

WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE BERICHTE

**FZR-355**

Dezember 2002

ISSN 1437-322X

Archiv-Ex.:



*Günther Hessel, Jürgen Heidrich<sup>1)</sup>, Ralf Hilpert<sup>1)</sup>, Holger Kryk,  
Michael Roth<sup>1)</sup>, Wilfried Schmitt, Torsten Seiler,  
Frank-Peter Weiß*

## **Umweltgerechte Prozessführung und Zustandserkennung in Chemieanlagen mit neuronalen Netzen**

Teilvorhaben 2:

Konzipierung und Erprobung des Zustandserkennungsverfahrens

---

1) Degussa AG

Herausgeber:  
Forschungszentrum Rossendorf e.V.  
Postfach 51 01 19  
D-01314 Dresden  
Telefon +49 351 26 00  
Telefax +49 351 2 69 04 61  
<http://www.fz-rossendorf.de/>

Als Manuskript gedruckt  
Alle Rechte beim Herausgeber

*Günther Hessel, Jürgen Heidrich<sup>1)</sup>, Ralf Hilpert<sup>1)</sup>, Holger Kryk,  
Michael Roth<sup>1)</sup>, Wilfried Schmitt, Torsten Seiler,  
Frank-Peter Weiß*

## **Umweltgerechte Prozessführung und Zustandserkennung in Chemieanlagen mit neuronalen Netzen**

Teilvorhaben 2:

Konzipierung und Erprobung des Zustandserkennungsverfahrens

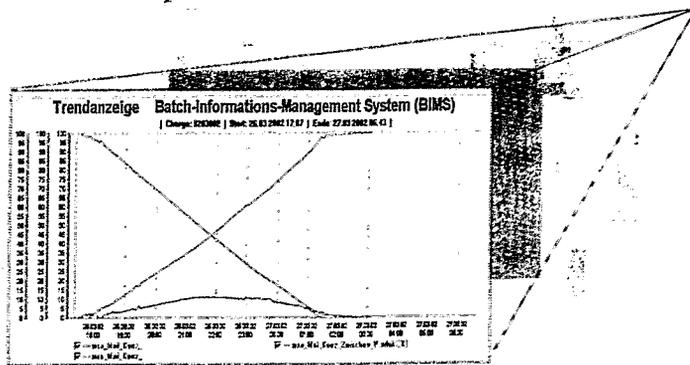
---

1) Degussa AG

*G. Hessel, J. Heidrich<sup>1</sup>, R. Hilpert<sup>1</sup>, H. Kryk, M. Roth<sup>1</sup>,  
W. Schmitt, T. Seiler, F.-P. Weiß*

## **Umweltgerechte Prozessführung und Zustandserkennung in Chemieanlagen mit neuronalen Netzen**

### **Teilvorhaben 2: Konzipierung und Erprobung des Zustandserkennungsverfahrens**



---

<sup>1</sup> Degussa AG

## Kurzfassung

Im Rahmen des Teilvorhabens wurde ein Online-Monitoring-System für stark exotherme Reaktionen entwickelt, das das Bedienungspersonal bei der optimalen und umweltgerechten Prozessführung von komplexen oder sicherheitstechnisch schwierigen Semibatch-Prozessen in Rührkesselreaktoren (Batch-Reaktoren) unterstützen soll. Das Monitoring-System (MoSys) basiert auf dimensionslosen Stoff- und Wärmebilanzen mit adaptiven Komponenten. MoSys muss zuerst mit den Prozessdaten von normalen und unerwünschten Batch-Verläufen angeleitet werden, die im Miniplant unter den Bedingungen des Industrieprozesses durchgeführt wurden. Die Adaption der Bilanzmodelle an die Zielanlage erfolgt durch zweischichtige Perceptron-Netze. Um eine vollständige Maßstabsübertragung zu gewährleisten, sollte MoSys mit Prozessdaten von mindestens einem normalen Batch-Verlauf in der Chemieanlage angepasst und validiert werden. MoSys wurde sowohl für eine homogene exotherme Veresterungsreaktion als auch für einen komplexen heterogenen exothermen Hydrierprozess konzipiert. Experimentelle Tests wurden für die Veresterung in einer Pilotanlage und für die Hydrierung in einer industriellen Chemieanlage durchgeführt. Zur Industrieerprobung wurde MoSys in ein Batch-Information-Management-System (BIMS) integriert, das auch entwickelt und in das Prozessleitsystem (PLS) einer Mehrzweckanlage im Feinchemie-Werk Radebeul (Degussa AG) implementiert wurde. Dadurch konnten die MoSys-Ausgaben simultan mit wichtigen Prozesssignalen auf den Terminals des PLS visualisiert werden. Zum Beispiel werden der Hydrierungsfortschritt, das vorhergesagte Reaktionsende und die Konzentrationsverläufe des Edukts, Zwischenprodukts und Produkts auf den Terminals der Operatorstationen angezeigt. Wenn unerwünschte Betriebszustände auftreten, wird das Bedienungspersonal frühzeitig alarmiert und Empfehlungen für Gegenmaßnahmen, die nur vom Operator ausgeführt werden dürfen, werden auf den Terminals angezeigt. Die Leistungsfähigkeit von MoSys/BIMS konnte während zweier Hydrierungs-Produktionskampagnen nachgewiesen werden.

## Abstract

In the frame of the sub-project, an on-line monitoring system for strongly exothermic reactions was developed to support the operational personnel in the optimal and environmentally compatible process control of complex or safety-difficult reactions in semibatch-mode in stirred tank reactors (batch reactor). The monitoring system (MoSys) based on dimensionless mass and heat balances with adaptive functions has first to be trained using process data from normal and undesired courses of batches carried out in a miniplant under conditions of the industrial process. The adaptation of balance models to the target plant is done by two-layer perceptron networks. To ensure a complete scale-up, MoSys should be adapted and validated using process data of at least one normal batch course in the chemical plant.

MoSys was designed for both a homogeneous exothermic esterification reaction and a heterogeneous exothermic hydrogenation process. Experimental tests were carried out in a pilot plant (esterification) and in an industrial plant (hydrogenation). For industrial testing, MoSys was integrated into a batch-information-management system (BIMS) which was also developed and implemented in the process control system (PCS) of a multi-purpose reactor installation in the fine chemical factory at Radebeul (Degussa Inc.).

As a result, the MoSys outputs can simultaneously be visualised with important process signals on the terminals of PCS. For example, the progress of hydrogenation, the predictive end of reaction and the concentration profiles of the educt, intermediate and product are displayed on the terminals of operator stations.

Furthermore, when undesired operating states occur, the operational personnel is early alarmed and recommendation are given for countermeasures that are allowed to be only done by the operator. The efficiency of BIMS/MoSys could be proven during two industrial hydrogenation campaigns.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Motivation und Zielsetzung.....	1
1.2	Voraussetzungen.....	2
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	3
1.4	Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	4
<b>2</b>	<b>Stand der Technik und Entwicklungstendenzen</b> .....	<b>5</b>
2.1	Anwendung neuronaler Netze in der Verfahrenstechnik.....	5
2.2	Modellgestützte Prozessführung.....	6
2.3	Modellbasierte Zustandsschätzer .....	8
2.4	Mustererkennung zur Identifizierung von Betriebszuständen in Chemieanlagen .....	10
2.5	Anknüpfungspunkte und Handlungsbedarf .....	10
2.6	Fortschritte während der Projektdurchführung.....	11
<b>3</b>	<b>Konzeption eines Zustandserkennungssystems mit adaptiven Stoff- und Wärmebilanzen</b> .....	<b>14</b>
3.1	Ziel der Skalierung.....	14
3.2	Skalierung auf der Grundlage der Stoff- und Wärmebilanzierung der Reaktoren .....	15
3.3	Anpassung des Wärmebilanzmodells an die Zielanlage durch neuronale Netze .....	18
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b> .....	<b>19</b>
4.1	Reaktionskalorimetrie.....	19
4.2	In-situ-Infrarotspektrometrie .....	21
4.2.1	Infrarotspektrometer .....	21
4.2.2	Konzentrationsmessung mit FTIR-Spektrometer.....	21
4.3	HPLC-Analysen.....	27
4.4	Ermittlung thermodynamischer Apparateparameter.....	30
4.4.1	Ziel der Untersuchungen .....	30
4.4.2	Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten .....	30
4.4.3	Ermittlung der Wärmekapazität .....	31
4.5	Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten .....	32
4.6	Miniplant.....	33
4.7	Technikumsanlage .....	35
4.8	Produktionsanlage.....	35
<b>5</b>	<b>Monitoring-System für homogene exotherme Veresterungsreaktionen</b> .....	<b>37</b>
5.1	Vorbemerkungen .....	37
5.2	Aufbau des Monitoring-Systems MoSys.....	37
5.3	Fehlermonitore.....	39
5.3.1	Eduktakkumulation .....	39
5.3.2	Durchmischungsfehler.....	39
5.3.3	Gefahr der thermischen Explosion durch unzureichende Kühlung.....	40
5.4	Ergebnisse der MoSys-Erprobung im Laborreaktor und in der Technikumsanlage .....	40
5.4.1	Validierung des Skalierungsmodells .....	41
5.4.2	Störungsexperimente .....	43
5.4.3	Übertragbarkeit des Verfahrens.....	47
5.5	Fazit der MoSys-Erprobung.....	48
<b>6</b>	<b>Physikochemische Grundlagen des heterogenen exothermen Hydrierprozesses</b> .....	<b>49</b>
6.1	Thermochemie des Modell-Hydrierprozesses (kinetische Bedingungen) .....	49
6.2	Hydrierung unter Prozessbedingungen im Reaktionskalorimeter .....	55

6.3	Untersuchungen zum Stofftransport .....	59
6.3.1	Stofftransport im 1 l-Laborreaktor .....	59
6.3.1.1	Abhängigkeit des $k_{La}$ -Wertes von der Rührerdrehzahl und vom Füllstand.....	60
6.3.1.2	Abhängigkeit des $k_{La}$ -Wertes von der Temperatur .....	60
6.3.1.3	Abhängigkeit des $k_{La}$ -Wertes von der Katalysatorkonzentration .....	61
6.3.2	Bestimmung der Stoffübertragungskoeffizienten im 10 l-Laborreaktor .....	62
6.3.3	Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten in der Produktionsanlage .....	63
6.4	Untersuchungen zum Wärmetransport in der Produktionsanlage .....	64
6.4.1	Versuchsbedingungen.....	64
6.4.2	Versuchsdurchführung .....	64
6.4.3	Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten .....	65
6.4.4	Ermittlung der Wärmekapazität .....	66
6.5	Stoff- und Wärmebilanzen mit adaptiven Komponenten beim Hydrierprozess.....	67
<b>7</b>	<b>MoSys-Prototyp für heterogene Hydrierprozesse.....</b>	<b>74</b>
7.1	Vorbemerkungen .....	74
7.2	Einbettung des Überwachungssystems MoSys in das Batch-Informations-Management-System (BIMS) .....	74
7.3	Beschreibung des MoSys-Programmpakets .....	75
7.3.1	MoSys-Konfiguration.....	75
7.3.2	MoSys-Anpassung.....	78
7.3.3	MoSys-Online .....	81
7.3.4	MoSys-Fehlerrechnung .....	83
7.4	Softwarestruktur / Bibliotheken.....	85
7.5	Online-Berechnung von gekoppelten Stoff- und Wärmebilanzen.....	85
7.5.1	Voraussetzungen für den Online-Betrieb .....	85
7.5.2	Modellannahmen .....	86
7.5.3	Allgemeines Signalflussbild.....	86
7.5.4	Modellanpassung mittels Prozessdaten .....	86
7.6	Qualifizierung des MoSys im Miniplant .....	90
7.6.1	Versuchsstrategien.....	90
7.6.2	SNBE-Hydrierungen unter Produktionsprozess-Bedingungen .....	90
7.6.3	Störungsexperimente .....	92
<b>8</b>	<b>Batch-Informations-Management-System mit integriertem Monitoring-System (BIMS/MoSys) .....</b>	<b>96</b>
8.1	Zielsetzung.....	96
8.2	Automatisierung der Anlage.....	96
8.3	Beschreibung des Batch-Informations-Management-Systems.....	97
8.3.1	Aufbau und Funktion.....	97
8.3.2	Datenmanagementsystem .....	98
8.3.2.1	Erfassung und Speicherung aller batchrelevanten Daten.....	99
8.3.2.2	Ereignisdaten und Handlungsanweisungen.....	99
8.3.3	Visualisierung und Bedienung .....	101
8.3.3.1	Programmierungsumgebung (Software und Schnittstellen) .....	101
8.3.3.2	Akquisition der Prozessdaten und Datentransfer in die SQL-Server-Datenbank.....	101
8.3.4	Datenbank.....	102
8.3.4.1	Datenbanksystembeschreibung .....	102
8.3.4.2	Tabellen-Beschreibung .....	103
8.3.4.3	Tabellenzusammenhänge .....	103
8.3.5	Sicherheitskonzept.....	104

<b>9</b>	<b>Industrieerprobung des BIMS/MoSys .....</b>	<b>105</b>
9.1	Methodik.....	105
9.2	Installation von BIMS/MoSys in der Produktionsanlage .....	105
9.3	Ergebnisse der ersten Produktionskampagne .....	106
9.4	Ergebnisse der zweiten Produktionskampagne.....	107
9.4.1	Ergebnisse der Konzentrationsschätzungen .....	107
9.4.2	Reaktionsfortschritt und Prädiktion des Hauptreaktionsendes.....	113
9.4.3	Datenanalyse zur Abschätzung der Genauigkeit von MoSys.....	115
9.4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	116
9.5	Betriebserfahrungen.....	117
<b>10</b>	<b>Verbreitung der Technik.....</b>	<b>120</b>
10.1	Voraussetzungen und Randbedingungen.....	120
10.2	Allgemeines Vorgehensmodell.....	120
10.3	Anwendung des Vorgehensmodells .....	124
<b>11</b>	<b>Symbolverzeichnis.....</b>	<b>126</b>
<b>12</b>	<b>Schlussfolgerungen und Ausblick.....</b>	<b>128</b>
<b>13</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>132</b>
<b>14</b>	<b>Publikation der Ergebnisse .....</b>	<b>136</b>

## **Anhang**

Der Anhang ist der vertraulich zu behandelnde Teil des Schlussberichtes. Er ist im freien Exemplar des Schlussberichtes z. B. für die Technische Informationsbibliothek (TIB) Hannover (Sammlung deutscher Forschungsberichte) nicht enthalten.

Anhang A Beschreibung der BIMS/MoSys-Bedienungsanleitung

Anhang B Liste der zyklisch aus dem Prozessleitsystem entnommenen Daten

Anhang C Zusammenstellung der von BIMS/MoSys genutzten Daten und Informationen sowie ihre Tabellenstrukturen in der BIMS-Datenbank

## 1 Einleitung

Dieser Bericht ist der Schlussbericht zum Teilvorhaben 2: „Konzipierung und Erprobung des Zustandserkennungsverfahrens“, das im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes „Umweltgerechte Prozessführung und Zustandserkennung in Chemieanlagen mit neuronalen Netzen“ durchgeführt wurde. Partner im Verbundvorhaben waren das Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, das Institut für Sicherheitsforschung im Forschungszentrum Rossendorf und zunächst das Arzneimittelwerk Dresden (AWD), später die Degussa AG. In diesem Schlussbericht sind die Beiträge des Industriepartners enthalten, der nach dem Ausscheiden des Arzneimittelwerkes Dresden als Auftragnehmer des Forschungszentrums Rossendorf im Verbundprojekt mitwirkte. Dadurch sind die Arbeiten des Teilvorhabens 3: „Anwendung in einer Produktionsanlage der AWD GmbH“ in das o. g. Teilvorhaben integriert worden und werden deshalb in diesem Schlussbericht mitbeschrieben.

### 1.1 Motivation und Zielsetzung

Gegenstand des Forschungsvorhabens ist die Zustandserkennung in chemischen Batch-Reaktoren. Dieser Reaktortyp wird in der Feinchemie- und Pharmaindustrie in der Regel benutzt, wenn sicherheitstechnisch schwierige, stark exotherme Reaktionen durchzuführen sind. Ein Batch-Reaktor besteht im Wesentlichen aus einem gerührten Reaktionsbehälter (Rührkesselreaktor), der durch eine äußere Mantelkühlung oder/und innere Rohrschlangen geheizt oder gekühlt werden kann. Hinzu kommen Eduktzuführungs- und Produktentnahmesysteme sowie Mess- und Regelungssysteme für den automatischen Anlagenbetrieb. Chemische Batch-Prozesse sind dadurch charakterisiert, dass die Produktherstellung durch eine diskontinuierliche Verarbeitung der Edukte geschieht. Wichtige Messgrößen des Batch-Prozesses sind u.a. die Reaktortemperatur, die Manteltemperatur, der Druck im Reaktor und die Zuspenseerate. Hierbei spielt die Reaktortemperatur sowohl für die Produktqualität als auch für den sicheren Betrieb der Chemieanlage eine entscheidende Rolle und ist deshalb eine wichtige Regelungsgröße. Bei stark exothermen Reaktionen wird meistens die Temperaturregelung durch eine veränderliche Zuspenseerate eines Eduktes realisiert. Es handelt sich dann um einen so genannten Semibatch-Prozess. Im Gegensatz zum Batch-Prozess, dessen Start mit der Gesamtmasse der Reaktanten, der Lösungsmittel und des Katalysators erfolgt, ist nur ein Teil aller Reaktanten beim schwierigen Startprozess im Reaktor enthalten, der andere Teil eines Reaktanten wird im Verlaufe des Batches zudosiert. Der Semibatch-Prozess verfügt daher über ein geringes Gefahrenpotenzial im Falle von technischen Störungen, aber der Füllstand erhöht sich ständig im Verlaufe eines Batches.

Generell sind Batch-Prozesse schwieriger als kontinuierliche Prozesse zu führen, weil sie oft transiente Operationen, wie das Starten und Abschalten des Batches sowie das Beladen und Entladen des Reaktors, enthalten und viele Prozessvariablen während eines Batches infolge der transienten Bedingungen erheblich variieren und niemals einen stationären Zustand erreichen. Das ist allerdings unvermeidlich, da es eine inhärente Eigenschaft der Batch-Prozesse ist.

Aufgrund der instationären Betriebszustände bei der polytropen Fahrweise von Batch-Reaktoren ist es auch für erfahrene Operatoren äußerst schwierig, zwischen zulässigen und unzulässigen Prozessabweichungen zu unterscheiden oder sogar die Ursachen von Prozess-trends zu identifizieren. Wird die Entwicklung eines Batch-Prozesses durch das Bedienungspersonal unzureichend oder fehlerhaft interpretiert, so können während der Produktion unerwünschte Reaktionsprodukte in größerer Menge entstehen oder unverhältnismäßig viele Ressourcen verbraucht werden. Dabei können sich auch sehr geringe, ohne Hilfsmittel kaum identifizierbare Abweichungen von den optimalen Betriebsbedingungen und Prozessrandbe-

dingungen wie z.B. Eduktqualitäten in signifikanten Nichtoptimalitäten mit entsprechenden wirtschaftlichen und umweltrelevanten Folgen auswirken.

Ein wesentlicher Beitrag zur umweltgerechten Prozessführung von Chemieanlagen kann deshalb durch eine Online-Zustandserkennung geleistet werden. Dadurch können bedenkliche Situationen und Umweltbelastungen durch einen falschen oder nicht optimalen Prozessablauf, bei denen toxische Nebenprodukte, schlechte Produktqualitäten, schlechte Ausbeuten oder Fehlchargen entstehen würden, vom Anlagenfahrer mit Hilfe geeigneter Gegenmaßnahmen vermieden werden. Durch ein frühzeitiges Erkennen der Abweichungen vom optimalen Prozesszustand wird der Reaktionsablauf verbessert, so dass energie- und hilfsstoffintensive nachfolgende Produktreinigungsstufen mit geringer Intensität betrieben werden können. Neben dem ökonomischen Gewinn liegen ebenfalls die ökologischen Vorteile einer derartigen Strategie zur Prozessintensivierung auf der Hand.

Das Hauptziel des Verbundvorhabens war deshalb die Entwicklung eines Online-Zustandserkennungssystems, das das Bedienungspersonal bei der sicheren, effektiven und umweltgerechten Prozessführung von Batch-Reaktoren unterstützt. Das Zustandserkennungssystem sollte prototypisch für die Prozessführung eines mehrphasigen exothermen Hydrierprozesses in einer Produktionsanlage im Werk Radebeul der Degussa AG entwickelt und getestet werden. Darüber hinaus sollte es für einen weiten Anwendungsbereich von Batch-Prozessen der chemischen Verfahrenstechnik ausbaufähig sein und eine gute Adaption bezüglich der zu überwachenden Batch-Prozesse und der installierten messtechnischen Einrichtungen besitzen.

## 1.2 Voraussetzungen

Durch die erprobte Zusammenarbeit zwischen dem Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT und dem Forschungszentrum Rossendorf (FZR) sowie zwischen dem Arzneimittelwerk Dresden und dem FZR waren die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Realisierung des Verbundvorhabens gegeben. Insbesondere wurden die Erfolgsaussichten für die großtechnische Einführung einer zustandsabhängigen Prozessführungsstrategie durch die Mitarbeit eines industriellen Partners entscheidend verbessert.

Die in diesem Vorhaben auszubauende Technologie wurde an einer industriellen Chemieanlage installiert und erprobt. Auf diese Weise konnte ein Prototyp eines Zustandserkennungssystems entwickelt werden. Durch die Erprobung und die Qualifizierung dieses Prototyps im Tagesgeschäft einer Produktionsanlage konnte im Rahmen des Projektes die industrielle Relevanz der Methodik und der zu erstellenden Software-Module zur Online-Zustandserkennung unter Beweis gestellt werden. Auf der Basis der im Werk Radebeul beim Projektbeginn vorliegenden vorbereitenden Arbeiten zur Prozesssteuerung einer Produktionsanlage war die Möglichkeit einer schnellen Praxiseinführung vorhanden.

Für die Projektbearbeitung wurden dadurch die langjährigen Erfahrungen auf den Gebieten „Fehlererkennung“ und „Simulation und Betrieb chemisch/verfahrenstechnischer Anlagen“ effektiv kombiniert, so dass das Vorhaben in zeitlicher und fachlicher Hinsicht optimal bearbeitet werden konnte. Auch war bei den Projektpartnern eine moderne Gerätetechnik vorhanden, mit der die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Bearbeitung des Vorhabens gegeben waren.

Der spätere Eintritt der Degussa AG in das Verbundvorhaben unterstrich das Interesse der Industrie an dieser Technik. Dies war für eine Akzeptanzsteigerung im Umfeld der potenziellen Anwender und für die Umsetzung in industriennahe Lösungen besonders wichtig. Darüber hinaus wurde das Know-how auf diesem Gebiet verstärkt und das Anwendungsspektrum der Methodik erweitert.

### 1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Unter den Projektpartnern war das Forschungsvorhaben zuerst in drei Einzelvorhaben aufgeteilt worden, die im Verbund eine geschlossene Problemlösung ermöglichten. Die Projektleitung des Verbundvorhabens übernahm das Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT. Für jedes dieser Teilvorhaben lag eine separate Einzeldarstellung vor.

Das Teilvorhaben 1 (UMSICHT) „Entwicklung und Validierung von Zustandserkennungswerkzeugen“ zielte auf die Entwicklung von Mustererkennungsverfahren zur Prozessüberwachung durch neuronale Netze ab. Diese sollten anhand von Technikumsversuchen und mit Hilfe eines Simulationsprogramms für eine Produktionsanlage auf den großtechnischen Einsatz vorbereitet werden. Die Anwendungsfähigkeit des erstellten Werkzeugs sollte für den Einsatz in der chemischen Industrie ausgebaut werden.

Im Teilvorhaben 2 (FZR) „Konzipierung und Erprobung des Zustandserkennungsverfahrens“ sollten in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern Zustandserkennungsverfahren in verschiedenen Teilschritten entwickelt werden. Hierbei stand dessen flexible Anwendung in einer Technikumsanlage und in einer Produktionsanlage im Vordergrund. Die wesentlichen Ziele dieser Entwicklung waren die Onlinefähigkeit des Zustandserkennungssystems in Form eines Operatorunterstützungssystems, ein weiterer Anwendungsbereich zur Überwachung von Prozessen der chemischen Verfahrenstechnik und eine gute Anpassungsfähigkeit bezüglich der zu überwachenden Prozesse und der installierten Betriebsmesstechnik.

Im Teilvorhaben 3 (AWD) „Anwendung in einer Produktionsanlage der AWD GmbH“ sollte die Entwicklung des Zustandserkennungsverfahrens praxisnah und verfahrensbezogen an einer verbreiteten chemischen Reaktion erfolgen, die in typischen Reaktoren im Semibatch-Betrieb durchgeführt wird. Dies sollte die Übertragung der Ergebnisse auch auf entsprechende andere Produktionsanlagen ermöglichen. Für diesen Zweck sollte der Prototyp eines Zustandserkennungssystems in einer Produktionsanlage des Arzneimittelwerkes Dresden installiert, eingesetzt und beurteilt werden. Hierdurch sollte die technische Durchführung demonstriert sowie die industrielle Einsetzbarkeit und die Akzeptanz der Technologie gefördert werden.

Das Vorhaben wurde dem gemeinsamen Arbeitsprogramm des Verbundvorhabens gemäß bearbeitet. Um den breiten Anwendungsbereich des zu entwickelnden Zustandserkennungsverfahrens zu zeigen, wurde dessen Einsetzbarkeit sowohl für eine stark exotherme homogene Reaktion als auch für einen stark exothermen, komplexen und heterogenen chemischen Prozess untersucht.

Als Referenzprozess für homogene Reaktionen wurde die stark exotherme säurekatalysierte Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol zu Essigsäuremethylester und Essigsäure gewählt. Ihre Reaktionskinetik ist bekannt und wird deshalb häufig für sicherheitstechnisch relevante Untersuchungen genutzt. Bevor ein Zustandserkennungsverfahren an einer Chemieanlage eingesetzt werden kann, muss es zunächst mit den Daten von bestimmungsgemäßen und nichtbestimmungsgemäßen Betriebszuständen angelernt werden. Da experimentelle Daten von nichtbestimmungsgemäßen Betriebszuständen industrieller Chemieanlagen in der Regel nicht zur Verfügung stehen und andererseits der Anlagenbetreiber keine Simulationsdaten akzeptiert, musste das Zustandserkennungssystem ausschließlich mit experimentellen Daten aus chemischen Laborreaktoren angelernt werden. Um die Scale-up-Eigenschaften zu überprüfen, wurde das entwickelte Zustandserkennungssystem für die homogene Veresterungsreaktion mit Hilfe von normalen und gestörten Veresterungsprozessverläufen in einer Technikumsanlage eingehend getestet. Für diesen Zweck wurde das Zustandserkennungssystem in das Mess- und Steuersystem der Technikumsanlage eingebunden, um gleichzeitig den Onlineeinsatz zu erproben. Hierfür war die Technikumsanlage mit dem Mess- und Steuersys-

tem SIMATIC S7 von SIEMENS ausgerüstet worden, das auch die Produktionsanlage im Werk Radebeul regelt. Dadurch konnte erreicht werden, dass die zu schaffende Softwareumgebung auch für die Datenauskopplung aus der Industrieanlage geeignet war.

An einer Industrieerprobung des Zustandserkennungssystems für Veresterungsreaktionen war der industrielle Partner nicht interessiert, da er diesen Reaktionstyp gut beherrschte. Zur industriellen Erprobung des Zustandserkennungssystems wurde deshalb vom Industriepartner die Hydrierung von Nitroaromaten ausgewählt. Mit diesem sicherheitstechnisch schwierigen und sehr komplexen Prozess gab es ungeklärte Probleme, insbesondere hinsichtlich der teilweise erreichten Endproduktqualität.

Bei der Realisierung dieser komplizierten Aufgabenstellung musste allerdings eine einschneidende Forderung des Anlagenbetreibers erfüllt werden, dass das Anlernen des Zustandserkennungssystems ohne vorherige analytische Modellierung des chemischen Prozesses auskommen musste. Diese Bedingung resultierte aus der Tatsache, dass für die rigorose analytische Modellierung von komplexen mehrphasigen Prozessen, wie sie die ausgewählte heterogen katalysierte Hydrierung von Nitroaromaten darstellt, ein enormer Forschungsaufwand verbunden mit einem hohen Zeit- und Kostenaufwand erforderlich ist [west92]. Daraus resultierte, dass auf ein Anlernen des Zustandserkennungssystems mit Hilfe eines Simulationsprogramms für die Produktionsanlage verzichtet und dadurch der Einsatz des Zustandserkennungssystems in Labor-Hydrierreaktoren und in der Produktionsanlage priorisiert wurden.

Trotzdem musste zuerst eine detaillierte Reaktionsaufklärung des komplexen mehrphasigen Hydrierprozesses unter Produktionsbedingungen durchgeführt werden, um geeignete Kenngrößen zur Früherkennung von unzulässigen Prozessabweichungen zu ermitteln. Für diesen Zweck wurde die Tauchsonde eines Infrarot-Spektrometers in das Reaktionskalorimeter RC1/HP60 eingebaut, um die ablaufenden Reaktionsschritte in situ und im Echtzeitbetrieb verfolgen zu können. Darüber hinaus mussten die Stoff- und Wärmetransportkoeffizienten des Hydrierprozesses in der Produktionsanlage gemessen werden. Dies war unbedingt zum Scale-down der Prozesskinetik der heterogen katalytischen Hydrierung in den Labormaßstab notwendig. Unter der Voraussetzung, dass ähnliche prozesskinetische Bedingungen (z.B. bezüglich des Wasserstoff-Stofftransportes) existierten, konnten Daten von Störungen in Laborreaktoren zur Konzipierung des Zustandserkennungssystems genutzt werden.

Die Industrieerprobung und die Qualifizierung des Zustandserkennungssystems erfolgte im Rahmen von zwei Produktionskampagnen. Zur Erfüllung der Echtzeitanforderung und zur Visualisierung der Ergebnisse wurde das Zustandserkennungssystem in ein entwickeltes Batch-Informationen-Management-System integriert, das in das Prozessleitsystem der Produktionsanlage eingebunden wurde. Hierbei mussten spezielle Sicherheitsanforderungen, wie z.B. der Explosionsschutz sowie die rückwirkungsfreie Arbeitsweise des Zustandserkennungssystems und des Batch-Informationen-Management-Systems, berücksichtigt werden.

#### **1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Im Verbundprojekt wurde hauptsächlich mit dem Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT und dem Arzneimittelwerk Dresden GmbH zusammengearbeitet. Nachdem die Arzneimittelwerk Dresden GmbH aufgrund von Umstrukturierungen im Mutterkonzern zum 31.12.1999 aus dem Verbundprojekt ausgeschieden war, übernahm die Degussa AG mit Wirkung zum 01.01.2000 die Rolle des industriellen Partners. Dies wurde im Rahmen eines Forschungs- und Entwicklungsvertrages zwischen der Degussa AG und dem Forschungszentrum Rossendorf vertraglich geregelt. Ziel des FE-Vertrages war die Pilotierung eines Zustandserkennungs- und Prozessführungssystems an einem Produktionsprozess der Degussa AG im Werk Radebeul. Diese Arbeiten wurden vom Konzernbereich Verfahrens- und Prozesstechnik der Degussa AG in Hanau-Wolfgang geleitet. Zur Program-

mierung und Implementierung des gemeinsam konzipierten Batch-Informations-Management-Systems wurde das Ingenieurbüro für Prozessautomations- und Steuerungssysteme *i.p.a.s.-systeme*, Frankfurt/M. als Unterauftragnehmer hinzugezogen.

## 2 Stand der Technik und Entwicklungstendenzen

Aufgrund der stürmischen Entwicklung der Personalcomputer im letzten Jahrzehnt fanden neuronale Netze einen immer größer werdenden Einsatzbereich. Während sie schon seit vielen Jahren z. B. in der Motoren-Serienproduktion, der Objekterkennung und bei der Auswertung von Sonarsignalen in der Militärtechnik verwendet werden [schö90], kommen sie in den letzten Jahren auch mehr und mehr im Bereich der chemischen Industrie zum Einsatz.

