & Tjoa 1993) gegebenen Werten überein. Auch die Werte der Zielfunktion in Tab. 7.1 zeigen eine gute Übereinstimmung der ermittelten Werte mit den Messwerten. Wie in Abbildung 7.5 zu sehen, steigt die CPU-Zeit linear mit der Anzahl der verwendeten Messdatensätze.

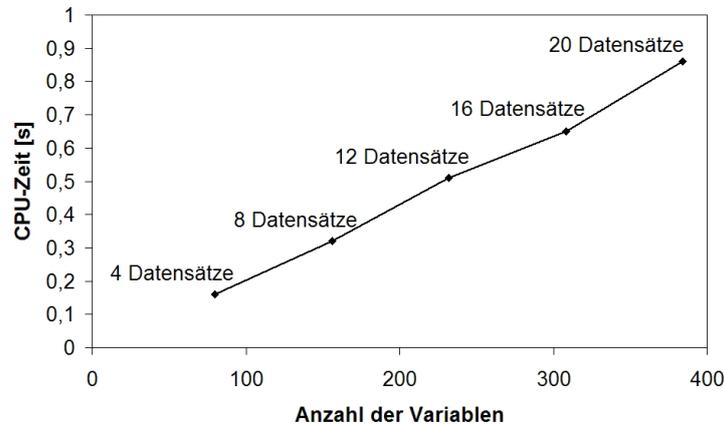


Abbildung 7.5: CPU-Zeit für Parameteranpassungsproblem Wärmeübertragernetzwerk mit unterschiedlicher Anzahl an Messdatensätzen

Bei 20 Messdatensätzen ergibt sich eine Gesamtzahl an 384 Variablen. Unter Verwendung des sequentiellen Parameteranpassungsansatzes enthält die obere Ebene nur 4 Optimierungsvariablen, in der mittleren Ebene müssen jeweils 9 unabhängige Variablen optimiert werden und in der unteren Ebene werden die 10 Zustandsvariablen mit Hilfe der 10 Modellgleichungen ermittelt. Die benötigte CPU-Zeit ist weniger als 1s, was die Effizienz des Algorithmus andeutet.

Tabelle 7.1: Ergebnisse Parameteranpassung Wärmtauschernetzwerk

Anzahl der Datensätze	4	8	12	16	20
UA_1	4.847538	4.847261	4.848286	4.848336	4.848167
UA_2	3.995819	3.997588	3.998738	3.999435	3.999198
UA_3	6.789496	6.790113	6.795360	6.797531	6.797092
UA_4	5.353738	5.352291	5.351097	5.351325	5.356499
Zielfunktionswert	$1.424 \cdot 10^{-2}$	$2.257 \cdot 10^{-2}$	$9.456 \cdot 10^{-2}$	0.104946	0.108201
CPU-Zeit[s]	0.160	0.320	0.511	0.651	0.861

7.3.3 CSTR-Modell

Dieses Beispiel ist von Kim et al. (Kim et al. 1990), Esposito und Floudas (Esposito & Floudas 1998) und Gau und Stadtherr (Gau & Stadtherr 2000) übernommen. Das Modell stellt einen stationären adiabaten CSTR mit einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung dar:



Mittels Simulation wurden fünf Messwerte der Prozessvariablen unter Hinzufügen von Messrauschen generiert: zwei unabhängige Variablen (Feedtemperatur T_0 und Feedkonzentration A_0) und drei abhängige Variablen (Ausgangstemperatur T und Ausgangskonzentrationen A und B). Das Modell besteht aus einfachen Massen- und Energiebilanzen um den Reaktor:

$$\frac{1}{\tau}(A_0 - A) - k_1 A = 0 \quad (7.42)$$

$$\frac{1}{\tau}(B_0 - A) + k_1 A = 0 \quad (7.43)$$

$$\frac{1}{\tau}(T_0 - A) + \frac{-\Delta H_r}{\rho c_p}(k_1 A) = 0 \quad (7.44)$$

mit der Verweilzeit τ (100s), der Reaktionswärme ΔH_r (-4180J/mol), der Dichte des Gemisches ρ (1.0g/l) und der Wärmekapazität des Gemisches c_p (4.18kJ/(kgK)). Die Reaktionsrate wird gegeben durch:

$$k_1 = c_1 \exp\left(\frac{-Q_1}{RT}\right) \quad (7.45)$$

mit den Arrhenius-Konstanten c_1 und Q_1 . Diese Parameter sollen anhand der Messdaten ermittelt werden. Wie in (Kim et al. 1990) wird eine Parametertransformation durchgeführt, wodurch folgende Gleichungen erhalten werden:

$$k_1 = \theta_1 \exp\left[-\theta_2 \left(\frac{T_r}{T} - 1\right)\right] \quad (7.46)$$

mit

$$\theta_1 = c_1 \exp\left(\frac{-Q_1}{RT_r}\right) \quad (7.47)$$

$$\theta_2 = \frac{-Q_1}{RT_r} \quad (7.48)$$

mit der Referenztemperatur T_r (800K). Die Messwerte wurden durch Hinzufügen von Messrauschen zu den zehn Datensätzen in (Kim et al. 1990) um die Parameterwerte $\theta_1 = 0.01717s^{-1}$ und $\theta_2 = 12.58$ generiert:

$$\hat{\mathbf{z}}_i \equiv [\hat{\mathbf{y}}_i \ \hat{\mathbf{u}}_i]^T = \left[\hat{A}_{0,i}, \hat{T}_{0,i}, \hat{A}_i, \hat{B}_i, \hat{T}_i \right]^T = \tilde{\mathbf{z}}_i + rand \cdot \boldsymbol{\sigma}_z \quad i = 1, \dots, I \quad (7.49)$$

wobei *rand* eine Zufallszahl auf dem Intervall $[-1 : 1]$ ist und $\tilde{\mathbf{z}}_i$ die tatsächlichen Werte der Variablen. Es wurden die Standardabweichungen $\boldsymbol{\sigma}_z = [\sigma_1, \sigma_2, \sigma_1, \sigma_1, \sigma_2]$ angenommen. Um die Robustheit des Ansatzes zu testen wurden 3 unterschiedliche Größenordnungen untersucht:

$$\begin{array}{lll} \text{Rauschen Level 1} & \sigma_1 = 0.01 & \sigma_2 = 1.0 \\ \text{Rauschen Level 2} & \sigma_1 = 0.05 & \sigma_2 = 5.0 \\ \text{Rauschen Level 3} & \sigma_1 = 0.10 & \sigma_2 = 10.0 \end{array} \quad (7.50)$$

Die Startwerte für die Parameter wurden auf $\theta_1^0 = 0.1$ und $\theta_2^0 = 10.0$ festgesetzt und die unabhängigen Variablen wurden an den erzeugten Messwerten initialisiert. Die Grenzen für die Parameter waren $\theta_1 \in [0.0001, 0.1]$ und $\theta_2 \in [5.0, 15.0]$. Die Grenzen der Variablen waren $\hat{\mathbf{z}}_i \pm 3\boldsymbol{\sigma}_z$. Die Hesse-Matrix der einzelnen Sub-NLPs wurde auf $30 * E$ festgelegt. Der vorgeschlagene Ansatz konvergierte in allen 3 Ebenen ohne die Verwendung von Ungleichungsnebenbedingungen in der mittleren Ebene. Da die Messwerte zufällig erzeugt werden, variieren die Ergebnisse der einzelnen Optimierungsdurchläufe voneinander. Um die Robustheit des Ansatzes zu untersuchen, wurden fünf Parameterschätzungen durchgeführt. Jeder mit anderen zufällig erzeugten Messwerten für jede der drei Größenordnungen des Messrauschens.

Tabelle 7.2 zeigt die Ergebnisse der Parameterschätzung. Für alle Optimierungsläufe konnten bei allen Größenordnungen des Messrauschens zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden, obwohl die Streuung der Parameter mit wachsender Standardabweichung der Messwerte anstieg. Während die Zielfunktion, welche gemäß (7.26) ermittelt wurde, nicht von der Größe des Messrauschens beeinflusst wird, vergrößert sich die Fehlerquadratsumme (7.51) mit steigendem Level des Messrauschens.

$$SSRES = \sum_{i=1}^I SSRES_i = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^5 (z_{i,j} - \tilde{z}_{j,i})^2 \quad (7.51)$$

²Sum of Squared Errors, Fehlerquadratsumme

Tabelle 7.2: Ergebnisse Parameterschätzung CSTR Modell

(a) Rauschen Level 1

	θ_1	θ_2	Zielfunktion	SSRES ²	CPU-Zeit [s]
kleinster Wert	0.017027	12.46108	7.06166	2.6637	0.36
größter Wert	0.017541	12.687	12.5422	5.4658	0.48
mittlerer Wert	0.01727	12.5836	9.5097	4.0993	0.416

(b) Rauschen Level 2

	θ_1	θ_2	Zielfunktion	SSRES ²	CPU-Zeit [s]
kleinster Wert	0.0166	12.2975	7.254	75.365	0.41
größter Wert	0.018729	13.2111	12.9541	154.49	0.48
mittlerer Wert	0.01759	12.7242	9.95654	103.1968	0.442

(c) Rauschen Level 3

	θ_1	θ_2	Zielfunktion	SSRES ²	CPU-Zeit [s]
kleinster Wert	0.017406	12.4865	7.7529	339.71	0.43
größter Wert	0.01943	13.28635	12.6697	483.38	0.54
mittlerer Wert	0.01818	12.7753	9.8389	397.4083	0.476

Die Untersuchungen anhand der einfachen Beispiele aus der Literatur zeigen, dass der entwickelte Ansatz in der Lage ist EVM-Parameteranpassungsprobleme für eine große Anzahl von Messdatensätzen zu lösen. Dabei zeigt sich, dass die benötigte Rechenzeit annähernd linear mit der Anzahl der betrachteten Messdatensätze ansteigt. Durch die Verwendung einer Simulationsebene werden die einzelnen Optimierungsebenen von der Lösung der großen Anzahl von abhängigen Zusatzvariablen entlastet und spezielle Maßnahmen zur Gewährleistung der Konvergenz können in diese Simulationsebene verlegt werden. Dies bedeutet allerdings auch, dass der Optimierungsalgorithmus auf die Konvergenz der Simulationsebene angewiesen ist.

Grundsätzlich lässt sich festhalten, dass der entwickelte sequentielle Ansatz geeignet ist, im Rahmen einer Online-Optimierung zur Parameteranpassung eingesetzt zu werden. Allerdings sollte aufgrund der verlängerten Rechenzeiten diese Parameteranpassung nicht in jedem Schritt der Online-Optimierung durchgeführt werden, sondern nur dann, wenn eine Abweichung zwischen dem Modell und den Messdaten aus der Anlage festgestellt wird.

7.4 Parameteranpassung für die AS-Kreislaufwäsche

Trotz der Komplexität des in Kap.4 vorgestellten Modells existieren für reale Prozesse immer Abweichungen zwischen dem Modell und der realen Anlage. Eine Modellvalidierung durch Thielert (Thielert 1997) zeigte eine Abweichung von bis zu 30% im Vergleich zum industriellen Prozess. Um das Modell im Rahmen einer Online-Optimierung zu verwenden, muss es den betrachteten Prozess über einen breiten Betriebsbereich so exakt wie möglich wiedergeben können. Daher wurden Modellparameter anhand von realen Messdaten aus der Pilotanlage modellbasiert angepasst, um die Modellgenauigkeit zu verbessern. Um die zu ermittelnden Parameter auszuwählen, wurde der physikalische Hintergrund der Modellparameter und ihr Einfluss auf das Simulationsergebnis untersucht.

Strömungsparameter C^V und C^L

Zur Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten k^V und k^L werden die Strömungsparameter C^V und C^L benötigt. Sie stellen den Einfluss der Art und der Oberflächeneigenschaften der Packung auf den Stoffübergang dar. Für viele kommerzielle Packungen sind diese Konstanten bekannt. Üblicherweise werden strukturierte Packungen in den Absorptions- und Desorptionskolonnen der Koksofengasreinigung eingesetzt, für die diese Strömungsparameter nicht tabelliert sind. Thielert (Thielert 1997) bestimmte diese Konstanten durch systematisches Ausprobieren und Vergleich der Simulationsergebnisse mit Messdaten von verschiedenen Koksofengasreinigungsanlagen. Da diese Parameter stark von den Eigenschaften und der Verteilung der Packung sowie dem Betriebspunkt abhängen, unterscheiden sie sich von Anlage zu Anlage oder verändern sich sogar während des Betriebes einer Anlage. Simulationsstudien haben gezeigt, dass die Temperatur viel weniger sensitiv auf eine Änderung der Strömungsparameter reagiert als die Konzentrationen. Im Falle der Desorption hat eine Änderung der flüssigseitigen Strömungsparameter einen stärkeren Effekt als eine Änderung der dampfseitigen Strömungsparameter, während im Falle der Absorption der entgegengesetzte Effekt beobachtet werden kann. Dies deutet darauf hin, dass der hauptsächliche Stoffübergangswiderstand auf der Flüssigseite für die Desorption und auf der Dampfseite bei der Absorption liegt.

Effektive Austauschfläche \bar{a}

Die effektive Austauschfläche ist ein weiterer entscheidender Parameter, welcher den Stofftransport sowohl in der Flüssig- wie auch in der Dampfphase bestimmt. Wie in Gleichung (4.4) zu sehen, wird die effektive Austauschfläche durch Strömungs- und Materialcharakteristiken beeinflusst. Obwohl viele Einflussfaktoren berücksichtigt werden, sind einige Effekte wie z.B. oberflächenaktive Stoffe, welche die Austauschfläche beeinflussen, nicht in dem verwendeten Modell enthalten. Der Einfluss von oberflächenaktiven Substanzen wird in Shen et al. (Shen & Maa 1999) und Thiele et al. (Thiele, Brettschneider, Repke, Thielert & Wozny 2003) untersucht. Der Einfluss einer Änderung von \bar{a} auf die Absorptions- bzw. Desorptionsrate wurde mit Hilfe von Simulationsstudien untersucht. Für den Fall der Desorption führt eine Vergrößerung der Fläche zu einer besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten die in (Thielert 1997) gegeben sind. Derselbe Effekt kann für die Absorption beobachtet werden, mit Ausnahme der NH_3 Konzentrationen, für die der entgegengesetzte Effekt beobachtet wird. Außerdem zeigen die Simulationsstudien, dass der Einfluss auf das Kolonnenverhalten durch eine Änderung der Austauschfläche größer ist als durch eine Änderung der Strömungsparameter C^V und C^L .

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der chemischen Reaktionen in dem Prozess sind über die Enhancementfaktoren mit der Hatta-Zahl korreliert (vergl. Gl (4.16d)). Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (4.6c) und der Karbamat-Reaktion (4.6d) wurden von Pinsent et al. ((Pinsent, Pearson & Roughton 1956a), (Pinsent, Pearson & Roughton 1956b)) untersucht. Die ermittelten Werte haben Gültigkeit im Bereich von 0°C bis 40°C . Der Temperaturbereich der Koksofengasreinigung liegt jedoch zwischen 20°C und 100°C . Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für Reaktion (4.6g) wurde von Thielert (Thielert 1997) in der selben Größenordnung angegeben. Die Geschwindigkeiten der übrigen Reaktionen wurden analog zu den Dissoziationsgeschwindigkeit der reagierenden Spezies bestimmt. Abbildung 7.6 zeigt den Einfluss einer 50%-igen Reduzierung der exponentiellen Terme der Geschwindigkeitskonstanten auf die quadratische Abweichung der Simulationsergebnisse von den Messwerten. Nur für die Reaktionen an denen CO_2 direkt oder indirekt beteiligt ist kann ein Einfluss auf die Konzentrationen festgestellt werden. Dies

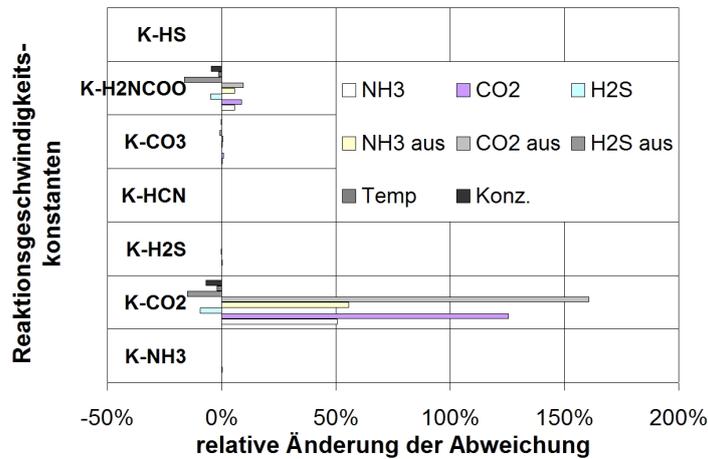


Abbildung 7.6: Relative Änderung bestimmter Zustandsgrößen nach einer Änderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten um 50% (Desorption)

kommt daher, dass diese Reaktionen kinetisch bestimmt sind. Aus diesem Grund wurden nur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Gleichungen (4.6c), (4.6d) und (4.6g) als zu schätzende Parameter berücksichtigt.