Den Anstoß zur Suche nach weiteren Einsatzmöglichkeiten von Methoden der KI (künstliche Intelligenz) gaben die 1988 von Hoskins und Himmelblau veröffentlichten Untersuchungen [hosk88], die nachweisen konnten, dass die neuronalen Netze ein bedeutendes Potenzial für die Erkennung und Diagnose von Zuständen chemischer Prozesse besitzen. Lange Zeit waren die Methoden jedoch nicht so weit entwickelt, dass sie direkt unter industriellen Bedingungen zum Einsatz kommen konnten [froe96].

In der Fachliteratur wird diesem Forschungsgebiet ein hohes Entwicklungspotential beigegeben. Die bisher dokumentierten Forschungsergebnisse und Testbeispiele lassen die Folgerung zu, dass neuronale Netze zur Detektion und Diagnose von Fehlern an chemischen Anlagen während des Betriebes durchaus leistungsfähiger sein können als klassische Methoden wie die Prozesssimulation. Dies gilt insbesondere für komplexe nichtlineare Prozesse, über die wenig Detailwissen vorliegt.

### 2.1 Anwendung neuronaler Netze in der Verfahrenstechnik

Bevor komplexe Prozesse in Chemieanlagen von neuronalen Netzen überwacht werden können, ist die Auswertung und Aufbereitung von Messdaten eine fundamental wichtige Aufgabe. Als Grundlage für eine sichere Diagnose müssen neuronale Netze in der Lage sein, typische Signalpegel, Signaländerungen oder Signalmuster zuverlässig zu erkennen. Die Einsatzmöglichkeiten sind vielseitig, fangen mit der Signalvorverarbeitung durch adaptive Filter an, gehen über die Erkennung von Sensorausfällen, den Aufbau fehlertoleranter Sensorsysteme bis hin zur Verknüpfung unterschiedlichster Sensoren für eine Signalauswertung und Diagnose [kist94].

Gute Ergebnisse werden im Bereich der Sensortechnik beim Einsatz neuronaler Netze verzeichnet [froe96], [heck96], [lauf91], [kett96], [vdin95], [sund90]. Hierbei finden die Sensorsysteme ihren Einsatz unter anderem zur Qualitätskontrolle, z. B. von Brennstoffen [lauf91], in Bereichen des Umweltschutzes [heck96], [vdin95], der Medizintechnik [kist94] oder im Bereich der Sicherheitstechnik [sund90]. Die neuronalen Netze werten die Sensorsignale aus, entwickeln Erkennungsalgorithmen und verknüpfen mehrere Signale zur Überwachung und Steuerung der Systeme. Fertige Softwarepakete erleichtern dem Anwender den Einsatz der neuen Technik [froe96], [snms95].

Um eine Struktur neuronaler Netze zu testen, werden zunächst idealisierte Teilprozesse oder spezielle Verfahren ausgesucht, wobei sich die Forschung der letzten Jahre verstärkt mit dem Einsatz neuronaler Netze zur Kontrolle von instationären Prozessen beschäftigt [hamp97], [kim97], [niko93], [ober94], [raic96]. Da sich die Prozessdynamik aufgrund einer Störung oder besonderer Reaktionszustände schnell ändert, waren lineare prädiktive Regelungen nur ein schlechter Kompromiss auf dem Weg zur Automatisierung der Prozessführung [sist91]. Besonders für Batch-Prozesse erwiesen sich lineare Kontrollstrategien als ineffektiv, da geringfügige Änderungen von Betriebsparametern bei verfahrenstechnischen Anlagen einen

erheblichen Einfluss auf das Prozessgeschehen haben können. So wurden zunächst am Beispiel ausgewählter Musteranlageanteile (z.B. die Temperaturkontrolle in einem Semibatch-Rührkesselreaktor [diri95]) nichtlineare Kontrollsysteme auf Basis neuronaler Netze entwickelt [turn96]. Diese zu testen und für den allgemeinen Einsatz in modernen Chemieanlagen vor allem zur Beherrschung kritischer Situationen [schu96] auszulegen, ist momentan eine wichtige Aufgabe der Forschung [krot97], [mila97], [youn97].

Neben der sicherheitstechnischen Nutzung neuronaler Netze finden diese auch immer weitere Einsatzbereiche in der Industrie, wie z. B. zur Unterstützung von Managementaufgaben im Bereich der Marktanalyse bzw. der Prognose [alex96] oder zur Qualitätskontrolle. In einem Pilotprojekt wurde von der Hoechst AG die neuronale Produktqualitätskontrolle an einer Kunststoffproduktionsanlage getestet [mies95].

## 2.2 Modellgestützte Prozessführung

Häufig werden verfahrenstechnisch schwer beschreibbare Prozesse mit Hilfe von neuronalen Netzen modelliert. Dazu zählen komplexe Reaktionskinetiken [galv96] und insbesondere biotechnologische Vorgänge. Dabei kann ein physikalisches Grundmodell bei der Erstellung einer hybriden Struktur hinterlegt sein, um das a-priori Wissen über den Prozess mit einfließen zu lassen [simu95], [feyo97]. Die Kombination von physikalischer Modellierung mit dem Black-Box-Charakter von neuronalen Netzen bringt bei vorhandenen Modellschwächen für den verfahrenstechnischen Prozess eine deutliche Verbesserung.

Die Führung chemischer Prozesse stellt für die Regelungstechnik eine besondere Herausforderung dar. Ausgeprägte nichtlineare Phänomene mit ihrer Dynamik und den damit verbundenen großen Unsicherheiten sind wichtige Gründe für die auftretenden Schwierigkeiten. Im BMBF-Pilotprojekt »Nichtlineare Dynamik in der Chemischen Industrie« werden derzeit Methoden der nichtlinearen Regelungstechnik und Verfahren zur Generierung der benötigten Prozessmodelle vorangetrieben [wage96]. Um das zur Verfügung stehende Prozesswissen stets optimal zu nutzen, werden beim Entwurf der Prozessführungsstrategie sowohl physikalisch-chemisch basierte als auch datengetriebene Modelle sowie hybride Formen verwendet.

Bei der Modellbildung chemischer Prozesse ist die Kinetik des Reaktionssystems ein wesentliches Problem. Die Beschreibung eines solchen Systems kann unterschiedlich geschehen, z.B.:

- Ermittlung der Kinetik durch Experimente. Hierbei werden die Untersuchungen bevorzugt mit Kalorimetern [delp97] durchgeführt.
- Datenorientierte Modellierungsverfahren für die Effektivkinetik [galv96] anhand von Messungen zeitlicher Verläufe oder örtlicher Profile. Das a-priori-Wissen über die Stöchiometrie der Reaktion wird durch das Vorstrukturieren des neuronalen Netzes integriert. Über die Beschreibung der Kinetik hinaus wird auch die datengetriebene Modellierung von Qualitätsgrößen und gesamten Reaktoren möglich.

Beispielsweise wurde die Abwasseraufbereitung einer Kläranlage mittels intelligenter Regelalgorithmen optimiert, so dass kostenintensive Anlagenerweiterungen zur Kapazitätssteigerung vermieden werden konnten. Dazu wurden im Eingang der Kläranlage Mengenstrom, Leitfähigkeit, Trübung und pH-Wert vermessen. Weitere wichtige Prozessgrößen (Phosphatgehalt, Konzentration an organischem Stickstoff, Ammoniumkonzentration) wurden mit einem neuronalen Netz (NN) auf Basis punktuell ermittelter Messdaten modelliert. Danach erfolgte eine modellgestützte Regelung der Belüftung in der Nitrifikationszone (Bild 1).

Das Netz arbeitete dabei als inverses Modell, das im Gegensatz zum herkömmlichen neuronalen Netz die Stellgröße des Prozesses - die notwendige Belüftungsstärke - prognostiziert. Die zur Modelladaption erforderlichen Messdaten sind in drei Mengen aufzuteilen:

- Trainingsdaten, die nur zum Anlernen herangezogen werden.
- Testdaten, die zum Testen und Pruning (Verkleinerung der Netzarchitektur) verwendet werden.
- Generalisierungsdaten, mit denen das Netz noch nicht konfrontiert wurde. Dadurch ist eine Aussage über die Extrapolierbarkeit möglich.

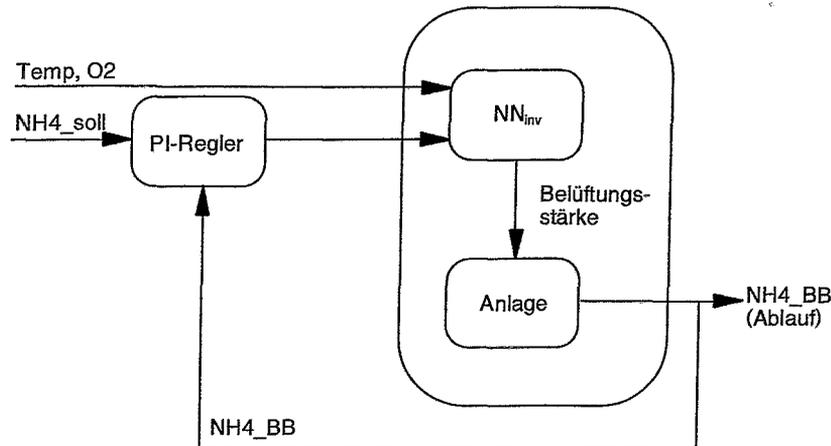


Bild 1: Neuronale modellgestützte Regelung der Belüftung in der Nitrifikationszone einer Kläranlage [ster97].

In den Los Alamos National Laboratories [lanl95] wurden in Zusammenarbeit mit DuPont neuronale Netze zur Prozesskontrolle an einer petrochemischen Anlage eingesetzt. Das entwickelte System zur modellgestützten prädiktiven Regelung basiert auf einem neuronalen Netz. Es wurde zunächst mit historischen Prozessdaten trainiert und anschließend zur Vorausberechnung des zukünftigen Prozessverhaltens genutzt. Das vorausbestimmte Prozessverhalten wurde mit der Realität verglichen. Dadurch konnten zukünftige Regeleingriffe optimiert werden. Nach dieser Validierungsphase lief das Netz als Modell ständig parallel zum Prozess. Diese Technik konnte erfolgreich an einer Mehrkomponenten-Destillation und an einem gerührten System mit exothermer Reaktion eingesetzt werden. Durch die Verwendung dieser Technik konnte eine beträchtliche finanzielle Einsparung erzielt werden. Der Stoff- und der Energiehaushalt des Prozesses wurden optimiert.

Ein ähnlicher Ansatz wird zur Abschätzung des Polymerisationsgrads bei der Polykondensation zu Polyethylenterephthalat benutzt. Der Polymerisationsgrad ist nicht direkt messbar, die Bestimmung mittels einer Lösungviskositätsmessung erfolgt offline. Die Zeit zur Probenahme und Polymerisationsgradbestimmung beträgt ca. 25% der gesamten Prozesszeit, so dass die Ergebnisse nicht zur Prozessführung herangezogen werden können. Der Polymerisationsgrad wurde aus den verfügbaren Messungen der Drehzahl und des Drehmomentes der Rührerwelle sowie der Temperatur der Schmelze modellbasiert geschätzt [drae96] bzw. prognostiziert.

Die Anwendung modellgestützter Prozessführungsstrategien in chemischen Produktionsanlagen ist aus folgenden Gründen nicht unproblematisch [schu91]:

- Für hohe Ansprüche an die Genauigkeit eines modellgestützten Messverfahrens ist die Installation von Sensoren hoher Güte erforderlich. Die Installation einer aufwendigen Messtechnik erfüllt jedoch oft bereits die meisten Aufgaben eines modellgestützten Messverfahrens.
- Um eine datengetriebene Kalibrierung des modellgestützten Messverfahrens und einer daran angeschlossenen Prozessführung vorzunehmen, müssen bereits verlässliche Daten des Prozesses vorliegen.

- Aufgrund des hohen theoretischen Hintergrunds ist eine modellgestützte Prozessführung wartungsintensiv, insbesondere bei Modifikationen der Anlagen, wechselnden Produkten und Rezeptfahrweisen.

Oft ist jedoch auch unter Berücksichtigung der gesamten Nachteile eine modellgestützte Prozessführungsstrategie der effektivste Ansatz zur optimalen Prozesskontrolle. Dies ist dann der Fall, wenn eine Messung der Haupteinflussgrößen nicht unmittelbar und in Echtzeit möglich ist.

### 2.3 Modellbasierte Zustandsschätzer

Fehlererkennung und -beseitigung sind neben der Prozessführung wichtige Aspekte in der Prozessautomatisierung. Für den Anlagenbediener ist es oft nicht mehr möglich, in modernen Chemieanlagen die komplexen Prozesszusammenhänge (Zeitverzögerungen, Wechselwirkungen zwischen Energie- und Massenströmen) zu überblicken, Fehler rechtzeitig zu erkennen und entsprechend zu reagieren [tari97]. In den letzten Jahren sind diverse Strategien zur Verbesserung der Fehlererkennung und -diagnose entwickelt worden [fan93], [guji93], [kuo97], [nam97], [oezy95]. Diese basieren auf neuronalen Netzen [tsai95], Simulationen, datengetriebenen Expertensystemen [becr93] oder auf modifizierten Petrinetzen (Signed Directed Graphs) [tari97], [guji93].

Die moderne Regelungstechnik bietet zur Identifizierung gefährlicher Anlagenzustände den Einsatz von modellgestützten Messverfahren an [gill81]. Bei der Anwendung dieser Verfahren wird dem Prozess in einer Echtzeitsimulation sein mathematisches Modell parallelgeschaltet. Mit Hilfe von wenigen direkt gemessenen Zustandsgrößen wird versucht, den gesamten gegenwärtigen Anlagenzustand abzuschätzen und eine Vorausberechnung von Prozesszuständen vorzunehmen. Bild 2 zeigt den strukturellen Aufbau eines solchen Messverfahrens, das u.a. als erweitertes Kalman-Filter oder als (Luenberger-)Beobachter in der Fehlerdiagnose Anwendung findet [wata84], [wata89].

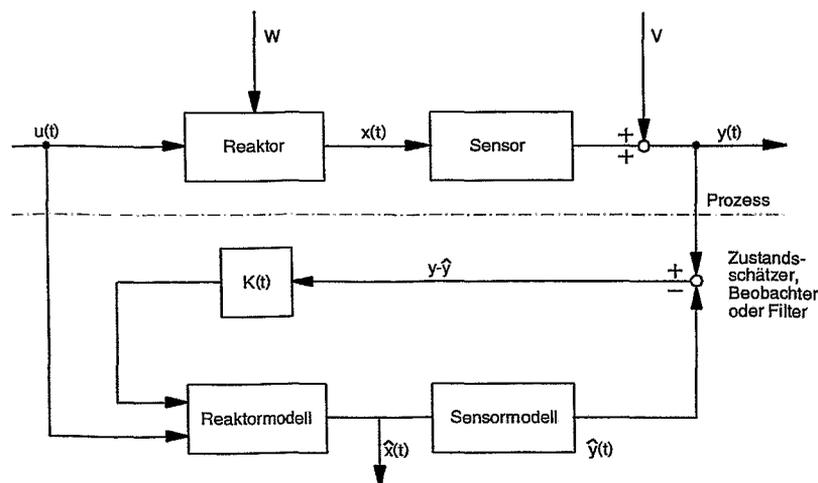


Bild 2: Prozessüberwachung mittels modellbasierter Zustandsschätzer [gill87]

Der reale Prozess sowie die zugehörigen Messwertaufnehmer werden mathematisch modelliert, im Block des Zustandsschätzers zusammengefasst und der Anlage parallelgeschaltet. Über die Verstärkungsmatrix  $K(t)$  erfolgt nach dem Vergleich der realen und simulierten Ausgangsgrößen  $y$  und  $\hat{Y}$  ein korrigierender Eingriff in das Modell. Bei mehreren Prozessmodellen wird nach dem Kriterium der minimalen Schätzfehler eine Zustandsklassifikation vorgenommen. Die Konvergenz zwischen realem Prozessverhalten, ausgedrückt durch den Zustandsvektor  $x(t)$  und simulierten Zustandsvektor  $\hat{X}(t)$ , der das Modellverhalten be-

schreibt, wird dabei mit Hilfe eines verstärkten Differenzsignal  $y(t) - \hat{Y}(t)$  erzwungen. Modellfehler durch Linearisierung können so bis zu einem bestimmten Grad kompensiert werden.

Um verschiedene Betriebszustände voneinander zu unterscheiden, muss für jeden möglichen Modus ein eigenständiges Modell entwickelt werden. Dieses Modell baut auf dem Anlagenmodell für den Normalbetriebszustand auf, berücksichtigt jedoch zusätzlich die speziellen Einflüsse von z. B. ausgefallenen Einzelkomponenten oder Leckagen. Jedes Einzelmodell liefert einen Satz von rekonstruierten Zustandsvariablen. Durch den Vergleich der Genauigkeiten zwischen den Zustandsschätzungen der einzelnen Modelle und dem realen Anlagenzustand kann eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit getroffen werden, mit der das eine oder andere Modell zutrifft. Das Modell mit der höchsten Wahrscheinlichkeit wird dann zur Bewertung des Anlagenzustandes, d.h. zur Klassifikation des Betriebszustandes und einer möglichen Fehlfunktion herangezogen. Bild 3 zeigt schematisch ein solches Mehrfilterverfahren zur Fehlererkennung bzw. Fehlerdiagnose.

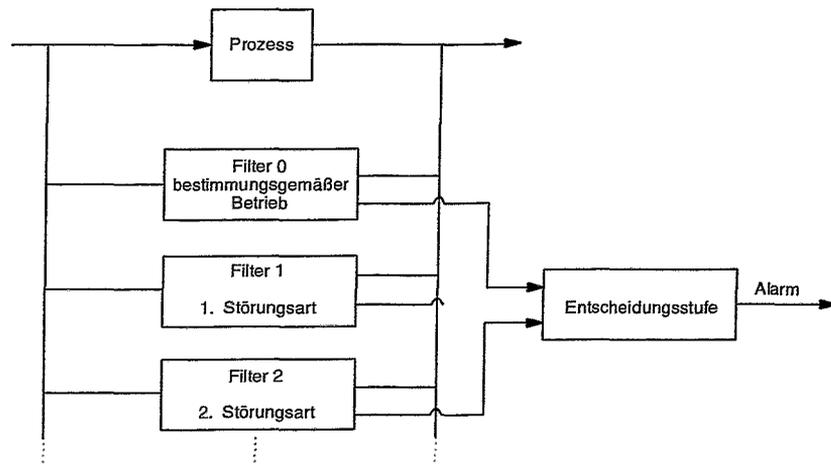


Bild 3: Mehrfilterverfahren nach [king87] zur Unterscheidung verschiedener Störungen. Jede Störungsart besitzt ihr spezielles deterministisches Prozessmodell. Filter 0 liefert nur solange genaue Schätzungen der Prozessvariablen, bis eine Störung auftritt. Die Entscheidungsstufe vergleicht die Schätzgüten aller Filter miteinander.

Zum Einsatz modellgestützter Messverfahren ist festzustellen, dass nur bei hinreichend genauen Modellen eine frühzeitige Erkennung und Unterscheidung von nichtbestimmungsgemäßen Betriebszuständen gewährleistet ist. Die Qualität der Fehlererkennung / Fehlerdiagnose ist sehr stark von der Güte der mathematischen Prozessmodellierung abhängig. Modellfehler können schnell als Fehlzustände interpretiert werden oder einen auftretenden Fehler überdecken. Die Forderung nach präzisen Modellen ist daher grundlegend. Die komplizierte und zeitaufwendige Modellierung nichtlinearer Prozesse stellt das Haupthindernis für die breite Anwendung dieser Technik dar.

Ein anderes grundlegendes Problem ist die Frage nach der Vorhersagbarkeit von Störungen. Für jede mögliche Störung - zumindest aber für jeden erlaubten Ablauf - ist ein Modell erforderlich. Es können daher i. Allg. nur Fehler erkannt werden, die vorhersagbar und somit bereits im Vorfeld des Anlagenbetriebs vermeidbar sind. Hier stößt man zum einen auf ein Mengenproblem bezüglich der erforderlichen Teilmodelle und kann zum anderen nicht die besonders wichtigen nichtvorhersehbaren Fehler identifizieren.

## 2.4 Mustererkennung zur Identifizierung von Betriebszuständen in Chemieanlagen

Im Rahmen eines BMBF-Vorhabens wurden Untersuchungen an einer Veresterungsreaktion durchgeführt [neum98] und neuronale Netze zur Anlagenüberwachung erstmals im Labormaßstab entwickelt und erprobt. In einer Versuchsanlage, die auf dem Reaktionskalorimeter RC1 basiert, wurde die katalysierte Veresterung von Essigsäure mit Methanol halbkontinuierlich und kontinuierlich durchgeführt. Hierbei stand der gezielt gestörte Betrieb im Vordergrund. Mit der Anlage wurde bei diesen Störungen das Prozessverhalten aufgezeichnet, um es anschließend mit Hilfe von Mustererkennungsverfahren zu bewerten.

Es wurde ein Simulator für die Laboranlage entwickelt, in dem sämtliche Anlageneinheiten durch detaillierte physikalisch begründete Modelle dargestellt sind. Durch Simulationen wurden die erforderliche Klassifikation der Prozessverläufe erleichtert und es bestand die Möglichkeit, neuronale Netze auf einer sehr breiten Datenbasis anzulernen und zu testen. Jedes Simulationsergebnis wurde wie ein Messprotokoll eines Experiments klassifiziert. Die im Experiment und in der Simulation aufgezeichneten Daten hatten die gleiche Struktur und konnten somit alternativ oder gemeinsam zum Training und zur Erprobung des Erkennungssystems eingesetzt werden. Dazu wurde das Prozessmodell an ausgewählten Experimenten intensiv überprüft und validiert.

Das Datenmaterial aus Simulation und Experiment wurde im Hinblick auf die unterschiedlichen Betriebszustände bewertet. Jeder im Prozess auftretende Zustand konnte durch eine oder mehrere Zustandsklassen charakterisiert werden. Zur Vergabe jeder Klasse wurden Kriterien aufgestellt, die eine objektive Bewertung der Betriebszustände ermöglichten.

Die Leistungsfähigkeit des Erkennungssystems bei der Identifizierung bestimmungsgemäßer und nichtbestimmungsgemäßer Betriebszustände konnte sowohl mit Simulationsdaten als auch mit Messdaten der Versuchsanlage nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde das Verhalten des Systems bei gleichzeitigem Auftreten von mehreren Zustandsklassen getestet.

Die mit dem neuronalen Netz erzielten Ergebnisse waren nahezu mit den Experten-Vorgaben identisch und bestätigten die Leistungsfähigkeit neuronaler Netze in diesem Anwendungsgebiet [hess98]. Ebenfalls zeigten die Untersuchungen, dass die Verwendung von Simulationsdaten für das Training des neuronalen Netzes möglich ist, so dass ungewöhnliche Betriebszustände nicht an einer realen Anlage herbeigeführt werden müssen. Die besten Ergebnisse bei der Klassifikation von Betriebszuständen in Semibatch-Prozessen wurden mit dreischichtigen Perceptron-Netzen erreicht.

## 2.5 Anknüpfungspunkte und Handlungsbedarf

Die hier vorgestellten Techniken zur Erkennung und Diagnose von Prozessabweichungen in chemischen Anlagen bieten Anknüpfungspunkte für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet. Der Handlungsbedarf kann mit einigen Punkten umrissen werden:

- Es wird selten mehr als nur ein Apparat in die Betrachtungen einbezogen.
- Bei den Beobachterverfahren ist für jede mögliche Störung - zumindest aber für jeden erlaubten Ablauf - ein Modul notwendig, das auf genau diesen Betriebszustand anspricht.
- Nichttrainierte neue Fehlersituationen können von den angewendeten neuronalen Netzen nicht nachgelernt werden, ohne dass der Klassifikator vollständig neu trainiert werden muss.
- Die Erprobung an industriellen Chemieanlagen wird jeweils nur an einem konkreten System vorgenommen, so dass die Übertragbarkeit auf andere, ähnlich beschaffene Anlagen bislang noch nicht gezeigt werden konnte. Hier wäre besonders der Leistungsvergleich eines Netzes bei den unterschiedlichen Aufgaben von Interesse, um die zukünftigen Einsatzpotenziale beurteilen zu können.

Das hier beantragte Vorhaben soll dazu beitragen, einige der dargestellten Lücken zu schließen, um die Technik industriell anwendbar zu gestalten. Dabei werden die Anforderungen, die seitens potentieller Anwender an einen industriellen Einsatz gestellt werden, ermittelt und umgesetzt.

## 2.6 Fortschritte während der Projektdurchführung

Im Zeitraum des Vorhabens ist die stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der künstlichen neuronalen Netze weitergegangen. Bei der Entwicklung neuer Netztypen wurde beispielsweise versucht, die Funktionsprinzipien biologischer neuronaler Netze zu simulieren und sich deren Leistungsfähigkeit anzunähern. Insbesondere wurde die parallele Signalverarbeitung kopiert, um Geschwindigkeitssteigerungen bei großen Netzstrukturen zu erreichen. Ein interessanter, vielversprechender Netztyp ist mit den Cellular Neural Networks (CNN) entstanden. Das CNN besteht aus einem multi-dimensionalen Neuronenfeld und lokalen Verbindungen. Die Basiselemente des CNN-Typs sind sogenannte Zellen, die kontinuierliche Signalwerte analog verarbeiten und lokale Interaktionen innerhalb eines endlichen Radius aufweisen. Die Zelle enthält lineare und nichtlineare Schaltungselemente, wie z.B. Kondensatoren, Widerstände, lineare und nichtlineare Quellen usw. Dadurch ist ein CNN besonders für die analoge Implementierung auf einen Chip prädestiniert. Durch die Simultanverarbeitung in solchen Chips kann die Rechengeschwindigkeit gegenüber äquivalenten DSP-Lösungen (Digital Signal Processing) enorm erhöht werden, z.B. um einen Faktor von mindestens 1000 bei komplexen Bildverarbeitungsaufgaben.

Da CNN-Chips inzwischen relativ kostengünstig produziert werden können, sind potentielle CNN-Anwendungen in der Signalverarbeitung, Mustererkennung und Bildverarbeitung möglich geworden. Ein interessanter Einsatzfall ist die Fingerabdruck-Erkennung im zivilen Bereich, z.B. die Personenidentifizierung am Geldautomaten oder bei der Zugangskontrolle zu sensiblen Bereichen eines Unternehmens [qun01]. Für die Personenidentifizierung wird hierbei ausgenutzt, dass sich auf einer Fingerabdruckfläche von 1 cm<sup>2</sup> im Durchschnitt zwölf charakteristische Stellen, sogenannte Minutien, befinden. Die Anordnung der Minutien (Verzweigungs- und Endpunkte von Fingerabdruck-Linien), die für jeden Menschen als unverwechselbares und unverfälschbares Identifikationsmerkmal gilt, wird mit Hilfe der auf dem CNN-Chip implementierten Bildverarbeitungsalgorithmen extrahiert und anschließend mit den Merkmalen der gespeicherten Fingerabdrücke verglichen.

Dieses Anwendungsbeispiel zeigt, dass neuronale Netze immer dann zuverlässig und wirtschaftlich eingesetzt werden können, wenn ein ausreichendes Datenmaterial zum Training zur Verfügung steht, signifikante Merkmale für die Klassifizierung der verschiedenen Datenmuster extrahiert werden können und keine Extrapolationsfähigkeit (außerhalb des Trainingsbereiches) gefordert wird. Darüber hinaus wird der oft kritisierte „Black-Box“-Charakter neuronaler Netze durch den CNN-Netztyp überwunden, denn die Analogschaltungen des auf dem Chip implementierten Netzes mit seinen lokalen Zellen lassen sich auch ingenieurmäßig nachvollziehen.

Die wissenschaftlich-technischen Fortschritte auf dem Gebiet der neuronalen Netze können leider für die Zustandserkennung an industriellen Chemieanlagen im Rahmen des Vorhabens nicht genutzt werden. Der Hauptgrund dafür sind die in der Regel fehlenden Datensätze für Störungen und Störfälle in industriellen Chemieanlagen. Diese Daten sind jedoch zum Training von datengetriebenen Erkennungsverfahren, wie z.B. von neuronalen Netzen, unabdingbar, wenn man deren schlechte Extrapolationseigenschaften nicht akzeptieren kann.

Um dieses Problem zu lösen, könnten zwei Wege beschritten werden. Zum einen könnten Daten von Prozesssimulatoren, die im Allgemeinen nicht zur Verfügung stehen, zum Netztraining eingesetzt werden. Wenn bereits ein rigoroses analytisches Anlagen- und Prozessmo-

dell auch für gestörte Betriebszustände vorhanden sein sollte, muss man sich allerdings fragen, warum es dann nicht für eine modellbasierte Zustandserkennung genutzt wird. Die Unsicherheit bezüglich der Genauigkeit analytischer Modelle im Bereich nichtbestimmungsgemäßer Betriebszustände sowie der hohe Zeit- und Kostenaufwand einer rigorosen analytischen Modellierung für komplexe, nichtlineare chemische Prozesse [west92] waren zum Beispiel die Argumente unserer Anlagenbetreiber, warum dieser Lösungsweg nicht akzeptiert wurde.

Zum anderen könnten Prozessdaten, die in chemischen Laborreaktoren generiert werden, zum Netztraining herangezogen werden. Hierbei spielt der Scale-up, die Maßstabsübertragung von der kleinen zur großtechnischen Anlage, die entscheidende Rolle für die Zuverlässigkeit und Genauigkeit dieses Zustandserkennungsverfahrens. Das Scale-up-Problem ließe sich elegant lösen, wenn die bekannten dimensionslosen Kennzahlen der chemischen Verfahrenstechnik sowohl die Eingangs- als auch die Ausgangsgrößen des neuronalen Netzes bilden würden. In diesem Falle würde das neuronale Netz zum Modell eines Phänomens und nicht eines Prozesses, der nur mit einem geometrischen System, dieser experimentellen Anlage, verbunden ist. Letzteres ist die Regel, wenn Prozessdaten (Temperatur, Druck usw.) als Eingangsdaten verwendet werden.

In [cies01] wurden neuronale Netze in Verbindung mit dimensionslosen Kennzahlen untersucht, um den Wärmetransport beim Fließbett-Trocknungsprozess an einer Versuchsanlage maßstabsunabhängig zu modellieren. Hierbei wurden drei dimensionslose Kennzahlen ( Reynolds-Kennzahl, Archimedes-Kennzahl und Höhe/Durchmesser-Verhältnis als geometrische Kennzahl) als Netzeingangsgrößen genutzt, um die Nusselt-Kennzahl (Wärmetransportkoeffizient) beim Fließbett-Trocknungsprozess zu ermitteln. In dieser Arbeit wurde außerdem das neuronale Netz als Teil eines Hybridmodells für diesen Trocknungsprozess getestet. Durch die Kombination dieses neuronalen Netzes mit analytischen Modellteilen wurde weiterhin erreicht, dass die bekannten schlechten Extrapolationseigenschaften „klassischer“ neuronaler Netze bei der Nutzung von Prozessdaten als Eingangsgrößen verbessert wurden.

Die Idee, dimensionslose Kennzahlen bei neuronalen Netz-Anwendungen einzusetzen, war auch Gegenstand von Untersuchungen im Teilvorhaben 1: Entwicklung und Validierung von Zustandserkennungswerkzeugen“ dieses Verbundvorhabens, das durch das Fraunhofer Institut UMSICHT federführend bearbeitet wurde [neum02]. Als chemische Modellreaktion wurde eine homogen-katalysierte Veresterungsreaktion ( siehe Kap. 5.1) untersucht. Reaktanten und Katalysator liegen in flüssiger Form vor, so dass dieses einphasige Reaktionsgemisch bei idealer Durchmischung im Rührkesselreaktor als Punktkinetik beschrieben werden kann. Unter der Voraussetzung konstanter Werte für die Wärmekapazität, Dosiergeschwindigkeit, Mantel Eintrittstemperatur und den Wärmeübertragungskoeffizienten lassen sich nach dem Variablenkonzept von Steinbach [stei95] die anlagen- und stoffspezifischen Parameter eines Semibatch-Reaktors in vier dimensionslose Kennzahlen zusammenfassen: Stanton-Kennzahl, Damköhler-Kennzahl erster Art, adiabatische Temperaturerhöhung und Reaktions-Kennzahl. Mit Hilfe dieser Kennzahlen können die Stoff- und Wärmebilanz des idealen Semibatch-Reaktors dimensionslos formuliert werden, so dass eine allgemeine Darstellung unabhängig von der konkreten Anlage erreicht wird. Darüber hinaus wird das 5-parametrische Dimensionssystem der chemisch-verfahrenstechnischen Anlage (Masse, Länge, Temperatur, charakteristische Prozess-Zeit, Mol) auf drei freie (dimensionslose) Variablen - Dosierzeit ( $t/t_s$ ), Akkumulation und dimensionslose Temperatur - reduziert.

Die Schwierigkeit besteht in der Online-Ermittlung der Akkumulation (Konzentration des Eduktes bei der Veresterung), da in großtechnischen Chemieanlagen in der Regel keine Inline-Konzentrationsmessung zur Verfügung steht. Ein Ausweg wäre die Berechnung der Eduktakkumulation mit Hilfe eines reaktionskinetischen Modells, und dies führte wiederum zu einem sogenannten Hybridmodell für die Modellierung des Veresterungsprozesses. Eine andere

Lösung wäre ein zusätzliches, vorgeschaltetes neuronales Netz, das ebenfalls dimensionslose Kennzahlen als Eingangsgrößen zur Ermittlung der Eduktakkumulation nutzt.

Im Verlauf der Projektbearbeitung zeigte sich jedoch, dass für die vom Industriepartner ausgewählte Hydrierreaktion das Konzept der Verarbeitung dimensionsloser Kennzahlen mit Hilfe neuronaler Netze nicht die Maßstabsübertragung vom „Kleinem“ zum „Großen“ lösen kann. Folgende Gründe sind dafür verantwortlich.

Diese komplexe heterogen-katalysierte, stark exotherme Reaktion gehorcht gleichfalls der chemischen Thermodynamik und der chemischen Reaktionskinetik und lässt sich daher prinzipiell dimensionsanalytisch korrekt im dimensionslosen Raum abbilden. Wenn solche dreiphasigen chemischen Reaktionen (siehe Kap. 6.1) in geometrisch ähnlichen Reaktoren verschiedener Größe ähnlich ablaufen sollen, müssen sich bei gleichbleibendem Reaktionsmechanismus (reaktionstechnische Ähnlichkeit) auch der Stoff- und Wärmetransport (strömungstechnische und wärmetechnische Ähnlichkeit) ähnlich verhalten.

Nach der Modelltheorie sind zwei Vorgänge nur dann untereinander vollständig ähnlich, wenn sie sich in geometrisch ähnlichen Räumen abspielen und alle Kennzahlen, die den Vorgang beschreiben, den gleichen Zahlenwert haben [zlok00]. Die Forderung der vollständigen Ähnlichkeit kann bei der dreiphasigen Hydrierreaktion, die außerdem aus Folge- und Parallelreaktionen besteht, für den großen Maßstabsunterschied von 1:400 nicht erfüllt werden. Dies zeigten Abschätzungen der entsprechenden Kennzahlen für das 10 Liter-Miniplant und den 4 m<sup>3</sup>-DIN-Rührkesselreaktor. Entsprechende Erkenntnisse gibt es aus der Petrochemie, wo „mock-up“-Anlagen (ca. 1/10 der großtechnischen Anlage) für heterogen-katalysierte Prozesse notwendig sind, um die maßstabsabhängigen Prozessschritte der Hydrodynamik (Strömung von Flüssigkeiten und dispersem Feststoff-Katalysator) für die Auslegung der großtechnischen Anlage verbindlich untersuchen zu können [tram90].

Da eine solche „mock-up“-Anlage nicht zur Verfügung stand und Störungsexperimente mit ca. 400 Liter-Reaktionsgemisch aus sicherheitstechnischen und ökonomischen Gründen im Allgemeinen nicht zu realisieren sind, musste das auf dimensionslose Kennzahlen und neuronale Netze basierende Konzept zur Entwicklung des Zustandserkennungs-Prototyps für dreiphasige industrielle Hydrierprozesse aufgegeben werden. Stattdessen erfolgte die Entwicklung eines Zustandserkennungssystems auf der Grundlage eines Hybridmodells, das partielle Ähnlichkeiten beim Anlernen berücksichtigt. Dieses Hybridmodell besteht einerseits aus einem physikochemisch begründeten Grundmodell, basierend auf gekoppelten Stoff- und Wärmebilanzen ohne Einbeziehung eines reaktionskinetischen Modells, und andererseits enthält es adaptive Modellkomponenten in Form einfacher neuronaler Netze zur Berücksichtigung analytisch schwer modellierbarer anlagenspezifischer Einflussgrößen (siehe Kap. 6.5).

### 3 Konzeption eines Zustandserkennungssystems mit adaptiven Stoff- und Wärmebilanzen

Die Literaturrecherchen haben gezeigt, welche Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen für neuronale Netze in der verfahrensschemischen Industrie bestehen. Darüber hinaus mussten bei der Konzipierung eines Zustandserkennungssystems für Batch-Reaktoren einerseits die wesentlichen Zielsetzungen des Projektes, wie Onlinefähigkeit, weiter Anwendungsbereich sowie gute Adaptionsfähigkeit bezüglich der zu überwachenden Prozesse und der installierten Messtechnik, und andererseits die Vorgaben des Anlagenbetreibers berücksichtigt werden. Dessen Forderungen waren:

- Entwicklung und Erprobung des Prototyps für die Hydrierung von Nitroaromaten,
- Verzicht auf ein rigoroses physikochemisches analytisches Modell, d.h. keine Nutzung von Simulationsdaten,
- rückwirkungsfreie Einbindung in das Prozessleitsystem,
- kein direkter Eingriff des Zustandserkennungssystems in die Prozesssteuerung,
- Nutzung der Betriebsmesstechnik, d.h. möglichst keine zusätzliche Instrumentierung der Industrieanlage und
- Daten stehen nur vom bestimmungsgemäßen Betrieb der Industrieanlage zur Verfügung.

Für die Konzipierung des Zustandserkennungsverfahrens bedeutete es, dass diese Aufgabe nur in enger Zusammenarbeit mit den Prozessexperten des Betreibers gelöst werden konnte. Insbesondere mussten vom Betreiber die Überwachungsziele und -aufgaben für den ausgewählten chemischen Prozess festgelegt werden. Außerdem sollte das Zustandserkennungssystem ausschließlich mit Daten von normalen und gestörten Laborreaktor-Prozessverläufen und mit Produktionsanlagendaten von bestimmungsgemäßen Prozessverläufen bei dessen Voreinstellung auskommen, da Simulationsdaten und experimentelle Daten von gestörten Prozessdaten der Industrieanlage in der Regel nicht zur Verfügung stehen.

Unter diesen Voraussetzungen spielt die Maßstabsübertragung bei der Konzipierung des Zustandserkennungsverfahrens eine entscheidende Rolle.

#### 3.1 Ziel der Skalierung

Eine Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz neuronaler Netze in der Prozessüberwachung ist eine für den entsprechenden Anwendungsfall geeignete Menge von Trainingsdaten. Leider liegen diese Daten im Allgemeinen nicht in ausreichender Menge und Qualität aus allen interessierenden Betriebszuständen einer Anlage vor, da der Normalbetrieb wesentlich häufiger auftritt als ein Störfall und Daten von Störfällen in der Regel nicht zur Verfügung stehen. Soll ein Überwachungssystem schon von der ersten Minute an einen neu eingeführten Prozess überwachen, so ist ein Vortraining des Systems in jedem Fall notwendig. Für die Gewinnung der erforderlichen Daten stehen prinzipiell mehrere Wege offen:

- Die Anlage wird entsprechend der zu generierenden Trainingsdaten simuliert. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass zum einen die Simulatormodelle auf vereinfachten Modellannahmen beruhen, zum anderen die Modelle nur einen beschränkten Gültigkeitsbereich besitzen. Es ist insbesondere zu überprüfen, ob die Modelle brauchbare Daten für die Betriebszustände liefern, die nicht dem Normalbetrieb der Anlage entsprechen.
- Der Weg, einen Prozess in einer Laboranlage zu fahren und die Konsequenzen für eine ausgewählte Industrieanlage abzuschätzen, wird üblicherweise bei Einführung eines neuen Prozesses beschritten. Hierbei ist grundsätzlich die Skalierungsproblematik zu berücksichtigen [stei95], wobei insbesondere die geometrische, thermo- und hydrodynamische Ähnlichkeit der Anlagen von Bedeutung ist. Ergänzend zu den Versuchen im Laborreaktor ist eine umfassende Reakti-

onsaufklärung von großem Vorteil, da hierbei mögliche Randbedingungen der Reaktion ermittelt werden können. Diese Kenntnisse sind bei der Prozessführung von hohem Nutzen und helfen, spätestens bei der industriellen Produktion mögliche Überraschungen zu vermeiden.

- Durch die viel geringeren Einsatzmengen im Laborreaktor und die im Verhältnis überdimensionierten Kühlsysteme ist es möglich, auch kritische Betriebssituationen bewusst herbeizuführen und somit wichtige Daten aus kritischen, in der Industrieanlage zu vermeidenden Betriebszuständen zu gewinnen. Da die Versuche im Labor wesentlich preiswerter durchführbar sind, können sie in höherer Anzahl wiederholt werden. Dadurch wird auch die Signifikanz der Daten verbessert. Ebenso wie im Fall der simulatorgenerierten Daten ist die Qualität der Daten unter Berücksichtigung der Übertragbarkeit auf die Industrieanlage und der zu lösenden Überwachungsaufgabe zu prüfen.
- Die Daten entstammen der Zielanlage während des Betriebes. Sie besitzen einen enormen Vorteil gegenüber den durch die oben genannten Verfahren generierten, da sie direkt dem zu überwachenden Prozess entstammen und nicht durch Modellfehler verfälscht sind. Diese Daten sind auch während des Einsatzes des Überwachungssystems wichtig. Auf ihrer Basis wird eine kontinuierliche Anpassung an den Prozess möglich.

Die Qualität einer Prozessüberwachung auf der Basis neuronaler Netze hängt in erster Linie von den zur Verfügung gestellten Daten ab. Daher ist es wichtig, dass mit den bereitgestellten Trainingsdaten die zu beurteilenden Sachverhalte ausreichend gut abgebildet werden können. Die Kombination von Datenmaterial aus Labor-, Technikums- und Industrieanlagen erfordert nicht nur eine qualitative sondern auch eine quantitative Äquivalenz des Datenmaterials. Ziel der nachfolgend beschriebenen Transformation der Prozesssignale ist es daher, mit Hilfe eines Skalierungsmodells diese geforderte Äquivalenz zu erreichen.

### 3.2 Skalierung auf der Grundlage der Stoff- und Wärmebilanzierung der Reaktoren

Die in der Verfahrenstechnik üblichen Methoden zur Maßstabsübertragung auf der Grundlage von halbempirischen dimensionslosen Ansätzen, die aus den bekannten Ähnlichkeitskennzahlen gebildet werden, sind für die Vorverarbeitung der Messdaten nur bedingt anwendbar. Die Ursachen dafür sind:

- Bedingt durch unterschiedliche Reaktorgeometrien (z. B. unterschiedlicher Schlankheitsgrad der Reaktoren) und hydro- sowie thermodynamische Verhältnisse (z. B. unterschiedliche Rührerbauformen und -geometrien, verschiedene Einbauten, unterschiedliche Kühlsysteme usw.) werden Ähnlichkeitserhaltende Kriterien verletzt, so dass eine direkte Übertragung der Ähnlichkeitskennzahlen nicht möglich ist.
- Die in der Literatur angegebenen halbempirischen Ansätze weisen Unsicherheiten bis zu 20% auf [Chou90, Diet92]. Diese Fehler sind für die zu realisierenden Aufgaben im Rahmen des Projektzieles nicht akzeptabel.
- Die Aufgabe der Skalierung ist nicht, wie in der Verfahrenstechnik üblich, die Auslegung einer Anlage sowie die Festlegung optimaler Prozessparameter. Vielmehr muss eine Übertragbarkeit der aus Messdaten gewonnenen Merkmale zwischen den Anlagen zu jedem Zeitpunkt, also auch im nichtbestimmungsgemäßen Betrieb der Anlagen, gewährleistet sein, um gefährliche Betriebszustände zu erkennen, Ursachen zu identifizieren und Vorhersagen mit dem Überwachungssystem zu machen.

Aus den o. g. Gründen wird zur Vorverarbeitung der Messdaten ein Skalierungsmodell genutzt, das auf Stoff- und Wärmebilanzen des Reaktors und des Kühlsystems basiert. Die Verwendung von Stoff- und Wärmebilanzen ist naheliegend, da als Messdaten aus den verschiedenen Anlagen nur Temperaturen, Mengenströme und Drücke zur Verfügung stehen und Prozess-Messsysteme zur Online-Analytik (z. B. Messung von Konzentrationsverläufen) in den meisten Fällen aus Kostengründen in Produktionsanlagen nicht vorhanden sind.

Als Modellreaktion zur Erarbeitung und Validierung des Skalierungsmodells wurde die homogene katalysierte Veresterung von Essigsäureanhydrid (ESA) mit Methanol (ME) ausgewählt. Diese einphasige exotherme Reaktion wird als Semibatch-Prozess (Zudosierung von Essigsäureanhydrid) in isoperiboler Fahrweise der Anlagen realisiert.

Führungsgrößen des Prozesses bilden die Jacket-Eintrittstemperatur  $T_{j,in}$  (isoperibole Fahrweise), die Mengen an vorgelegtem Edukt und Katalysator  $m_{vorl}$  sowie der Mengenstrom des zudosierten Eduktes  $\dot{m}_{Dos}$  (Semibatch-Prozess).

Grundlage für die Ermittlung der Reaktionskenngröße bildet die Wärmebilanz um den im Bild 4 schematisch dargestellten Rührkesselreaktor gemäß Gl. (1).

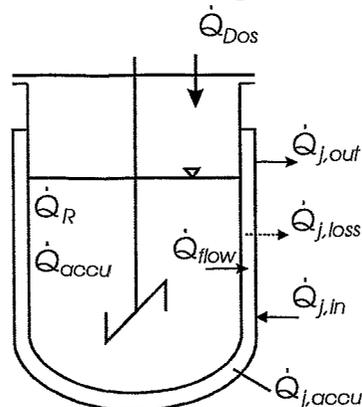


Bild 4: Wärmeströme im Semibatch-Reaktor

$$\dot{Q}_{R,ist} = \Delta\dot{Q}_j + \dot{Q}_{j,accu} + \dot{Q}_{j,loss} + \dot{Q}_{accu} - \dot{Q}_{Dos} \quad (1)$$

Der Leistungseintrag des Rührers wird aufgrund seines geringen Beitrages zur Gesamtbilanz (max. 0,1%) vernachlässigt.

Wird im Prozess eine Spontanreaktion unterstellt, d.h. es tritt keine Akkumulation von Edukten oder Zwischenprodukten auf, so ergibt sich die erwartete Reaktionsleistung  $\dot{Q}_{R,erwartet}$  aus der Dosierrate  $\dot{m}_{Dos}$  und der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  gemäß:

$$\dot{Q}_{R,erwartet} = (-\Delta H_R) \frac{\dot{m}_{Dos}}{M_{Dos}} \quad (2)$$

Die einzelnen Wärmeströme werden wie folgt berechnet. Der Wärmestrom  $\dot{Q}_{flow}$  vom Reaktionsmedium zum Kühlmittel durch die Reaktorwand (RW) ist

$$\dot{Q}_{flow} = U_{RW} \cdot A_{RW} \cdot (T_R - T_j) \quad (3)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient  $U_{RW}$  kann aus den Wärmeübergangskoeffizienten über halbempirische Ansätze ermittelt werden. Die Unsicherheiten derartiger Ansätze legen jedoch die experimentelle Ermittlung der Wärmedurchgangskoeffizienten für jede Anlage nahe.

Die Wärmestromakkumulation  $\dot{Q}_{accu}$  im Reaktionsmedium und im Apparat ergibt sich aus:

$$\dot{Q}_{accu} = (m_R c_{p_R} + m_{App} c_{p_{App}}) \frac{dT_R}{dt} \quad (4)$$

Der Wärmestrom durch die Eduktodosierung  $\dot{Q}_{DOS}$  ist:

$$\dot{Q}_{Dos} = \dot{m}_{Dos} c_{p_{Dos}} (T_{Dos} - T_R) \quad (5)$$

Für die Wärmestrombilanz um den Kühlmantel des Reaktors (Jacket) gilt:

$$\dot{Q}_{flow} = \Delta\dot{Q}_j + \dot{Q}_{j,accu} + \dot{Q}_{j,loss} \quad (6)$$

Der abgeführte Wärmestrom  $\Delta\dot{Q}_j$  durch das Kühlmittel, die Wärmestromakkumulation  $\dot{Q}_{j,accu}$  im Mantel und der Verlustwärmestrom  $\dot{Q}_{j,loss}$  an die Umgebung sind durch die folgenden Gleichungen definiert:

$$\Delta\dot{Q}_j = \dot{Q}_{j,out} - \dot{Q}_{j,in} = \dot{m}_j c_{p_j} (T_{j,out} - T_{j,in}) \quad (7)$$

$$\dot{Q}_{j,accu} = m_j c_{p_j} \frac{d\overline{T}_j}{dt} \quad (8)$$

$$\dot{Q}_{j,loss} = U_{j,loss} A_j (\overline{T}_j - T_{Amb}) \quad (9)$$

Bei ausreichender Isolierung des Reaktors ist der Wärmestrom  $\dot{Q}_{j,loss}$  vernachlässigbar. Treten Eduktakkumulationen auf, so ergibt sich eine Differenz zwischen der erwarteten Reaktionsleistung und dem aus den Prozesssignalen resultierenden, auf der Grundlage der Wärmebilanz ermittelten Reaktionswärmestrom. Hieraus wird die für den dynamischen Fall modifizierte thermische Reaktionskenngröße  $B$  mit Hilfe der Gleichungen (10),(11),(12) und (13) wie folgt online berechnet:

$$\Delta Q_{R,accu} = \int_{t_{start}}^t (\dot{Q}_{R,erwartet} - \dot{Q}_{R,ist}) dt' \quad (10)$$

$$m_{R,accu} = - \frac{\Delta Q_{R,accu}}{\Delta_R H} M_{Dos} \quad (11)$$

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta Q_{R,accu}}{m_R c_{pR}} \quad (12)$$

$$B = \frac{E_A \Delta T_{ad}}{RT_R^2} \quad (13)$$

Bedingt durch die Integration der Wärmestromdifferenzen über Messfehler und Modellvereinfachungen sowie unbekannte Wärmeverluste, wie zum Beispiel Wärmebrücken, einen großen Einfluss auf die berechnete Eduktakkumulation aus. Zur Kompensation dieser Fehler wurde das Wärmebilanzmodell um einen empirisch zu ermittelnden anlagenspezifischen Korrekturterm  $\dot{Q}_{korr}$  erweitert. Die Wärmebilanz wird zu jedem Integrationszeitschritt entsprechend Gleichung (14) derart korrigiert, dass nach Reaktionsende das Integral über der Wärmestromdifferenz asymptotisch gegen Null strebt:

$$\dot{Q}_{R,ist,korr} = \dot{Q}_{R,ist} + \dot{Q}_{korr} \quad (14)$$

mit

$$\dot{Q}_{korr} = \alpha_2 (T_R - T_{Amb}) + \alpha_1 (\overline{T}_j - T_{Amb}) + \alpha_0 \quad (15)$$

Die Koeffizienten  $\alpha_i$  dieser Funktion werden an der jeweiligen Zielanlage durch entsprechende Kalibrierversuche, das sind vollständige Reaktionen bei ungestörtem Normalbetrieb der

Anlage, mit Hilfe eines Gradientenabstiegsverfahrens ermittelt. Die Anpassung erfolgt offline auf der Basis gespeicherter Prozessdaten.

### 3.3 Anpassung des Wärmebilanzmodells an die Ziellanlage durch neuronale Netze

Zur Berechnung des Korrekturterms in der Wärmebilanz wird ein neuronales Netz eingesetzt. Die Parameter  $\alpha_i$  in Gleichung (16) entsprechen dabei den zu lernenden Wichtungen, die durch ein Gradientenabstiegsverfahren über der folgenden Fehlerfunktion  $E$  ermittelt werden:

$$E = \sum_l \left( \left( \frac{d\Delta Q_{R,accu}}{dt} \right)^2 + \Delta Q_{R,accu}^2 + \sum_i \alpha_i^2 \right) \quad (16)$$

Wegen  $B \sim \Delta Q_{R,accu}$  wird die Optimierung mit  $\Delta Q_{R,accu}$  durchgeführt. Der Fehler wird über alle  $l$  Trainingsdatensätze bestimmt. Es muss weiterhin berücksichtigt werden, dass nur Daten für einen endlichen Zeitraum vorliegen und die Gleichung für einen Grenzübergang  $t \rightarrow \infty$  definiert ist. Die thermischen Abkühlprozesse nach Reaktionsende bewirken jedoch eine asymptotische Verringerung des Fehlers, so dass die Optimierung mit einem endlichen Datensatz durchgeführt werden kann. Die gewählte Fehlerfunktion minimiert gleichzeitig den Einfluss des adaptiven Terms in der Wärmebilanz.

Aus der partiellen Ableitung der Fehlerfunktion nach den Parametern  $\alpha_i$  ergibt sich folgende Adaptionsregel:

$$e = \eta \left( \frac{d\Delta Q_{R,accu}}{dt} + \frac{\Delta Q_{R,accu}}{\tau \cdot N} \right) \quad (17)$$

Die Anzahl von Summationsschritten seit Dosierbeginn wird mit  $N$  bezeichnet,  $\eta$  ist die gewählte Lernrate und  $\tau$  das Abtastintervall. Die Parameter  $\alpha_i$  werden entsprechend

$$\Delta \alpha_i^{k+1} = e \cdot S_{\alpha_i}^N + \mu \cdot \Delta \alpha_i^k \quad (18)$$

angepasst, wobei  $k$  die Anzahl der Lernschritte (Iterationen über  $k$  Datensätze) und  $\mu$  das Momentum bezeichnen. Weiterhin ist  $S$  die Summe der  $\alpha_i$  seit dem Dosierbeginn eines Batches und somit eines Lernschrittes.

Die Parametersuche wurde durch zwei Randbedingungen derart eingeschränkt, dass  $\alpha_0$  und  $\alpha_2$  nicht negativ werden dürfen. Die Qualität der Lösungen hat sich dadurch erheblich verbessert, ohne die Stabilität des Optimierungsverfahrens wesentlich zu beeinträchtigen.

## 4 Experimentelles

Der Wärmetransport ist bei den in Rührkesselreaktoren durchgeführten stark exothermen Reaktionen von entscheidender Bedeutung für die sichere und ökonomische Betriebsführung. Beispielsweise darf die Reaktionswärmeleistung nicht größer als die maximale Kühlleistung sein, wenn die Temperatur des Reaktionsgemisches und damit die Reaktionsgeschwindigkeit jederzeit unter Kontrolle gehalten werden soll. Somit limitiert der Wärmetransport die Produktionszeit und folglich die Wirtschaftlichkeit des chemischen Prozesses.

Bei heterogenen (mehrphasigen) chemischen Reaktionen kann der Stofftransport im Reaktionsgemisch als limitierende Größe für die Reaktionsgeschwindigkeit hinzukommen. Dies ist bei dem ausgewählten industriellen Hydrierprozess der Fall, so dass sowohl der Wärme- als auch der Stofftransport bei der Entwicklung eines Monitoringsystems eine wichtige Rolle spielte. Aufgrund der großen Fehler (Standardabweichungen über 20%) bei der theoretischen Berechnung von Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten in Rührkesselreaktoren [chou90, diet92] werden zur Maßstabsübertragung vom Labormaßstab zum großtechnischen Maßstab nur experimentell ermittelte Kenngrößen in dieser Arbeit benutzt.

Im Folgenden werden die genutzten Ausrüstungen und die experimentellen Messverfahren zur Reaktionsaufklärung, zur Ermittlung thermodynamischer Reaktionskenngrößen sowie zur Bestimmung von Kenngrößen des Stoff- und Wärmetransportes beschrieben.

### 4.1 Reaktionskalorimetrie

Kalorimetrische Methoden werden angewendet, um die bei exothermen Reaktionen freigesetzte Reaktionswärmeleistung  $\dot{Q}_R$  zu ermitteln. Sie ist gemäß Gl. (19) proportional zur molaren Reaktionsenthalpie ( $-\Delta H_R$ ), zum Volumen des Reaktionsgemisches  $V$  und zur Reaktionsgeschwindigkeit  $r$ :

$$\dot{Q}_R = r \cdot V \cdot (-\Delta H_R) \quad (19)$$

Nach dem Arrhenius-Gesetz ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine exponentielle Funktion der Temperatur des Reaktionsgemisches ( $T_R$ ):

$$r = k_0 \exp(-E_a / RT_R) C_{A0}^n (1-x)^n \quad (20)$$

wobei

$k_0$	den sogenannten Stoßfaktor,
$E_a$	die Aktivierungsenergie,
$C_{A0}^n$	die Anfangskonzentration des Reaktanten,
$n$	die Reaktionsordnung und
$x$	der Umsatz des Reaktanten während der Reaktion bedeuten.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors müssen kalorimetrische Messungen unter isothermen Bedingungen (d. h. konstante Temperatur des Reaktionsgemisches) bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden.

Alle kalorimetrischen Messungen zur Bestimmung thermodynamischer und thermokinetischer Parameter wurden im RC1-Reaktionskalorimeter Mettler-Toledo durchgeführt.



beim Beginn und beim Ende einer Temperaturrampe im sogenannten  $T_R$ -Modus automatisch ermittelt [mett95].

## 4.2 In-situ-Infrarotspektrometrie

### 4.2.1 Infrarotspektrometer

Die detaillierte Aufklärung der Kinetik des komplexen Hydrierprozesses (s. Kap. 6.1) erfordert die Kenntnis der Konzentration der einzelnen Reaktionspartner in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt, weil erst dann aus der kalorimetrisch gemessenen Reaktionswärmeleistung die von den Teilreaktionen freigesetzten Wärmeleistungen bestimmt werden können.

Zur Konzentrationsmessung wurde das im mittleren Infrarotbereich arbeitende Fourier-Transform-Infrarot (FTIR) - Spektrometer ReactIR1000 der Firma Mettler Toledo (Applied Systems Inc.) mit der zugehörigen Auswertesoftware eingesetzt. Vom Spektrometer taucht in den Reaktionsraum eine zylindrische Tauchsonde mit einem Durchmesser von 16mm, die über ein Diamantfenster die optische Verbindung zum Reaktionsgemisch herstellt. Die Tauchsonde konnte im gesamten untersuchten Druck- und Temperaturbereich eingesetzt werden. Dieses FTIR-Spektrometer arbeitet nach dem Verfahren der abgeschwächten Totalreflexion (ATR-Verfahren), wobei das Infrarotlicht nur etwa eine Lichtwellenlänge (ca. 2 bis 20 $\mu$ m) in das Reaktionsgemisch eindringt. Demzufolge misst das Spektrometer nur in der flüssigen Phase des Reaktionsgemisches, wenn diese das Diamantfenster vollständig benetzt. Zeitliche Veränderungen der Stoffzusammensetzung können nur erfasst werden, wenn durch das Rührwerk auch dieser Flüssigkeitsfilm ausgetauscht wird. Inhomogenitäten und Stoffablagerungen führen zu falschen Messergebnissen. Aufgeschlammter Feststoff beeinflusst das Messergebnis dagegen nicht, wenn er nicht zu Ablagerungen auf dem Diamantfenster führt. Weiterhin können starke Temperaturänderungen das Messergebnis durch Ausdehnungsvorgänge im optischen System der Sonde beeinflussen. Deshalb ist die isotherme Reaktionsführung bei der Nutzung der In-situ-Infrarotspektrometrie zu bevorzugen.

### 4.2.2 Konzentrationsmessung mit FTIR-Spektrometer

Die FTIR-Spektrometrie ist ein relatives Messverfahren, bei dem die frequenzabhängigen Transmissionen des Infrarotlichtes ohne und mit Probensubstanz im Strahlengang miteinander verglichen werden. Alle gemessenen Spektren entstehen durch Differenzbildung zwischen dem aktuellen Spektrum (mit Probensubstanz) und einem vorher gemessenem Untergrundspektrum (ohne Probensubstanz). Messfehler bei der Messung des Untergrundspektrums verfälschen demnach alle auf dieses Untergrundspektrum bezogenen Spektren.

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz besteht zwischen der Absorption des Infrarotlichtes  $A(f)$  und der molaren Konzentration einer Substanz  $C$  sowie der Weglänge des Lichtes durch die Substanz  $d$  ein linearer Zusammenhang:

$$A(f) = e(f) \cdot d \cdot C \quad . \quad (23)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $e(f)$  berücksichtigt die molare Absorption einer Substanz und wird als Extinktionskoeffizient bezeichnet. Die Absorption des Infrarotlichtes ist nicht gleichmäßig über die Frequenz  $f$  verteilt, sondern ist abhängig von der Molekülstruktur der jeweiligen Substanz auf bestimmte Frequenzbereiche (Banden) konzentriert. Deshalb ist es für die Konzentrationsmessung sinnvoll, sich auf die für die Substanzen relevanten diskreten Banden zu beschränken. Wenn man konstante Lichtwege voraussetzt, ist die Absorption nur von der Konzentration der jeweiligen Stoffe und den jeweiligen Absorptionskonstanten  $K = e(f) \cdot d$  der Stoffe für die gemessenen Banden abhängig. Für eine Mischung von zwei Stoffen gilt dann

$$\begin{aligned}
 A_{(\text{Bande}1)} &= C_{(\text{Stoff}1)} \cdot K_{(\text{Bande}1, \text{Stoff}1)} + C_{(\text{Stoff}2)} \cdot K_{(\text{Bande}1, \text{Stoff}2)} \\
 A_{(\text{Bande}2)} &= C_{(\text{Stoff}1)} \cdot K_{(\text{Bande}2, \text{Stoff}1)} + C_{(\text{Stoff}2)} \cdot K_{(\text{Bande}2, \text{Stoff}2)}
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

Dieser Zusammenhang ist die Basis der Konzentrationsmessung auf der Grundlage einer Kalibrierung des Spektrometers mit Mischungen bekannter Konzentrationen. Wenn die oben dargestellte Banden-Auswertung für zwei Mischungen bekannter Konzentration durchgeführt wird, können daraus bei der Kalibrierung die Absorptionskonstanten nach Gl. (25) bestimmt werden, die für die Konzentrationsmessung unbekannter Mischungen der beiden Stoffe benutzt werden. Für die Konzentrationsmessung Gl. (26) gilt im allgemeinen Fall in Matrixschreibweise

$$\text{Kalibrierung :} \quad K_{(n,f)} = \left( C^T_{(n,m)} \cdot C_{(m,n)} \right)^{-1} \cdot C^T_{(n,m)} \cdot A_{(m,f)} \tag{25}$$

$$\text{Messen :} \quad C_{(n)} = \left( K^T_{(n,f)} \cdot K_{(f,n)} \right)^{-1} \cdot K^T_{(n,f)} \cdot A_{(f)} \tag{26}$$

- mit
- $f$  - Index der Bande
  - $m$  - Nummer der Kalibrier Mischung
  - $n$  - Nummer der Substanz
  - $T$  - Transponierte der Matrix

Für die Kalibrierung ergeben sich daraus folgende Anforderungen:

- Es müssen mehr Kalibrier Mischungen und Banden als Substanzen verfügbar sein.
- Die Kalibrier Mischungen müssen voneinander unabhängig sein. (Nicht durch Verdünnen erzeugen!)
- Die Konzentrationen aller möglichen Substanzen in den Kalibrier Mischungen bekannt sein.