Wärmeverlust \dot{Q}_{loss}

Der Wärmeverlust \dot{Q}_{loss} wurde als zu bestimmender Parameter gewählt, da er sich nicht exakt im Voraus für eine bestimmte Kolonne bestimmen lässt. Er hängt stark von der Betriebstemperatur, dem Kolonnendurchmesser und der Isolierung der Kolonne ab.

Durch die durchgeführten Sensitivitätsstudien wurde festgestellt, dass diese Parameter einen bedeutenden Einfluss auf den Prozess haben und daher basierend auf realen Messdaten ermittelt werden sollten. Außerdem ist der Einfluss dieser Parameter für Ab- und Desorption unterschiedlich. Daher ist es notwendig, diese Parameter für beide Fälle getrennt zu bestimmen. Um die ausgewählten Parameter anzupassen, wurden Korrekturfaktoren eingeführt, welche die eigentlich zu bestimmenden

Parameter P_1, \dots, P_7 darstellen:

$$C_{adj}^V = P_1 \cdot C^V \quad (7.52a)$$

$$C_{adj}^L = P_2 \cdot C^L \quad (7.52b)$$

$$\bar{a}_{adj} = P_3 \cdot \bar{a} \quad (7.52c)$$

$$k_{CO_2,adj} = 10^{P_4(13.635-2895/T^L)} \quad (7.52d)$$

$$k_{NH_2COO,adj} = 10^{P_5(11.130-2530/T^L)} \quad (7.52e)$$

$$k_{CO_3,adj} = 10^{P_6(13.635-2600/T^L)} \quad (7.52f)$$

$$\dot{Q}_{loss} = P_7 \quad (7.52g)$$

7.4.1 Ergebnisse der Parameterschätzung

Zur Ermittlung der Parameter wurden Messdaten aus der Pilotanlage an stationären Punkten von sowohl Absorptions- wie auch Desorptionsversuchen verwendet. Wie in Kapitel 4 beschrieben beinhaltet das Prozessmodell für jede theoretische Trennstufe 35 abhängige Zustandsvariablen:

$$\tilde{\mathbf{x}} = \left[\mathbf{y}^B, \mathbf{y}^P, \mathbf{x}1^P, \mathbf{x}1^B, \mathbf{x}2, \dot{V}, \dot{L}, T^V, T^P, T^L \right]^T \quad (7.53)$$

Für die Pilotanlage wurden 12 theoretische Trennstufen berücksichtigt und für jede Kolonne wurden Messfehler für 15 unabhängige Steuervariablen für jeden Messdatensatz berücksichtigt. Diese beinhalten die Molanteile von NH_3 , CO_2 , H_2S , HCN und COG im Flüssigfeed und H_2O , NH_3 , CO_2 , H_2S und HCN im Dampf Feed, die entsprechenden Temperaturen und Volumenströme sowie den Wärmeverlust:

$$\mathbf{u}_i = \left[\dot{V}_i^F, T_i^{V,F}, \dot{L}_i^F, T_i^{L,F}, \mathbf{x}_i^F, \mathbf{y}_i^F, \dot{Q}_{loss,i} \right]^T \quad i = 1, \dots, I \quad (7.54)$$

mit der Anzahl der Messdatensätze I . Messwerte für alle diese Eingangsvariablen liegen offline vor. Zusätzlich muss die Summenbeziehung im Feed berücksichtigt werden. Daher wurden für die H_2O Konzentration im Flüssigfeed und die COG

Konzentration im Dampf Feed die Summenbeziehungen verwendet:

$$x_{H_2O}^F = 1 - \sum_{j=1}^5 x_j^F \quad (7.55a)$$

$$y_{COG}^F = 1 - \sum_{j=1}^5 y_j^F \quad (7.55b)$$

Wie in Faber et al. (Faber et al. 2003) erwähnt, kann das unbeschränkte NLP Problem in der mittleren Ebene des Parameterschätzansatzes zu Konvergenzproblemen in der Simulationsebene führen. Um diesem Problem entgegenzuwirken, werden Ungleichungsnebenbedingungen für besonders sensitive Variablen hinzugefügt. Für das Absorptions- Desorptionsmodell wurde die H₂O Konzentration der Dampfphase am Kopf der Kolonne als eine solche Variable identifiziert und daher wurde folgende Ungleichungsnebenbedingung zu den Optimierungsproblemen der mittleren Ebene hinzugefügt:

$$y_{H_2O,i} \leq 1 \quad (7.56)$$

Die Zielfunktion des Schätzproblems ist folgendermaßen definiert:

$$f = \sum_{i=1}^I f_i = \sum_{i=1}^I (f_j^y + f_i^u) \quad (7.57)$$

Die Zielfunktion besteht aus der Fehlerquadratsumme der abhängigen Variablen (6Temperaturen und 3 Konzentrationsmessungen für NH₃, CO₂ und H₂S über die Kolonnenhöhe):

$$f_i^y = \sum_{k=1}^6 \left(\frac{T_{i,k}^L - \hat{T}_{i,k}^L}{\sigma_{i,k}^{TL}} \right)^2 + \sum_{j=1}^3 \sum_{h=1}^3 \left(\frac{x_{i,j,h} - \hat{x}_{i,j,h}}{\sigma_{i,j,h}^x} \right)^2 \quad (7.58)$$

und der Fehlerquadratsumme der unabhängigen Variablen (Temperatur, Volumenstrom und flüssig- sowie dampfseitige Konzentrationsmessungen des Feeds):

$$\begin{aligned}
f_i^u = & \left(\frac{T_j^{F,L} - \hat{T}_j^{F,L}}{\sigma_i^{T^{F,L}}} \right)^2 + \left(\frac{\dot{L}_i^F - \hat{L}_i^F}{\sigma_i^{\dot{L}^F}} \right)^2 + \sum_{j=1}^5 \left(\frac{x_{i,j}^F - \hat{x}_{i,j}^F}{\sigma_i^{x^F}} \right)^2 + \\
& \left(\frac{T_j^{F,V} - \hat{T}_j^{F,V}}{\sigma_i^{T^{F,V}}} \right)^2 + \left(\frac{\dot{V}_i^F - \hat{V}_i^F}{\sigma_i^{\dot{V}^F}} \right)^2 + \sum_{j=1}^5 \left(\frac{y_{i,j}^F - \hat{y}_{i,j}^F}{\sigma_i^{y^F}} \right)^2 \quad (7.59)
\end{aligned}$$

Die Messungenauigkeiten für die Konzentrationsmessungen wurden in der Größenordnung von 5% angenommen (Brettschneider et al. 2004). Damit ergeben sich die Standardabweichungen zu:

$$\begin{aligned}
\sigma_i^T &= \sigma_i^{T^{F,L}} = \sigma_i^{T^{F,V}} = 0.1^\circ C; \quad \sigma_i^{\dot{V}^F} = 0.05 \cdot \hat{V}_i^F; \quad \sigma_i^{\dot{L}^F} = 0.05 \cdot \hat{L}_i^F \\
\sigma_i^x &= 0.05 \cdot \hat{x}_i; \quad \sigma_i^{x^F} = 0.05 \cdot \hat{x}_i^F; \quad \sigma_i^{y^F} = 0.05 \cdot \hat{y}_i^F
\end{aligned}$$

Die Messdatensätze wurden von unterschiedlichen stationären Betriebspunkten an der Pilotanlage aufgenommen, um einen möglichst breiten Gültigkeitsbereich abzudecken. Dabei wurden drei unterschiedliche Parameterschätzungen durchgeführt: Zuerst wurde angenommen, dass die Parameter sich für Absorption und Desorption voneinander unterscheiden und sie wurden getrennt voneinander ermittelt. Als zweites wurde der Wärmeverlust als ein Parameter angesehen, welcher sich mit den Betriebsbedingungen von Versuch zu Versuch ändert und somit für jeden Datensatz als lokaler Parameter ermittelt werden muss. Im dritten Fall wurden einheitliche Parameter basierend auf den Messdaten für Absorption und Desorption ermittelt.

Alle Rechnungen wurden mit doppelter Genauigkeit mit dem COMPAQ VISUAL FORTRAN[®] Compiler auf einem AMD ATHLON 1600+ Prozessor durchgeführt. Zur Lösung der NLP Probleme wurde ein Standard SQP Löser aus der IMSL[®] Bibliothek verwendet. Aufgrund der Komplexität und Größe des Modells ist die Parameterschätzung für die Koksofengasreinigung ziemlich rechenintensiv. Die mittlere CPU-Zeit betrug 9600s für alle 15 Datensätze. Dies ist für Online-Anwendungen akzeptabel, da die stationären Parameter nur ermittelt werden müssen, wenn sich entweder der Betriebspunkt oder die Konfiguration der Anlage ändert.

Ergebnisse Desorption

Die Messdatensätze wurden an unterschiedlichen Betriebspunkten der Desorption aufgenommen, einschließlich Vakuum-Versuche. Der Wärmeverlust \dot{Q}_{loss} hängt da-

Tabelle 7.3: Zielfunktionswerte vor und nach der Parameteranpassung - Desorption

	Anteile an der Zielfunktion					
	Gesamt	Temp.	Konz.	NH ₃	CO ₂	H ₂ S
vor Parameterschätzung	202619.8	7359.72	195261	13953.5	10493.3	168131
nach Parameterschätzung						
Fall 1	10728.43	4215.27	6496.94	1083.32	151.05	5237.53
Fall 2	10506.72	4144.09	6348.09	1051.55	144.63	5226.50
Fall 3	12945.48	5127.77	7801.63	1079.77	500.99	6193.07

bei sehr stark von der Temperatur in der Kolonne ab. Daher wurden drei unterschiedliche Fälle bei der Parameterschätzung untersucht. In Fall 1 ist der Wärmeverlust ein Parameter, welcher für alle Datensätze gültig ist. Dies bedeutet, dass ein mittlerer Wärmeverlust der betrachteten Betriebspunkte bestimmt wird. In Fall 2 wird der Wärmeverlust als unabhängige Variable für jeden Datensatz einzeln betrachtet, während die übrigen Parameter für alle Datensätze gültig sind. Im 3. Fall wird angenommen, dass ein Parametersatz für Absorption und für Desorption gültig ist außer dem Wärmeverlust, welcher als unabhängige Eingangsvariable für jeden Datensatz berücksichtigt wird. Damit wird der Wärmeverlust in den Fällen 2 und 3 in den NLPs der mittleren Ebene bestimmt, während Parameter P_7 in diesen Fällen keine Bedeutung hat.

Wie man in Tabelle 7.3 sieht, führt die Anpassung der Parameter zu einer deutlichen Reduzierung der Fehlerquadratsumme in der Zielfunktion verglichen mit den Simulationsergebnissen, welche durch systematisches Ausprobieren ermittelt wurden (Thielert 1997). Das beste Ergebnis wurde im Fall 2 erzielt, bei dem der Wärmeverlust für jeden Betriebspunkt einzeln abgeschätzt wurde. Dabei wurden nicht nur bessere Übereinstimmungen der Temperaturprofile, sondern auch der Konzentrationsprofile erzielt. Allerdings ist der Unterschied zwischen Fall 1 und 2 sehr gering. Fall 3 hingegen ergibt deutlich schlechtere Ergebnisse, da hier ebenfalls Absorptionsdaten bei der Parameterschätzung verwendet wurden, welche nicht nur an anderen Betriebspunkten, sondern auch mit einer anderen Anlagenkonfiguration erzeugt wurden.

Tabelle 7.4 zeigt die Werte der ermittelten Parameter. In den Fällen 1 und 2 werden sowohl die Austauschfläche als auch die Strömungsparameter deutlich vergrößert.

Tabelle 7.4: Ermittelte Parameter - Desorption

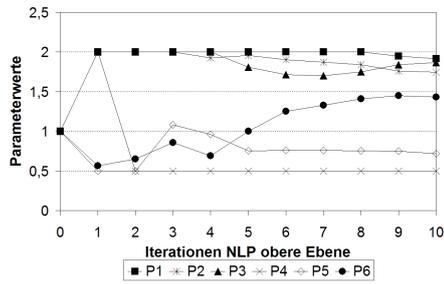
	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7
vor Parameterschätzung	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
nach Parameterschätzung							
Fall 1	1.98	1.5	1.87	0.5	0.76	1.45	-1.09
Fall 2	1.91	1.74	1.86	0.5	0.71	1.43	–
Fall 3	1.67	1.42	1.36	1.24	0.51	0.77	–

Da eine Änderung der flüssigkeitsseitigen Strömungsparameter einen stärkeren Einfluss auf den Stofftransport (für die Desorption) hat, wird dieser Parameter weniger stark verändert als der gasseitige Strömungsparameter. Die exponentiellen Terme in den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen für CO_2 und Karbamat werden verkleinert, während der Parameter der CO_3 Reaktion vergrößert wird. Der ermittelte Wärmeverlust in Fall 1 ist 580W, was ziemlich gut mit einem experimentell bestimmten Wärmeverlust von 800W übereinstimmt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass auch einige Vakuumversuche für die Schätzung herangezogen wurden.

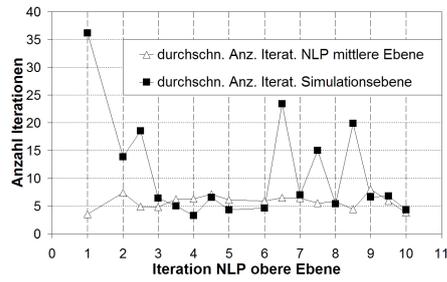
Abbildung 7.7(a) zeigt den Verlauf der Parameterwerte während der Optimierung in der oberen Ebene. Am Anfang werden große Änderungen der Parameter vorgenommen. Der Effekt kann in Abbildung 7.7(b) gesehen werden, in der die zum Erreichen der Konvergenz der NLP Probleme in der mittleren Ebene und der Simulationsebene notwendigen Iterationen dargestellt sind. Die Anzahl der benötigten Iterationen in den NLP Problemen der mittleren Ebene ist nahezu konstant für alle Iterationen der oberen Ebene, während die großen Veränderungen der Parameter in den ersten Iterationen sich deutlich in der Anzahl der benötigten Iterationen der Simulationsebene bemerkbar machen.

Interessanterweise werden gegen Ende der Optimierung einige Zwischenschritte im Line-Search Verfahren benötigt, was ebenfalls zu einem erhöhten Simulationsbedarf führt, obwohl sich die Parameter dabei kaum mehr verändern. Dies deutet die starke Nichtlinearität des Parameterschätzproblems dieses Prozesses an.

In Tabelle 7.5 ist die benötigte Rechenzeit der einzelnen Ebenen der sequentiellen Parameteranpassung für Fall 2 angegeben. Man sieht, dass 85% der gesamten CPU-Zeit zur Lösung des Simulationsproblems der unteren Ebene benötigt wird. Dies leuchtet ein, da hier der Großteil der gesamten Variablen berechnet werden muss.



(a) Verlauf der Parameter während der Optimierung



(b) Durchschnittliche Anzahl an benötigter Iterationen in der mittleren Ebene und Simulationesebene

Abbildung 7.7: Analyse Parameteranpassung Fall 2

Der Aufwand zur Berechnung der benötigten Ableitungen für die mittlere und obere Ebene ist nahezu gleich. Daher benötigt die Lösung eines einzelnen Sub-NLP Problems in der mittleren Ebene nahezu genausoviel Rechenzeit wie die Lösung des Optimierungsproblems in der oberen Ebene (in der mittleren Ebene werden 10 Unterprobleme gelöst). Diese Analyse hebt noch einmal die Grundidee hinter dem entwickelten Ansatz hervor, die Optimierung aufzuteilen und durch Verwendung einer Simulationesebene zu entlasten.