Bei der Reaktionsverfolgung kann die letzte Anforderung oft nicht erfüllt werden, weil unbekannte Zwischen- und Nebenprodukte während der Reaktion entstehen können. Abhilfe kann in diesem Fall das inverse Beersche Gesetz schaffen:

$$C = A \cdot P \quad \text{mit} \quad P = \frac{1}{K} = \frac{1}{e(f) \cdot d}$$

Es lautet in Matrixschreibweise:

$$\text{Kalibrierung :} \quad P_{(n,f)} = \left( A^t_{(f,m)} \cdot A_{(m,f)} \right)^{-1} \cdot A^t_{(f,m)} \cdot C_{(m,n)} \tag{27}$$

$$\text{Messen :} \quad C_{(n)} = P_{(f,n)} \cdot A_{(f)} \tag{28}$$

Hierbei reduziert sich die Forderung darauf, dass in den Kalibrier Mischungen alle möglichen Substanzen enthalten sein müssen. Die Konzentrationen müssen aber nur für die Substanzen kalibriert werden, deren Konzentration gemessen werden soll. Damit dürfen beispielweise Zwischenprodukte auftreten, ohne dass die Konzentrationsmessung der Ausgangs- und Endsubstanzen verfälscht wird, wenn das Spektrometer auf diese beiden Substanzen kalibriert wurde.

#### 4.2.3. Kalibrierung für die In-situ-Konzentrationsmessung

Für die Kalibrierung des FTIR-Spektrometers standen nur drei reine Substanzen des Hydrierprozesses zur Verfügung:

- die Nitroverbindung als Ausgangsstoff (SNBE)
- die Aminoverbindung als Endprodukt (SABE)
- ein Azoxyderivat als unerwünschtes Nebenprodukt

Bei der Reaktion treten wenigstens noch zwei Zwischenprodukte, die Nitroso- und die Hydroxylaminverbindung, auf, die nicht als reine Substanzen verfügbar waren, so dass deshalb die inverse Beersche Methode zur Kalibrierung benutzt wurde.

Die Anwendersoftware des FTIR-Spektrometers enthält das Programm (QuantIR), das die Kalibrierung unterstützt. QuantIR liefert einen Quantifizierungsfile, der zur Online-Berechnung der Konzentrationen der entsprechenden Substanzen genutzt wird. QuantIR macht auch Angaben zur Güte der Kalibrierung und zum Fehler der Konzentrationsmessung.

Das FTIR-Spektrometer liefert während der Reaktionsverfolgung die aktuellen Infrarotspektren (Bild 6), Bandenverläufe und Konzentrationsverläufe (Bild 7).

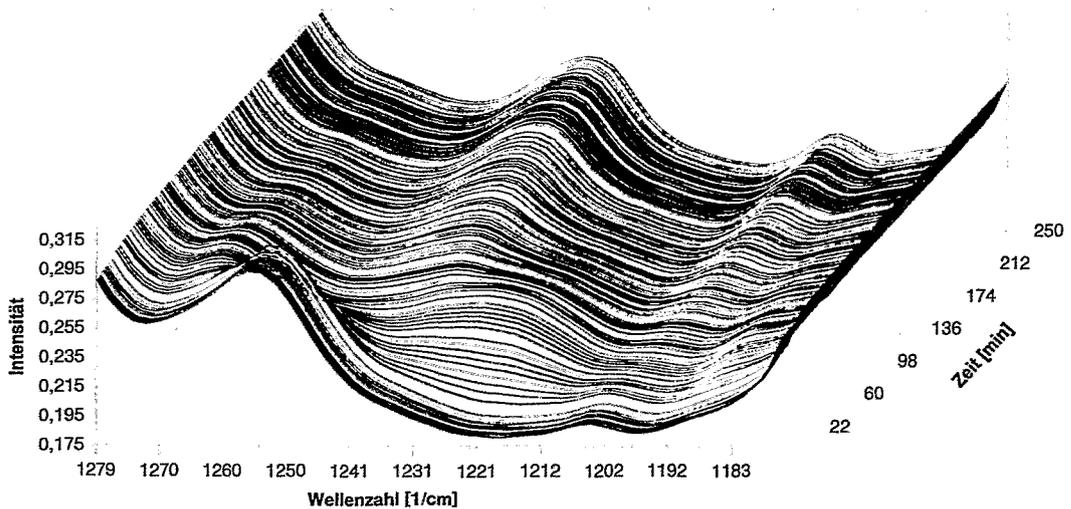


Bild 6: Ausschnitt aus dem zeitlichen Verlauf der FTIR-Spektren

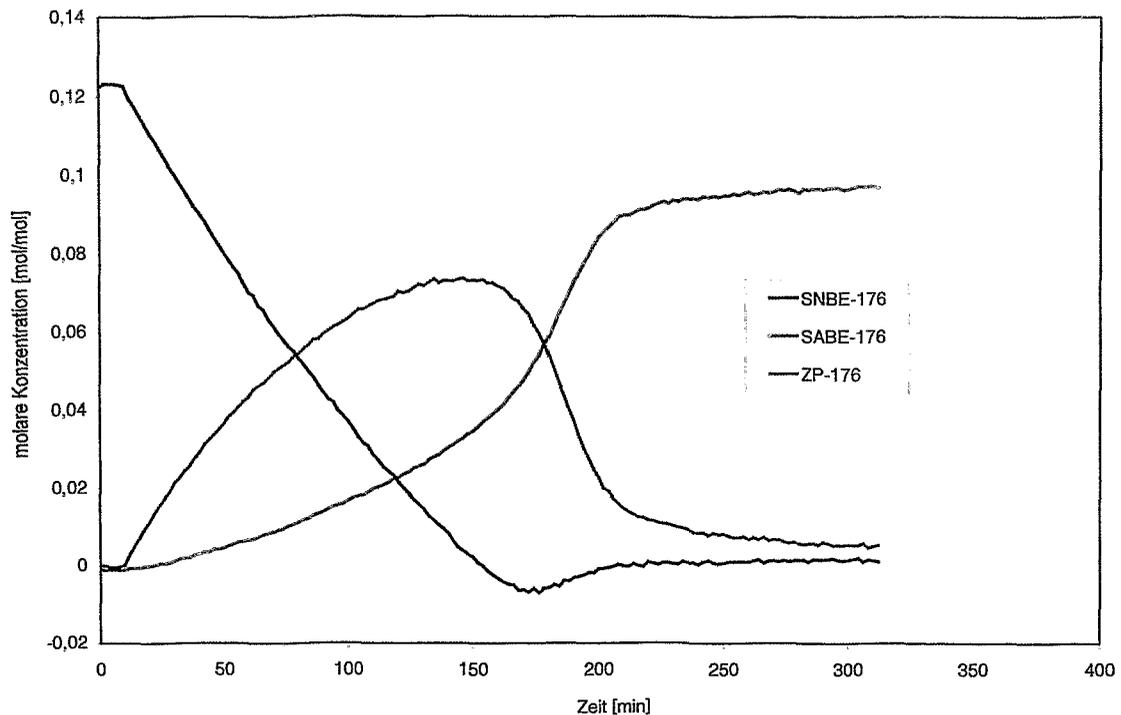


Bild 7: Online-Konzentrationsverlauf mit der Standard-Quantifizierung ermittelt (Versuch Nr. 176)

Die Konzentrationsverläufe zeigen bei der Nutzung der Kalibrierung mit QuantIR die molaren Konzentrationen der kalibrierten Substanzen SNBE und SABLE sowie eines summarischen Zwischenproduktes (ZP) an (Bild 7).

Die Kalibrierung der In-situ-Konzentrationmessung erfolgte auf der Basis von zwei Kalibrierläufen mit unterschiedlichen Eduktkonzentrationen (Nr.89 und Nr.176), aus denen zwei Quantisierungsdateien (kinetische Quantifizierung bzw. Standard-Quantifizierung) erzeugt wurden.

Tabelle 1: Quantifizierungsdaten aus der HPLC-Analyse

	Entnahmezeitpunkt	SNBE [mol/mol]	SABLE [mol/mol]	ZP [mol/mol]
<b>Versuch Nr.89</b>				
	0 min	0,0196	0,0000	0,0000
	22 min	0,0095	0,0020	0,0081
	39 min	0,0016	0,0038	0,0130
	57 min	0,0002	0,0061	0,0139
	97 min	0,0001	0,0105	0,0117
	275 min	0,0000	0,0154	0,0096
<b>Versuch Nr.176</b>				
	4 min	0,1260	0,0000	0,0000
	68 min	0,0605	0,0074	0,0456
	128 min	0,0201	0,0218	0,0716
	168 min	0,0003	0,0753	0,0379
	248 min	0,0000	0,0890	0,0120
	900 min	0,0000	0,1010	0,0000

Tabelle 2: Wellenzahlbereiche für die FTIR-Quantifizierung

Peak-Lage	Baseline-Anfang	Baseline-Ende
<b>Kinet. Quantifizierung</b>	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]
1265.70	1273.00	1252.00
1255.00	1271.00	1238.00
1238.00	1255.00	1252.00
950.00	983.00	921.00
<b>Standard-Quantifizierung</b>		
1640.20	1673.00	1599.70
1534.10	1559.10	1507.00
1256.20	1275.50	1235.00
1223.40	1273.60	1211.80
1188.70	1194.40	1180.90
1001.50	1009.20	989.90
901.20	910.80	891.50
887.70	906.90	870.30
843.30	864.50	831.70
791.20	800.80	781.50
762.20	781.50	725.60
744.90	781.50	725.60

Für die eine Datei (kinetische Quantifizierung) wurde nur der Reaktionslauf Nr.89 zu Grunde gelegt, während die zweite Datei (Standard-Quantifizierung) aus beiden Reaktionsläufen erzeugt wurde. Die erreichten mittleren Fehler für beide Quantifizierungen sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Mittlerer statistischer Fehler der beiden Quantifizierungen

Komponente	Stand.-Quantifizierung	Kinet. Quantifizierung
SNBE	0,0024 mol/mol	0,0002 mol/mol
SABE	0,0020 mol/mol	0,0003 mol/mol
ZP	0,0013 mol/mol	0,0002 mol/mol
Reaktionslauf	Nr. 176 + 89	Nr. 89

Der Reaktionslauf Nr.89 ist ein kinetischer Versuch mit geringer Eduktkonzentration, während bei Nr.176 die halbe Eduktkonzentration des Produktionsansatzes eingesetzt wurde. Die volle Eduktkonzentration konnte nicht zur Kalibrierung herangezogen werden, weil sich dabei am Reaktionsende eine Beeinflussung der IR-Messung ergibt, die nicht mit der Konzentration der Substanzen im Reaktionsgemisch erklärt werden kann. Die IR-Spektren werden insgesamt verfälscht, was nur durch eine physikalische Veränderung des Stoffsystems, wie Blasenbildung, Kristallisation, zeitweilige lokale Inhomogenitäten usw., erklärt werden kann.

Bild 8 zeigt den mit Hilfe der Standard-Quantifizierung ermittelten Konzentrationsverlauf des Versuches Nr.176 im Vergleich mit den Resultaten der HPLC-Konzentrationsmessung. Im Bild 9 sind FTIR-Konzentrationsverläufe für den kinetischen Versuchslauf (Nr.89) dargestellt, wobei beide Quantifizierungen zum Vergleich angewendet wurden. Es ist zu sehen, dass die Standard-Quantifizierung, die für den Produktionsansatz bestimmt ist, bei niedrigen Konzentrationen besonders beim Endprodukt SABE zu großen Fehlern bei der Konzentrationsmessung führt. Deshalb wurde für die Konzentrationsmessung bei kinetischen Reaktions-

läufen eine spezielle Kalibrierung (kinetische Quantifizierung) durchgeführt. Alle Konzentrationen werden in der Dimension [mol] des zu messenden Stoffes auf die gesamte mol-Zahl aller sich im Reaktor befindenden Substanzen bezogen. Deshalb liegt auch bei vollständiger Hydrierung die gemessene Konzentration von SABE unter der Einsatzkonzentration von SNBE, da bei der Hydrierung 2 mol Wasser pro mol SABE gebildet werden, wodurch sich die Summe der mol-Zahlen im Reaktor erhöht.

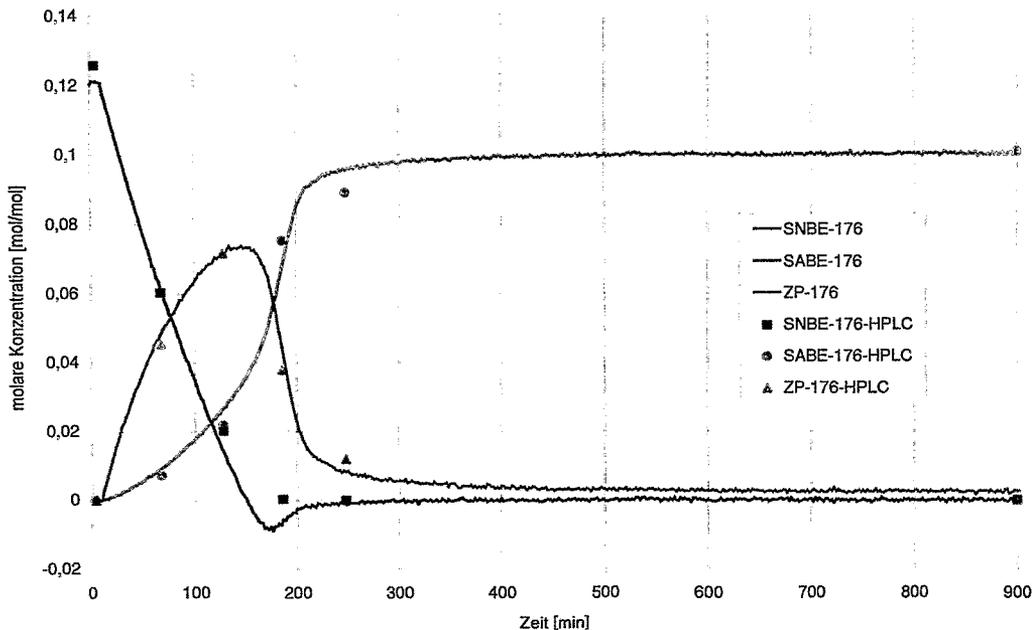


Bild 8: FTIR-Konzentrationsverlauf (Standard-Quantifizierung) bei Versuch Nr.176 mit den zugehörigen HPLC-Daten

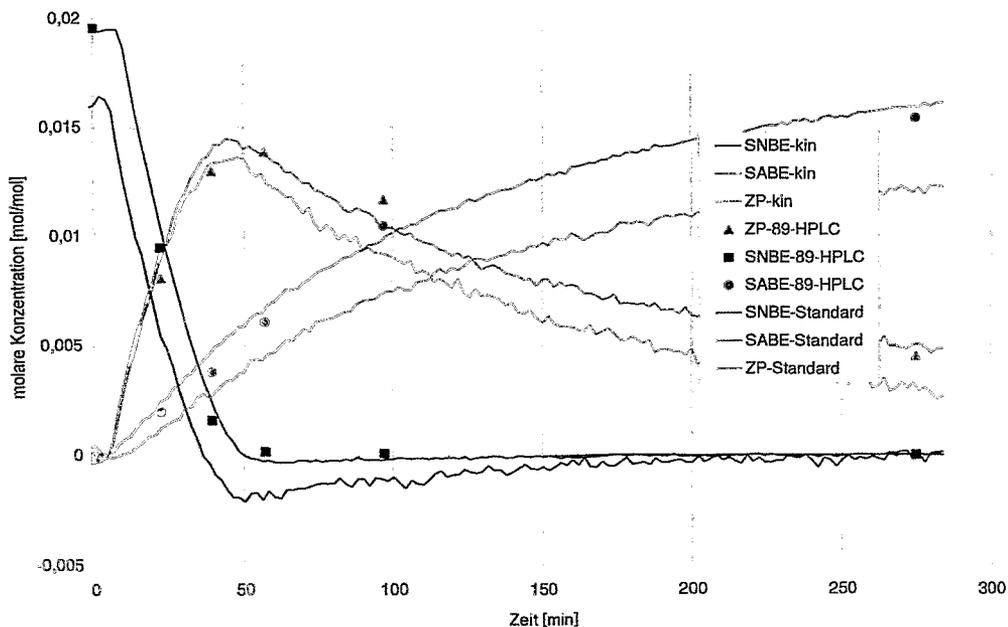


Bild 9: FTIR-Konzentrationsverläufe gemäß kinetischer bzw. Standard-Quantifizierung für den Versuch Nr.89 (kinet. Ansatz) im Vergleich zu den HPLC-Daten

Bei allen mit dem In-situ-Infrarotspektrometer verfolgten Versuchsläufen (etwa 150) konnte immer nur ein Zwischenprodukt gemessen werden. Eine Trennung der im Reaktionsschema angegebenen Zwischenprodukte Nitroso- und Hydroxylaminderivat konnte nicht erreicht werden, zumal keine Reinstoffspektren dieser Substanzen weder vorlagen noch experimentell erzeugt werden konnten.

Auch das bei der Hydrierung entstehende Wasser konnte mit dem FTIR-Spektrometer nicht sicher gemessen werden. In diesem Fall ist das Reinstspektrum natürlich gut bekannt, die Struktur des Wasserspektrums wird aber durch Lösungsmittel- und Substanzspektren so stark überlagert, dass eine quantitative Aussage zur Konzentration nicht möglich ist. Auch die Faktorenanalyse der gemessenen Spektren gemeinsam mit den Reinstspektren führte nur in seltenen Fällen zu verständlichen Ergebnissen. In den meisten Fällen ließen sich nur drei Substanzen in den Spektren trennen. Die Trennung von Wasser wird in dem vorliegenden Fall noch weiter erschwert, weil der Konzentrationsverlauf dem Verlauf des Endproduktes (Aminoverbindung) stark ähnelt.

### 4.3 HPLC-Analysen

Die High Performance Liquid Chromatography (HPLC) wurde im Rahmen des Projektes angewendet, um zum einen durch Interkalibrierung die quantitative Analytik mittels In-situ-FTIR-Spektroskopie zu verbessern und zum anderen die vom Zustandserkennungssystem ermittelten Konzentrationsverläufe im automatischen Laborreaktor und in der großtechnischen Produktionsanlage zu validieren.

Die HPLC-Analyse hat gegenüber der GC-Analyse (Gaschromatographie) den Vorteil, dass bei konstanter Raumtemperatur in Lösung gearbeitet werden kann und somit keine Zersetzung der Zwischenprodukte zu befürchten ist, wie dies bei der GC der Fall sein sollte.

Zur qualitativen und quantitativen Offline-Analyse der Reaktionsgemische stand ein HPLC-Analysegerät der Firma Dr. Knauer GmbH zur Verfügung, das auf der Umkehrphasen-Chromatographie basierte. Als stationäre Phase wurde eine C18-Säule eingesetzt, als mobile Phasen dienten Acetonitril-Wasser-Gemische. Am Säulenausgang wird die Absorption des Solut im UV detektiert.

Im Folgenden ist die Konfiguration der HPLC-Apparatur zusammengefasst:

#### Trennsäule:

C18-Säule NovaPak C18 (4µm-Körnung, sphärische Partikel) der Firma Waters mit einer Länge von 150 mm und einem Durchmesser von 3,9 mm

#### Probeninjektion:

Automatisch über Autosampler mit einem Schleifenvolumen von 20µl

#### Detektor:

Diodenarray-Detektor (DAD) K-2700 mit einem Wellenlängenbereich von 190 bis 740 nm

Als Referenzmaterialien werden bei der HPLC-analytischen Konzentrationsbestimmung die reinen Verbindungen benötigt, die dazu synthetisiert werden mussten. Für die HPLC-Analyse wurden unter Variation des Säulenmaterials, der Laufmittelzusammensetzung und der Flussrate Methoden entwickelt, die es auf der Basis eines Gradientenverfahrens mit Acetonitril/Wasser-Gemischen ermöglichen, alle Substanzen des Reaktionsgemisches (das Edukt, das Produkt sowie die Nitroso-, Hydroxylamin- und Azoxyderivate) voneinander zu trennen. Außerdem wurden die Kalibrierkurven der Produktkonzentrationen der untersuchten Substanz so gewählt, dass eine lineare Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration vorliegt. In

Tabelle 4 sind die Parameter der zwei Methoden, die im Rahmen des Projektes für die Analysen Verwendung fanden, zusammengefasst.

Tabelle 4: Parameter der HPLC-Analysenmethoden

	Methode 1	Methode 2
Gesamtdauer	45 min	30 min
Laufmittel A	1000 g tri-distilliertes Wasser <sup>1)</sup> 1,779 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 1,361 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 638,2 g Acetonitril	1000 g tri-distilliertes Wasser 1,779 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 1,361 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 519,9 g Acetonitril
Laufmittel B	1 l Acetonitril 770 µl Tetrabutylammoniumhydroxid 25% in Methanol	Acetonitril
Volumenstrom mobile Phase	0,8 ml/min	1,3 ml/min
Wellenlänge	228 nm	228 nm

<sup>1)</sup> Zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen wurden alle zur Analytik benötigten Reagenzien vor der Verwendung mit Helium entgast.

Im Bild 10 sind die Laufmittelgradienten für die HPLC-Analysenmethoden 1 und 2 dargestellt.

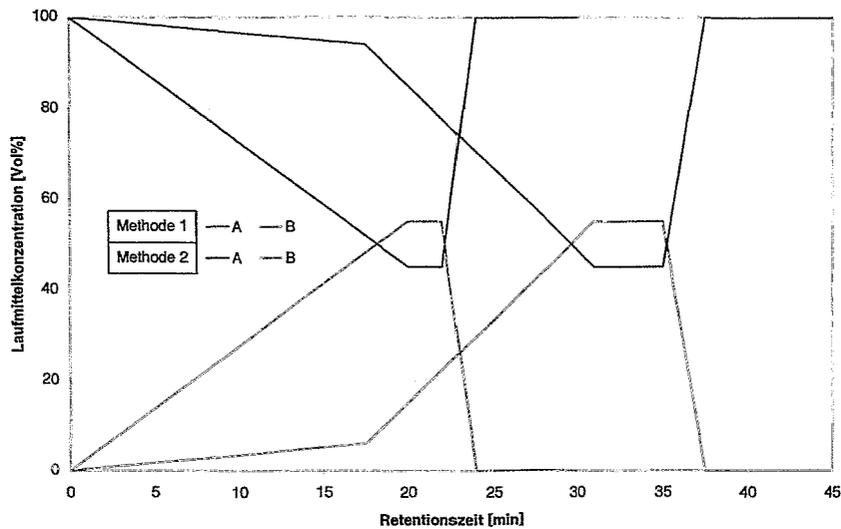


Bild 10: Laufmittelgradienten der optimierten HPLC-Methoden

Bei Anwendung der beschriebenen Methoden ergeben sich die in Tabelle 5 zusammengefassten Retentionszeiten.

Tabelle 5: Retentionszeiten der optimierten HPLC-Analysenmethoden

Substanz	Retentionszeit [min]	
	Methode 1	Methode 2
Nitrosoderivat	3,2	2,7
SABE	4,5	3,9
SNBE	10,2	8,4
Hydroxylaminderivat	12,4	9,5
Azoxyderivat	31,0	17,5

Bild 11 zeigt ein Chromatogramm als Ergebnis der Zwischenprobe-Analyse einer Hydrierung im ALR (Miniplant).

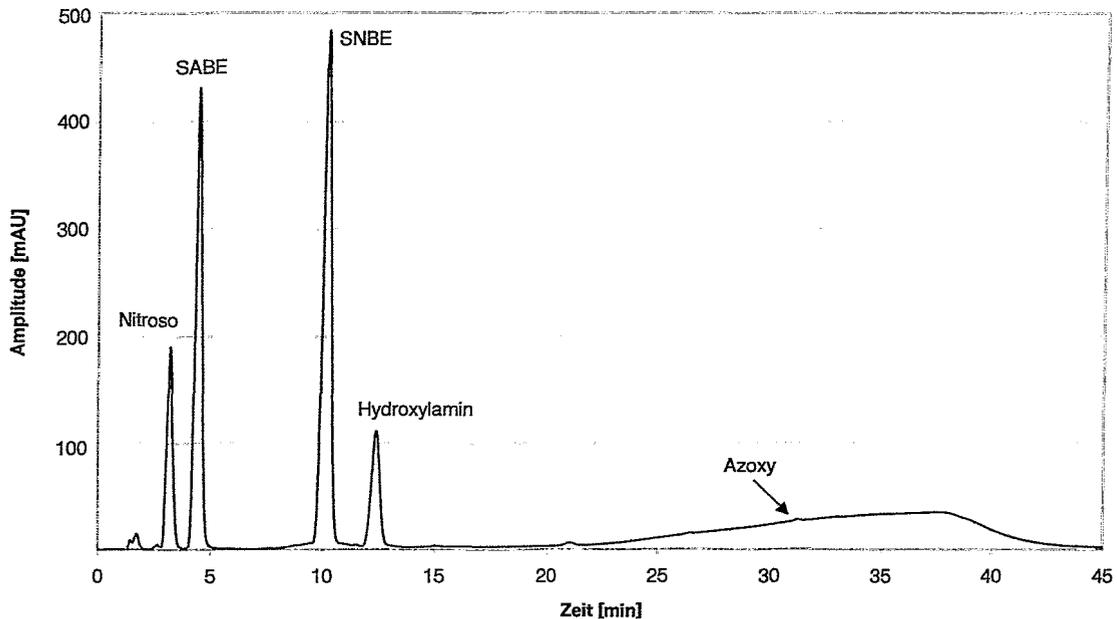


Bild 11: Beispielchromatogramm (Analysemethode 1)

Um die Qualität der Daten sicherzustellen, erfolgten mehrere Voruntersuchungen. Diese umfassten zum einen die HPLC-analytische Kontrolle der Reinheit der Ausgangssubstanzen und der Stabilität der daraus entwickelten Gemische mit Abstopplösung. Zum anderen wurden die Lösungen zum Quenchen der Proben (Abstopplösungen) an Einzelproben getestet, um Löslichkeits- und Stabilitätsprobleme aufzufinden. Dabei wurde gleichzeitig die Beständigkeit der Proben über zwei Wochen und die HPLC-technische Auswertbarkeit der Chromatogramme geprüft.

Aufgrund der hohen Absorption wurden die Proben zusätzlich mit iso-Propanol und Acetonitril (AcN) verdünnt. Im Bild 12 ist das Verdünnungsschema dargestellt. Von der erhaltenen Lösung wurden 20 µl Lösung für die Injektion in die HPLC eingesetzt.

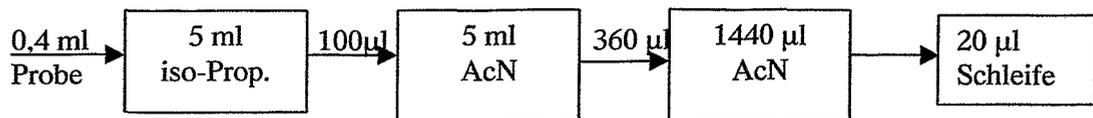


Bild 12: Verdünnung der HPLC-Proben

Zur Berechnung der Konzentrationen mussten die aus den in die HPLC injizierten Flüssigkeitsproben ermittelten Substanzmengen auf die ursprüngliche Probe bzw. auf das Reaktionsgemisch-Volumen zurückgerechnet werden. Deshalb war es erforderlich, die Probenlösung bei jedem Verdünnungsschritt vor und nach Zugabe der Reaktionslösung auszuwägen.

Bild 13 zeigt die durch HPLC-Analyse ermittelte Kinetik der Hydrierung, die bei  $T_R=40^\circ\text{C}$  und  $p_R=6,5\text{ bar(a)}$  im Reaktionskalorimeter isotherm unter kinetischen Reaktionsbedingungen gemäß Kap. 6.1 durchgeführt wurde. Bei diesen Untersuchungen wurden jeweils 0,4 ml Reaktionslösung nach verschiedenen Reaktionszeiten durch die im Bodenventil integrierte Probenahmeeinrichtung aus dem RC1 entnommen.

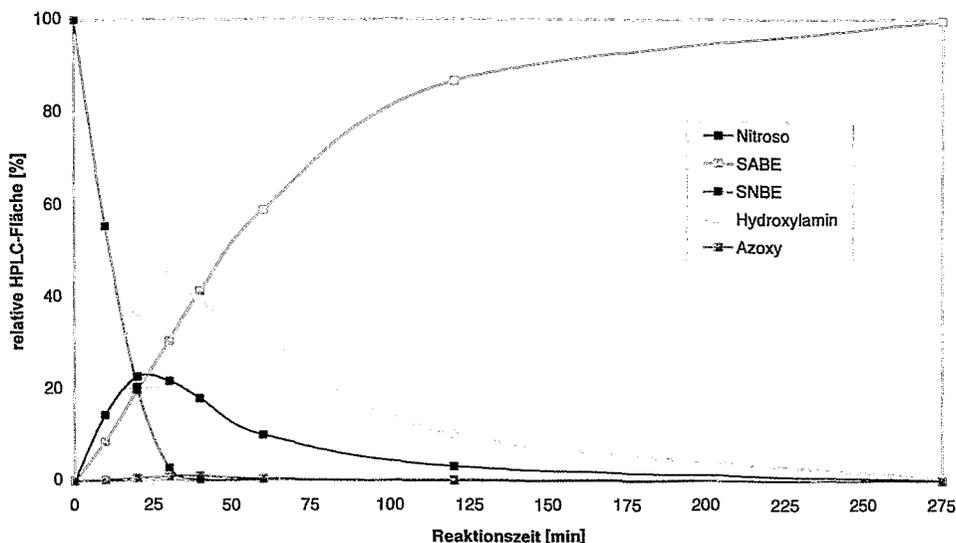


Bild 13: Kinetik der Hydrierung von SNBE bei  $T_R = 40^\circ\text{C}$ ,  $p_R = 6,5 \text{ bar(a)}$  mittels Offline-HPLC-Analytik bestimmt.

Um weitere Reaktionen zu verhindern, musste nach der Entnahme sofort der Katalysator (mittlere Partikelgröße =  $50 \mu\text{m}$ ) aus der Probe entfernt werden. Hierzu wurden auswechselbare Spritzenfilter mit Luer-Lock-Konus in die Probeentnahmeeinrichtungen des RC1 und des ALR integriert.

#### 4.4 Ermittlung thermodynamischer Apparateparameter

##### 4.4.1 Ziel der Untersuchungen

Ziele der Messungen sind die Ermittlungen des Wärmedurchgangskoeffizienten „Reaktorinnenraum-Reaktormantel“ unter Prozessbedingungen sowie der Wärmekapazität des Reaktors, wenn, wie im Falle des Produktionsreaktors, keine elektrische Kalibrierheizung zur Verfügung steht (Kap. 4.1). Diese Werte bzw. Funktionen werden als Eingangsdaten für das Zustandserkennungssystem MoSys benötigt und sind für die Bilanzierung des Gesamtprozesses im Sinne einer Maßstabsübertragung unerlässlich.

##### 4.4.2 Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten

Das größte Problem bei der Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten stellt die Bestimmung der Wärmetransportfläche dar. Hierbei sind die Trombentiefe und die komplizierte Geometrie der Wärmetransportfläche, bedingt durch die Geometrie der aufgeschweißten Halbrohrschlange, zu berücksichtigen. Aus diesen Gründen erfolgt bei der Auswertung der Versuche die Berechnung des Produktes aus Wärmeübergangskoeffizient und Wärmetransportfläche ( $U \cdot A$ ), das in dieser Form auch für die Berechnung des Wärmestromes vom Reaktionsmedium in den Kühlmantel genutzt wird.

Der während des Abkühlprozesses vom Kühlsystem abgeführte Wärmestrom  $\Delta\dot{Q}_j$  kann aus der Differenz der Kühlmittelaustritts- und -eintrittstemperatur ( $T_{j,out} - T_{j,in}$ ) gemäß Gl. (29) berechnet werden.

$$\Delta\dot{Q}_j = \dot{V}_j \cdot \rho_j(T) \cdot c_{p_j}(T) \cdot (T_{j,out} - T_{j,in}) \quad (29)$$

Die Stoffwerte der Kühlsole wurden für den Temperaturbereich zwischen  $-10$  und  $90^\circ\text{C}$  aus folgenden empirischen Funktionen ermittelt:

$$\rho_j [\text{kg} / \text{l}] = -3,381 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,995 \cdot 10^{-4} T + 1,063 \quad (30)$$

$$c_{p,j} [\text{kJ} / \text{kg} / \text{K}] = 1,19 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,548 \cdot 10^{-3} T + 3,564 \quad (31)$$

wobei  $[T]$  in  $^\circ\text{C}$  eingegeben wird.

Als Bezugstemperaturen für die Gl. (30) und (31) dient die mittlere Kühlmitteltemperatur. Hierzu wird zunächst die mittlere Temperaturdifferenz zwischen Reaktorinhalt und Kühlmittel berechnet. Da es sich bei der vorliegenden Kühlung um ein nicht rückvermisches System handelt, wird die mittlere Temperaturdifferenz aus dem logarithmischen Mittel der Temperaturdifferenzen am Kühlmittellein- und -austritt gemäß Gl. (32) bestimmt.

$$\Delta T_m = \frac{(T_R - T_{j,in}) - (T_R - T_{j,out})}{\ln \frac{(T_R - T_{j,in})}{(T_R - T_{j,out})}} \quad (32)$$

Somit ergibt sich die mittlere Kühlmitteltemperatur nach Gl. (33).

$$T_{j,m} = T_R - \Delta T_m \quad (33)$$

Bei Vernachlässigung von Wärmeverlusten über das Kühlsystem entspricht der abgeführte Wärmestrom dem vom Reaktionsmedium auf das Kühlsystem übertragenen Wärmestrom. Dieser ist gemäß Gl. (34) definiert.

$$\dot{Q}_{flow} = U \cdot A \cdot \Delta T_m \quad (34)$$

Das Produkt  $U \cdot A$  für den instationären Wärmetransportprozess ergibt sich aus der Differentiation von Gl. (34) nach  $\Delta T_m$  gemäß Gl. (35).

$$U \cdot A (\Delta T_m) = \frac{d\dot{Q}_{flow}}{d\Delta T_m} \quad (35)$$

#### 4.4.3 Ermittlung der Wärmekapazität

Zur Bestimmung der Wärmekapazität wird die Wärmebilanz um den Reaktor gemäß Gl. (36) genutzt.

$$\dot{Q}_R = -\dot{Q}_{flow} = C_p \frac{dT_R}{dt} \quad (36)$$

Somit ergibt sich die Gesamtwärmekapazität  $C_p$  aus dem Anstieg der Funktion  $\dot{Q}_R = f\left(\frac{dT_R}{dt}\right)$ .

Die Gesamtwärmekapazität setzt sich aus der Wärmekapazität des Reaktionsgemisches ( $m_R \cdot c_{p,R}$ ) und der Wärmekapazität der Anlage  $C_{p,App}$  gemäß Gl. (37) zusammen.

$$C_p = m_R c_{p,R} + C_{p,App} \quad (37)$$

Des Weiteren ist der Phi-Faktor für das Gesamtsystem Reaktionsgemisch-Anlage nach Gl. (38) berechenbar.

$$\phi = 1 + \frac{C_{p,App}}{C_{p,R} m_R} \quad (38)$$

Der Phi-Faktor stellt ein Maß für den Einfluss der Wärmekapazität der Anlage auf die Dynamik des Gesamtsystems dar.

#### 4.5 Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten

Die im Reaktionskalorimeter durchgeführten kinetischen Untersuchungen des heterogenen Hydrierungsprozesses zeigten, dass der Wasserstofftransport von der Gasphase in die Flüssigkeitsphase bei der SNBE-Hydrierung unter Produktionsbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit über weite Teile des Reaktionsverlaufes limitiert. Damit hat dieser Stoffübergangskoeffizient als Skalierungsparameter für die Maßstabsübertragung eine entscheidende Bedeutung.

In heterogenen Gas-Flüssigkeits-Systemen mit vernachlässigbarem Gas-Film-Widerstand und dominierendem Flüssigkeits-Film-Widerstand ergibt sich die „Wasserstoff-Transfer-Rate“ *HTR* zu

$$HTR = k_L \cdot a \left( [H_2]_F^* - [H_2]_F \right) \quad (39)$$

wobei

*HTR* die Wasserstofftransportrate in  $[\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}]$ ,

$k_L$  die Stoffübergangskonstante in  $[\text{m s}^{-1}]$ ,

$a$  die spezifische Phasengrenzfläche in  $[\text{m}^2 \text{m}^{-3}] = [\text{m}^{-1}]$ ,

$[H_2]_F^*$  die gelöste Wasserstoffkonzentration in thermodynamischem Gleichgewicht mit der Gasphase in  $[\text{mol l}^{-1}]$  und

$[H_2]_F$  die Konzentration des tatsächlich in der Flüssigkeitsphase physikalisch gelösten Wasserstoffs in  $[\text{mol l}^{-1}]$

darstellen.

Die  $[H_2]_F^*$  wird durch die thermodynamische Beziehung des Henryschen Gesetzes bestimmt.

$$[H]_F^* = \frac{p_0}{He} = \frac{p \cdot X_{H,G}}{He} \quad (40)$$

Dabei bedeuten

$p_0$  der Partialdruck des Wasserstoffs in der Gasphase (in  $[\text{kPa}]$ ), der über die Beziehung  $p_0 = p \cdot X_{H,G}$  mit dem Molenbruch  $X_{H,G}$  des Wasserstoffs in den Blasen verknüpft ist,

$p$  der aktuelle Druck im betrachteten Volumen in  $[\text{kPa}]$  und

$He$  die Henry-Konstante für Wasserstoff in  $[\text{m}^3 \text{kPa} \cdot \text{kmol}^{-1}]$ .

In der Praxis werden die beiden Größen  $k_L$  und  $a$  zum  $k_L a$ -Wert (in  $[\text{s}^{-1}]$ ) als charakteristische Größe des Gas-Flüssigkeits-Stoffübergangs für ein bekanntes Stoffsystem zusammengefasst. Der  $k_L a$ -Wert bezeichnet den volumetrischen Gas-Flüssigkeits-Stoffübergangskoeffizienten, der für die Maßstabsübertragung des ausgewählten Hydrierungsprozesses als Skalierungsfaktor von entscheidender Bedeutung ist.

Für genaue Maßstabsübertragungen sollten jedoch berechnete  $k_{La}$ -Werte nicht verwendet werden, da die benutzten halbempirischen Berechnungsformeln mit großen Unsicherheiten verbunden sind. Aus diesem Grund wurden die  $k_{La}$ -Werte in allen Reaktorgrößen experimentell ermittelt. Zu Messung der  $k_{La}$ -Werte wurde die Batch-Absorption des löslichen Wasserstoffs in einer anfangs entgasten Suspensionslösung im Rührkesselreaktor ermittelt, indem mit einem schnellen Drucksensor der Druckabfall in der Gasphase nach dem Einschalten des Rührwerkes aufgezeichnet wird. Der Vorteil dieser Methode ist, dass der  $k_{La}$ -Wert und die Henrysche Konstante ohne Wasserstoff-Konzentrationsmessungen aus den zeitlichen Druckverläufen bestimmt werden kann. Bevor der Reaktor unter Wasserstoff-Druck gesetzt wird, muss zuerst die Flüssigkeit unter Rühren entgast werden, um ein Gleichgewicht bei bekanntem Druck  $p_0$  und Temperatur  $T$  zu erreichen. Danach wird das Rührwerk gestoppt und Wasserstoff mit dem Druck  $p_m$  aufgedrückt. Wenn das thermische Gleichgewicht sich eingestellt hat, wird das Rührwerk gestartet. Dadurch wird die Wasserstoff-Absorption in der Flüssigkeit beschleunigt und der Druck fällt ab bis zur Sättigungslöslichkeit  $p_\infty$ . Der Gaslöslichkeitskoeffizient ergibt sich zu

$$\alpha = \frac{p_m - p_\infty}{p_\infty - p_0} \cdot \frac{V_G}{V_L} \cdot \frac{1}{RT} = \frac{1}{He} \quad , \quad (41)$$

wobei

$V_G$  das Gasvolumen in [l],

$V_L$  das Flüssigkeitsvolumen in [l],

$R$  die universelle Gaskonstante [ $R = 8,31 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ] und

$\alpha$  der Gaslöslichkeitskoeffizient in [ $\text{kmol m}^{-3} \text{ kPa}^{-1}$ ]

darstellen.

Die Integration der Stoffbilanz zwischen der Gas- und Flüssigkeitsphase vom Zeitpunkt  $t=0$  ( $p=p_m$ ) bis  $t$  ( $p$ ) liefert folgende Beziehung [diet92]

$$\ln \left[ \frac{p_m - p_\infty}{p - p_\infty} \right] = k_{La} \frac{p_m - p_0}{p_\infty - p_0} \cdot t \quad . \quad (42)$$

In dieser Gleichung (42) bestimmt der  $k_{La}$ -Wert, der volumetrische Stoffübergangskoeffizient, die Steigung der zeitlichen Druckänderung bei der Batch-Wasserstoffabsorption mit und kann durch lineare Regression ermittelt werden.

Bei der experimentellen Ermittlung von  $k_{La}$ -Werten muss beachtet werden, dass dieser Wert neben stoffspezifischen Eigenschaften (z. B. Viskosität, Dichte, Oberflächenspannung) und der Temperatur auch von anlagenspezifischen Parametern wie Rührerart und -geometrie, Rührerdrehzahl, Füllstand und Reaktorgeometrie (Strombrecher usw.) abhängt. Hierbei unterliegen die beiden Größen des  $k_{La}$ -Wertes unterschiedlichen Einflüssen. Beispielsweise hängt  $\alpha$  insbesondere von der Größe der Gasblasen ab, die durch den Gasverteiler und den Rührer u.a. bestimmt werden.

#### 4.6 Miniplant

Das Miniplant ist eine automatische Laborreaktoranlage (ALR), die aus vier verfahrenstechnischen Einheiten (Rührkesselreaktor, Eduktversorgung, Druckentlastungssystem und Produkt- und Abfallbehälter) sowie dem Steuer- und Regelsystem besteht und in einem separaten, belüfteten Laborraum installiert ist. Im Bild 14 ist das Fließbild des Miniplants dargestellt. Auf der linken Bildhälfte sind die automatischen Dosierungseinrichtungen für gasförmige und flüssige Edukte zur sehen. Mit dem Wärmetauscher Polystat können die flüssigen Edukte auf die gewünschte Temperatur temperiert werden. Im mittleren Teil des Bildes Bild 14 ist der

mantelgekühlte Rührkesselreaktor mit dem Wärmetauscher Tango dargestellt. Für Scale-up-Untersuchungen standen ein 1-Liter-Edelstahl-Reaktor (ALR1) mit Klöpperboden und 3 flügeligem Impellerrührer sowie ein entsprechender 10-Liter Edelstahl-Reaktor (ALR10, Hersteller: jeweils Büchi AG, Schweiz) zur Verfügung. Über ein Sicherheitsventil ist ein Druckentlastungssystem, bestehend aus dem Abscheidebehälter V<sub>1</sub> und Abblasebehälter V<sub>2</sub>, mit dem Rührkesselreaktor für Druckentlastungen verbunden (rechte Bildhälfte). Unterhalb des Rührkesselreaktors befindet sich ein Abfallbehälter (50 Liter) zum Ablassen der Produkte und Reinigungsflüssigkeiten. Die Rührkesselreaktoren verfügen über Probennehmer zur Off-line Analyse des Reaktionsgemisches (HPLC-Analysen). Darüber hinaus sind In-situ-Analysen mit Hilfe der Tauchsonde eines FT-Infrarotspektrometers möglich. Für Untersuchungen des Wärme- und Stofftransportes wurden zeitweise zusätzliche Messeinrichtungen in die Reaktoren eingebaut, wie z. B. die elektrische Kalibrierheizung (TR\_HEAT) oder der schnelle Drucksensor (Kap. 4.5).

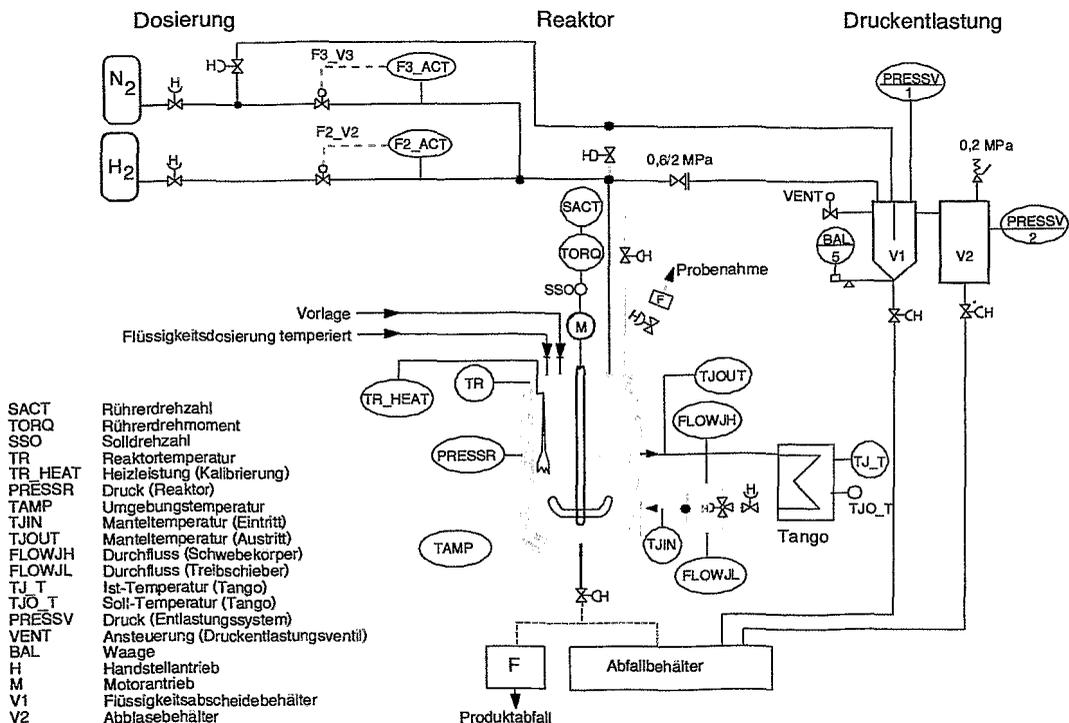


Bild 14: Fließbild des Miniplants mit Druckentlastungssystem

Die Bedienung des Miniplants erfolgt von einem im angrenzenden Steuerraum stehenden PC aus, auf dem die Software „ALR for Windows“ der Firma Systag (Schweiz) implementiert ist. Diese Software ist auf das Visualisierungs- und Leitsystem FIX V.7.0 der Firma Intellation GmbH, das unter dem PC-Betriebssystem Windows NT 4.0 läuft, aufgesetzt. Zusammen mit den Programmen SYBAREX und SYSGRAPH der Firma Systag erfolgt die automatische Datenerfassung, Steuerung und grafische Auswertung des chemischen Prozesses nach vorheriger Programmierung einer Rezeptur oder durch Handsteuerung. Eigene Software zur Prozesssteuerung (z. B. spezieller Regler der Produktionsanlage) und Datenverarbeitung wurde mit dem Softwareentwicklungs-Toolkit mit C- und VB-Schnittstelle für FIX V. 7.x der o.g. Firma zur Führung und Überwachungen des heterogenen exothermen Hydrierprozesses geschrieben und implementiert. Um die Wärmebilanzmethode erfolgreich bei der Überwachung des Hydrierprozesses anwenden zu können, wurde der Kühlkreislauf des Miniplants mit genauen Temperatur- und Durchflussmessgeräten ausgerüstet.

## 4.7 Technikumsanlage

An der Technikumsanlage des Fraunhofer Institutes UMSICHT in Oberhausen wurde die Online-Erprobung des Monitoring-Systems MoSys für homogene exotherme Veresterungsreaktion im Technikumsmaßstab durchgeführt. Bild 15 zeigt das Fließbild der simplifizierten Technikumsanlage [have99]. Das Kernstück der Technikumsanlage ist der Reaktor\_B1 (aus Edelstahl) mit ca. 70 Liter-Volumen ( $\phi_i = 300\text{mm}$ , Höhe = 997mm) und dreistufigem INTERMIG-Rührer. Die Temperierung des Reaktionsgefäßes erfolgt über den Doppelmantel mit Hilfe des Wassertemperiergerätes WTD12 der Firma Weinreich. Es hat eine Kühlleistung von 40 kW und eine Heizleistung von 6 oder 12 kW. Bis zu drei Eduktströme können aus Vorlagebehältern eingespeist werden.

Die Berstscheibe im Behälterdeckel, die sich bei Überschreiten eines Behälterdruckes von 8 bar öffnet, ermöglicht eine Druckentlastung in den Behälter\_B9. Zusätzlich besitzt die Technikumsanlage einen Spülkreislauf, über den die Leitungen und Behälter gereinigt werden können, sowie einen Sammelbehälter (1 m<sup>3</sup>) für das erzeugte Produkt. Zur Messdatenerfassung und Steuerung der Technikumsanlage wird das moderne Prozessleitsystem SIMATIC PCS7 compact der Firma Siemens eingesetzt. Es ist die Kompaktversion einer großindustriellen Lösung für Prozessleittechnik und vereinigt eine Operatorstation, eine Engineering-Station und ein Automatisierungssystem in einem Gerät. Die Bedienung der Technikumsanlage und die Beobachtung der Prozesse erfolgt über die Operatorstation. Sie basiert auf dem Visualisierungssystem SIMATIC WinCC. Als Betriebssystem wird Windows NT genutzt. Prozessdaten können vom Prozessleitsystem aus über Ethernet auch an die Projektpartner weitergeleitet werden.

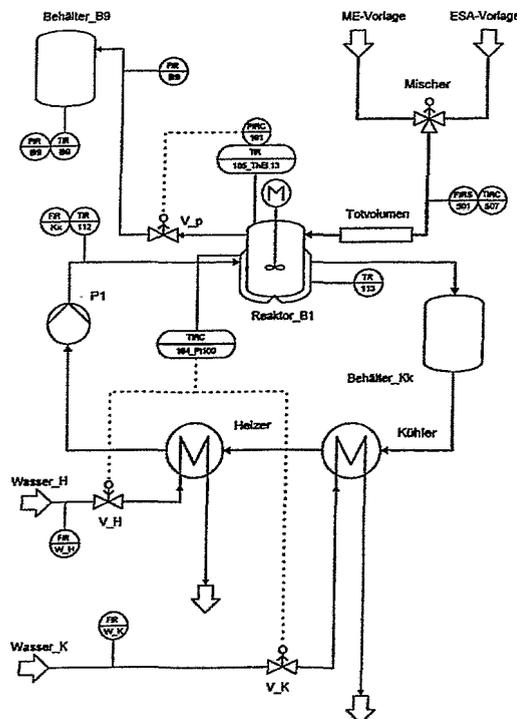


Bild 15: Fließbild der simplifizierten Technikumsanlage

## 4.8 Produktionsanlage

Zur Erprobung und Validierung des Prototyps des Monitoring-Systems für heterogene exotherme Hydrierprozesse stand eine Mehrzweckanlage im Feinchemie-Werk Radebeul der De-

gussa AG zur Verfügung. Das Kernstück dieser Produktionsanlage ist die stahl-emaillierte 4 m<sup>3</sup> DIN-Rührmaschine mit Impeller- und Schrägblattrührer der Fa. Thale AG.

Die Reaktionswärme wird durch die Mantelkühlung (aufgeschweißte Halbwendel) mit Hilfe von Sole (inhibierte 37%-ige Kaliumcarbonat-Lösung) abgeführt. Für die katalytische Hydrierung von Nitroaromaten wurde folgende Peripherie genutzt:

- Wasserstoffversorgungsanlage,
- Gaswäscher,
- Katalysator-Beschickungsanlage,
- Inertisierungssystem (mit Reinstickstoff),
- Probenehmer.

Beim ausgewählten Referenz-Hydrierprozess wird Wasserstoff gasförmig in den Behälterdom des Reaktors dosiert, in dem unter Stickstoff-Atmosphäre die Gesamtmengen des Eduktes (SNBE), des Lösungsmittels (Isopropanol) und des Feststoffkatalysators (Pt/C) in suspensierter Form (bei laufendem Rührwerk) vorgelegt wurden. Dadurch findet der Wasserstoff-Transport in die flüssige Phase über den Flüssigkeitsspiegel statt.

Die Wärmeproduktionsrate wird mit Hilfe der Wasserstoff-Dosierung (H<sub>2</sub>-Druck) gesteuert. Daraus ergibt sich ein quasi-isothermer Semibatch-Betrieb für diesen Hydrierprozess. Nach einer zweistündigen Nachhydrierphase wird der Katalysator abgefiltert und die Reaktionslösung zur Kristallisation in einen anderen Rührkesselreaktor gepumpt. Nach der Auskristallisation wird der Wirkstoff mit Zentrifugen abgetrennt. Eine Beschreibung des an dieser Mehrzweckanlage vorhandenen Automatisierungssystems ist in Kapitel 9 zu finden. Als Prozessleitsystem ist SIMATIC PSC7 der Fa. Siemens im Einsatz. Die Operatorstationen basieren wie an der Technikumsanlage auf dem Visualisierungssystem SIMATIC WinCC unter dem Betriebssystem Windows NT.

Die benötigten Prozessdaten können im 10 s-Takt aus dem Prozessleitsystem für das Monitoring-System ausgekoppelt werden. Um den Hydrierprozess mit dem Monitoring-System optimal führen zu können, mussten an dieser Produktionsanlage einige zusätzliche Messstellen, z. B. für die Messung der Kühlmitteltemperaturen ( $T_{j,in}$ ,  $T_{j,out}$ ) und der Volumenströme ( $\dot{V}_j$ ,  $\dot{V}_{H_2}$ ), installiert werden. Zur Messung von Stofftransportkoeffizienten wurden ein schneller Drucksensor und Temperatursensor im Gasvolumen des Reaktors (Behälterdom) zeitweilig eingebaut (Kap. 4.5).

Für das Edukt SNBE und Produkt SABE (nach der Kristallisation) wurden in der Analytik-Abteilung Qualitätskontrollen durchgeführt.

Zur Verfolgung des komplexen Hydrierprozesses und zur Validierung des Monitoring-Systems MoSys wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens eine Probenahme-Einrichtung installiert, die die Zwischenprobenentnahme unter Wasserstoff-Atmosphäre während des laufenden Hydrierprozesses ermöglichte. Diese Proben wurden offline mit der entwickelten HPLC-Analysemethode 2 (Kap. 4.3) sowohl im FC-Werk Radebeul als auch im Forschungszentrum Rossendorf analysiert.

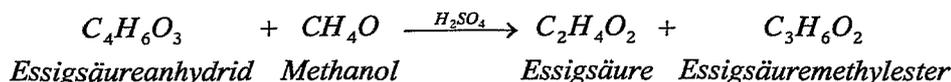
## 5 Monitoring-System für homogene exotherme Veresterungsreaktionen

### 5.1 Vorbemerkungen

Für den Betreiber eines Batch-Prozesses ist es wichtig, den Zustand dieses instationären Prozesses jederzeit richtig einschätzen zu können. Hiermit sind neben direkt messbaren Prozessgrößen insbesondere nicht direkt messbare Prozessgrößen von Bedeutung. Beispielsweise ist die Einschätzung des Reaktionspotenzials eines Batches zu jedem Zeitpunkt der Reaktion besonders dann von Nutzen, wenn durch Abweichungen vom Normalbetrieb Bedingungen eintreten, die einen außergewöhnlichen Operatoreingriff erfordern.

In diesem Teilvorhaben wurde mit Hilfe von adaptiven Stoff- und Wärmebilanzen ein Überwachungssystem entwickelt, das Abweichungen vom Normalbetrieb erkennt und Aussagen zum Reaktionspotenzial liefert, wenn z. B. eine Eduktakkumulation im Reaktionsgemisch auftritt. Weiterhin wurde das System genutzt, um Probleme infolge unzureichender Durchmischung des Reaktionsgemisches zu detektieren. Ein Vergleich des Bilanzmodells mit einem herkömmlichen Kriterium zur Erkennung eines gefährlichen, progressiven Reaktortemperaturanstiegs wird ebenfalls vorgestellt. Zur prototypischen Erprobung wurde eine homogene (einphasige) exotherme Reaktion ausgewählt.

Als Modellreaktion wurde die bekannte katalytische Veresterung von Essigsäureanhydrid (ESA) mit Methanol (ME) und Schwefelsäure als Katalysator ausgewählt. Diese stark exotherme Reaktion wird als Semibatch-Prozess (Zudosierung von Essigsäureanhydrid) in isoperiboler Fahrweise (konstante Kühlmantel-Temperatur  $T_j$ ) realisiert.



Auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit wird im bestimmungsgemäßen Betrieb von einem dosierungsgesteuerten Reaktionsregime ausgegangen. Die Reaktionsleistung  $\dot{Q}_R$  ist somit direkt proportional zum ESA-Massenstrom  $\dot{m}_{DOS}$  (siehe Gl.(2)), wenn der zudosierte Reaktant nicht im Reaktionsgemisch akkumuliert.

Für die Durchführung der Experimente standen folgende Anlagen zur Verfügung:

- Automatischer Laborreaktor mit 1 l – Reaktorvolumen (ALR1)
- Automatischer Laborreaktor mit 10 l - Reaktorvolumen (ALR10)
- Technikumsanlage mit 70 l – Reaktorvolumen (T70 bei UMSICHT)

### 5.2 Aufbau des Monitoring-Systems MoSys

Das MoSys besitzt einen modularen Aufbau und ist im Bild 16 dargestellt. MoSys wird über eine Signalquellen- und Signalsenkenauswahl entsprechend den Anforderungen mit dem Prozessleitsystem WinCC™ oder mit Dateien verbunden. Für das Überwachungssystem erfolgt die Anbindung vollkommen transparent. Die einzelnen Kanäle der Signalquellen und –senken sind entsprechend den Anforderungen konfigurierbar. Diese Kopplung ist die elementare Voraussetzung für die Onlinefähigkeit von MoSys. Aus Sicht des Prozessleitsystems handelt es sich bei MoSys um eine WinCC-Client-Applikation. MoSys kann aber auch ohne Kopplung an das Prozessleitsystem (PLS), z.B. für die Parameterprüfung oder –anpassung, eigenständig betrieben werden.

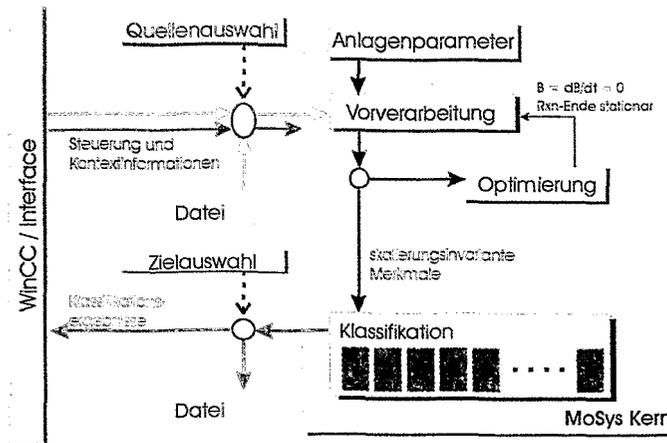


Bild 16: Aufbau des Prozessüberwachungssystems MoSys (Prototyp *Veresterung*)

Der MoSys-Kern besteht aus einem spezialisierten Datenvorverarbeitungsmodul mit den Aufgaben:

- Signalaufbereitung,
- Bestimmung abgeleiteter Größen und
- Berechnung der Merkmalsvektoren über adaptive Stoff- und Wärmebilanzmodelle gemäß Kap. 3.2 und 3.3.

Eine Voraussetzung für die Berechnung der in Kap. 3.2 erläuterten Stoff- und Wärmebilanzen ist die Verfügbarkeit von bestimmten Stoff-, Anlagen- und Prozessparametern, die von speziellen Datenbanken bereitgestellt werden. Im Bild 16 wurden diese Informationen als Anlagenparameter zusammengefasst.

Die Berechnung der Merkmale erfordert eine Anpassung der Stoff- und Wärmebilanzmodelle an das zu überwachende Zielsystem gemäß dem in Kap. 3.3 beschriebenen Algorithmus. Diese Anpassung wird auf der Basis von ausgewählten Normal- bzw. Kalibrierversuchen durch das Modul *Optimierung* realisiert. Die Auswahl geeigneter Versuche erfolgt interaktiv und unabhängig von der Prozessüberwachung. Die Adaptionparameter können interaktiv variiert und die Ergebnisse visualisiert werden.

Aufbauend auf den durch die Vorverarbeitung generierten Merkmalsvektoren erfolgt das Prozessmonitoring im Modul *Klassifikation*. MoSys unterstützt eine beliebige Anzahl von Monitoren, die jeweils auf eine beliebige Auswahl der bereitgestellten Merkmale zugreifen können. Zu jedem Zeitschritt, in dem neue Prozessinformationen vorliegen, werden die Monitorausgaben aktualisiert. Die in den Monitoren zum Einsatz kommenden Verfahren müssen daher gewährleisten, dass zu jedem Aktualisierungszeitschritt der Prozesssignale eine geeignete Ausgabe generiert wird. Die Monitorausgaben werden an das Prozessleitsystem weitergeleitet. Die Entscheidung, auf spezifische Ausgaben geeignet zu reagieren, obliegt dem Operator. Die Monitorausgaben können eine zusätzliche Informationsquelle für ein Entscheidungsunterstützungssystem sein.

Die Online-Adaption der Vorverarbeitung und der Monitore ist nicht vorgesehen, da dies von den Anlagenbetreibern abgelehnt wurde. Eine Unterdrückung der Monitorausgaben bei Fehlalarmen erfolgt direkt im PLS. Eine nachträgliche Analyse der Fehlalarme ist unabdingbar. Eventuelle Anpassungen der Vorverarbeitung werden offline durchgeführt. Die Beurteilung eines Batches durch MoSys erfolgt zwar zu jedem Zeitpunkt aber immer auf der Basis eines vollständigen Reaktionsverlaufes. Daher ist eine Anpassung der Parameter des Überwachungssystems während einer Reaktion nicht sinnvoll.

### 5.3 Fehlermonitore

Entsprechend der Zielstellung wurden die drei Prozessfehler – Eduktakkumulation, Durchmischungsfehler und die Gefahr einer thermischen Explosion durch unzureichende Kühlung – untersucht. Für jeden Prozessfehler existiert ein spezifischer Fehlermonitor. Nachfolgend werden die einzelnen Monitore beschrieben und ihre Wirkungsweise anhand von Beispielen erläutert.

#### 5.3.1 Eduktakkumulation

Die Ursachen für eine Eduktakkumulation können äußerst verschieden sein, die Auswirkungen sind hingegen ähnlich. Exemplarisch sollen einige Ursachen genannt werden:

- zu geringe Katalysatorkonzentration,
- zu niedrige Reaktortemperatur oder
- zu hohe Dosierate.

Auf Grund der Reaktionskinetik ist eine geringe Eduktakkumulation für die vorliegende Veresterungsreaktion jedoch notwendig. Erst eine ungewollt hohe Akkumulation birgt Gefahren, denen begegnet werden muss. Die Definition von „ungewollt hoch“ obliegt dabei dem Betreiber der Anlage. Daher ist es nicht möglich, allgemeingültige Grenzwerte anzugeben. Dies gilt insbesondere bei der Übertragung zwischen unterschiedlichen Anlagengrößen. Aus diesem Grunde werden mögliche Kriterien  $K_x$  vorgeschlagen, die auf der Basis der Stoff- und Wärmebilanzmodelle realisierbar sind.

#### Thermische Reaktionskenngröße $B$ :

Aus mehreren typischen Prozessverläufen wird eine obere Schranke  $B_{max}$  für die thermische Reaktionskenngröße ermittelt, die noch tolerierbar ist. Ein Überschreiten dieses Wertes wird als kritische Eduktakkumulation betrachtet.

$$K_B : B > B_{max} \quad (43)$$

#### Adiabatische Reaktortemperaturerhöhung:

Überschreitet die Summe aus möglicher adiabatischer Reaktortemperaturerhöhung und der aktuellen Reaktortemperatur Auslegungsgrenzen, so ist dies als kritisch zu bewerten.

$$K_T : T_R + \Delta T_{ad} > \min(T_{R,max}, T_{B_i}(p)) \quad (44)$$

$T_{B_i}$  sind die Siedetemperaturen der beteiligten Komponenten beim Reaktorinnendruck von  $p$ . Weitere Kriterien sind ohne weiteres auf der Basis der Stoff- und Wärmebilanzen formulierbar. Entscheidend dabei ist der Nutzen und die Aussagekraft des Kriteriums.