Tabelle 7.5: Benötigte CPU-Zeit - Desorption Fall 2

	CPU-Zeit [s]	prozent. Anteil an der gesamten CPU-Zeit
Simulationesebene	5449.58	86.9%
mittlere Ebene	747.19	11.9%
obere Ebene	72.58	1.2%

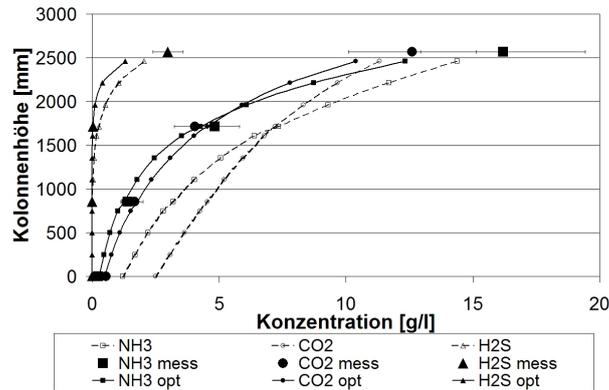
In Abbildung 7.8 sind die Konzentrations- und Temperaturprofile für die Simulationen, sowohl basierend auf den ursprünglichen Parametern als auch basierend auf den optimierten Parametern, den Messwerten gegenübergestellt. Abbildung 7.8(a) zeigt die Konzentrationsprofile über die Kolonnenhöhe der drei Komponenten NH_3 , CO_2 und H_2S vor und nach der Parameteranpassung für einen Betriebspunkt. Mit den ursprünglichen Parametern existieren große Abweichungen zwischen den Simu-

lationsergebnissen und den Messwerten. Dies liegt an einer Unterschätzung der Desorptionsrate, was zu einer zu hohen Konzentration am Ausgang der flüssigen Phase führt. Wie in Abbildung 7.8(c) zu sehen ist, kann dieser Effekt bei allen Messdatenreihen beobachtet werden. Besonders bei den H_2S Konzentrationen ist diese Abweichung von den Messwerten signifikant.

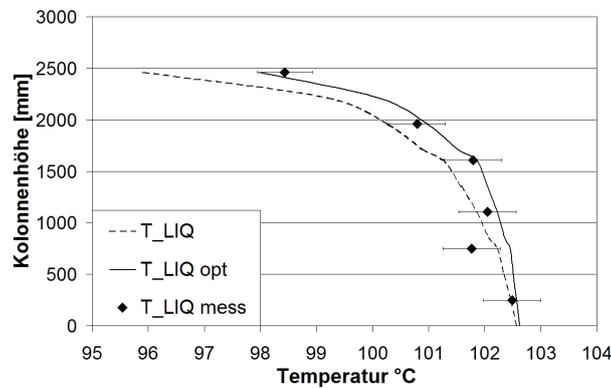
Ein Vergleich der Residuen vor und nach der Anpassung der Modellparameter ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Es wird ein QQ-Plot der Residuen und der Standard Normal-Quantile der Konzentrationen aller Desorptions-Messdatenreihen dargestellt. Man kann erkennen, dass die Streuung der Residuen nach der Parameteranpassung deutlich verringert ist. Außerdem weisen die Residuen nach der Parameteranpassung eine gute Normalverteilung für den Hauptteil der Konzentrationen auf. Allerdings existieren noch einige Ausreißer im Datensatz. Eine Erklärung dafür liegt in den großen Messabweichungen bei sehr geringen H_2S Konzentrationen am Sumpf der Kolonne. Wenn die H_2S Konzentrationen vernachlässigt werden, weichen die Simulationsdaten im Mittel um 30.7% von den Messwerten ab. Die Temperaturdaten liegen mit durchschnittlich 1.25% Abweichung in einem guten Bereich. Abbildung 7.8(b) zeigt das Temperaturprofil vor und nach der Parameteranpassung für einen Betriebspunkt. Das Temperaturprofil, basierend auf angepassten Parametern, zeigt eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Messdaten. Zu erwähnen ist, dass obwohl ein Wärmeverlust berücksichtigt und bestimmt wurde, das Temperaturprofil nach der Anpassung oberhalb des ursprünglichen Profils liegt. Dies zeigt die enge Verkopplung der Parameter untereinander.

Nach der Anpassung stimmen die Ergebnisse der Simulation ziemlich gut mit den Messdaten überein. Einzig für die H_2S Konzentrationen bleibt eine große Abweichung, wie in Abb. 7.8(a) zu sehen ist. Der Grund hierfür kann eine Modellunzulänglichkeit bezüglich H_2S sein. Dies bedeutet, dass unter Verwendung des vorhandenen Modell es nicht möglich ist, durch eine Anpassung der enthaltenen Parameter eine Verbesserung bezüglich dieser Modellabweichung zu erreichen. Dieser Effekt kann auch in Abbildung 7.10 gesehen werden, in welcher der Anteil der Konzentrationen am Sumpf der Kolonne an der Zielfunktion vor und nach der Parameteranpassung dargestellt ist. Nach der Parameteranpassung entfallen mehr als 25% der gesamten Zielfunktion auf die H_2S Konzentration im Sumpf der Kolonne. Abb. 7.8(c) zeigt, dass die Konzentrationen hauptsächlich zu klein sind, dass also der Stofftransport überschätzt wird. Eine Erklärung hierfür könnten Fehlverteilungs-

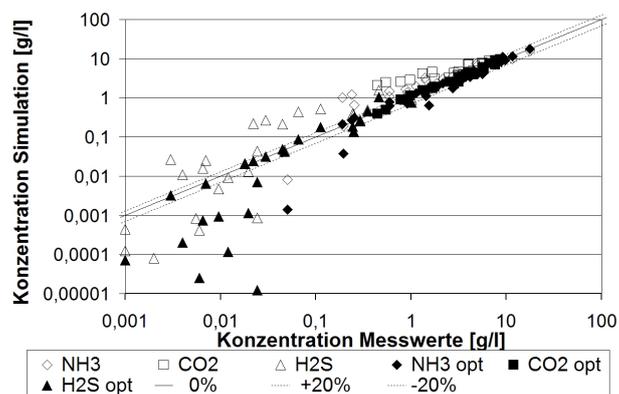
7.4 Parameteranpassung für die AS-Kreislaufwäsche



(a) Konzentrationsprofile Flüssigphase ein Datensatz

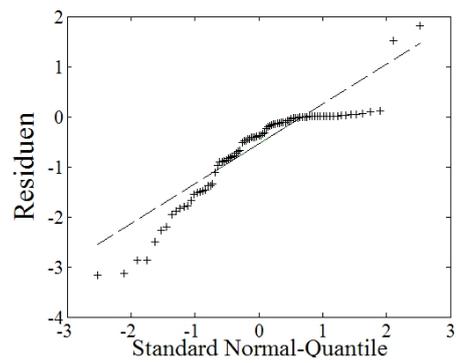


(b) Temperaturprofil Flüssigphase ein Datensatz

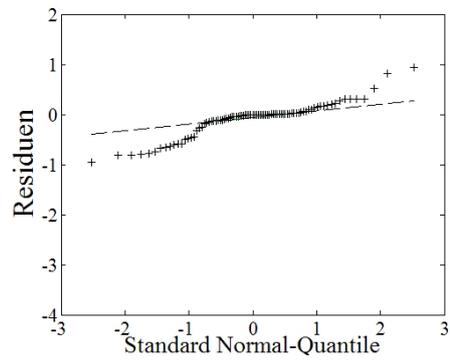


(c) Paritätenplot der Messwerte und Simulationsergebnisse

Abbildung 7.8: Vergleich Simulation - Messwerte vor und nach der Parameteranpassung - Desorption Fall 2



(a) Vor der Parameteranpassung



(b) Nach der Parameteranpassung

Abbildung 7.9: Q-Q Plot der Residuen der Konzentrationen - Desorption

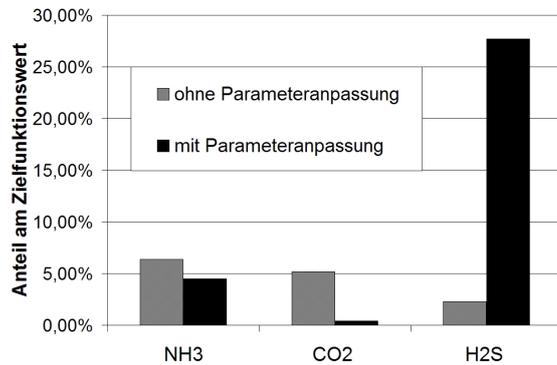


Abbildung 7.10: Anteil an der Zielfunktion für die Auslasskonzentration Flüssigphase - Desorption Fall 2

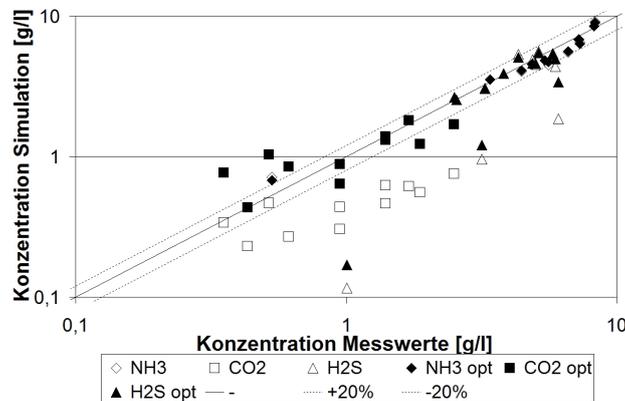


Abbildung 7.11: Paritätenplot der Messwerte und Simulationsergebnisse - Absorption

effekte in der Kolonne sein, welche zu einer Verschlechterung des Stoffaustausches führen. Untersuchungen zur Fehlverteilung und die Entwicklung eines entsprechenden Bypassmodells wurden in (Thiele & Wozny 2003) durchgeführt.

Ergebnisse Absorption

Abbildung 7.11 zeigt, dass das Modell mit den ursprünglichen Parametern im Falle der Absorption besser in der Lage ist, die Messwerte wiederzugeben. Nur die CO₂ Konzentrationen weisen eine Abweichung von mehr als 20% zu den Messdaten auf. Die mittlere Modellabweichung für die Konzentrationen liegt bei 28% vor der Anpassung der Parameter.

Tabelle 7.6: Zielfunktionswerte vor und nach der Parameteranpassung - Absorption

	Anteile an der Zielfunktion					
	Gesamt	Temp.	Konz.	NH ₃	CO ₂	H ₂ S
vor Parameterschätzung	124051.6	61798.6	62253	13151.8	48770	331.22
nach Parameterschätzung	5871.37	1341.15	4522.65	295.48	3439.22	773.73

Tabelle 7.7: Ermittelte Parameter - Absorption

	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7
vor Parameterschätzung	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
nach Parameterschätzung	1.5	0.93	1.17	0.86	1.02	0.77	0.

Die Werte der Zielfunktion vor und nach der Parameteranpassung sind in Tabelle 7.6 angegeben. Durch die Anpassung wird eine deutliche Reduzierung der Zielfunktion erreicht. Nur der Anteil, welcher zur H₂S Konzentration gehört, wird durch die Anpassung vergrößert, was wiederum auf ein Defizit des Modells bezüglich H₂S hindeutet. Wie auch in Abb. 7.11 zu sehen ist, wird eine deutliche Verbesserung der Modellgenauigkeit durch Korrektur der Unterschätzung des Stoffübergangs bezüglich CO₂ erreicht. Die ermittelten Werte der Parameter sind in Tabelle 7.7 gegeben. Die Änderung der Parameter fällt deutlich geringer aus als im Falle der Desorption. Im Vergleich mit den Parameterwerten aus (Thielert 1997) wird der dampfseitige Strömungsparameter vergrößert, während hingegen der flüssigkeitsseitige verkleinert wird. Für die Austauschfläche wurden nur geringe Korrekturen vorgenommen. Gegenständig zum Desorptionsfall wurden die exponentiellen Terme der CO₂- und Karbamat-Reaktion verkleinert und die der CO₃-Reaktion vergrößert. Wenn die Parameteranpassung nur für die Absorptionsversuche durchgeführt wird, kann die mittlere Modellabweichung auf 15.36% verringert werden.

Eine Auswertung und die Auflistung aller Messdaten und der ermittelten Simulationsergebnisse vor und nach der Parameteranpassung sind in (Faber, Li & Wozny 2004) gegeben.

8 Online Anwendung und experimentelle Umsetzung

Um die Anwendbarkeit und die Effektivität der entwickelten Online Strategie zu testen ist eine Validierung anhand der zur Verfügung stehenden Pilotanlage notwendig. Hierbei kann die Interaktion der einzelnen Elemente der Online-Optimierung untersucht werden und das Potential einer tatsächlichen Realisierung im industriellen Masstab abgeschätzt werden.

Im folgenden Abschnitt wird die Umsetzung einer entsprechenden Online Anwendung beschrieben. Dabei musste zunächst der Austausch der für eine Optimierung notwendigen Mess- und Stellgrößen zwischen dem Prozessleitsystem und dem eigentlichen Programm zur Online-Optimierung gewährleistet werden (Kap. 8.1). Anschließend wurde

8.1 Online Anbindung des Prozessleitsystems

Auf Basis des im Rahmen dieses Projektes entwickelten Modells wurde eine stationäre Online-Optimierung für die Pilotanlage durchgeführt. Dafür wurde ein Optimierungsproblem, bestehend aus Zielfunktion und Nebenbedingungen formuliert und das Optimierungsergebnis wurde über das Prozessleitsystem umgesetzt. Damit stehen dem Optimierer alle relevanten Prozessdaten wie Temperaturen, Drücke, Volumenströme und Level, sowie die Stellungen der Magnet- und Regelventile zur Verfügung und können zur Ermittlung der optimalen Stellgrößen verwendet werden. Die ermittelten Stellgrößen können dann direkt an das Prozessleitsystem übermittelt werden. In Abb. 8.1 ist die Online Schnittstelle schematisch dargestellt.

Über eine DDE (Dynamik Data Exchange) Einheit des PLS werden die Messdaten aus dem Prozessleitsystem (PLS) ausgelesen. DDE ist ein Standard Prozess Kommunikationsprotokoll für MS Windows 3.11 und NT. Sie erlaubt dabei Windows-Programmen, in diesem Fall MS-Excel, Daten einmalig oder zyklisch auszutauschen.

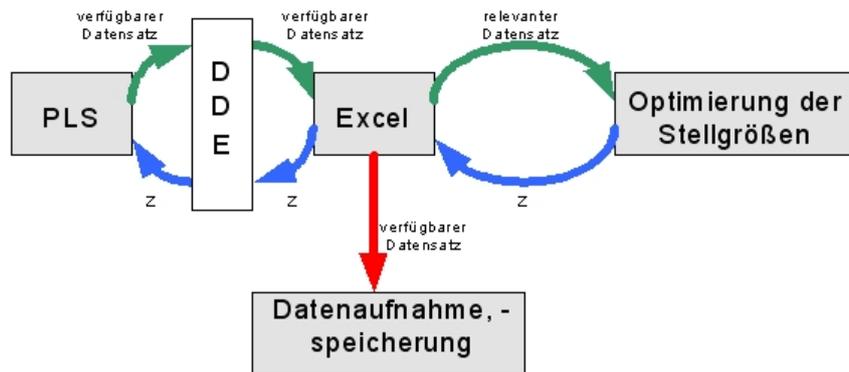


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Online Schnittstelle

Der Freelance 2000 DDE Server ist auf dem Gateway Rechner installiert. Somit ist Excel in der Lage, alle im Gateway ausgewählten Variablen online in der Freelance 2000 Prozesstation zu lesen und zu schreiben. Dafür wurde in MS-Excel ein VBA (Visual Basic für Applikationen) Programm erstellt um die Daten zu lesen, zu protokollieren und sie dem Optimierer in geeigneter Form zur Verfügung zu stellen. Die ermittelten Stellgrößen werden umgekehrt über die VBA Applikation und den DDE Server an das PLS übergeben.