#### 5.3.2 Durchmischungsfehler

Ein Durchmischungsfehler ist u.a. dadurch gekennzeichnet, dass eine lokal durchgeführte Temperaturmessung nicht mehr repräsentativ für das gesamte Reaktionsgemisch ist, wenn gleichzeitig eine exotherme Reaktion abläuft. Örtliche Temperaturunterschiede werden durch Temperaturmessstellen an unterschiedlichen Orten im Reaktionsgemisch detektiert. Der Einsatz dieser Temperaturmessstellen erfordert jedoch die Kenntnis, ob sich die betrachteten Messstellen im Reaktionsmedium oder im Gasraum befinden. Ob sich ein Sensor im Reaktionsmedium befindet, ist zumindest eine Funktion des Reaktionsvolumens und der Trombenhöhe und somit auch der Rührerdrehzahl.

Im vorliegenden System wird angenommen, dass keine Trombenbildung stattfindet. Die Füllhöhe des Reaktionsgemisches wird bereits in der Vorverarbeitung bestimmt. Wäre dieses Sig-

nal nicht vorhanden, so müsste auf das Dosiersignal zurückgegriffen werden, was eine Vernachlässigung der Vorlagenmenge beinhaltet:

$$K_D : ((T_{R,o} - T_{R,l})^2 > \Delta T_{D,max}) \wedge (h_{füll} > h_{min}) \quad (45)$$

$T_{R,i}$  sind zwei Temperatursensoren im Reaktionsgemisch in unterschiedlichen Höhen.  $h_{min}$  ist die minimale Füllhöhe, in der beide Messstellen im Reaktionsgemisch sicher eingetaucht sind. Diese Höhe kann in einem Kalibrierversuch ermittelt werden.  $\Delta T_{D,max}$  ist die maximal zulässige quadratische Abweichung der Temperaturmessungen.

### 5.3.3 Gefahr der thermischen Explosion durch unzureichende Kühlung

Zur Detektion einer beginnenden thermischen Explosion wird das OLIWA-Runaway-Kriterium [benu91] genutzt. Danach ist eine thermische Explosion durch einen progressivem Anstieg der Reaktortemperatur und einem gleichzeitigen Anstieg der Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Kühlmantel gekennzeichnet:

$$K_R^0 : \left( \frac{d^2 T_R}{dt^2} > 0 \right) \wedge \left( \frac{dT_R}{dt} > 0 \right) \wedge \left( \frac{d(T_R - T_j)}{dt} > 0 \right) \quad (46)$$

Das Kriterium selbst ist jedoch zu sensibel, da es auf ersten und zweiten Ableitungen von Prozesssignalen beruht. Eine ausreichende Filterung der Rohdaten, die exponentielle Glättung des Kriteriums und die Einführung einer Sättigungsschranke erwiesen sich deshalb als notwendig.

Gerade beim Reaktionsbeginn treten jedoch Situationen auf, die alle Merkmale einer beginnenden thermischen Explosion beinhalten. Der entscheidende Unterschied ist jedoch, dass noch ausreichend Kühlleistung vorhanden ist. Um ein ungewolltes Ansprechen des Kriteriums  $K_R^0$  zu vermeiden, werden weitere Ausschlusskriterien definiert. Diese nutzen das Stellsignal  $k_{Last}$  des Kühlkreislaufes.

$$K_{R,static}^1 : K_R^0 \cdot k_{Last} \quad (47)$$

$$K_{R,dyn}^1 : \alpha b(x) (\Delta k_{Last} < 0 + \varepsilon) K_R^0 + (1 - \alpha) K_{R,dyn}^1 \quad (48)$$

$K_{R,static}^1$  berücksichtigt nur die absolute Last des Kühlsystems. Tritt jedoch der Fall ein, dass das Kühlsystem gar nicht reagiert, so steigt das Lastsignal nicht an und das statische Kriterium ist wirkungslos. Aus diesem Grunde wurde ein weiteres dynamisches Kriterium definiert. Dieses betrachtet die Änderung des Lastsignals. Bleibt es annähernd konstant oder fällt es, steigt  $K_{R,dyn}^1$  unter Berücksichtigung  $K_R^0$ . Die Funktion  $b(x)$  ist definiert als:

$$b(x) = \begin{cases} 1: & x = \text{wahr} \\ 0: & x = \text{falsch} \end{cases} \quad (49)$$

## 5.4 Ergebnisse der MoSys-Erprobung im Laborreaktor und in der Technikumsanlage

Die Erprobung der Stoff- und Wärmebilanzmodelle und der jeweils angepassten Fehlermonitore wurde in unterschiedlichen Anlagen durchgeführt. Da die Ausstattung der einzelnen Anlagen differierte, konnten nicht alle Experimente in allen Anlagen durchgeführt werden. Als Normalbetrieb wurde eine isoperibole Prozessführungen mit den Parametern entsprechend Tabelle 6 definiert.

Tabelle 6: Ausgewählte Prozessparameter für den isoperibolen Normalbetrieb in den betrachteten Anlagen

Parameter	ALR1	ALR10	Technikum
$T_{j,in}$ [°C]	42	30	30
$m_{ME}$ [kg]	0,219	1,86	13,4
$M_{Kat}$ [g]	1,09	10,6	76,5
$\dot{m}_{ESA}$ [kg/h]	0,4	3,4	24,5
$t_{DOS}$ [min]	90	90	90
$\dot{V}_j$ [l/h]	55	425	1135
$n_{St}$ [1/min]	200	500	150
Rührertyp	Impeller	Schrägblatt	Intermig

Tabelle 7: Untersuchte Szenarien in den betrachteten Anlagen

Szenario	Anlagen	Bemerkung
Normalversuch	ALR1, ALR10, T70	Versuchsführung entsprechend der Herstellungsverfahren
Eduktakkumulation durch verminderte Katalysatorkonzentration	ALR1, ALR10, T70	Reduzierung der Katalysatorkonzentration auf 1/5, bzw. auf 1/20 der Sollkonzentration
Eduktakkumulation und Durchmischungsfehler durch zu hohe Dosierrate	T70	Erhöhung der Dosierrate um 50%
Durchmischungsfehler durch Rührerstillstand	ALR10, T70	Im 10 l-Reaktor nur eingeschränkt möglich, da nur eine Reaktortemperaturmessstelle vorhanden ist.
Kühlungsstörung	T70	sekundärer Kühlkreislauf abgeschaltet

#### 5.4.1 Validierung des Skalierungsmodells

Die Validierung des Skalierungsmodells wurde mit Veresterungen (Normalbetrieb und Störungsszenarien) von Essigsäureanhydrid (ESA) mit Methanol (ME) bei isoperiboler Semi-batch-Prozessführung im automatischen Laborreaktor (ALR) durchgeführt. Durch entsprechende Vorversuche und Auswertungen unter Zugrundelegung eines angepassten Skalierungsmodells erfolgte eine Präzisierung der Prozessparameter für den bestimmungsgemäßen Betrieb in den Anlagen entsprechend Tabelle 6. Weiterhin wurden verschiedene Experimente zur Bestimmung anlagenspezifischer Parameter, wie Wärmekapazitäten und Wärmedurchgangskoeffizienten, durchgeführt, die zur Berechnung der Stoff- und Wärmebilanzen erforderlich sind und nicht vom Betreiber der Anlage spezifiziert werden konnten.

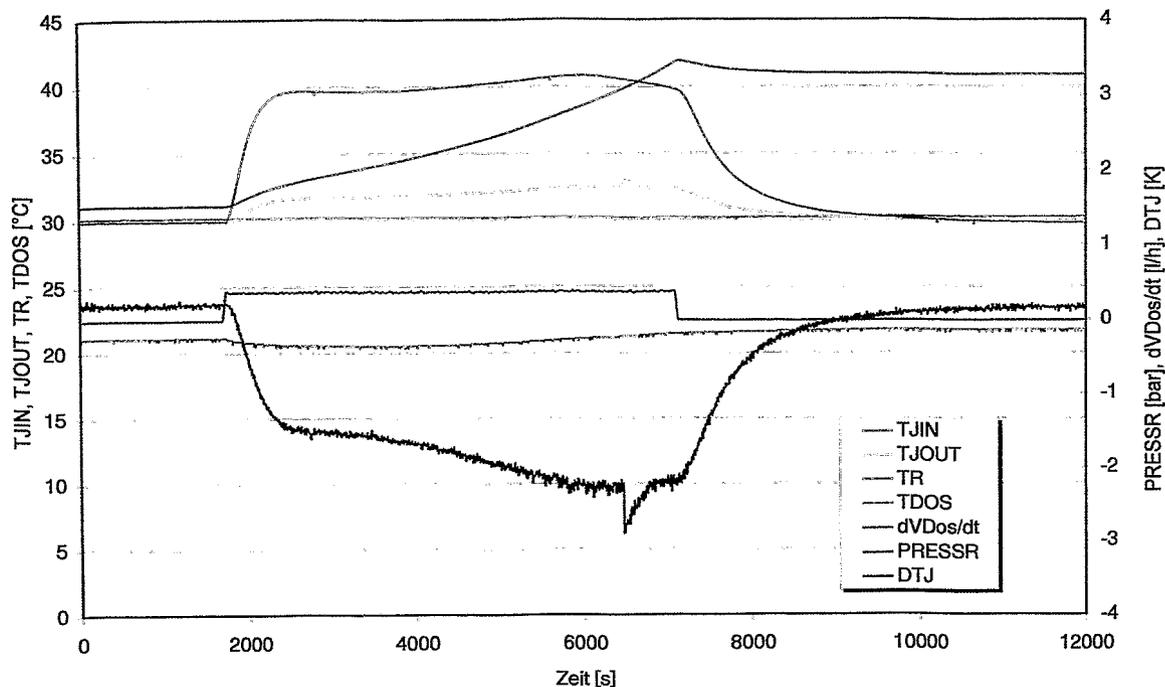


Bild 17: Prozesssignal-Verläufe der Veresterungsreaktion im 1 l-ALR (Normalbetrieb)

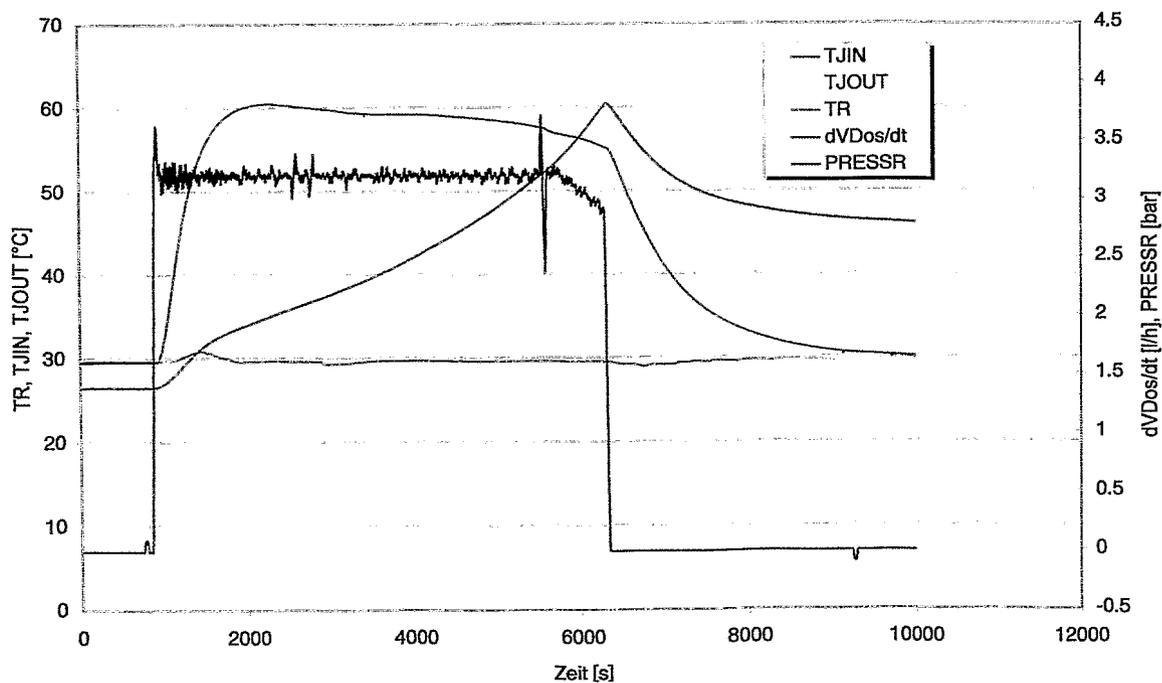


Bild 18: Prozesssignal-Verläufe der Veresterungsreaktion im 10 l-ALR (Normalbetrieb)

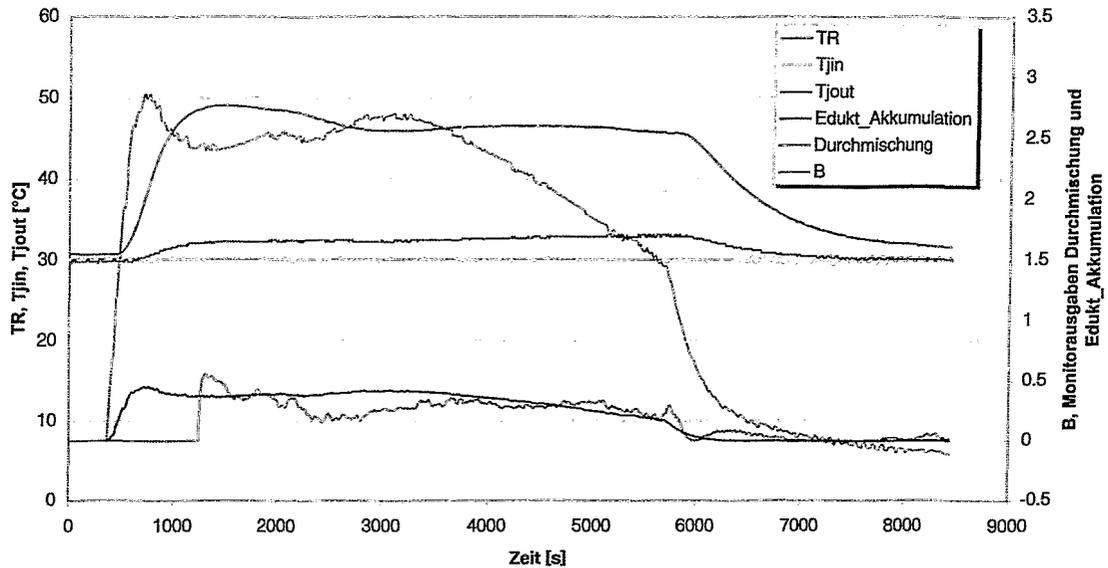


Bild 19: Prozesssignal-Verläufe der Veresterungsreaktion in der Technikumsanlage (Normalbetrieb)

Aus dem zeitlichen Verlauf der Reaktortemperatur (TR) während der Dosierphase des Essigsäureanhydrids ist der dosierungsgesteuerte Reaktionsverlauf erkennbar (Bild 17 bis Bild 19). Die Zeitkonstante des abklingenden Temperaturverlaufs nach Ende des ESA-Dosierung wird im Wesentlichen durch die Wärmekapazitäten des Reaktionsgemisches und des Reaktors bestimmt.

#### 5.4.2 Störungsexperimente

Das Verhalten von MoSys bei vom Normalbetrieb abweichenden Versuchsbedingungen wurde durch die Versuche entsprechend der Tabelle 7 getestet. Entsprechend der Anforderung, eine erhöhte Eduktakkumulation und somit ein erhöhtes Gefahrenpotenzial zu detektieren, wurden überwiegend solche Experimente durchgeführt, die zu einer Erhöhung der Eduktakkumulation führten. Im Wesentlichen wurde dabei die Verringerung der Katalysatorkonzentration und die Erhöhung der Dosierrate untersucht. Wird die vorgelegte Katalysatormenge soweit reduziert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich verlangsamt wird und die Dosierrate nicht mehr wesentlich geschwindigkeitsbestimmend ist, führt das zu einer Akkumulation des zudosierten Reaktanten (Eduktes). Im Bild 20 ist der Einfluss einer verringerten Katalysatorkonzentration auf die Eduktakkumulation dargestellt. Die Katalysatorkonzentration wurde ausgehend von der Normalkonzentration auf jeweils 1/5, 1/10 und 1/20 reduziert. Es ist deutlich zu sehen, dass die thermische Reaktionskenngroße eine signifikante Kenngröße für eine Eduktakkumulation infolge einer Verringerung der Katalysatorkonzentration ist.

Im Bild 21 ist ein weiterer Vorteil der Akkumulationskenngroße erkennbar. Ausgehend vom Reaktortemperaturverlauf scheint die Reaktion nach dem Abklingen der Reaktortemperatur beendet zu sein. Das immer noch erhöhte Akkumulationssignal deutet jedoch auf ein noch vorhandenes Reaktionspotenzial hin. Diese Hypothese wurde durch Zugabe von Katalysator überprüft, wobei die Reaktion nochmals ansprang. Nachdem das restliche Essigsäureanhydrid abreagiert war, lag die Akkumulationskenngroße nahe bei Null.

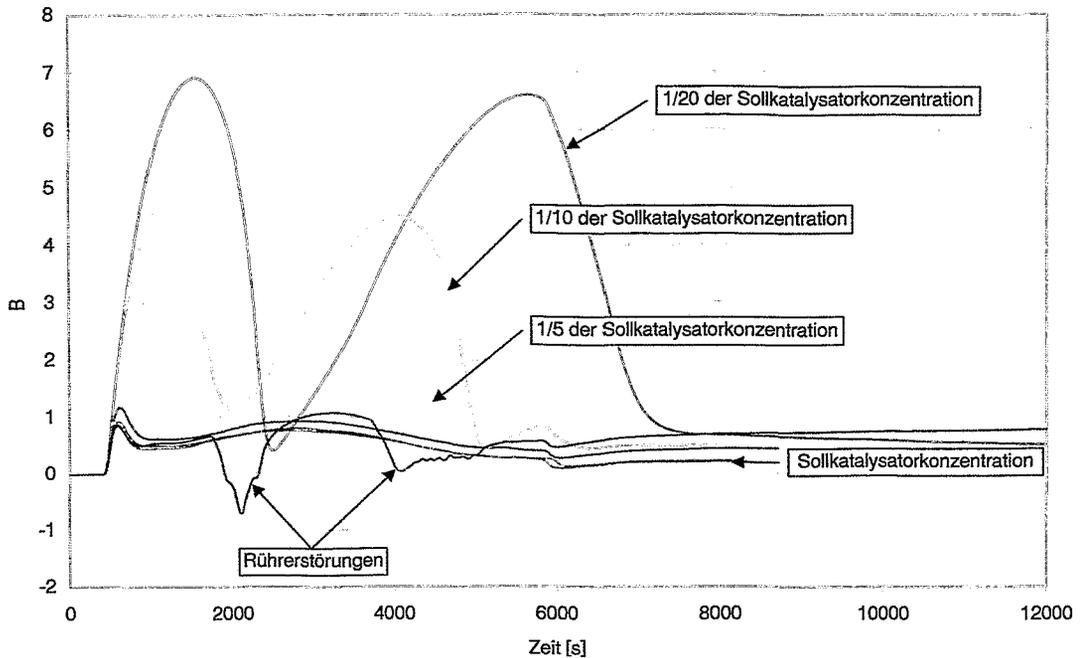


Bild 20: B als signifikantes Merkmal einer Eduktakkumulation im 10 l – ALR

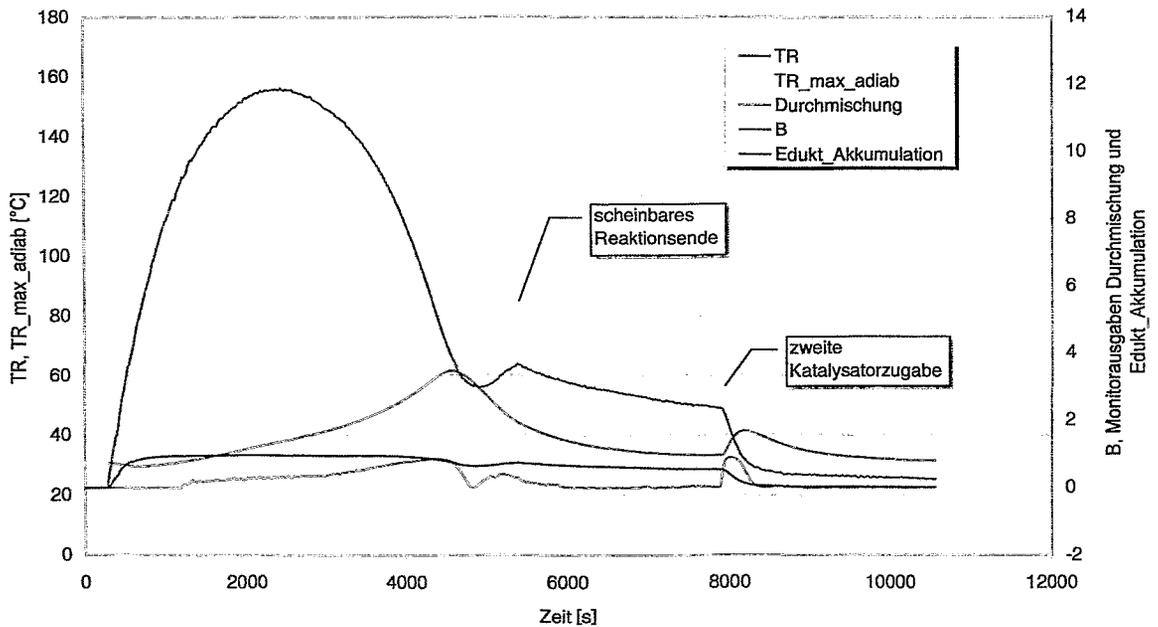


Bild 21: Reaktion mit stark verringerter Katalysatorkonzentration in der Technikumsanlage

Der Einfluss einer Rührerstörung im ALR auf die thermische Reaktionskenngröße ist im Bild 20 zu erkennen. Hierbei muss jedoch angemerkt werden, dass der Einfluss stark abhängig von der konkreten Sensorkonfiguration und dem Zustand des Reaktionsmediums ist. Dies ist verständlich, da im Falle einer Rührerstörung die stets angenommene ideale Durchmischung nicht mehr gewährleistet und somit die gemessene Reaktortemperatur nicht mehr repräsentativ für das gesamte Reaktionsmedium sind. Die Folge ist eine Verstimmung der Stoff- und Wärmebilanzen und eine fehlerhafte Summation der Bilanzdifferenzen, so dass nach einem

Durchmischungsfehler mit einer höheren Abweichung des Integrals zum Ende der Reaktion gerechnet werden muss.

Für die Detektion eines Durchmischungsproblems ist es günstiger, Merkmale zu verwenden, die unabhängig von der Bilanzsumme sind. Es wird unterstellt, dass bei einem Durchmischungsproblem und bei einer weiterlaufenden exothermen Reaktion an unterschiedlichen Punkten im Reaktionsgemisch unterschiedliche Temperaturen gemessen werden. Dieser Effekt konnte in der Technikumsanlage für die Detektion eines allgemeinen Durchmischungsfehlers Bild 22 genutzt werden, da dort redundante Reaktortemperaturmessstellen in unterschiedlichen Höhen existierten.

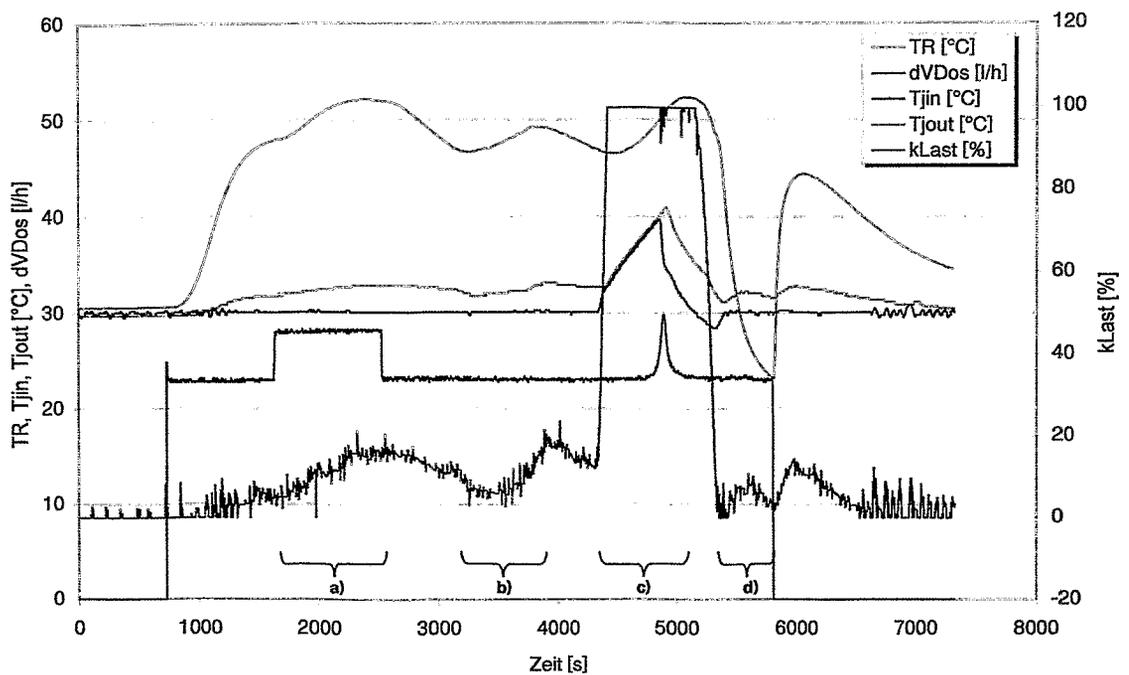
Für eine frühzeitige Detektion eines Fehlers ist es erforderlich, dass sich der Fehler in den gewählten Merkmalen vor einer möglichen kritischen Systemreaktion zeigt. Im Bild 20 (ALR) und Bild 21 (Technikumsanlage) wird gezeigt, dass die thermische Reaktionskenngröße  $B$  diese Forderung erfüllt. Im Falle der auf 1/20 reduzierten Katalysatormenge ist bereits kurze Zeit nach Prozessbeginn eine signifikante Abweichung des Merkmals von der Normalbetriebsausprägung sichtbar. Es bleiben noch mehrere Minuten, um auf den Fehler zu reagieren und die Dosierung zu stoppen. Demgegenüber ist bei ausschließlicher Kenntnis der primären Prozesssignale, wie der Reaktortemperatur, die Gefahr der thermischen Explosion durch die Reaktion des akkumulierten Eduktes erst wesentlich später erkennbar (s. Bild 23).

Im Gegensatz dazu ist ein Verfahren, das auf einem progressiven Temperaturanstieg aufbaut, deutlich benachteiligt, da die relevante Systemreaktion (progressiver Reaktortemperaturanstieg) erst eintritt, nachdem ein hohes Gefährdungspotenzial aufgebaut wurde. Deutlich tritt dieser Effekt im Technikumsmaßstab hervor. Im

Bild 22 wurden die Kriterien *Runaway* (OLIWA) und *Thermische Reaktionskenngröße*  $B$  im Vergleich zur Reaktortemperatur aufgetragen. Ausgehend von der Reaktionskenngröße  $B$  kann ein korrigierender Systemeingriff deutlich früher erfolgen als nur auf der Basis des Runaway-Kriteriums. Außerdem weist nur die thermische Reaktionskenngröße  $B$  auf das noch im Reaktionsgemisch enthaltene Potenzial, den tatsächlichen Prozesszustand, hin, so dass eine zusätzliche Katalysatorzugabe erfolgen kann oder muss.

In der Technikumsanlage wurde das Szenario einer Kühlungsstörung untersucht. Hierzu wurde der Wärmetauscher des sekundären Kühlkreislaufes abgestellt, was dazu führte, dass die eingestellte Manteltemperatur nicht mehr durch das Regelungssystem gehalten wurde. Deutlich wird das im Bild 22 (A). Obwohl die Kühlungsregelung das Regelventil voll aufsteuert ( $kLast$ ), steigen die Mantelein- und -austrittstemperaturen kontinuierlich an. Auch hier lässt sich relativ einfach ein Fehlermonitor definieren. Im vorliegenden Fall wurde die Abweichung von der Mantelsolltemperatur in Verbindung mit der Dosierinformation verwendet.

A)



B)

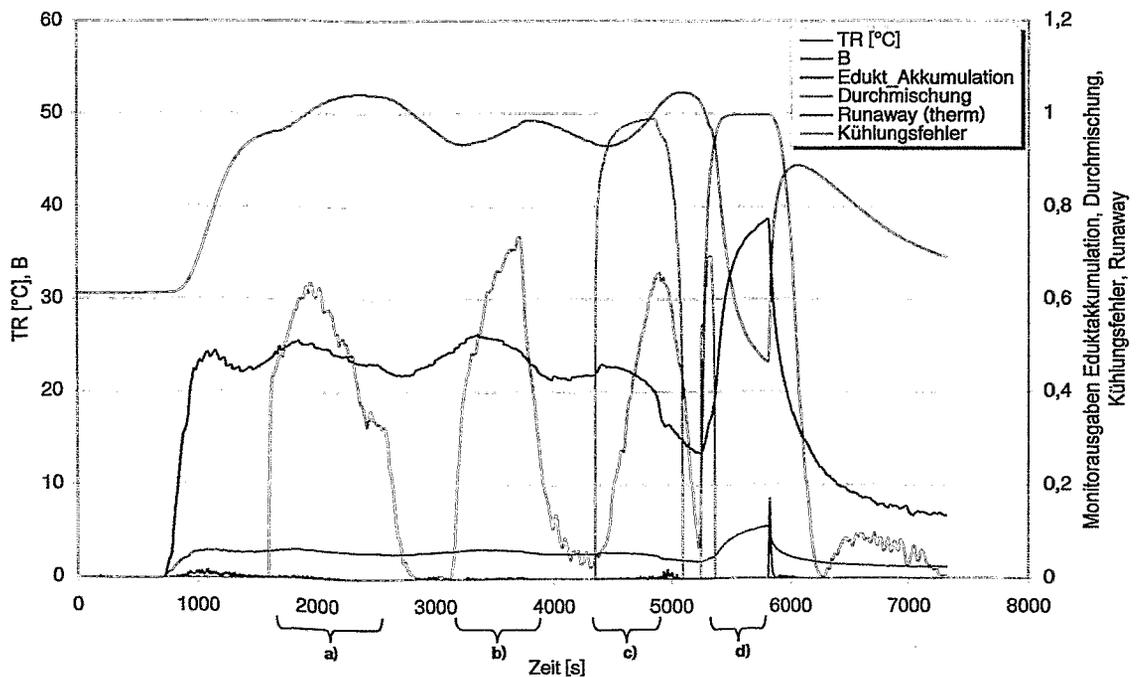


Bild 22: Störungsexperimente in der Technikumsanlage mit a) hoher Dosierate, b) Rührerdrehzahl stark verringert, c) sekundärer Kühlkreislauf abgeschaltet, d) Rührer abgeschaltet.