8.2 Stationäre Online-Optimierung an der Modellanlage

Zur Optimierung wird ein sequentieller Ansatz auf Basis des in 4 vorgestellten Modells verwendet. Für die Optimierung werden also nur die Zielfunktion und Ungleichungsnebenbedingungen für die Prozessbeschränkungen verwendet. Die Zustandsvariablen werden in einer Simulationsebene ermittelt. Als Zielfunktion wird die Minimierung des Dampfmassenstroms gewählt, da dieser der hauptsächliche Kostenfaktor beim Betrieb der Desorptionskolonne ist. Da die Eingriffsmöglichkeiten an der Technikumskolonne beschränkt sind, stehen zur Optimierung nur wenige Stellgrößen zur Verfügung. Als Optimierungsvariablen werden folgende Größen betrachtet:

- Verdampferleistung
- Rücklaufverhältnis
- Temperatur Flüssigfeed

Um für die Optimierung einen anwendungsnahen Fall zu untersuchen, wurde der Betrieb einer realen Koksofengasreinigungsanlage analysiert. Für die Optimierung wurde die industrielle Entsäurerstufe ausgewählt und die Betriebsparameter bei der Umsetzung an der Technikumsanlage weitgehend übernommen. Eine vollständige Abbildung der realen Anlage ist nicht möglich, da die Verschaltungsmöglichkeiten der Technikumsanlage beschränkt sind. Im Entsäurer wird das vom H_2S -Wascher angereicherte Wasser von den sauren Bestandteilen weitgehend befreit. Gleichzeitig wird aus dem Entsäurer ammoniakreiches Wasser abgezogen und auf den H_2S -Wascher geleitet, um die Absorption von H_2S zu verbessern. Um die entsprechende Ammoniakkonzentration einzustellen, wird mit Ammoniak beladener Dampf aus dem NH_3 -Abtreiber in den Sumpf des Entsäurers geleitet. Zusätzlich wird der Entsäurer mit Rücklauf betrieben. Dabei sind gleichzeitig Vorgaben bezüglich der Reinheiten am Sumpf des Entsäurers einzuhalten. Bei der Umsetzung an der Technikumsanlage muss beachtet werden, dass in der Kolonne kein Seitenabzug vorhanden ist. Dadurch können die Vorgaben bezüglich der Reinheiten im Sumpf nicht direkt übertragen werden. Für den zu optimierenden Betriebspunkt wurden folgende Randbedingungen festgelegt:

In Anlehnung an den betrachteten Betriebsfall der realen Koksofengasreinigungsanlage wurden folgende Prozessbeschränkungen eingeführt:

Tabelle 8.1: Feedgrößen für den zu optimierenden Betriebsfall

	c_{NH_3} [g/l]	c_{CO_2} [g/l]	c_{H_2S} [g/l]	c_{NaOH} [g/l]	\dot{V} / \dot{L}	T [°C]
Dampffeed	4.5	0	0	0	15 kg/h	102.4
Flüssigfeed	10	7.2	2	2	118 l/h	80

- Konzentration NH_3 bei $h=856\text{mm} \geq 20\text{g/l}$
- Konzentration H_2S im Sumpf $\leq 0.5\text{g/l}$

Damit ergibt sich folgendes Optimierungsproblem:

$$\begin{aligned}
 \min_{M,R,T_{Feed}} \quad & f = \dot{M}_{Dampf} \\
 s.t. \quad & \\
 h_1 = c_{NH_3}^{865} - 20 \geq 0 \\
 h_2 = -c_{H_2S}^0 + 0.5 \geq 0
 \end{aligned} \tag{8.1}$$

Durch Simulationsstudien wurde zunächst der Einfluss der Optimierungsvariablen auf das Konzentrationsprofil untersucht.

Einfluss des Dampfmassenstroms

In Abb. 8.2 ist der Einfluss des Dampfmassenstroms auf die Konzentrationsprofile von NH_3 , H_2S und CO_2 dargestellt. Eine Verringerung des Dampfmassenstromes führt zu einer Verschlechterung der Trennleistung für NH_3 und H_2S . Dadurch steigen die Konzentrationen sowohl innerhalb der Kolonne als auch im Sumpf deutlich an. Dies ist im Hinblick auf die gewünschte NH_3 Konzentration auf Höhe des Seitenabzugs zum H_2S -Wascher ein gewünschter Effekt. Allerdings muss zusätzlich die Beschränkung der H_2S Konzentration im Sumpf beachtet werden. Für CO_2 wird im oberen Teil der Kolonne mit steigendem Dampfmassenstrom ebenfalls eine Verbesserung der Desorberleistung beobachtet. Im unteren Teil dreht sich dieser Effekt jedoch um. Hier kommen die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten NH_3 , H_2S und CO_2 zum Tragen. Das Vorhandensein von CO_2 als Überschusskomponente führt zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage der chemischen Reaktionen und damit zu einer verstärkten Löslichkeit von Kohlendioxid.

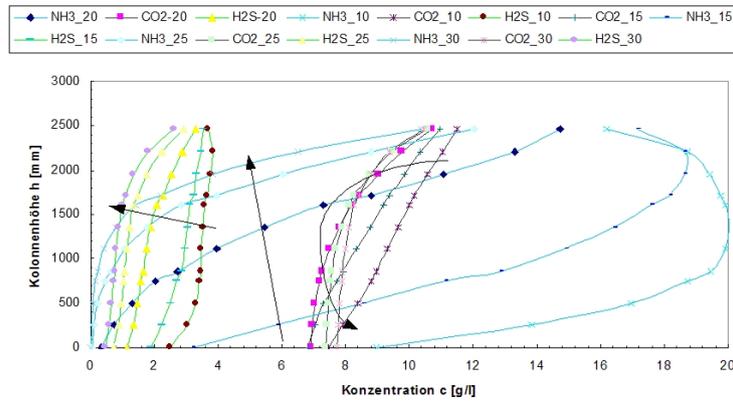


Abbildung 8.2: Einfluss des Dampfmassenstroms auf die Konzentrationsprofile

Einfluss des Rücklaufverhältnisses

In Abb. 8.3 ist der Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf die Konzentrationsprofile dargestellt. Mit steigendem Rücklaufverhältnis steigen die Konzentrationen in der Kolonne an. Der Einfluss auf die Konzentrationen im Sumpf der Kolonne ist dabei gering. Dadurch eignet sich das Rücklaufverhältnis sehr gut, um die Restriktionen bezüglich der Konzentration von NH₃ innerhalb der Kolonne einzustellen.

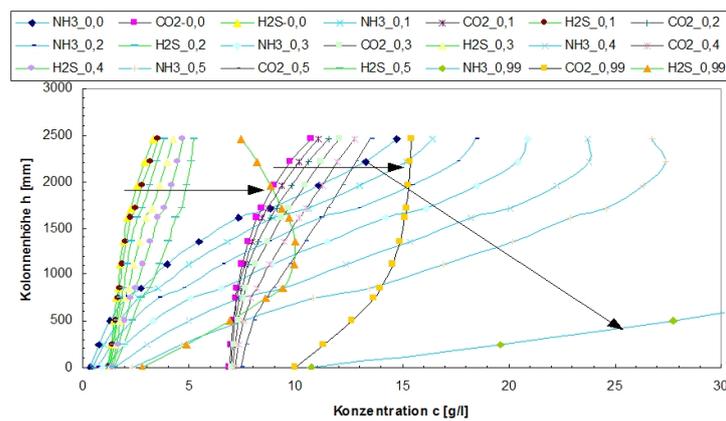


Abbildung 8.3: Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf die Konzentrationsprofile

Einfluss der Feedtemperatur

Durch eine Unterkühlung des Flüssigfeeds kondensiert im oberen Teil der Kolonne NH_3 und H_2S aus dem angereicherten Dampf aus. Dies wirkt wie ein Rücklauf, wodurch die Konzentrationen im oberen Teil der Kolonne mit sinkenden Temperaturen erhöht werden (siehe Abb. 8.4). Dieser Effekt kann für CO_2 nicht beobachtet werden. Allerdings verschiebt sich das chemische Gleichgewicht im unteren Teil der Kolonne, was eine erhöhte Löslichkeit von CO_2 und damit eine Verschlechterung der Desorberleistung zur Folge hat.

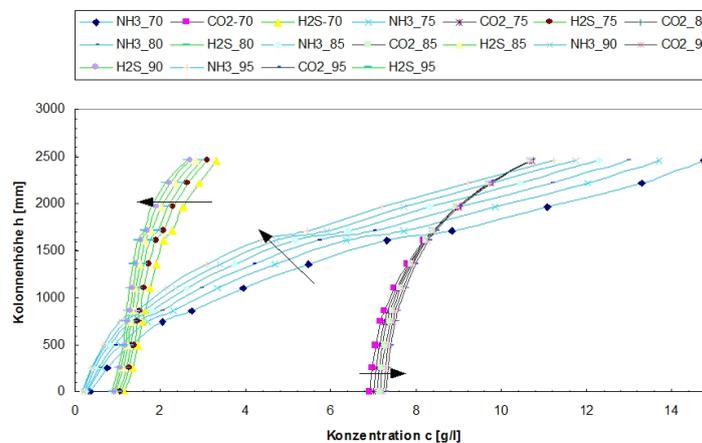


Abbildung 8.4: Einfluss der Feedtemperatur auf die Konzentrationsprofile

Zur Online-Optimierung wurde zunächst mit den in Tab. 8.1 dargestellten Randbedingungen ein stationärer Zustand an der Anlage eingestellt. Dabei wurde zunächst für den Rücklauf $R=0$ gewählt, um den stationären Zustand möglichst schnell zu erreichen. Da an der Technikumsanlage nur zwei Feedtanks mit je 100 Litern Volumen zur Verfügung stehen, ist der zeitliche Spielraum für die Durchführung eines Experiments sehr begrenzt. Nachdem der stationäre Zustand erreicht ist, werden Proben genommen, um den Betriebspunkt der Anlage mit den erwarteten Werten aus der Simulation vergleichen zu können und um die aktuellen Werte für die gemessenen Größen für die Online-Optimierung aufzunehmen. In Abb.8.5 ist der gemessene Konzentrationsverlauf über die Kolonnenhöhe, sowie die Konzentrationsprofile aus der Simulation aufgetragen. Als Simulationsbasis wurde dabei das Modell mit angepassten Parametern verwendet (siehe Kap7.4). Die Parameteranpassung wurde dabei

im Voraus auf Basis der 10 Desorptionsversuche aus der Datenbank durchgeführt. Für die ermittelten Konzentrationswerte ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Simulation.

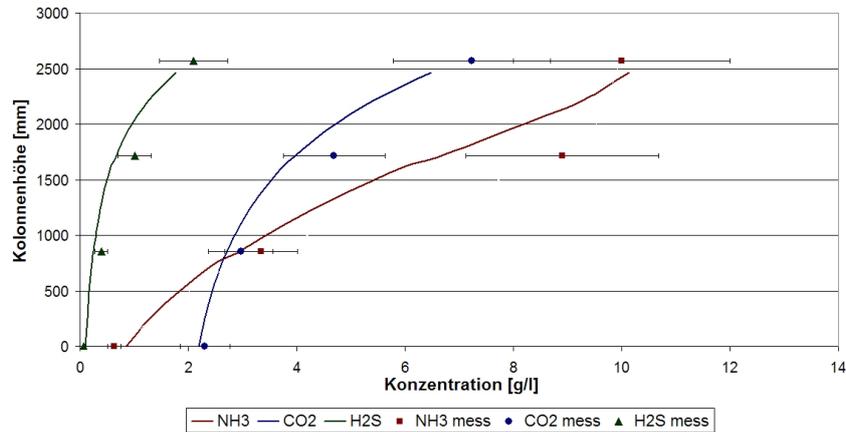


Abbildung 8.5: Konzentrationsprofile über die Kolonne vor der Optimierung der Stellgrößen

Ein Problem bei der Online-Optimierung der Technikumskolonne ist, dass die Konzentrationen nicht online gemessen werden können. Aus diesem Grund dienten als Basis für die durchgeführte Optimierung Messdaten der Konzentrationen, welche vorab aus dem Feed der Anlage gewonnen worden waren. Die Messdaten wurden dann in Dateien abgelegt, welche während der Online-Optimierung, zusammen mit den online aufgenommenen Werten für Temperaturen, Drücken und Volumenströmen, verwendet werden. Nach der Probennahme wurde die Online-Optimierung gestartet. Die ermittelten optimalen Werte der Stellgrößen sind in Tab. 8.2 dargestellt. In den Klammern stehen dabei jeweils die gewählten Startwerte für die Optimierung.

Tabelle 8.2: Optimierte Stellgrößen

\dot{M}_{Dampf} [kg/h]	Rücklauf	$T_{Flüssigfeed}$ [°C]
9.48	4.859	97.6575
(15.0)	(0)	(80.0)

Der Dampfmassenstrom wurde aufgrund der Zielfunktion so weit wie möglich verkleinert. Zur Einhaltung der Restriktionen bezüglich der NH_3 Konzentrationen in

der Trennstufe acht und der H₂S Konzentrationen im Sumpf der Kolonne wurden das Rücklaufverhältnis und die Temperatur des Flüssigfeeds deutlich erhöht. Die ermittelten Stellgrößen wurden automatisch an das PLS übergeben und der neue stationäre Betriebspunkt abgewartet. An diesem neuen Betriebspunkt wurden Proben genommen, um den Zustand der Anlage an dem optimierten Betriebspunkt zu kontrollieren. Die gemessenen Konzentrationsprofile sind in Abb.8.6 dargestellt. Für NH₃ und CO₂ zeigt sich wiederum eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Ergebnis der Optimierung, insbesondere wird die Vorgabe 20 g/l für NH₃ bei h=856mm gut eingehalten ($c_{mess}^{NH_3} = 19.778g/l$).

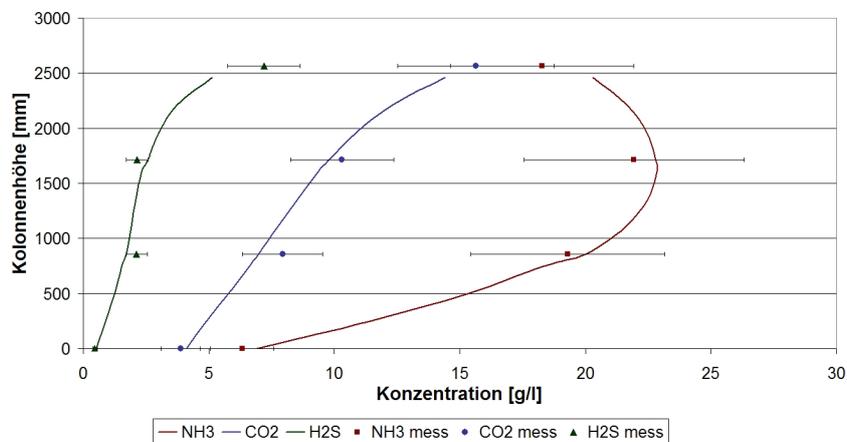


Abbildung 8.6: Konzentrationsprofile über die Kolonne nach der Optimierung der Stellgrößen

8.3 Untersuchungen zur dynamische Optimierung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Optimierung, basierend auf dem in Kap. 4.7 entwickelten dynamischen Prozessmodell, vorgestellt. Dabei soll untersucht werden, ob sich eine Online-Optimierung grundsätzlich auf das dynamische Prozessmodell unter Einhaltung der Prozessrestriktionen anwenden lässt, inwieweit die Prozessdynamik Einfluss auf das Ergebnis hat und welche Modifikationen in der Definition des Optimierungsproblems vorgenommen werden müssen.

Die grundlegende Herangehensweise bei der Definition und Optimierung des dynamischen Prozessmodells orientiert sich an der für den stationären Fall (vg.

Kap. 8.2). Das Optimierungsproblem wird allerdings im dynamischen Fall auf dem gesamten zu optimierenden Zeitbereich definiert und sequentiell von Zeitintervall zu Zeitintervall gelöst. Dabei wird ein modifizierter simultanen Optimierungsalgorithmus mit Diskretisierung sowohl der Zustands- als auch der Steuervariablen verwendet (Li 1998). Die Modifikation des simultanen Ansatzes basiert auf einer getrennten Behandlung der unabhängigen Variablen und der abhängigen Variablen. Dadurch kann die Anzahl der Variablen für das SQP-Verfahren wesentlich reduziert werden. Zur Berechnung der Sensitivitäten der Zielfunktion und der Nebenbedingungen ist es hier notwendig, die Gradienten der abhängigen Variablen nach den unabhängigen Variablen zu berechnen. Dabei werden mit Hilfe des Mehrschrittlokationsverfahrens (Li 1998) die benötigten Gradienten von Zeitschritt zu Zeitschritt sequentiell berechnet um die Größe der zur Berechnung notwendigen Matrizen zu beschränken. Eine genaue Beschreibung der mathematischen Umsetzung des Algorithmus für den dynamischen Fall findet sich in (Weissenburger 2007).

Analog zum stationären Fall (siehe Kap. 8.2) wurde das dynamische Optimierungsproblem wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}
 \min_{\dot{M}, R, T_{Feed}} \quad & f = \Phi = \int \dot{M}_{Dampf} dt \\
 \text{s.t.} \quad & \\
 & \mathbf{g}(\dot{\mathbf{x}}(t), \mathbf{x}(t), \boldsymbol{\theta}(t)) = 0 \\
 & h_1 = c_{NH_3}^{865} - 20 \geq 0 \\
 & h_2 = -c_{H_2S}^0 + 0.5 \geq 0
 \end{aligned} \tag{8.2}$$

Wie bereits erwähnt, wurden die drei zu optimierenden Größen normiert. Als Startwerte für die dynamische Optimierung wurden die in Tab. 8.3 dargestellten Ergebnisse der stationären Optimierung verwendet.

Tabelle 8.3: Startwerte für die Stellgrößen

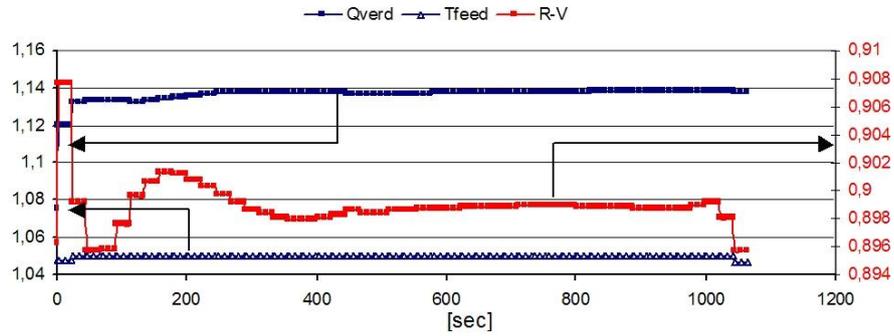
$\theta_1 : \dot{M}_{Dampf}$	$\theta_2 : R$	$\theta_3 : T_{Flüssigfeed}$
1.07	0.89	1.05

Das Szenario der dynamischen Simulation mit der anschließenden Optimierung

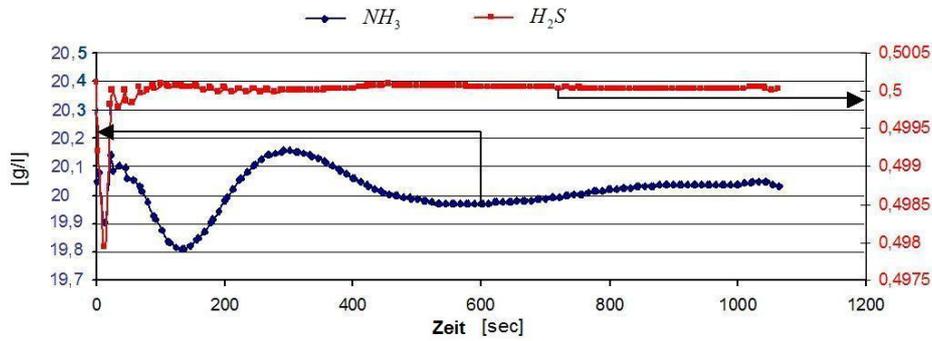
soll einen optimalen Übergang der Anlage bei auftretenden Störungen von einem stationären Zustand zu einem neuen optimalen stationären Betriebspunkt unter Einhaltung aller Restriktionen darstellen. Für den zu optimierenden Betriebspunkt wurden die Feedgrößen von der stationären Optimierung übernommen (siehe Tab. 8.1). Durch zahlreiche dynamische Simulationenstudien hat sich gezeigt, dass die Anlage bei Störungen, deren Ausmaß unter 10% liegt, zumeist weniger als 15 min braucht, um einen neuen stationären Betriebspunkt zu erreichen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur dynamischen Optimierung über einen Zeitraum von 20 min dargestellt.

In Abb. 8.7 sind der dynamische Verlauf der optimierten Stellgrößen und der Verlauf der in den Prozessrestriktionen kontrollierten Zustandsvariablen nach einem Sprung im Feedvolumenstrom von 10% dargestellt. In Abb. 8.7(a) kann man erkennen, dass sich die Verdampferleistung und auch die Feedtemperatur relativ schnell dem neuen optimalen Betriebspunkt annähern, während beim Rücklaufverhältnis deutliche Schwankungen zu erkennen sind. Dies kommt von der Schwingungsfähigkeit des Systems und dem Versuch des Optimierers die Prozessrestriktionen über den gesamten Zeithorizont einzuhalten. In Abb. 8.7(b) wird dieses Verhalten deutlich. Beide Konzentrationsrestriktionen werden im Rahmen der Toleranz über den gesamten Zeitbereich eingehalten. Die Schwingung bei der NH_3 Konzentration wird durch die Anpassung der Verdampferleistung gedämpft und bleibt im Rahmen der Modellgenauigkeit innerhalb der vorgegebenen Restriktionen.

Allerdings führt das Schwingen des Systems zu häufigen Problemen bei der Konvergenz des Optimierungsalgorithmus da unter Umständen inkonsistente Zustände bei der Berechnung der Gradienten der Nebenbedingungen auftreten können, wodurch der Algorithmus mit Fehlermeldung abbricht. Eine Möglichkeit diese Problematik zu umgehen ist eine Relaxierung des definierten Optimierungsproblems. Dabei wird eine Ungleichungsnebenbedingung entfernt und durch eine Fehlerquadratsumme in der Zielfunktion ersetzt. Dadurch werden auch Abweichungen von der vorgegebenen Restriktion erlaubt und dem Optimierungsalgorithmus mehr Freiheiten eingeräumt.



(a) Dynamischer Verlauf der Optimierungsgrößen



(b) Dynamischer Verlauf der Konzentrationen (Nebenbedingungen)

Abbildung 8.7: Ergebnisse der dynamischen Optimierung nach einer Störung (10% Zunahme Feedstrom)

$$\begin{aligned}
 \min_{\dot{M}, R, T_{Feed}} \quad & f = \Phi = \int \left[\dot{M}_{Dampf} + w \cdot \left(c_{NH_3}^{865} - c_{soll, NH_3}^{865} \right)^2 \right] dt \\
 s.t. \quad & \\
 & \mathbf{g}(\dot{\mathbf{x}}(t), \mathbf{x}(t), \boldsymbol{\theta}(t)) = 0 \\
 & h_2 = -c_{H_2S}^0 + 0.5 \geq 0
 \end{aligned} \tag{8.3}$$

Allerdings muss dabei beachtet werden, dass in diesem Fall unter Umständen stark unterschiedlich skalierte Terme in der Zielfunktion kombiniert werden und dadurch die Verwendung eines ausgleichenden Gewichtungsfaktors w notwendig ist.

In Abb. 8.8 sind die Ergebnisse von unterschiedlichen Definitionen der Zielfunk-

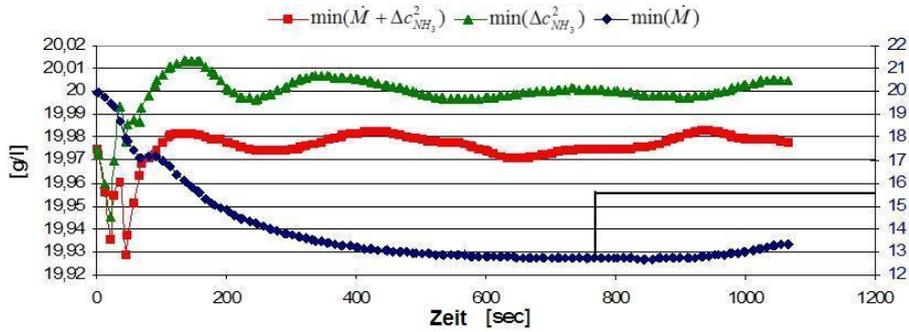
tion dargestellt. Dabei wurden die Definitionen der Zielfunktion aus (8.2) (Fall 1) und (8.3) (Fall 2) mit einer reinen Fehlerquadratsumme zur Einhaltung der NH_3 -Restriktion ohne Minimierung der Verdampferleistung (Fall 3) verglichen. In allen drei Fällen ist die Nebenbedingung h_1 in Gl. (8.2) nicht berücksichtigt. In Abb. 8.8(a) ist der Verlauf der NH_3 Konzentration dargestellt. Man kann erkennen, dass für den Fall der reinen Fehlerquadratsumme die Restriktion von 20g/l am besten eingehalten wird. Allerdings wird in diesem Fall keine Minimierung der Verdampferleistung vorgenommen, sondern ausschließlich auf die Einhaltung der Restriktionen geachtet. Bei der kombinierten Zielfunktion wird die NH_3 -Restriktion annähernd eingehalten und zusätzlich eine Minimierung der Verdampferleistung durchgeführt. In diesem Fall kann durch eine unterschiedliche Gewichtung der beiden Terme in der Zielfunktion der Schwerpunkt unterschiedlich gelegt werden. Für den Fall der reinen Minimierung der Verdampferleistung ohne Berücksichtigung von Restriktionen bezüglich NH_3 kann eine deutliche Verletzung der Nebenbedingung beobachtet werden.

Die Nebenbedingung bezüglich H_2S ist in allen drei Fällen unverändert berücksichtigt und wird immer eingehalten (siehe Abb. 8.8(b)). Durch die starke Veränderung der Verdampferleistung für Fall 1 kommt es zu einer größeren Veränderung der Konzentration im Kolonnensumpf, welche jedoch relativ schnell ausgeglichen und die Nebenbedingung wieder aktiv wird. Für die Fälle 2 und 3 kommt es nur zu leichten Abweichungen vom Sollwert, wobei durch den stärkeren Einfluss der Ammoniakkonzentration auf das Optimierungsergebnis in Fall 3 stärkere Schwingungen im System zu beobachten sind.

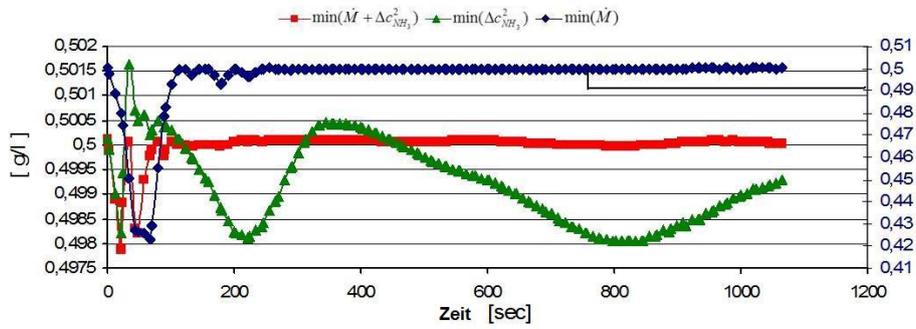
Abschließend lässt sich festhalten, dass sich das Optimierungsverfahren grundsätzlich auch auf den dynamischen Fall anwenden lässt. Allerdings treten, aufgrund der Größe des für den dynamischen Fall zu lösenden Optimierungsproblems, Probleme bezüglich der Recheneffizienz und der Konvergenz des Optimierungsalgorithmus auf. Die Konvergenzeigenschaften lassen sich durch eine Relaxierung des Optimierungsproblems verbessern, wobei eine kurzzeitige Verletzung der Nebenbedingungen in Kauf genommen wird. Allerdings ergeben sich dadurch Skalierungsprobleme aufgrund der unterschiedlichen Definitionen in der Zielfunktion. Eine ausführliche Untersuchung bezüglich der Skalierungsproblematik und der Wahl der Gewichtungsfaktoren in der Zielfunktion findet sich in (Weissenburger 2007).

Ob eine dynamische Optimierung im Onlinebetrieb notwendig ist hängt entschei-

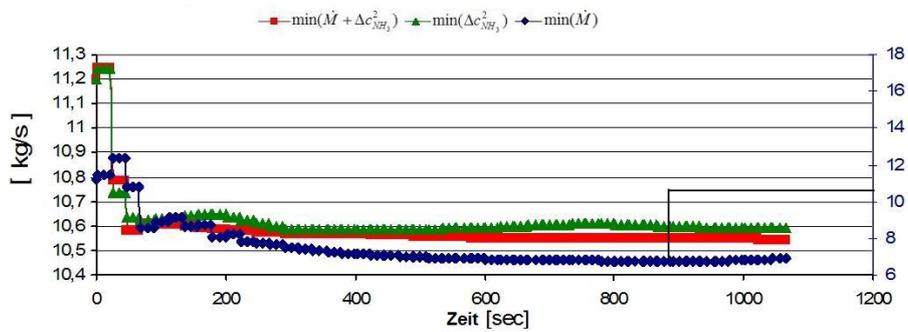
dend von dem dynamischen Verhalten und den Zeitkonstanten des betrachteten Systems, sowie der Häufigkeit und dem Ausmaß der zu erwartenden Störungen und der Striktheit der einzuhaltenden Nebenbedingungen ab. Da das betrachtete System relativ kurze Zeitkonstanten aufweist und für den Prozess der AS-Kreislaufwäsche nur sporadisch Störungen (z.B. Änderung der Kohlezusammensetzung) zu erwarten sind, kann in diesem Fall eine stationäre Optimierung des Betriebspunktes als ausreichend angesehen werden. Einschränkend ist zu sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit nicht der gesamte Prozess mit allen vor- und nachgeschalteten Anlagenteilen berücksichtigt wurde. Bei einer ganzheitlichen Betrachtung vergrößern sich, aufgrund der Wechselwirkungen der einzelnen Anlagenteile, die Zeitkonstanten erheblich und eine dynamische Betrachtungsweise kann unter Umständen notwendig sein.



(a) Dynamischer Verlauf der NH_3 Konzentration



(b) Dynamischer Verlauf der H_2S Konzentration



(c) Dynamischer Verlauf der Zielfunktion

Abbildung 8.8: Ergebnisse der dynamischen Optimierung für unterschiedliche Definitionen der Zielfunktion nach einer Störung (5% Zunahme Feedstrom)

9 Zusammenfassung und Ausblick

Durch den immer weiter steigenden Kostendruck und die steigende Anforderungen bezüglich Ressourcenschonung und Reduzierung der Umweltbelastungen werden herkömmliche Verfahren zur Betriebsführung in der Prozessindustrie an die Grenzen der Wirtschaftlichkeit gebracht. Dabei sind die Anforderungen an die Verfahren wie preiswertes Design und umweltschonender Betrieb vielseitig und teilweise auch gegenläufig. Bei vielen industriellen Prozessen basiert der konventionelle Betrieb auf der vorherigen Auslegung für einen konstanten Betriebspunkt. In der Realität ändern sich jedoch die Randbedingungen, so dass die Prozesse am vorgegebenen Betriebspunkt nicht optimal betrieben werden können. Hier liegt die besondere wissenschaftliche Herausforderung bezüglich der Online Optimierung, die Umweltrestriktionen sowie alle Produktanforderungen unter den gegebenen Anlagenbegrenzungen und den sich ändernden Echtzeit-Randbedingungen zur Minimierung der Betriebskosten gleichzeitig einzuhalten.