A) Verlauf der Prozesssignale und  $kLast$

B) Verlauf der MoSys-Ausgaben (z. B. B, Edukt-Akkumulation und der Reaktortemperatur  $T_R$ )

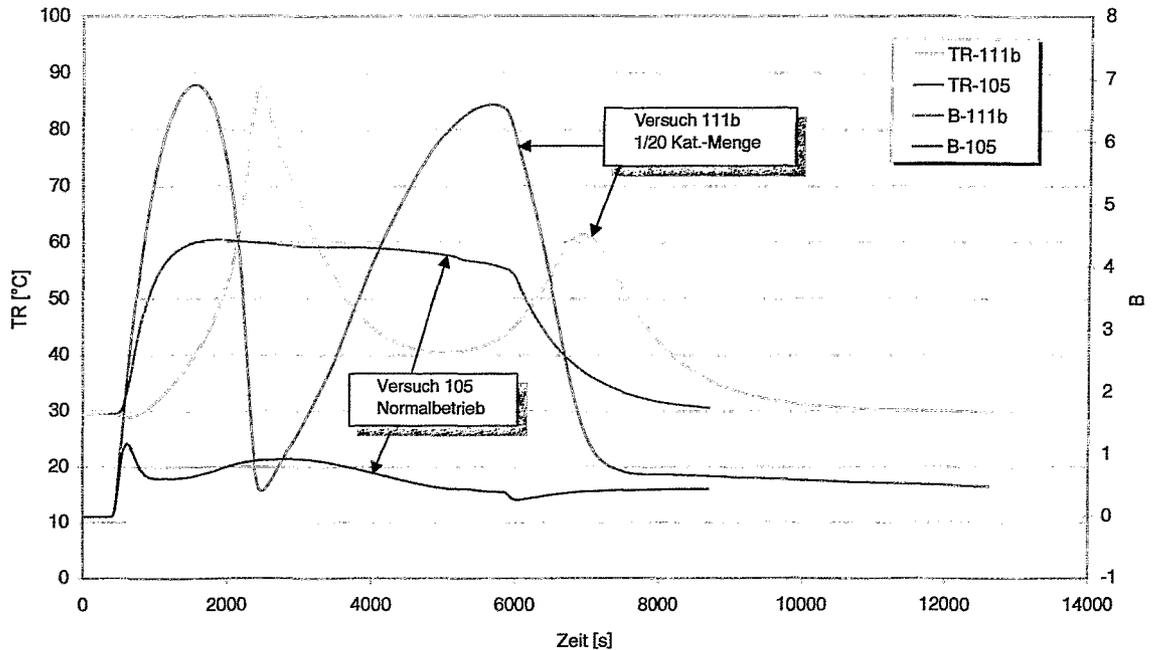


Bild 23: Verlauf der Reaktortemperatur TR und des Akkumulationssignals B bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen im ALR10

### 5.4.3 Übertragbarkeit des Verfahrens

Die Problematik der direkten Übertragung des Merkmals  $B$  zwischen unterschiedlichen Maßstäben wird im Bild 24 verdeutlicht, wobei auch eine Eigenschaft der isoperibolen Fahrweise sichtbar wird. Die sich einstellende Reaktortemperatur ist die Systemantwort des Prozesses, die einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und somit auf die sich einstellende Eduktakkumulation (Konzentration) hat. Bei gleichbleibender Manteltemperatur wird eine Reaktortemperatur von nur  $40^{\circ}\text{C}$  im ALR1 im Gegensatz zu  $60^{\circ}\text{C}$  im ALR10 erreicht. Die Eduktakkumulation ist somit höher. Es wird deutlich, dass eine absolute Grenze für das sich einstellende  $B$  nicht über Anlagengrenzen hinweg definiert werden kann, da die thermische Reaktionskenngröße  $B$  einen thermochemischen Zusammenhang beschreibt, der in den einzelnen Anlagen bei den oben gewählten Prozessparametern unterschiedlich ist. Erst in einem zweiten Schritt lassen sich konkrete Aussagen über einen bestimmten Wert von  $B$  machen, wenn also  $B$  in Beziehung zu Anlagengrenzen oder Betreiberrichtlinien gesetzt wird.

Andererseits kann mit dieser Methode auch nach Prozessbedingungen gesucht werden, die eine Äquivalenz der Prozesse bezüglich des Merkmals  $B$  realisieren, in diesem Falle also der Konzentrationsverhältnisse im Reaktionsgemisch. Im dargestellten Beispiel wird das über eine Erhöhung der Manteltemperatur erreicht.

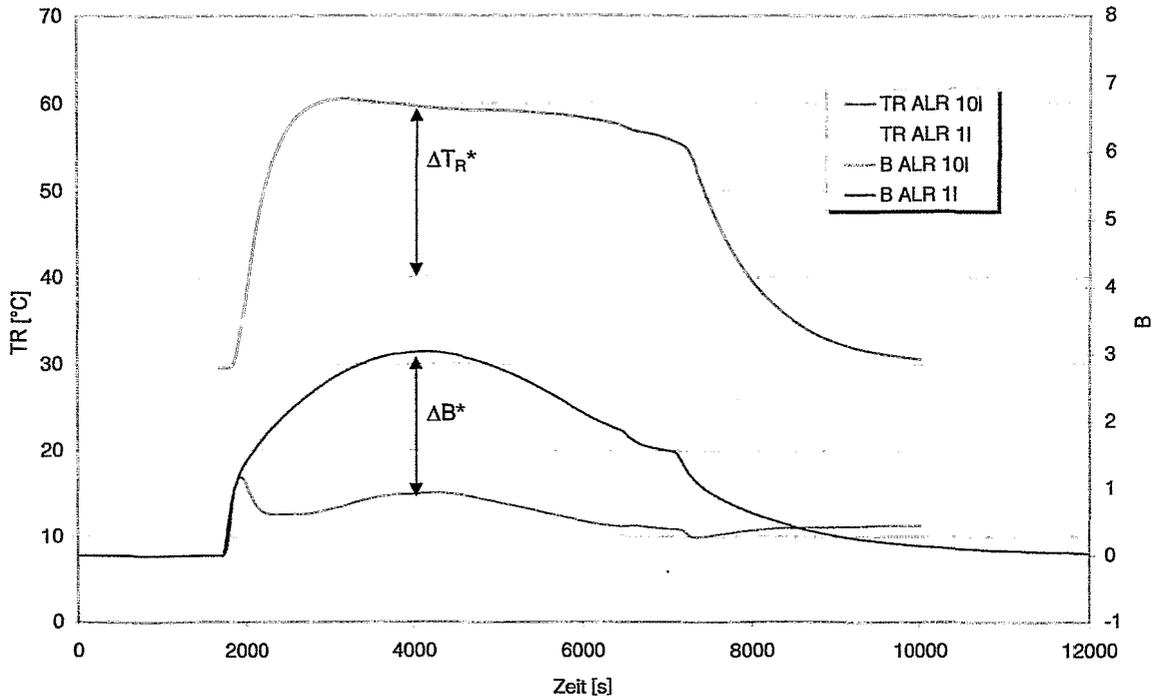


Bild 24: Übertragbarkeit der Vorverarbeitung zwischen ALR1 und ALR10

### 5.5 Fazit der MoSys-Erprobung

Für die ausgewählte katalytische Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol konnte gezeigt werden, dass das auf adaptive Stoff- und Wärmebilanzen basierende Monitoring-System ein Gefährdungspotenzial infolge einer Eduktakkumulationen rechtzeitig erkannte und einem Verfahren mit rein thermischer Systemantwort (OLIWA) prinzipiell überlegen war. Die Eduktakkumulationen wurden durch die Verringerung der Katalysatorkonzentration oder durch die deutliche Erhöhung der Dosiertrate provoziert.

Weiterhin wurden Experimente in unterschiedlichen Anlagenmaßstäben durchgeführt, um die Übertragbarkeit des Verfahrens auf verschiedene Anlagengrößen nachzuweisen. Die hierbei notwendige Anpassung an das betrachtete Zielsystem durch den adaptiven Korrekturterm in den Stoff- und Wärmebilanzen wurde im Kapitel 3.3 erläutert. Eine Erweiterung in Bezug auf die Überwachung einer ausreichenden Reaktantendurchmischung wurde für die Technikumsanlage durchgeführt. Hierbei kamen Temperaturmessstellen an unterschiedlichen Orten im Reaktionsgemisch zum Einsatz. Die Überwachung der Kühlung wurde ebenfalls diskutiert und konnte an der Technikumsanlage erfolgreich erprobt werden.

## 6 Physikochemische Grundlagen des heterogenen exothermen Hydrierprozesses

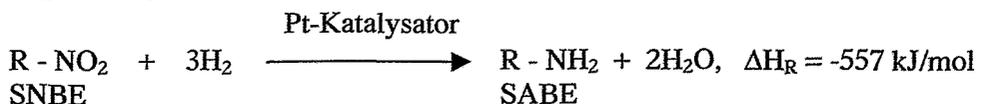
### 6.1 Thermochemie des Modell-Hydrierprozesses (kinetische Bedingungen)

Als heterogener Modellprozess für den Einsatz des Zustandserkennungssystem MoSys wurde in Absprache mit dem Projektpartner Degussa AG die katalytische Hydrierung eines Nitroaromaten (substituierter Nitrobenzoesäureester – SNBE) zu der entsprechenden Aminoverbindung (substituierter Aminobenzoessäureester – SABE) gewählt. Diese Reaktion wird im Werk Radebeul der Degussa AG in einem 4 m<sup>3</sup> - Semibatch-Rührkesselreaktor durchgeführt.

Der Grund für die Wahl des o.g. Prozesses liegt im hohen Gefahrenpotenzial, das bei der katalytischen Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen (ANV) auftritt. Für eine sichere Prozessführung sind vor allem folgende Gefahrenquellen zu berücksichtigen:

- sehr hohe Zersetzungsenergie der ANV,
- sehr hohe Exothermie der Hydrierungsreaktion und
- Instabilität der Zwischenprodukte und deren Akkumulation.

Die Hydrierung von SNBE zu SABE erfolgt nach folgender, vereinfachter Brutto-Reaktionsgleichung:



Als Katalysator wird Platin auf Aktivkohlepulver verwendet (mittlere Korngröße 50 µm). Iso-Propanol dient als Lösungsmittel. Weiterhin werden dem Eduktgemisch geringe Mengen Natriumacetat und Wasser beigegeben. Die Reaktionsenthalpie von -557 kJ/mol wurde durch entsprechende Hydrierexperimente im Reaktionskalorimeter RC1 unter isothermen und isobaren Bedingungen ermittelt.

Das vollständige Reaktionsschema für die katalytische Hydrierung von ANV ist im Bild 25 in Form des Haber-Reduktionsschemas dargestellt.

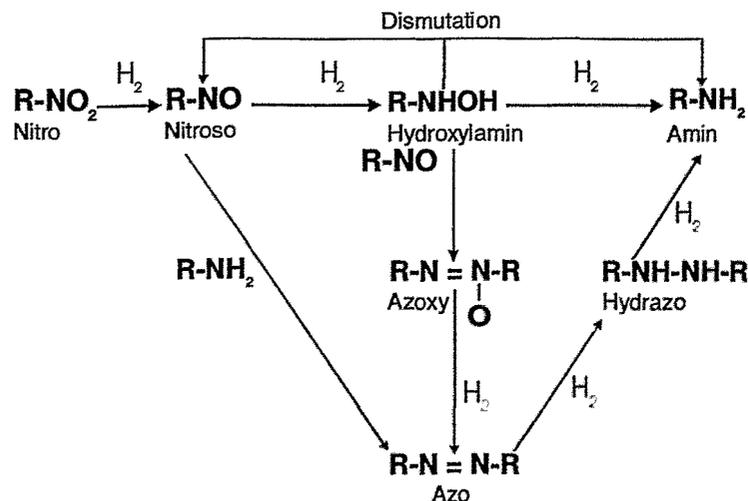


Bild 25: Haber-Reduktionsschema [habe98]

Je nach Höhe der Zwischenproduktakkumulationen und nach bevorzugtem Reaktionsweg ergeben sich unterschiedliche Kinetiken, Raum-Zeit-Ausbeuten, Produktqualitäten und Gefahrezustände.

Als erwünschter Reaktionsweg ist die direkte Hydrierung des SNBE über die Zwischenstufen Nitroso- und Hydroxylaminverbindung anzusehen, da diese zu höchsten Raum-Zeit-Ausbeuten und Produktqualitäten bei gleichzeitiger Minimierung des Gefährdungspotenzials führt.

Bei starker Akkumulation des Nitroso- und des Hydroxylaminderivates im Verlaufe der Reaktion kann es zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen. Da einige dieser Reaktionsschritte ohne Wasserstoffverbrauch ablaufen, können diese stark exothermen Reaktionen, insbesondere im Falle einer Havarie, nicht durch die Unterbrechung der Wasserstoffzufuhr gestoppt werden. Weiterhin ergibt sich daraus, dass im Falle des Auftretens von Zwischenprodukten im Endprodukt unerwünschte exotherme Reaktionen in nachfolgenden Verfahrensstufen nicht ausgeschlossen sind.

Somit ist als zentrale Aufgabe des Zustandserkennungssystems die Überwachung der Akkumulation dieser Zwischenprodukte anzusehen, da diese außerdem, wie eigene Forschungsarbeiten gezeigt haben, zu einer Herabsetzung der Raum-Zeit-Ausbeute und der Produktqualität sowie zu Problemen bei der Weiterverarbeitung der Reaktionsprodukte führt.

Im Produktionsreaktor erfolgt die SNBE-Hydrierung unter Einsatz eines Impellerrührers. Bedingt durch die kontinuierliche Wasserstoffzugabe in den Gasraum des Reaktors gemäß des Wasserstoffverbrauchs durch die Reaktion ergibt sich eine stofftransportkontrollierte Prozessführung, wobei der Stoffübergang des Wasserstoffs von der Gas- in die Flüssigphase den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für den Gesamtprozess darstellt.

Für Untersuchungen zur Reaktionsaufklärung und zur Ermittlung thermochemischer Reaktionsparameter ist der Stofftransport soweit zu intensivieren, dass er keinen limitierenden Faktor für die Prozesskinetik darstellt. Die entsprechenden Experimente erfolgten deshalb im Reaktionskalorimeter RC1/HP60 unter Verwendung eines Begasungsrührers. Da die stark exothermen Reaktionen unter isothermen und isobaren Bedingungen ablaufen sollten, war weiterhin die begrenzte Kühlkapazität des Kalorimeters zu beachten. Demzufolge war eine Verringerung der Eduktkonzentration gegenüber den Produktionsbedingungen erforderlich. Durch entsprechende Vorversuche wurden die Standardbedingungen für die Experimente im RC1 unter kinetischen Bedingungen definiert, die in Tabelle 8 zusammengefasst sind.

Tabelle 8: Standardbedingungen für die SNBE-Hydrierung unter kinetischen Bedingungen im RC1 (isotherm/ isobar)

Reaktor	RC1e/ HP60
Rührerart	Begasungsrührer
Rührerdrehzahl $n_{St}$ [1/min]	1500
Reaktortemperatur $T_R$ [°C]	40
Reaktordruck $p_R$ [bar(a)]	6,5
Partialdruck Inertgas (N <sub>2</sub> ) [bar]	1
Masse Edukt $m_{SNBE}$ [g]	48
Masse Lösungsmittel $m_{IP}$ [g]	600
Masse Natriumacetat $m_{NaAc}$ [g]	0,6
Masse Wasser $m_{H_2O}$ [g]	2,002
Masse Katalysator (trocken) $m_{Kat}$ [g]	0,264

Die Ermittlung der Konzentrationsverläufe von SNBE, SABE und einem summarischen Zwischenprodukt, bestehend aus der Nitroso- und der Hydroxylaminverbindung erfolgte mit Hilfe des In-Situ-FTIR-Spektrometers ReactIR1000.

Bild 26 zeigt die typischen Prozessgrößenverläufe einer SNBE-Hydrierung im RC1 unter kinetischen Bedingungen.

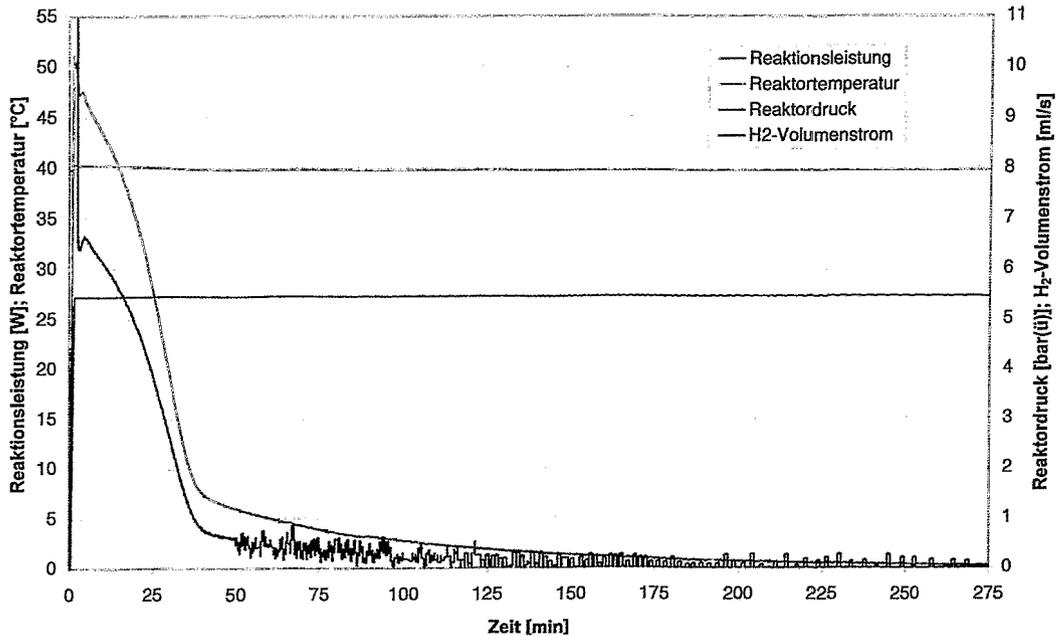


Bild 26: Prozessgrößenverläufe der SNBE-Hydrierung im RC1 unter kinetischen Standardbedingungen

Die mittels In-situ-FTIR ermittelten molaren Konzentrationsverläufe von SNBE, SAGE und dem Zwischenprodukt, bestehend aus dem Nitroso- und dem Hydroxylamin-Derivat, sind im Bild 27 dargestellt.

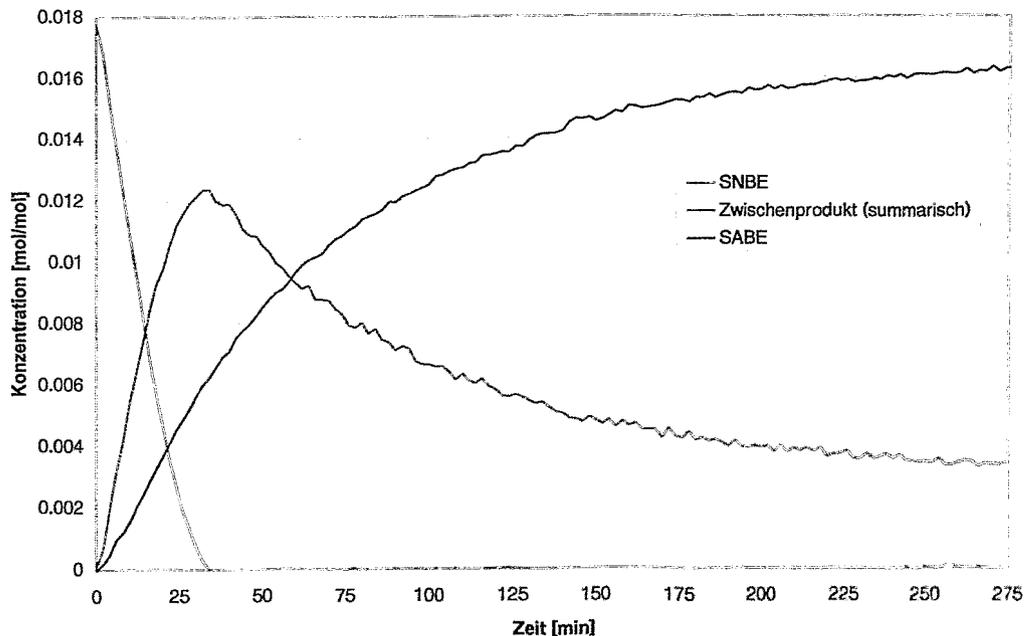


Bild 27: Konzentrationsverläufe während der SNBE-Hydrierung im RC1 unter kinetischen Standardbedingungen

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern ein Versuchsplan für SNBE-Hydrierungen unter kinetischen Bedingungen erstellt. Durch reaktionskalorimetrische Experimente bei verschiedenen Reaktortemperaturen, Wasserstoffdrü-

cken, Eduktkonzentrationen und Katalysatorkonzentrationen sollte die Erstellung eines reaktionskinetischen Modells durch den Projektpartner UMSICHT unterstützt werden. Die Versuchsbedingungen (Tabelle 9) wurden auf Grundlage der Ergebnisse entsprechender Vorversuche festgelegt.

Tabelle 9: Versuchsplan der SNBE-Hydrierungen unter kinetischen Bedingungen

	Standardbedingungen				SNBE(min)+Kat(max)				SNBE(max)+Kat(max)			
$m_{SNBE}$ [g]	48	48	48	48	36	36	36	36	60	60	60	60
$m_{NaAC}$ [g]	0,6	0,6	0,6	0,6	0,45	0,45	0,45	0,45	0,75	0,75	0,75	0,75
$m_{H_2O}$ [g]	2,002	2,002	2,002	2,002	1,501	1,501	1,501	1,501	2,502	2,502	2,502	2,502
$m_{Kat}$ [g]	0,264	0,264	0,264	0,264	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
$T_R$ [°C]	40	40	40	40	50	50	30	30	50	30	30	50
$p_R$ [bar(a)]	6,5	6,5	6,5	6,5	9	4	9	4	4	9	4	9
	SNBE(max)+Kat(min)				SNBE(min)+Kat(min)				SNBE(min)+Kat(max)			
$m_{SNBE}$ [g]	60	60	60	60	36	36	36	36	36	36	36	36
$m_{NaAC}$ [g]	0,75	0,75	0,75	0,75	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
$m_{H_2O}$ [g]	2,502	2,502	2,502	2,502	1,501	1,501	1,501	1,501	1,501	1,501	1,501	1,501
$m_{Kat}$ [g]	0,24	0,24	0,24	0,24	0,144	0,144	0,144	0,144	0,252	0,252	0,252	0,252
$T_R$ [°C]	50	50	30	30	30	50	50	30	50	50	30	30
$p_R$ [bar(a)]	9	4	9	4	4	9	4	9	9	4	9	4

Für die Durchführung der Versuche wurde durch den Projektpartner Degussa/ Radebeul ein Muster einer SNBE-Charge zur Verfügung gestellt. Die Versuchsergebnisse, bestehend aus den Reaktionsleistungsverläufen und den Konzentrationsverläufen, wurden dem Projektpartner UMSICHT zur Erstellung des reaktionskinetischen Modells zur Verfügung gestellt.

Im Laufe des Projektbearbeitungszeitraumes erfolgte die Hydrierung mehrerer SNBE-Chargen unter kinetischen Standardbedingungen im RC1. Im Bild 28 sind die Reaktionsleistungsverläufe der Hydrierungen dargestellt. Charge A diente hierbei als Edukt für die reaktionskinetischen Untersuchungen gemäß des Versuchsplanes.

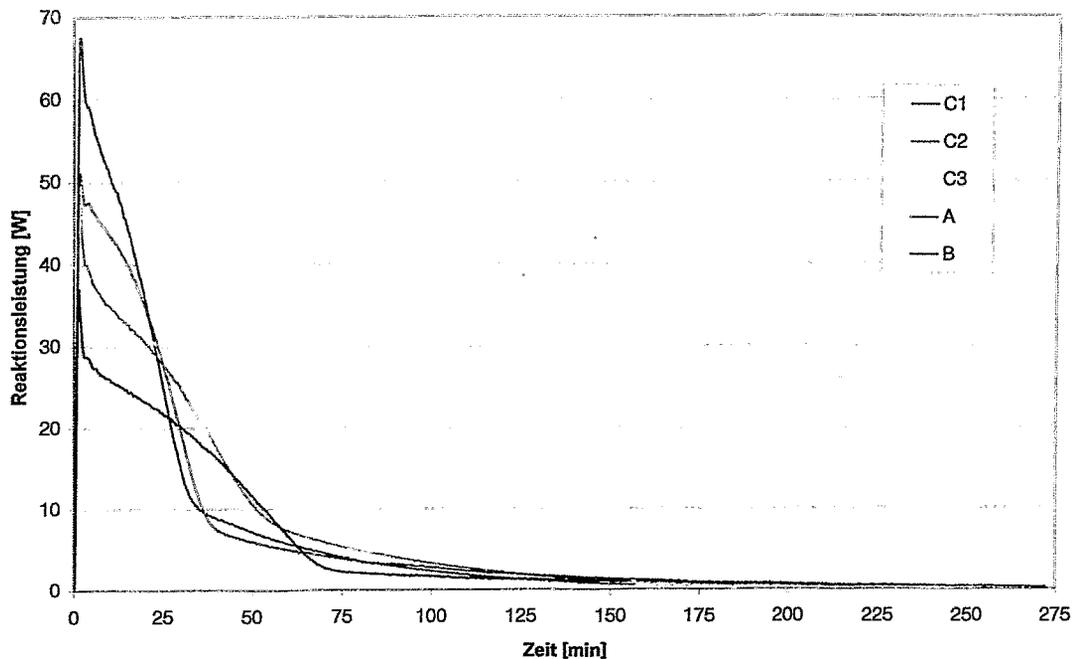


Bild 28: Reaktionsleistungsverläufe der Hydrierungen verschiedener SNBE-Chargen unter kinetischen Standardbedingungen

Bild 29 zeigt die entsprechenden, mittels In-situ-FTIR gemessenen Konzentrationsverläufe von Edukt, Produkt und Zwischenprodukt.

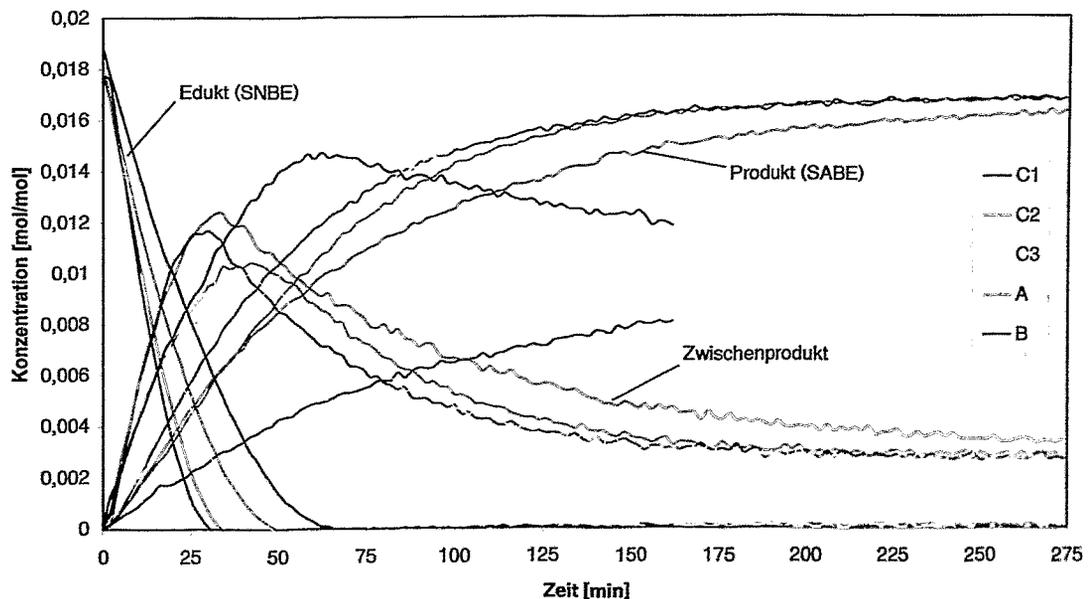


Bild 29: Konzentrationsverläufe der Hydrierungen verschiedener SNBE-Chargen unter kinetischen Standardbedingungen

Wie aus Bild 28 und Bild 29 ersichtlich, ergeben sich für die untersuchten SNBE-Chargen unterschiedliche Reaktionskinetiken. Ursache sind Spuren von unbekanntem Begleitsubstanzen im Edukt, die die Kinetik des Hydrierprozesses signifikant beeinflussen.

Zur Berücksichtigung dieser Effekte bei der Simulation des Hydrierprozesses wären theoretisch zwei Verfahrensweisen möglich gewesen:

- Systematische Untersuchung des Einflusses von Begleitsubstanzen auf den Hydrierprozess und Einbeziehung in das reaktionskinetische Modell oder
- individuelle Ermittlung der Reaktionskinetik für jede SNBE-Charge gemäß des Versuchsplanes.

Auf Grund des hohen experimentellen Aufwandes waren diese Verfahrensweisen innerhalb des Projektes jedoch nicht realisierbar. Die Entwicklung, Optimierung und Erprobung des Zustandserkennungssystems erfolgte deshalb auf der Grundlage von Hydrierexperimenten im automatischen Laborreaktor (ALR). Für die Erstellung eines exakten reaktionskinetischen Modells wäre weiterhin die Kenntnis der Konzentrationsverläufe des Nitroso- und des Hydroxylaminderivates erforderlich. Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit beider Verbindungen ist jedoch nur der Konzentrationsverlauf eines summarischen Zwischenproduktes mittels FTIR-Spektrometrie messbar, zumal, bedingt durch die Instabilität der Zwischenprodukte, diese nicht für Kalibrierzwecke zur Verfügung standen.

Daraus folgt weiterhin, dass die Entwicklung eines Zustandserkennungssystems unter Einbeziehung kinetischer Parameter nicht realisierbar war. Gerade die Kenntnis der Kinetik ist jedoch bei der Entwicklung eines Systems, das eine Übertragbarkeit zwischen Anlagen verschiedener Größe und Geometrie sowie zwischen ähnlichen Prozessen auf der Basis skalierungsinvarianter Ähnlichkeitskenngrößen garantieren soll, unabdingbar. Ein weiteres Problem bei der Anwendung der Ähnlichkeitstheorie stellt der Charakter des Modellprozesses dar. Insbesondere bei heterogenen Prozessen, die komplexe Reaktionsmechanismen, wie Konsekutiv- und Parallelreaktionen, beinhalten, stößt die Ähnlichkeitstheorie an ihre Grenzen. Ein weiteres Argument, welches gegen den Einsatz von skalierungsinvarianten Ähnlichkeitskenngrößen spricht, stellt der hohe Maßstabsübertragungsfaktor dar ( $10 \text{ l-ALR} \rightarrow 4 \text{ m}^3$  - Produktionsanlage), insbesondere bei der Modellübertragung auf der Grundlage der partiellen Ähnlichkeit [damm36], [zlok00]. Weiterhin stellt die Formulierung einer „systemfreien“, d.h. einer vom jeweiligen Apparat unabhängigen Kinetik bei derartigen Prozessen ein generelles Problem dar.

Eine Alternative ist die Entwicklung eines auf neuronalen Netzen basierenden Zustandserkennungssystems, das rein datengetrieben arbeitet und somit auf Basis von Prozessdaten der jeweiligen Zielanlage anzulernen ist. Voraussetzung ist jedoch die Verfügbarkeit zahlreicher Prozessdatensätze sowohl ungestörter Batches als auch von Batches, die alle zu detektierenden Fehlerzustände beinhalten. Ein derartiger Datenpool stand im Rahmen des Projektes nicht zur Verfügung. Außerdem ist die Übertragbarkeit eines derartigen Systems auf andere Anlagen und Prozesse nicht möglich.

Aus diesen Gründen erfolgte die Entwicklung des Zustandserkennungssystems auf der Grundlage eines Hybridmodells, bestehend aus folgenden Komponenten:

- Physikochemisch begründetes Grundmodell, basierend auf gekoppelten Stoff- und Wärmebilanzen ohne Einbeziehung eines reaktionskinetischen Modells und
- adaptive Modellkomponenten in Form einfacher neuronaler Netze zur Berücksichtigung schwer modellierbarer, anlagenspezifischer Einflussgrößen.

Die Modellstruktur ist somit auf andere Anlagen und Prozesse übertragbar. Die Modellparameter sind anlagen- und prozessspezifisch.

Da die Parameter der adaptiven Komponenten unabhängig vom Prozesszustand sind, ist im günstigsten Falle der Prozessdatensatz eines ungestörten Batches zum Anlernen des Zustandserkennungssystems an die Zielanlage ausreichend.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Ergebnisse der Hydrierexperimente unter kinetischen Bedingungen nicht unmittelbar in die Entwicklung des Zustandserkennungssystems Eingang fanden. Sie lieferten jedoch unentbehrliche Informationen zur Reaktionsaufklärung, zeigten die Einflussfaktoren auf den Hydrierprozess und dienten weiterhin der Qualifizierung der Analytik und dem Screening der einzelnen SNBE-Chargen hinsichtlich der Hydrierbarkeit.