Ausgehend von den Ergebnissen der in der Literatur veröffentlichten Arbeiten, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine allgemeine Methodik zur Online-Optimierung erarbeitet und die einzelnen Elemente der Online-Optimierung (siehe Kap. 2) auf die Anwendbarkeit für große nichtlineare Systeme in der Prozessindustrie hin untersucht und entsprechend den daraus resultierenden Anforderungen erweitert und modifiziert. Das dabei entwickelte Gesamtkonzept zur Online-Optimierung wird anhand des industriell relevanten und hier exemplarisch ausgewählten Prozesses der Ammoniak-Schwefelwasserstoff-Kreislaufwäsche zur Reinigung von Kokereiabgasen umgesetzt und validiert.

Das Prozessmodell zur Beschreibung der AS-Kreislaufwäsche wurde im Rahmen dieser Arbeit in einer FORTRAN basierten Simulationsumgebung umgesetzt. Dabei konnte durch die implementierten Modellerweiterungen (siehe Kap. 4) eine deutliche Verbesserung der Modellgenauigkeit und der Recheneffizienz erzielt werden. Eine Implementierung der entwickelten Modellerweiterung in eine bestehende ChemCad

Simulation ergab eine Verkürzung der Rechenzeit um bis zu 70%. Des Weiteren ist es möglich mit dem entwickelten Modell den Kreislaufprozess simultan zu berechnen, was eine Anwendung im Rahmen einer Online-Optimierung erstmalig möglich macht.

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten 3-stufigen Ansatz zur Parameteranpassung (siehe Kap. 7.2) ist es möglich bestehende Simulationsmodelle zur modellbasierten Parameteranpassung zu verwenden (Faber et al. 2003). Im Gegensatz zu herkömmlichen simultanen oder sequentiellen Algorithmen zur Parameteranpassung ist dabei keine aufwendige mathematische Behandlung des Gleichungssystems für die Verwendung von großen nichtlinearen Modellen notwendig. Durch die Parameteranpassung basierend auf Messdaten aus der Pilotanlage konnte die mittlere Modellabweichung von 30% auf 15% reduziert werden (Faber et al. 2004). Der Ansatz zur Parameteranpassung wurde in weiteren Kooperationsprojekten, z.B. zur Bestimmung der Parameter eines short-cut Modells zur prädiktiven Berechnung der Trennleistung bei der Multikomponenten-Dreiphasenrektifikation (Villain, Faber, Li, Repke & Wozny 2005) und zur Bestimmung von Wachstumskinetiken für ein Modell zur Beschreibung von Membranbioreaktoren, erfolgreich angewendet.

Zur Ermittlung von systematischen und stochastischen Messfehlern wurde ein Verfahren zur robusten Data Reconciliation für große nichtlineare Systeme entwickelt (siehe Kap. 5). Durch Integration der Data Reconciliation (siehe Kap. 5) und dem Einbau zusätzlicher Messgeräte (siehe Kap. 3.2.5) konnte die Qualität der an der Pilotanlage aufgenommenen Messdaten deutlich verbessert werden. Durch simultane Identifikation von systematischen Messabweichungen konnten die durchschnittlichen Bilanzresiduen für die Messwerte um bis zu 66% reduziert werden. Durch Integration der Data Reconciliation in die Parameteranpassung konnte eine weitere Reduzierung der Modellabweichungen auf 12% erzielt werden (Faber, Li, Li & Wozny 2006).

Das verbesserte Prozessmodell wurde in eine sequentielle Optimierungsstruktur integriert und über eine Schnittstelle mit dem Prozessleitsystem verbunden. In Anlehnung an einen realen Betriebsfall für den Entsäurer der AS-Kreislaufwäsche wurde, basierend auf einem stationären Arbeitspunkt eine Online-Optimierung zur Minimierung der Verdampferleistung unter Einhaltung von Produktspezifikationen, an der Pilotanlage durchgeführt (siehe Kap. 8.2). Die dabei erzielten experimentellen Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen der Prädiktion des Optimierungsalgorithmus und dem sich an der Pilotanlage einstellenden optimierten Betrieb-

spunktes.

Um eine Online-Optimierung an einer realen Anlage umsetzen zu können ist es notwendig, den aktuellen Zustand der Anlage messtechnisch zu ermitteln. Das dabei auftretende Problem ist, dass sich einige zur Bestimmung des Betriebspunktes notwendige Zustandsgrößen nicht online messen lassen. Zur Ermittlung des aktuellen Betriebszustandes der Anlage wurde ein optimierungsbasiertes Verfahren zur Prozessbeobachtung entwickelt (siehe Kap. 6) und in die Online-Optimierungsstruktur integriert (Faber, Arellano-Garcia & Wozny 2006). Anhand einer Analyse der Beobachtbarkeitsmatrix wurden die aufzunehmenden Messstellen ermittelt und zusätzliche Messgeräte in die Pilotanlage integriert. Mit Hilfe des entwickelten Beobachters wurde der Betriebspunkt anhand von Online aufgenommenen Messdaten an der Pilotanlage ermittelt. Durch iterative Anpassung der Gewichtungsmatrix des resultierenden Optimierungsproblems konnte die Qualität der ermittelten nicht messbaren Größen deutlich verbessert werden. Mit Hilfe des entwickelten Beobachters lässt sich die Optimierung direkt an der Anlage implementieren.

Basierend auf den erzielten Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich neue potentielle Anwendungen für den entwickelten Lösungsansatz.

Der Ansatz zur Ermittlung der nicht messbaren Prozessgrößen anhand von online messbaren Größen lässt sich, durch die, anhand von aus dem Modell bekannten Gradienten erzeugten, Informations- und Sensitivitätsmatrizen, auf Fragestellungen der optimalen Versuchsplanung und der Modelldiskriminierung erweitern. Dabei soll ausgehend von unterschiedlichen Prozessmodellen ein systematischer Ansatz zur Modellauswahl, Parameteranpassung, Versuchsplanung und Prozessbeobachtung entwickelt werden.

A Anhang

A.1 R&I - Fließbild der Desorptionsanlage im Technikum

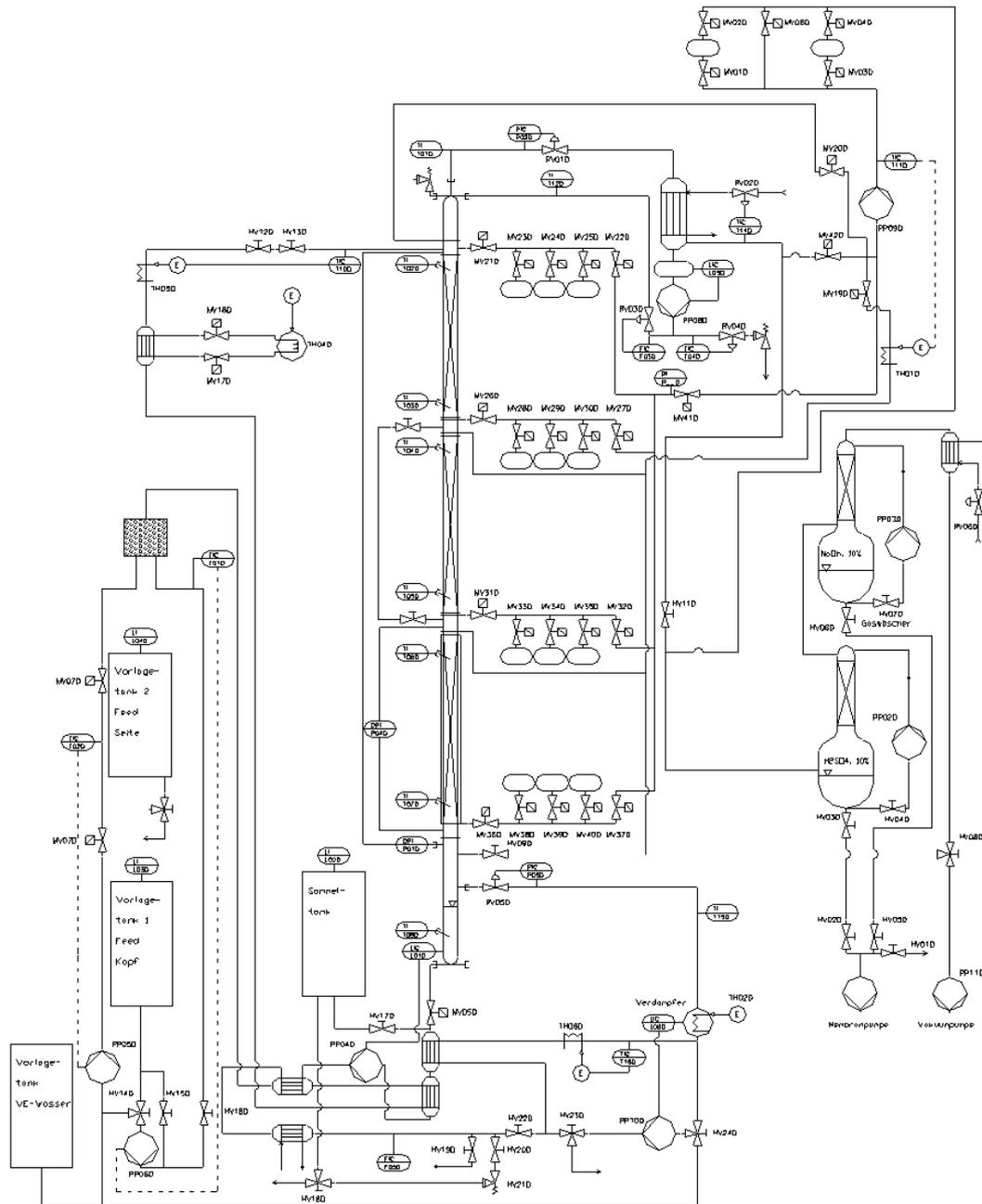


Abbildung A.1: R&I - Fließbild der Desorptionskolonne am Technikum

A.2 R&I - Fließbilder zusätzliche Messgeräte

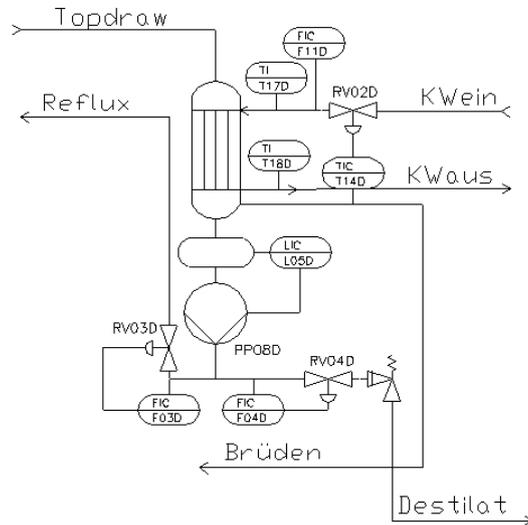


Abbildung A.2: Zusätzliche Messstellen am Kühlwasserstrom des Kondensators

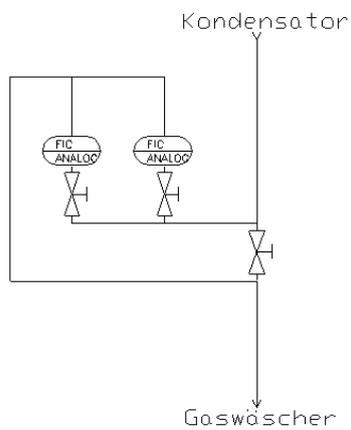


Abbildung A.3: Zusätzliche Durchflussmesser für den nicht kondensierten Dampfstrom hinter dem Kondensator

A.3 Ablaufdiagramm simultanes Lösungsverfahren

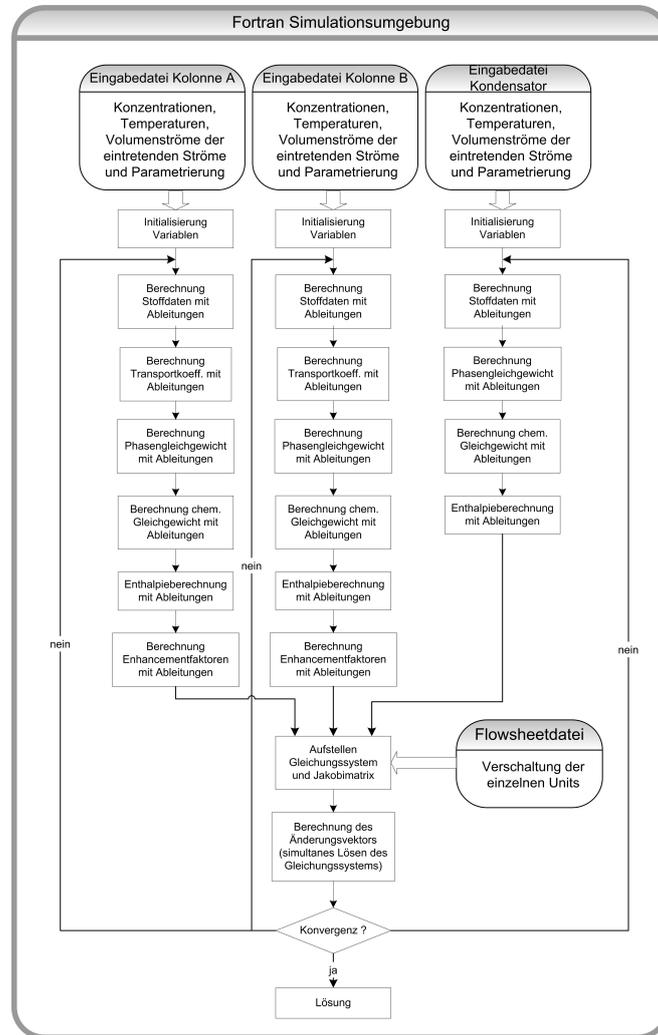


Abbildung A.4: Simultanes Lösungsverfahren auf Basis eines FORTRAN Simulationstools mit analytischer Gradientenberechnung

A.4 Feedparameter für die dynamische Modellvalidierung

A.4.1 Absorption

Tabelle A.1: Feedgrößen dynamische Simulationsstudien (großtechnischer Maßstab)

	x_{NH_3} [kmol/kmol]	x_{CO_2} [kmol/kmol]	x_{H_2S} [kmol/kmol]	x_{H_2O} [kmol/kmol]	x_{NaOH} [kmol/kmol]
Dampffeed	0.01458	0.0201	0.005237	0.020042	0
Flüssigfeed	0	0.007213	0.000466	0.981877	0.010442
	\dot{V} / \dot{L} [kmol/s]	T [°C]			
Dampffeed	5228.711	25.0			
Flüssigfeed	9546.37	25.0			

A.4.2 Desorption

Tabelle A.2: Feedgrößen dynamische Simulationsstudien (großtechnischer Maßstab)

	x_{NH_3} [kmol/kmol]	x_{CO_2} [kmol/kmol]	x_{H_2S} [kmol/kmol]	x_{H_2O} [kmol/kmol]	x_{NaOH} [kmol/kmol]
Dampffeed	0	0	0	1	0
Flüssigfeed	0.013558	0.004593	0.001854	0.97550	0.004495
	\dot{V} / \dot{L} [kmol/s]	T [°C]			
Dampffeed	2775.465	102			
Flüssigfeed	21677.35	70			

A.4.3 Experimentelle Validierung

Tabelle A.3: Feedgrößen experimentelle Validierung des dynamischen Modells (Pilotmaßstab)

Dampffeed	c_{NH_3} [ppm]	c_{CO_2} [ppm]	c_{H_2S} [ppm]	F-Faktor $\left[\frac{m}{s} \sqrt{\frac{kg}{m^3}} \right]$	T [$^{\circ}C$]	
	14300	20120	5136	1.8	25	
Flüssigfeed	c_{NH_3} [g/l]	c_{CO_2} [g/l]	c_{H_2S} [g/l]	c_{KOH} [g/l]	\dot{L} l/h	T [$^{\circ}C$]
	0.0001	17.33	0.866	31.98	69.94	24.98

A.5 Numerische Umsetzung des sequentiellen Ansatzes zur Parameteranpassung

- Wahl der Startwerte θ^0 .
- Zähler des Optimierungsproblems der oberen Ebene $k = 0$.
- Zu jeder Iteration k :
 - A Berechnung der Zielfunktion $f = \sum_{i=1}^I f_i$ und der Gradienten $\frac{df}{d\theta} = \sum_{i=1}^I \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{y}_i} \frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \theta}$ durch wiederholten Aufruf der Sub-NLPs der mittleren Ebene:
 - i Wahl der Startwerte \mathbf{u}_i^0 .
 - ii Zähler für das Sub-NLP i auf $j = 1$ setzen.
 - iii Zu jeder Iteration j mit θ^k und \mathbf{u}_i^j :
 - a Berechnung der Zielfunktion f_i und der Gradienten $\frac{df_i}{d\mathbf{u}_i} = \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{u}_i} + \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{y}_i} \frac{d\mathbf{y}_i}{d\mathbf{u}_i}$ sowie $\frac{d\mathbf{h}_i}{d\mathbf{u}_i} = \frac{\partial \mathbf{h}_i}{\partial \mathbf{u}_i} + \frac{\partial \mathbf{h}_i}{\partial \mathbf{x}_i} \frac{d\mathbf{x}_i}{d\mathbf{u}_i}$ durch Aufruf der unteren Ebene:
 - I Berechnen von \mathbf{x}_i durch Lösen der Modellgleichungen mit Newton-Raphson.
 - II Berechnen der Jacobi-Matrizen $\frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{u}_i}, \frac{\partial \mathbf{g}_i}{\partial \mathbf{x}_i}$
 - b Aufruf eines NLP Lösers mit Nebenbedingungen zur Berechnung des nächsten Schrittes \mathbf{u}_i^j .
 - c $j \leftarrow j + 1$.
 - vi Berechnen der Gradienten $\frac{\partial \mathbf{y}_i}{\partial \theta}$ an der Lösung aller Sub-NLPs.
 - vii Übergabe an die obere Ebene.
 - B Aufruf eines NLP-Lösers ohne Nebenbedingungen zur Berechnung des nächsten Schrittes θ^k .
 - C $k \leftarrow k + 1$.
- Stop, falls das obere NLP Problem konvergiert ist.

A.6 Daten Dampf-Flüssig Gleichgewicht

Tabelle A.4: Parameteranpassung für das Dampf-Flüssig Gleichgewichtsmodell

	P [mmHg]	y_1	T [$^{\circ}C$]	x_1	θ_1	θ_2
Messwerte ¹	483.8	0.591	50.0	0.3	1.91	1.64
	493.2	0.602	50.0	0.4		
	499.9	0.612	50.0	0.5		
	501.4	0.657	50.0	0.7		
	469.7	0.814	50.0	0.9		
ermittelte Werte	483.9852	0.596	49.94	0.299	1.9117	1.6083
	493.2762	0.612	49.97	0.400		
	499.6644	0.624	50.08	0.500		
	501.2884	0.667	50.04	0.700		
	469.7045	0.810	50.00	0.901		

¹aus Reid et al. (Reid et al. 1987)

Literaturverzeichnis

- Abu-el zeet, Z. & Roberts, P. (2002), 'Enhancing model predictive control using dynamic data reconciliation', *AIChE J.* **48**(2), 324.
- Albuquerque, J. & Biegler, L. (1995), 'Decomposition algorithms for on-line estimation with nonlinear models', *Comput. Chem. Eng.* **19**, 1031.
- Albuquerque, J. S. & Biegler, L. T. (1996), 'Data reconciliation and gross-error detection for dynamic systems', *AIChE J.* **42**(10), 2841–2856.
- Alvarez, J. & Lopez, T. (1999), 'Robust dynamic state estimation of nonlinear plants', *AIChE J.* **45**(1), 107.
- Anderson, T. P., Abrams, D. S. & Grens, E. A. (1978), 'Evaluation of parameters for nonlinear thermodynamic models', *AIChE J.* **24**, 20–28.
- Arora, N. & Biegler, L. T. (2001), 'Redescending estimators for data reconciliation and parameter estimation', *Comput. Chem. Eng.* **25**(11-12), 1585–1599.
- Astarita, G., Savage, D. & Bisio, A. (1983), *Gas Treating with Chemical Solvents*, John Wiley & Sons, New York; USA.
- Bard, Y. (1974), *Nonlinear Parameter Estimation*, Academic Press: New York, USA.
- Bastin, G. & Dochain, D. (1990), *Online Estimation and Adaptive Control of Bioreactors*, Elsevier: New York, USA.
- Biegler, L., Grossmann, I. & Westerberg, A. (1985), 'A note on approximation techniques used for process optimization', *Comput. Chem. Eng.* **9**, 201.
- Biegler, L. T. & Tjoa, I.-B. (1993), 'A parallel implementation for parameter estimation with implicit models', *Anns. Oper. Res.* **42**(1), 1–23.

- Billet, R. & Schultes, M. (1988), Mass transfer in gas/liquid systems, in 'AIChE Annual Meeting, Washington, DC'.
- Billet, R. & Schultes, M. (1993), 'Predicting mass transfer in packed columns', *Chem. Eng. Technol.* **16**(1), 1.
- Bock, H. G., Diehl, M., Leineweber, D. & Schlöder, J. (1999), 'Efficient direct multiple shooting in nonlinear model predictive control. scientific computing in chemical engineering ii: Simulation, image processing', *Optimization and Control* pp. 218–227.
- Boilleraux, L. & Flaus, J. (2000), 'A new approach for designing model based indirect sensors', *IEEE Control System Application* **8**(4), 601–608.
- Brettschneider, O. (2003), Synthese und Optimierung der Kokereigasreinigung, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, Germany.
- Brettschneider, O., Thiele, R., Faber, R., Thielert, H. & Wozny, G. (2004), 'Experimental investigation and simulation of the chemical absorption in a packed column for the system $\text{nh}_3\text{-co}_2\text{-h}_2\text{s-naoh-h}_2\text{o}$.' , *Sep. Purif. Technol.* **39**, 139–159.
- Britt, H. I. & Luecke, R. H. (1973), 'The estimation of parameters in nonlinear, implicit models', *Technometrics* **15**, 233–247.
- Cervantes, A. M., Wächter, A., Tutuncu, R. H. & Biegler, L. T. (2000), 'A reduced space interior point strategy for optimization of differential algebraic systems', *Comput. Chem. Eng.* **24**(1), 39–51.
- Chen, B. H. & Asprey, S. P. (2003), 'On the design of optimally informative dynamic experiments for model discrimination in multiresponse nonlinear situations', *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**(7), 1379–1390.
- Chen, C. (1984), *Linear System Theory and Design*, Holt, Rinhart and Winston, New York, USA.
- Chen, J. & Romagnoli, J. (1998), 'A strategy for simultaneous dynamik data reconciliation and outlier detection', *Comput. Chem. Eng.* **22**, 559.

- Cicarella, G., Dalla Mora, M. & Germani, A. (1995), 'A robust observer for discrete time nonlinear systems', *System and Control Letters* **24**, 291.
- Crowe, C. (1986), 'Reconciliation of process flow rates by matrix projection. part ii: The nonlinear case', *AIChE J.* **32**(4), 616.
- Crowe, C. (1998), 'Recursive identification of gross errors in linear data reconciliation', *AIChE J.* **34**, 541.
- Crowe, C. M., Campos, Y. A. G. & Hyrmak, A. (1983), 'Reconciliation of process flow rates by matrix projection. part i. linear case', *AIChE J.* **29**(6), 881.
- Danckwerts, P. (1951), 'Significance of liquid-film coefficients in gas absorption', *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* **43**(6), 1460–1467.
- Darouach, M. & Zasadzinski, M. (1991), 'Data reconciliation in generalized linear dynamic systems', *AIChE J.* **37**, 197.
- De Henin, S., Perkins, J. & Barton, G. (1994), Structural decisions in on-line optimization, in 'Proceedings of the International Conference on Processing Systems and Engineering'.
- De Leye, L. & Froment, G. F. (1986), 'Rigorous simulation and design of columns for gas absorption and chemical reaction i', *Comput. Chem. Eng.* **10**(5), 493.
- DeCoursey, W. J. (1982), 'Enhancement factors for gas absorption with reversible reaction', *Chem. Eng. Sci.* **37**, 1483.
- Deming, W. E. (1943), *Statistical adjustment of Data*, Wiley: New York, USA.
- Diehl, M., Bock, H. G., Schlöder, J. P., Findeisen, R., Nagy, Z. & Allgöwer, F. (2002), 'Real-time optimization and nonlinear model predictive control of processes governed by differential-algebraic equations', *J. Process Control* **12**(4), 577–585.
- Dovi, V. G. & Paladino, O. (1989), 'Fitting of experimental data to implicit models using a constrained variation algorithm', *Comput. Chem. Eng.* **13**, 731–735.
- Doyle, Francis J., I. (1998), 'Nonlinear inferential control for process applications', *J. Process Control* **8**(5-6), 339–353.

- Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J. & Prausnitz, J. M. (1975), 'Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolytes', *AIChE J.* **21**(2), 248–259.
- Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J. & Prausnitz, J. M. (1978), 'Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes', *AIChE J.* **24**, 966.
- Esposito, W. R. & Floudas, C. A. (1998), 'Global optimization in parameter estimation of nonlinear algebraic models via the error-in-variable approach', *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 1841–1858.
- Faber, R., Arellano-Garcia, H. & Wozny, G. (2006), 'Determination of non-measurable process values by optimization-based techniques.', *Chem. Ing. Tech.* **78**, 1509–1522.
- Faber, R., Li, B., Li, P. & Wozny, G. (2006), 'Data reconciliation for real-time optimization of an industrial coke-oven-gas purification process', *Simulation Modelling Practice and Theory* **14**(8), 1121–1134.
- Faber, R., Li, P. & Wozny, G. (2003), 'Sequential parameter estimation for large-scale systems with multiple data sets. 1. computational framework.', *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 5850–5860.
- Faber, R., Li, P. & Wozny, G. (2004), 'Sequential parameter estimation for large-scale systems with multiple data sets. 2. application to an industrial coke-oven-gas purification process.', *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 4350–4362.
- Fair, R. C. (1974), 'On the robust estimation of economic models', *Annals of Economic and Social Measurement* **3**, 667–677.
- Farza, M., Busawon, K. & Hammouri, H. (1998), 'Simple nonlinear observers for on-line estimation of kinetic rates in bioreactors', *Automatica* **34**(3), 301–218.
- Forbes, J. & Marlin, T. (1996), 'Design cost: a systematic approach to technology selection for model-based real-time optimization systems', *Comput. Chem. Eng.* **20**, 717.
- Fraleigh, L., Guay, M. & Forbes, J. (1998), Optimal sensor network design for real-time optimization, *in* 'AIChE Annual Meeting, Miami, USA'.

- Gau, C.-Y. & Stadtherr, M. A. (2000), 'Reliable nonlinear parameter estimation using interval analysis: error-in-variable approach', *Comput. Chem. Eng.* **24**, 631–637.
- Gau, C.-Y. & Stadtherr, M. A. (2002), 'Deterministic global optimization for error-in-variables parameter estimation', *AIChE J.* **48**(6), 1192–1197.
- Gauthier, J., Hammouri, H. & Othmann, S. (1992), 'A simple observer for nonlinear systems applications to bioreactors', *IEEE Transactions on Automatic Control* **37**(6), 875–880.
- Gelb, A. (1974), *Applied Optimal Estimation*, MIT Press, Cambridge, MA.
- Godfray, K. & DiStefano, J. (1987), *Identifiability of model parameters. In: identification and system parameter estimation*, Pergamon Press: Oxford, UK.
- Grosskinsky, O. (1958), *Handbuch des Kokereiwesens*, Vol. Vols. I and II, Knapp Verlag: Düsseldorf, Germany.
- Hahn, J., Edgar, T. & Marquardt, W. (2003), 'Controllability and observability covariance matrices for the analysis and order reduction of stable nonlinear systems', *J. Process. Contr.* **13**(2), 115.
- Higbie, R. (1935), 'The rate of absorption of pure gas into a still liquid during short periods of exposure', *AIChE J.* **31**, 365–389.
- Hoogendorn, G. C., Abellon, R. D., Essens, P. J. M. & Wesselingh, J. A. (1988), 'Desorption of volatile electrolytes in a tray column (sour water stripping)', *Chem. Eng. Res. Des.* **66**, 483.
- Ignacio, P., Mabel, S. & Nelida, B. (1999), 'A new structural algorithm for observability classification', *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**(8), 3027–3035.
- Jacquez, J. & Perry, T. (1990), 'Parameter estimation: local identifiability of parameters', *Am. J. Physiol.* **258**(4-1), 727–736.
- Kenig, E. & Gorak, A. (1995), 'A film model based approach for simulation of multicomponent reactive absorption', *Chem. Eng. Proc.* **34**, 97.
- Kim, I.-W., Liebmann, M. J. & Edgar, T. F. (1990), 'Robust error-in-variables estimation using nonlinear programming techniques', *AIChE J.* **36**(7), 985–993.

- Kister, H. Z. & Fluor, D. (2002), ‘Can we believe the simulation results?’, *Chem. Eng. Prog.* **98**(10), 52–58.
- Kozub, D. & MacGregor, J. (1992), ‘State estimation for semi-batch polymerization reactors’, *Chem. Eng. Sci.* **47**(5), 1047.
- Kremling, A., Fischer, S., Gadkar, K., Doyle, F. J., Sauter, T., Bullinger, E., Allgoewer, F. & Gilles, E. D. (2004), ‘A benchmark for methods in reverse engineering and model discrimination: Problem formulation and solutions’, *Genome Research* **14**(9), 1773–1785.
- Kretsovalis, A. & Mah, R. (1987), ‘Observability and redundancy classification in multicomponent process networks’, *AIChE J.* **33**(1), 70.
- Krishnamurthy, R. & Taylor, R. (1985), ‘A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes’, *AIChE J.* **31**(3), 449.
- Krishnan, S., Barton, G. & Perkins, J. (1992), ‘Robust parameter estimation in online optimization part 1. methodology and simulated case study’, *Comput. Chem. Eng.* **16**, 545.
- Kurtz, M. & Henson, M. (1998), ‘State and disturbance estimation for nonlinear systems affine in the unmeasured variables’, *Comput. Chem. Eng.* **22**(10), 1441.
- Leineweber, D. B., Bauer, I., Bock, H. G. & Schlöder, J. P. (2003), ‘An efficient multiple shooting based reduced sqp strategy for large-scale dynamic process optimization. part 1: theoretical aspects’, *Comput. Chem. Eng.* **27**(2), 157–166.
- Lewis, W. & Whitman, W. (1924), ‘Principles of gas absorption’, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* **16**(12), 1215–1220.
- Li, B., Chen, B., Duan, D. & Kong, M. (2000), ‘Correction coefficient method for gross error detection based on temporal redundancy’, *Qinghua Daxue Xuebao* **40**(10), 65–69.
- Li, P. (1998), Entwicklung optimaler Führungsstrategien für Batch-Destillationsprozesse, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, Germany.

- Liebman, M., Edgar, T. & Lasdon, L. (1992), 'Efficient data reconciliation and estimation for dynamic process using nonlinear programming techniques', *Comput. Chem. Eng.* **16**(19), 963.
- Ljung, L. & Glad, T. (1994), 'On global identifiability for arbitrary model parameterizations', *Automatica* **30**, 265–276.
- Luenberg, D. (1963), Observing the state of a linear system, in 'IEEE Trans. Milit. Electron', Vol. 8, p. 74.
- Maurer, G. (1980), 'On the solubility of volatile weak electrolytes in aqueous solutions', *ACS Symp. Ser.* **133**, 139.
- Mayer, J., Schneider, R., Kenig, E., Gorak, A. & Wozny, G. (1999), 'Dynamic and steady state simulation of coke oven gas scrubbers', *Computers & Chemical Engineering Science* **23**, 843.
- Mayer, J., Thielert, H., Werthmann, A. & Wozny, G. (1999), *Optimierung der Koks-ofengasreinigung*, Vol. Bericht 1478, Fortschritte in der Luftreinhaltetechnik, VDI-Verlag.
- McBrayer, K. & Edgar, T. (1995), 'Bias detection and estimation in dynamic data reconciliation', *J. Process Control* **5**, 285.
- Müller, P. & Weber, H. (1972), 'Analysis and optimization of certain qualities of controllability and observability for linear dynamical systems', *Automatica* **8**(3), 237.
- Narasimhan, S. & Mah, R. (1987), 'Generalized likelihood ratio method for gross error identification', *AIChE J.* **33**, 1514.
- Onda, K., Sada, E., Kobayashi, T. & Fujine, M. (1970), 'Gas absorption accompanied by complex chemical reactions-i. reversible chemical reactions', *Chem. Eng. Sci.* **25**, 753.
- Onda, K., Takeuchi, H. & Okumoto, Y. (1968), 'Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns', *J. Chem. Eng.* **1**, 56.
- Pantelides, C. C., Sargent, R. W. H. & Vassiliadis, V. S. (1994), *Optimal control of multistage systems described by high-index differential-algebraic equations*, Birkenhaeuser, Basel, Schweiz.

- Peneloux, A. R., Deyrieux, E. & Neau, E. (1976), 'The maximum likelihood test and the estimation of experimental inaccuracies: Application to data reduction for vapour-liquid equilibrium', *J. Chem. Phys.* **73**, 706–716.
- Pinsent, B. R. W., Pearson, L. & Roughton, F. J. W. (1956*a*), 'Kinetics of combination of carbon dioxide with ammonia', *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1594.
- Pinsent, B. R. W., Pearson, L. & Roughton, F. J. W. (1956*b*), 'Kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions', *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1512.
- Pitzer, K. S. (1973), 'Thermodynamics of electrolytes i', *J. Phys. Chem.* **77**, 268.
- Pitzer, K. S. & Kim, J. J. (1974), 'Thermodynamics of electrolytes iv', *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5701.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. & Poling, B. E. (1987), *The properties of gases & liquids, 4th ed*, McGraw-Hill: New York, USA.
- Reilly, P. M. & Patino-Leal, H. (1981), 'A bayesian study of the error-in-variables model', *Technometrics* **23**(3), 221.
- Rod, V. & Hancil, V. (1980), 'Iterative estimation of model parameters when measurements of all variables are subject to error', *Comput. Chem. Eng.* **4**, 33–38.
- Romagnoli, J. & Stephanopoulos, G. (1989), 'On the rectification of measurement errors for complex chemical plants : Steady state analysis', *Eng. Sci.* **35**(5), 1067–1081.
- Sanchez, M., Romagnoli, J., Jiang, Q. & Bagajewicz, M. (1999), 'Simultaneous estimation of biases and leaks in process plants', *Comput. Chem. Eng.* **23**, 841.
- Sargantanis, J. G. & Karim, M. N. (1994), 'Multivariable iterative extended kalman filter based adaptive control: Case study of solid substrate fermentation', *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**(4), 878–88.
- Savkin, A. & Petersen, I. (1998), 'Robust state estimation and model validation for discrete-time uncertain systems with deterministic description of noise and uncertainty', *Automatica* **34**(2), 271.
- Schmid, C. & Biegler, L. (1994), 'Quadratic programming methods for reduced hessian sqp', *Comput. Chem. Eng.* **18**, 817.

- Schneider, R. (2000), Modelloptimierung für die dynamische Simulation der reaktiven Absorption und Rektifikation, Dissertation, Universität Dortmund.
- Schneider, R., Kenig, E. Y. & Gorak, A. (2000), 'Dynamische simulation reaktiver absorptionsprozesse am beispiel einer sauergaswäsche', *Chem. Ing. Tech.* **72**, 1224.
- Seber, G. & Wild, C. (1989), *Nonlinear Regression*, Wiley: New York, USA.
- Serth, R. & Heenan, W. (1986), 'Gross error detection and data reconciliation in steam metering systems', *AIChE J.* **32**, 733.
- Shen, J.-F. and Yang, Y.-M. & Maa, J.-R. (1999), 'Surfactant effects on gas absorption in a coke-oven gas treatment process', *Can. J. Chem. Eng.* **77**, 1013.
- Singh, A. & Hahn, J. (2005), 'Determining optimal sensor locations for state and parameter estimation for stable nonlinear systems', *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**(15), 5645.
- Still, C.-O. (1971), Technische und wirtschaftliche Betrachtung über die Neugestaltung des Kokereibetriebes im Hinblick auf die veränderte Marktlage für Koks und Kohlenwertstoffe, Dissertation, RWTH Aachen.
- Stone, K., Thornhill, N., Roche, F. & Fish, N. (1992), A method of using off-line measurements in an on-line estimator of biomass concentration for a penicillin fermentation and its effects on the quality of the estimates, in 'Proc. IFAC Symp. On Modeling and Control of Biotechnological Processes and Int. Conf. On Control Applications to Fermentation Technology, Keystone, CO'.
- Sutton, T. L. & MacGregor, J. F. (1977), 'The analysis and design of binary vapour-liquid equilibrium experiments. part i: parameter estimation and consistency tests', *Can. J. Chem. Eng.* **55**, 602–608.
- Tamhane, S. & Mah, R. (1985), 'Data reconciliation and gross error detection in chemical process networks', *Technometrics* **27**(4), 409.
- Tanartkit, P. & Biegler, L. (1995), 'Stable decomposition for dynamic optimization', *Ind. Eng. Chem. Res.* **13**, 1253–1266.

- Tatirayu, S., Soroush, M. & Ogunnaike, B. (1999), 'Multirate nonlinear state estimation with application to a polymerization reactor', *AIChE J.* **45**, 769.
- Taylor, R. & Krishna, R. (1993), *Multicomponent Mass Transfer*, John Wiley & Sons, New York; USA.
- Ternet, D. & Biegler, L. (1998), 'Recent improvements to a reduced hessian successive quadratic programming method', *Comput. Chem. Eng.* **23**, 859.
- Ternet, D. & Biegler, L. T. (1999), 'Interior points method for reduced hessian successive quadratic programming method', *Comput. Chem. Eng.* **22**(7-8), 963.
- Thiele, R. (2007), *Selektive Absorption innerhalb der Kokereigasreinigung*, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, Germany.
- Thiele, R., Brettschneider, O., Repke, J.-U., Thielert, H. & Wozny, G. (2003), 'Experimental investigations of foaming in a packed tower for sour water stripping', *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 1426.
- Thiele, R. & Wozny, G. (2003), Consideration of maldistribution in an online model for a gas treatment control system for chemical absorption and desorption in packed columns, *in* '4th European Congress on Chemical Engineering, Granada, Spain'.
- Thielert, H. (1997), *Simulation und Optimierung der Kokereigasreinigung*, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, Germany.
- Tjoa, I. B. & Biegler, L. T. (1991), 'Simultaneous strategies for data reconciliation and gross error detection of nonlinear systems', *Comput. Chem. Eng.* **15**(10), 679–690.
- Tjoa, I. B. & Biegler, L. T. (1992), 'Reduced successive quadratic programming strategy for errors-in-variables estimation', *Comput. Chem. Eng.* **16**(6), 523–533.
- Tong, H. & Crowe, C. (1997), 'Detecting persistent gross errors by sequential analysis of principal components', *AIChE J.* **43**, 1242.
- Vajda, S., Rabitz, H. & Lecourtier, E. W. Y. (1989), 'Qualitative and quantitative identifiability analysis of nonlinear chemical kinetic models', *Chem. Eng. Comm.* **83**, 191–219.

- Valdes-Gonzales, H., Flaus, J. & G., A. (2003), 'Moving horizon state estimation with global convergence using interval techniques: application to biotechnological processes', *J. Process Control* **13**, 325–336.
- Van Krevelen, D. W. & Hoftijzer, P. J. (1948), 'Kinetics of gas-liquid reactions. part i', *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **67**, 563.
- Vassiliadis, V. (1993), Computational solution of Dynamic Optimization Problems with General Differential-Algebraic Constraints, Dissertation, University of London, UK.
- Vassiliadis, V., Sargent, R. & Pantelides, C. (1994*a*), 'Solution of a class of multistage dynamic optimization problems. 1. problems without path constraints', *Ind. Eng. Chem. Res.* **10**(33), 2111–2122.
- Vassiliadis, V., Sargent, R. & Pantelides, C. (1994*b*), 'Solution of a class of multistage dynamic optimization problems. 2. problems with path constraints', *Ind. Eng. Chem. Res.* **10**(33), 2122–2133.
- Veverka, V. V. & Mardon, F. (1997), Material and energy balancing in the process industries: From microscopic balances to large plants, *in* 'Computer aided chemical engineering series', Vol. 7, Elsevier, Amsterdam.
- Villain, O., Faber, R., Li, P., Repke, J.-U. & Wozny, G. (2005), Three-phase distillation in packed towers: Short-cut modelling and parameter tuning., *in* 'Computer-Aided Chemical Engineering', Vol. 20A, pp. 415–420.
- Walter, E. (1987), *Identifiability of parametric models*, Pergamon Press: Oxford, U.K.
- Walter, E. & Pronzato, L. (1996), 'On the identifiability and distinguishability of nonlinear parametric models', *Math. Comput. Simul.* **42**, 125–134.
- Wang, F. & Balakrishnan, V. (1999), Robust adaptive kalman filters for linear time-varying systems with stochastic parametric uncertainties, *in* 'Proc. ACC'.
- Wang, F., Peng, S.-S. & Huang, H.-P. (1997), 'A sliding observer for nonlinear process control', *Chem. Eng. Sci.* **52**(5), 787.

- Weissenburger, E. (2005), Dynamische simulation der koksofengasreinigung mit hilfe der orthogonalen kollokation, Master's thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, Germany.
- Weissenburger, E. (2007), Entwicklung und einbindung eines programms zur dynamischen optimierung im rahmen der as-kreislaufwäsche, Master's thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, Germany.
- Yang, N. S., Chuang, K. T. & Resetarits, M. (2000), 'A new criterion for modeling distillation column data using commercial simulators', *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 3308–3313.
- York, D. (1966), 'Least-squares fitting of a straight line', *Can. J. Phys.* **44**, 1079–1086.
- Zambare, N., Soroush, M. & Ogunnaike, B. (2003), 'A method of robust multi-rate state estimation', *J. Process Control* **13**, 337–355.
- Özyurt, D. B. & Pike, R. W. (2004), 'Theory and practice of simultaneous data reconciliation and gross error detection for chemical processes', *Comput. Chem. Eng.* **28**, 381.

Im Rahmen der Arbeit entstandene Arbeiten und Veröffentlichungen

Publikationen in Fachzeitschriften

- Faber, R.; Li, P.; Wozny, G. Sequential parameter estimation for large-scale systems with multiple data sets. Part I: Computational Framework, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42(23), 5850-5860.
- Faber, R.; Li, P.; Wozny, G. Sequential parameter estimation for large-scale systems with multiple data sets. Part II: Application to an Industrial Coke-Oven-Gas Purification Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43(15), 4350-4362.
- Brettschneider, O.; Thiele, R.; Faber, R.; Thielert, H.; Wozny G. Experimental investigation and simulation of the chemical absorption in a packed column for the system NH₃-CO₂-H₂S-NaOHH₂O, *Sep. Pur. Technol.*, 2004, 39(3), 139-159.
- Faber, R.; Jockenhoevel, T.; Tsatsaronis, G. Dynamic optimization with simulated annealing, *Computers & Chemical Engineering* 2005, 29(2), 273-290.
- Faber, R.; Li, B.; Li, P.; Wozny, G. Data reconciliation for real-time optimization of an industrial cokeoven-gas purification process, *Simulation Modelling Practice and Theory* 2006, 14, 1121-1134.
- Faber, R.; Arellano-Garcia, H.; Wozny, G. Bestimmung von nicht messbaren Prozessgrößen mit Hilfe von optimierungsbasierten Techniken, *Chemie Ingenieur Technik* 2006, 78(10), 1509-1522.
- Faber, R., Arellano-Garcia, H., Li, P., Wozny, G.: An Optimization Framework for Parameter Estimation of Large-Scale Systems, *Chem. Eng. & Proc.*, 2007, 46(11), 1085-1095.

Publikationen in Tagungsbänden

- Faber, R.; Li, P.; Wozny, G., Sequentielle Optimierungsstrategie zur Parameteranpassung für große Systeme mit mehreren Messreihen am Beispiel eines Koks-ofengasreinigungsprozesses, *Chemie Ingenieur Technik* (2003), 75(8), 1010.
- Faber, R.; Li, P.; Wozny, G., Modellgestützte Messdatenverarbeitung zur Echtzeit-optimierung eines industriellen Koks-ofengasreinigungsprozesses, *Chemie Ingenieur Technik* (2004), 76(9), 1358.
- Villain, O.; Faber, R.; Li, P.; Repke, J-U.; Wozny, G. Three-phase distillation in packed towers: Shortcut modelling and parameter tuning, *Computer-Aided Chemical Engineering* (2005), 20A (European Symposium on Computer-Aided Process Engineering-15, 2005, Part A), 415-420

Vorträge auf internationalen Konferenzen

- Faber, R.; Li, P.; Wozny, G. A new approach to parameter estimation for large-scale processes, *AIChE annual meeting*, San Francisco, 2003.
- Thiele, R.; Repke, J.-U.; Faber, R.; Thielert, H.; Wozny, G. Desorption under vacuum in packed towers of H₂S-NH₃-CO₂-solutions containing sodium hydroxide, CHISA 2004, *16th International Congress of Chemical and Process Engineering*, 22-26 August 2004, Prag.
- Faber, R.; Li, P.; Wozny, G. Data reconciliation for real-time-optimization for an industrial coke-ovengas purification process, *The 45th Conference on Simulation and Modelling*, 23-24 September 2004, Copenhagen, Dänemark.
- Faber, R.; Li, P.; Thiele, R.; Wozny, G. Online model validation for a reactive desorption process, *15th International Conference - Process Engineering and Plant Process Design*, 27.-28. September.2004, Krakau, Polen.
- Thiele, R.; Faber, R.; Repke, J-U; Thielert, H.; Wozny, G. Design of Industrial Reactive Absorption Processes in Sour Gas Treatment using Rigorous Modelling and Accurate Experimentation, *Distillation & Absorption*, 4.-6. September 2006, London, England.

Villain, O.; Faber, R.; Li, P.; Repke, J-U.; Wozny, G. Three-Phase Distillation in Packed Towers: Short-Cut Modelling and Parameter Tuning, *ESCAPE-15*, 29.05.-01.06.2005, Barcelona, Spanien.

Faber, R.; Arellano-Garcia, H.; Li, P.; Wozny, G. Improving Observability of Large-Scale Systems by Iterative Weighting Adjustment, *ESCAPE 16 + PSE 2006*, 9.-13. Juli 2006, Garmisch-Partenkirchen, Deutschland.

Beiträge auf nationaler Ebene

Faber, R.; Li, P.; Wozny, G. Sequentielle Optimierungsstrategie zur Parameteranpassung für große Systeme mit mehreren Messreihen am Beispiel eines Koksofengasreinigungsprozesses, *DECHEMA/GVC-Jahrestagungen 2003*, Mannheim.

Faber, R.; Li, P.; Wozny, G. Modellgestützte Messdatenverarbeitung zur Echtzeitoptimierung eines industriellen Koksofengasreinigungsprozesses, *DECHEMA/GVC-Jahrestagungen 2004*, Karlsruhe.

Zhu, X.; Li, P.; Wozny, G., Identifikation der Feedkonzentration von Anlagen mit modellgestützter dynamischer Optimierung, *GVC/DECHEMA-Fachausschuss Prozess- und Anlagentechnik*, 2.-4. November 2003, Weimar.

Faber, R.; Arellano-Garcia, H.; Wozny, G. Optimierungsbasierte Identifizierung von nicht messbaren Prozessgrößen, *DECHEMA/GVC-Jahrestagungen 2006*, Wiesbaden.

Betreute Studien- und Diplomarbeiten

Fichtner, S. Anbindung und Validierung einer Online-Optimierungsstruktur für einen Desorptionsprozess im Rahmen der Koksofengasreinigung, Diplomarbeit, 2004 Berlin.

Weissenburger, E. Dynamische Simulation der Koksofengasreinigung mit Hilfe der orthogonalen Kollokation, Studienarbeit, 2005 Berlin.

Weissenburger, E. Dynamische Optimierung des AS-Kreislaufwäscheprozesses, Diplomarbeit, 2006 Berlin.

Oh, J-H. Entwicklung einer Simulationsumgebung zur simultanen Berechnung des AS-Kreislaufwäscheprozesses, Studienarbeit, 2006, Berlin.