## 6.2 Hydrierung unter Prozessbedingungen im Reaktionskalorimeter

Das Vortraining und der Test des zu erstellenden Zustandserkennungssystems für den Zielprozess, der SNBE-Hydrierung, erfolgte mittels entsprechender Versuchsläufe (bestimmungsgemäßer Betrieb und ausgewählte Störungsszenarien) im automatischen Laborreaktor (ALR). Zur Abschätzung der in den Laborreaktoren zu erwartenden Reaktionsleistungen und zur Ermittlung des optimalen Prozessregimes (Reglereinstellung, Kühlmitteldurchfluss etc.) wurden zunächst Vorversuche im RC1-Reaktionskalorimeter bei Prozesskonzentrationen durchgeführt. Bild 30 zeigt den thermischen Reaktionsverlauf und den Wasserstoffverbrauch einer Hydrierung unter Prozessbedingungen.

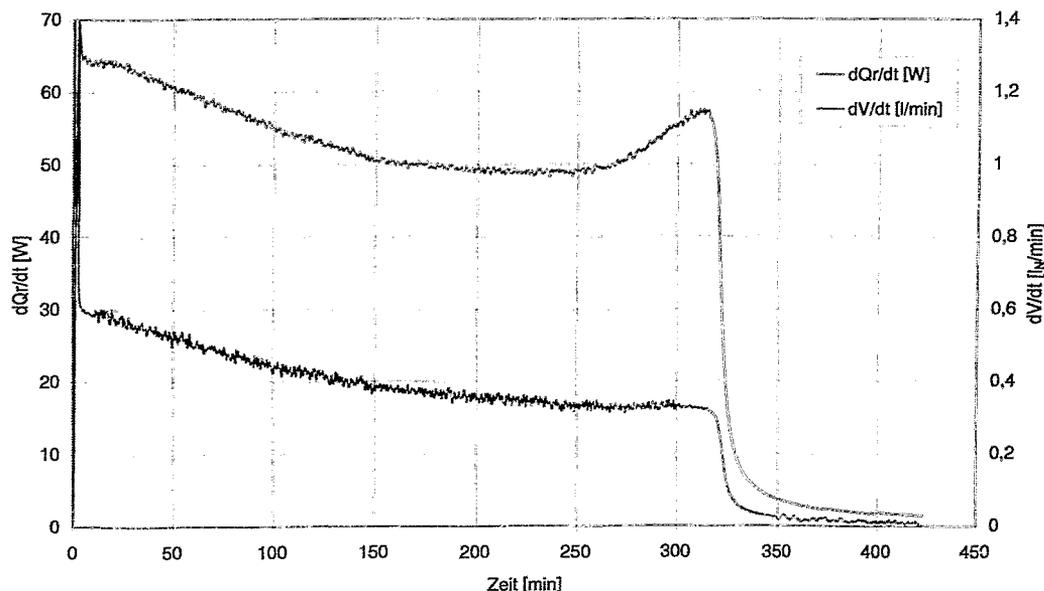


Bild 30: Reaktionsleistungsverlauf und  $H_2$ -Verbrauch der SNBE-Hydrierung im RC1

Wie aus Bild 30 ersichtlich, verläuft der Hauptteil der Hydrierungsreaktion unter Prozessbedingungen im stofftransportgehemmten Prozessregime. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den Gesamtprozess ist dabei der Stofftransport des Wasserstoffs aus der Gasphase in die Flüssigphase.

Nach einer Reaktionszeit von ca. 250 min kommt es zu einem Anstieg der Reaktionsleistung, wobei der Wasserstoffverbrauch jedoch konstant bleibt. Ursache ist die Akkumulation des Zwischenproduktes Hydroxylamin (SHBE). Während im ersten Reaktionsteil die Reaktion von SNBE zu SHBE dominiert, die pro Formelumsatz 2 mol Wasserstoff verbraucht, ist nach einer Reaktionszeit von 250 min der Ausgangsstoff nahezu verbraucht. Somit wird nun die zweite Teilreaktion von SHBE zum Endprodukt SABE beschleunigt, die jedoch nur 1 mol Wasserstoff pro mol SABE benötigt (Molecular queuing).

Demzufolge läuft die zweite Teilreaktion bei gleichem Wasserstoffeintrag in das System mit höherer Reaktionsgeschwindigkeit ab als die erste Teilreaktion, was zu einem Anstieg der

Reaktionsleistung führt. Am Ende der Reaktion (nach ca. 320 min) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab, so dass der Prozess im reaktionskinetischen Betriebsregime ausläuft.

Da der Wasserstofftransport von der Gasphase in die Flüssigphase bei der SNBE-Hydrierung unter Produktionsbedingungen über weite Teile des Reaktionsverlaufes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtprozesses ist, bekommt der volumetrische Stoffübergangskoeffizient  $k_L a$  als Skalierungsparameter für die Maßstabsübertragung (Scale-up und Scale-down) eine entscheidende Bedeutung.

Eine überschlägliche Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten mittels halbempirischer Formeln ist prinzipiell möglich, jedoch weisen derartige Ansätze große Unsicherheiten auf und sind meist an eng gesteckte Randbedingungen geknüpft. Günstiger ist in jedem Fall die experimentelle Bestimmung der  $k_L a$ -Werte in den jeweiligen Anlagen (1 l-ALR, 10 l-ALR, Produktionsanlage (Degussa AG)).

Die Versuchsdurchführung zur  $k_L a$ -Messung sowie der Algorithmus der Auswertung der Messdaten sind in den Kapiteln 4.5 und 6.3 eingehend beschrieben. Neben den stoffspezifischen Eigenschaften und der Temperatur ist der  $k_L a$ -Wert insbesondere von anlagenspezifischen Parameter wie Rührerart und -geometrie, Rührerdrehzahl, Füllstand und Reaktorgeometrie abhängig, was bei der experimentellen Ermittlung zu berücksichtigen ist.

Zusätzlich zu den Hydrierungen verschiedener SNBE-Chargen unter Prozessbedingungen erfolgten weitere Untersuchungen im RC1 unter Variation von Prozessgrößen, wie Druck, Temperatur, Rührerdrehzahl und Katalysatorkonzentration. Ziel war die Ermittlung des Einflusses dieser Parameter auf Prozessgeschwindigkeit und Zwischenproduktakkumulation als Grundlage für die Planung der Störungsszenarien zum Test des Zustandserkennungssystems und als Basis für die Erstellung von Handlungsanweisungen in BIMS/MoSys bei abweichenden Prozesszuständen. Exemplarisch sind im Bild 31 die Reaktionsleistungsverläufe der SNBE-Hydrierungen bei zwei verschiedenen Reaktortemperaturen dargestellt.

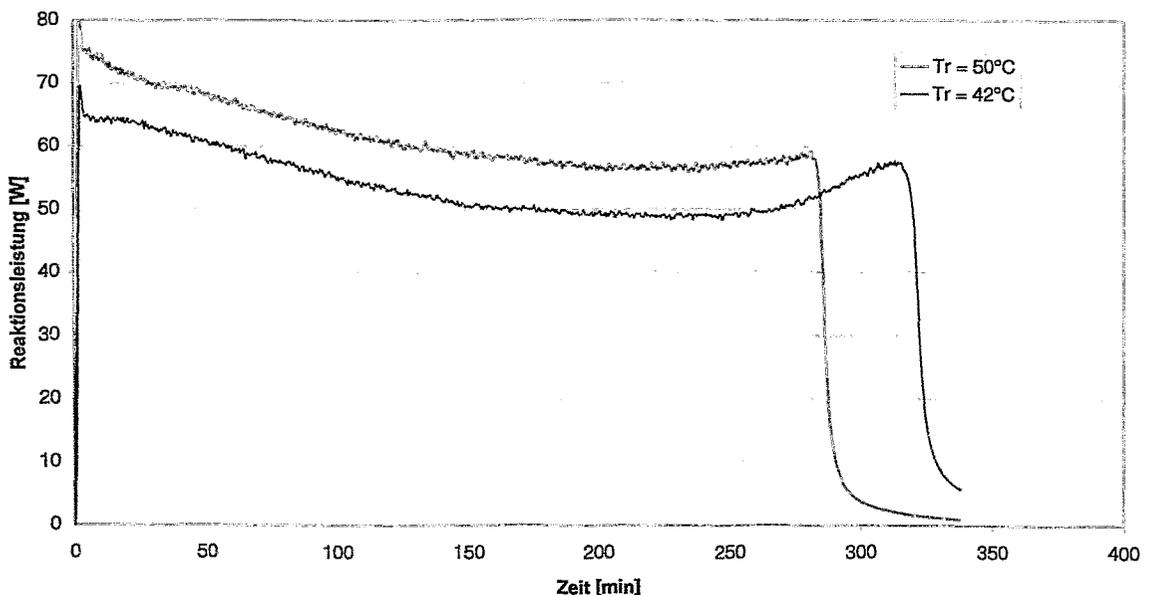


Bild 31: Reaktionsleistungsverläufe der SNBE-Hydrierung im RC1 bei verschiedenen Reaktortemperaturen

Wie aus Bild 31 ersichtlich ist, führt eine Erhöhung der Reaktortemperatur zu einer Zunahme der Reaktionsleistung. Dies hat eine Verkürzung der Hydrierzeit zur Folge. Ursachen sind die Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Stoffübergangskoeffizienten.

Bild 32 zeigt die Konzentrationsverläufe von Edukt, Produkt und Zwischenprodukt, gemessen mittels In-situ-FTIR-Spektrometer.

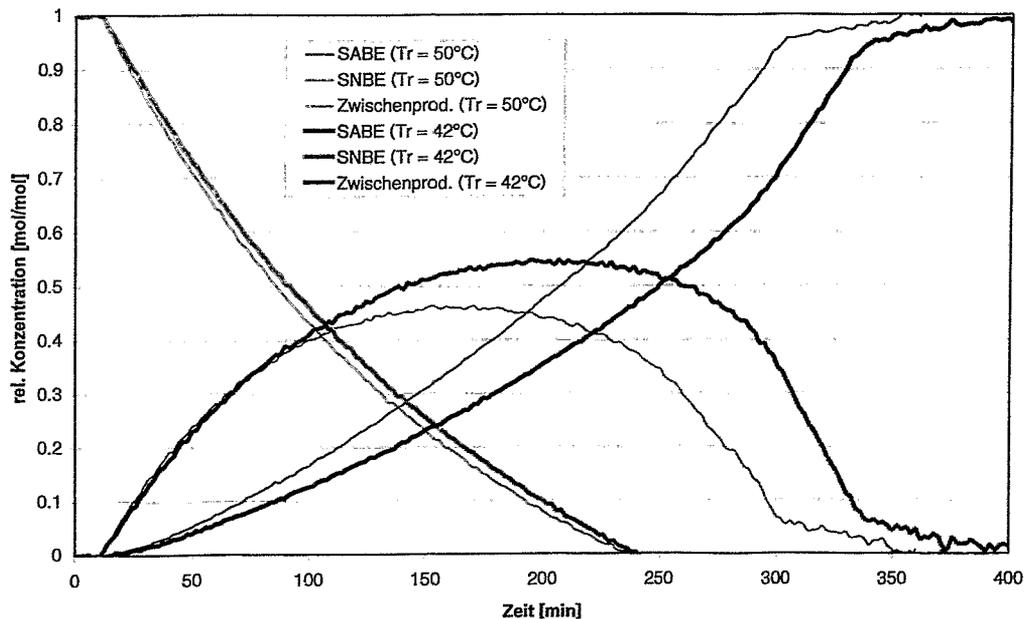


Bild 32: Konzentrationsverläufe der SNBE-Hydrierung im RC1 bei verschiedenen Reaktortemperaturen

Wie aus den Konzentrationsverläufen des SNBE ersichtlich ist, hat die Temperatur keinen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeit des ersten Reaktionsschrittes. Da die Bildung des Produktes SABE durch die Temperaturerhöhung beschleunigt wird, nimmt als Folge die Zwischenproduktakkumulation mit steigender Temperatur ab.

Im Bild 33 ist die Abhängigkeit der Prozessgeschwindigkeit von der Rührerdrehzahl dargestellt. Zur Vorbereitung der Störungsexperimente im ALR wurde die Rührerdrehzahl während eines RC1-Versuches mehrfach variiert. Der starke Einfluss der Rührerdrehzahl auf die Prozessgeschwindigkeit ist ausschließlich auf die Abhängigkeit der Stoffübergangskoeffizienten von der Rührerdrehzahl zurückzuführen.

Bild 34 zeigt die zugehörigen Konzentrationsverläufe während des o.g. Experimentes. Da der erste Reaktionsschritt stärker von der Rührerdrehzahl beeinflusst wird als der letzte, führt eine Drehzahlerhöhung zu einer verstärkten Zwischenproduktakkumulation.

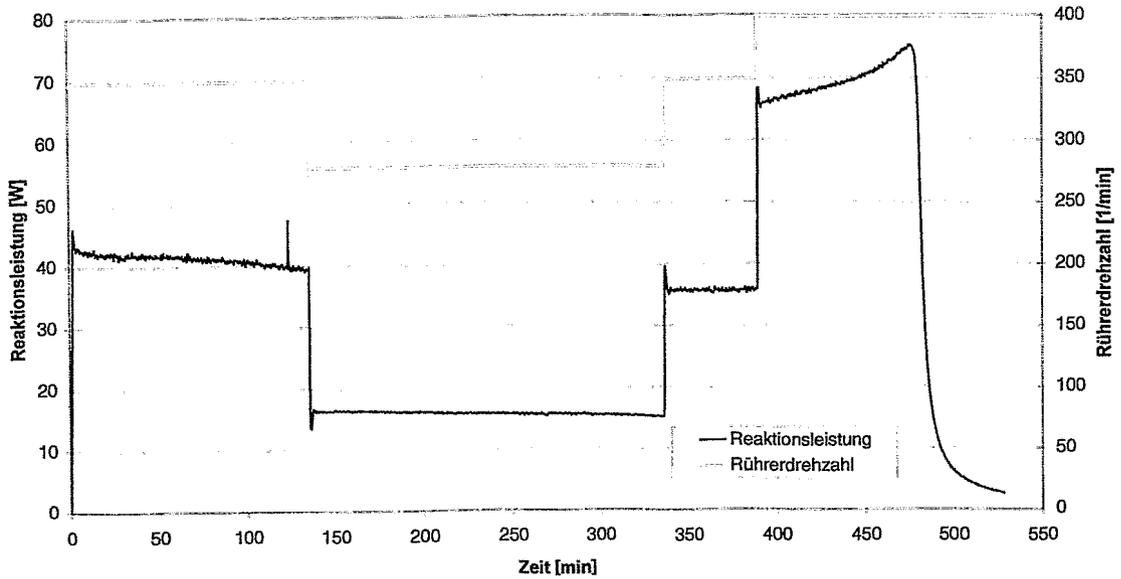


Bild 33: Reaktionsleistungsverlauf der SNBE-Hydrierung im RC1 bei Variation der Rührerdrehzahl

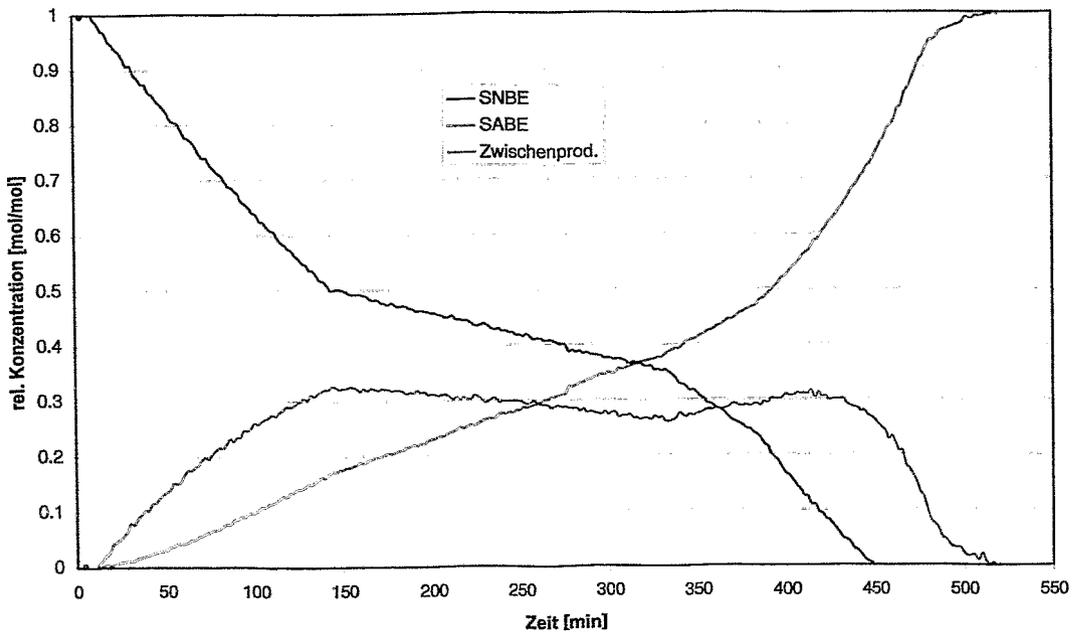


Bild 34: Konzentrationsverläufe der SNBE-Hydrierung im RC1 bei Variation der Rührerdrehzahl (vgl. Bild 33)

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst. Prozessgrößen, die gegenüber den Standardbedingungen erhöht wurden, sind mit einem „+“ gekennzeichnet. Ein „-“ bedeutet eine Verringerung gegenüber den Standardbedingungen.

Tabelle 10: Einflüsse von Prozessparametern auf die SNBE-Hydrierung

Parameter		ZP-Akkumulation	Reaktionszeit
Reaktordruck	+	↑	↓
	-	↓	↑
Reaktortemperatur	+	↓	↓
Rührerdrehzahl	+	↑	↓
	-	↓	↑
Katalysator- konzentration	+	↘	↘
	-	↑	↑
Toluolgehalt	+	→	↑

Für eine Minimierung der Reaktionszeit bei gleichzeitiger Verringerung der Zwischenproduktakkumulation ist eine Hydrierung bei möglichst hoher Reaktortemperatur empfehlenswert. Sollte die Wärmeproduktionsrate des Prozesses die zur Verfügung stehende Kühlleistung überschreiten, so kann die Prozessgeschwindigkeit durch eine geringfügige Verringerung der Rührerdrehzahl reduziert werden, was sich ebenfalls günstig auf die Minimierung der Zwischenproduktakkumulation auswirkt. Der Temperaturerhöhung sind jedoch durch Zersetzungsprozesse, insbesondere der Zwischenprodukte, Grenzen gesetzt.

### 6.3 Untersuchungen zum Stofftransport

#### 6.3.1 Stofftransport im 1 l-Laborreaktor

Da im ersten Schritt zur Generierung von Trainingsdatensätzen für das Prozessüberwachungssystem SNBE-Hydrierungen im 1 l-Maßstab geplant waren, beschränkten sich auch die entsprechenden Stofftransportmessungen zunächst auf den 1 l-Reaktor des ALR. Zur Bestimmung der  $k_{La}$ -Werte aus den Zeitkonstanten des Druckabfalls nach dem Einschalten des Rührers ist insbesondere bei hohen Rührerdrehzahlen eine Druckmessung mit hoher Abtastrate erforderlich. Hierzu erfolgte die Ausrüstung des ALR mit einer zusätzlichen Druckmessung, die Messfrequenzen zwischen 10 und 100 Hz ermöglichte. Alle Messungen wurden bisher im System Isopropanol-Wasserstoff bzw. Isopropanol-Katalysator-Wasserstoff unter folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt:

- Reaktortyp: 1l-Stahlreaktor mit Klöpperboden
- Rührertyp: Impellerrührer 3-flügelig
- Maximaldruck: 6 bar(a)

### 6.3.1.1 Abhängigkeit des $k_{La}$ -Wertes von der Rührerdrehzahl und vom Füllstand

Bild 35 zeigt die Abhängigkeit des  $k_{La}$ -Wertes im 1 l-ALR von der Rührerdrehzahl im Bereich zwischen 300 und 1500 U/min bei zwei verschiedenen Füllständen. Die Experimente wurden im System Isopropanol-Wasserstoff bei einer Reaktortemperatur von 40 °C durchgeführt.

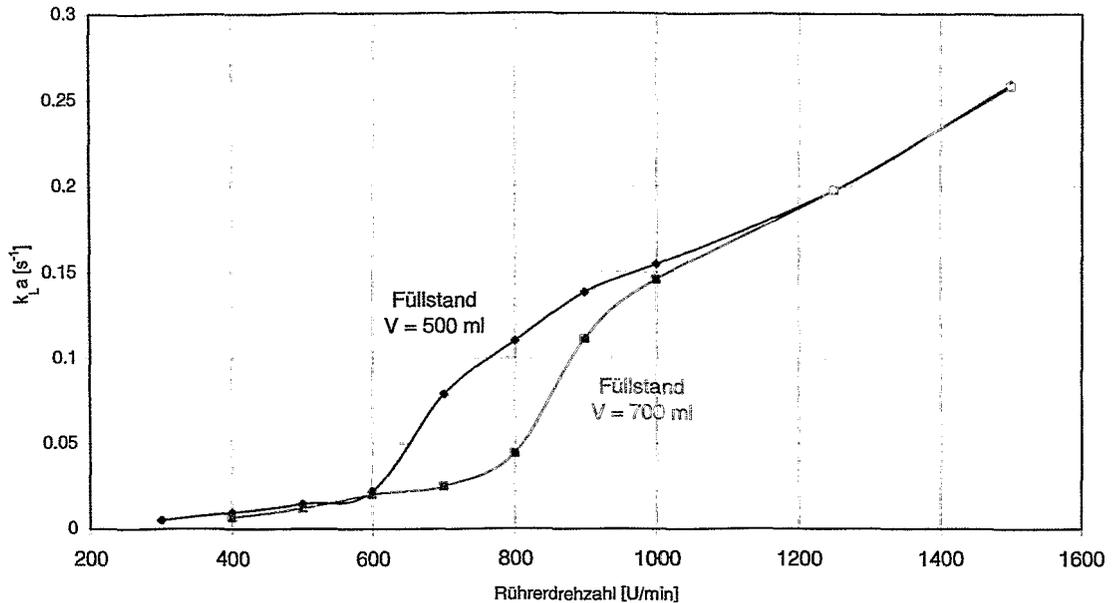


Bild 35: Abhängigkeit des  $k_{La}$ -Wertes von der Rührerdrehzahl im 1l-ALR

Erwartungsgemäß ergibt sich ein Anstieg des Stoffübergangskoeffizienten mit steigender Rührerdrehzahl. Bedingt durch den geringeren Abstand der Flüssigkeitsoberfläche von der Rührerebene steigt der  $k_{La}$ -Wert im Drehzahlbereich zwischen 600 und 1200 U/min mit abnehmenden Flüssigkeitsvolumen im Reaktor. Ab einer Rührerdrehzahl von ca. 1200 U/min ist auf Grund der großen Trombentiefe keine signifikante Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten vom Flüssigkeitsfüllstand feststellbar.

### 6.3.1.2 Abhängigkeit des $k_{La}$ -Wertes von der Temperatur

Die Messungen erfolgten im System Isopropanol-Wasserstoff bei einer Rührerdrehzahl von 600 U/min und einem Flüssigkeitsvolumen von 500 ml. Im Bild 36 sind die Ergebnisse für einen Temperaturbereich von 20 °C bis 50 °C dargestellt.

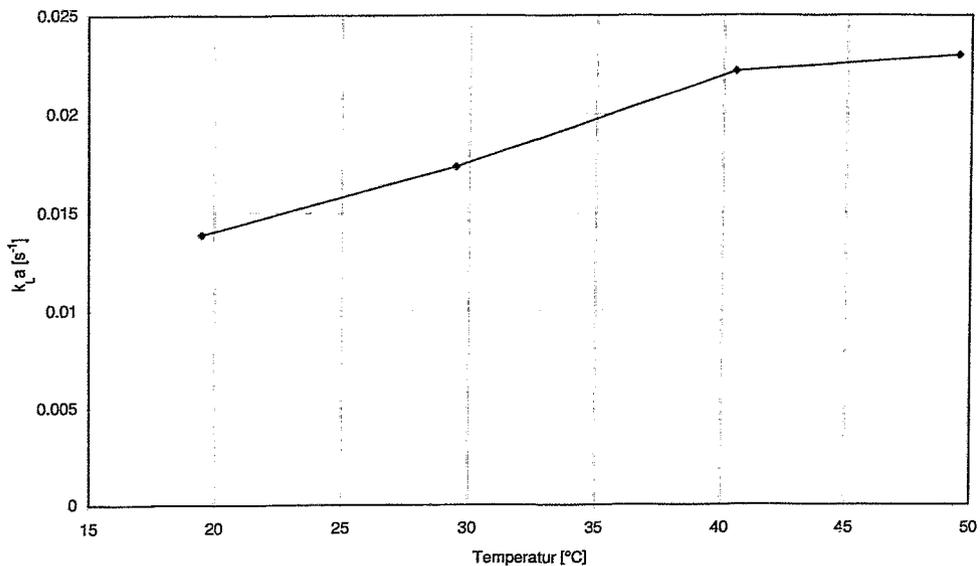


Bild 36: Temperaturabhängigkeit des  $k_{La}$ -Wertes im 1l-ALR

Die Erhöhung des  $k_{La}$ -Wertes mit steigender Temperatur ist in erster Linie auf die Temperaturabhängigkeit stoffspezifischer Eigenschaften wie Viskosität, Oberflächenspannung und Diffusionskoeffizienten zurückzuführen.

### 6.3.1.3 Abhängigkeit des $k_{La}$ -Wertes von der Katalysatorkonzentration

In einigen Arbeiten zur Stofftransportkinetik wurde eine Abhängigkeit des  $k_{La}$ -Wertes von der Katalysatorkonzentration diskutiert [been93]. Dies war der Anlass zur Messung des  $k_{La}$ -Wertes bei verschiedenen Katalysatormengen im prozessrelevanten Konzentrationsbereich von 0 bis 7 g/l. Die Untersuchungen wurden im System Isopropanol-Wasserstoff bei einer Rührerdrehzahl von 600 U/min, einem Isopropanol-Volumen von 500 ml und einer Reaktortemperatur von 40°C durchgeführt. Wie aus Bild 37 ersichtlich, war im betrachteten Konzentrationsbereich keine signifikante Änderung des Stoffübergangskoeffizienten feststellbar.

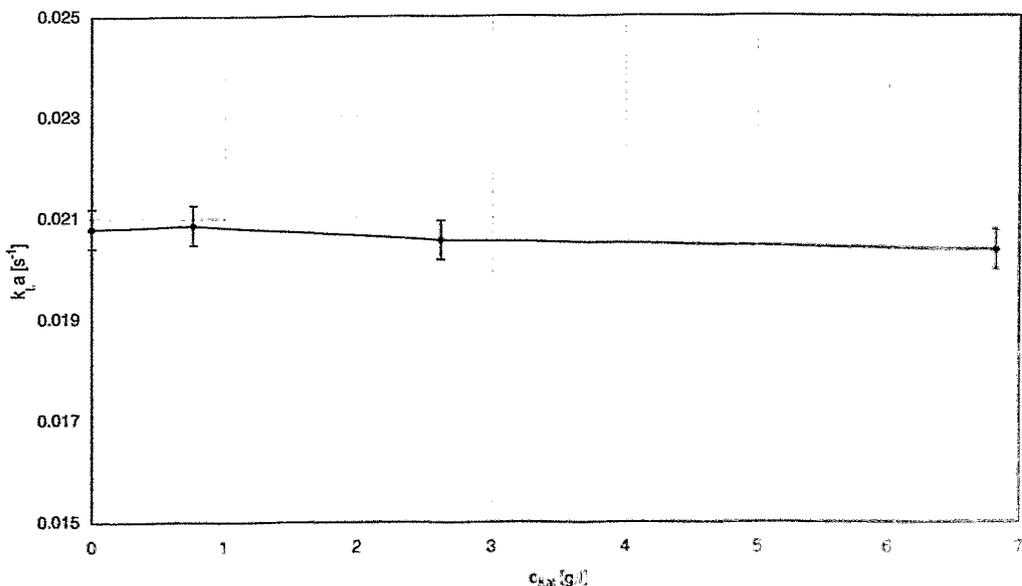


Bild 37: Abhängigkeit des  $k_{La}$ -Wertes von der Katalysatorkonzentration im 1l-ALR

### 6.3.2 Bestimmung der Stoffübertragungskoeffizienten im 10 l-Laborreaktor

Im 10 l-Reaktor wurden die  $k_{La}$ -Messungen bei den in Tabelle 11 angegebenen Versuchsparametern durchgeführt. Im Bild 38 sind die im 10 l-Laborreaktor ermittelten Stoffübergangskoeffizienten im Vergleich zu den im Produktionsreaktor gemessenen Stoffübergangskoeffizienten dargestellt.

Tabelle 11: Versuchsparameter der Stofftransportmessungen im 10 l-ALR

Flüssigphase	Isopropanol
Gasphase	Wasserstoff
Volumen Flüssigphase [l]	5
Temperatur [°C]	40
Maximaldruck [bar(a)]	6
Rührerart	Impeller (3-flügelig)
Rührerdurchmesser [mm]	140

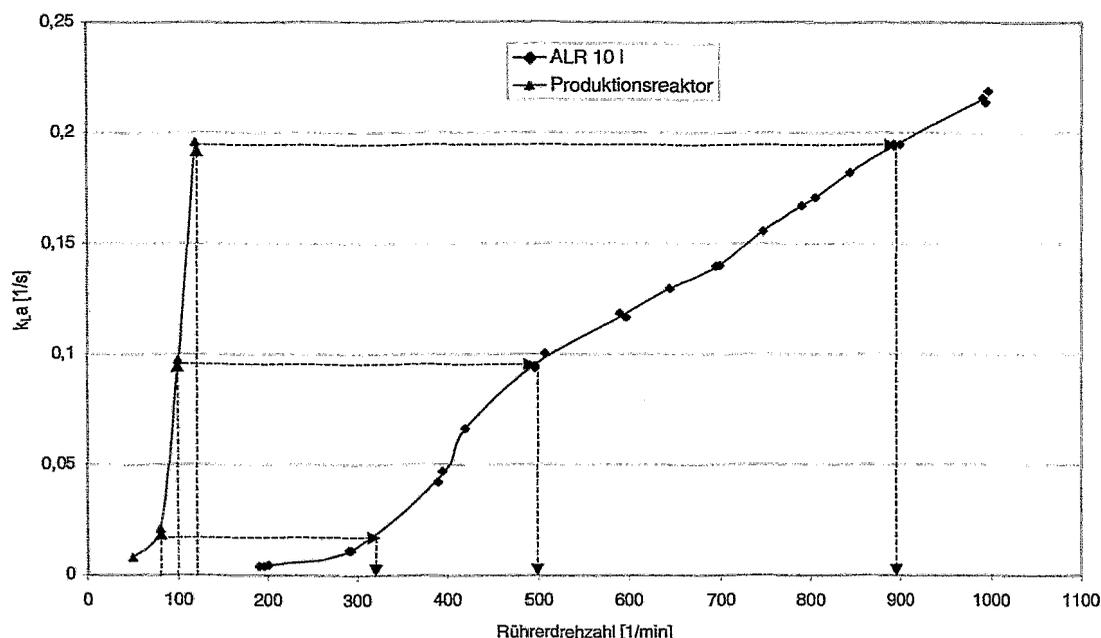


Bild 38:  $k_{La}$ -Werte des 10 l-Laborreaktor und des Produktionsreaktors als Funktion der Rührerdrehzahl

Im Produktionsreaktor werden während der Hauptreaktionsphase bei Rührerdrehzahlen von 80 bis 100 U/min im System Isopropanol-Wasser  $k_{La}$ -Werte von 0,025 bis 0,1  $s^{-1}$  erreicht (s. Kap. 6.3.3). Im 10 l-Laborreaktor ergibt sich bei gleichen  $k_{La}$ -Werten ein Drehzahlbereich von 320 bis 500 U/min für ein Flüssigkeitsvolumen von 5 l. In der Nachreaktionsphase wird die Rührerdrehzahl im Produktionsreaktor auf 120 U/min erhöht, woraus ein  $k_{La}$ -Wert von ca. 0,2  $s^{-1}$  resultiert. Dies entspricht einer Rührerdrehzahl von 900 U/min im 10 l-Laborreaktor. Somit sind Hydrierreaktionen in der bestehenden Konfiguration des 10 l-Laborreaktor bei ähnlichen Stofftransportbedingungen wie in der Produktionsanlage realisierbar.

### 6.3.3 Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten in der Produktionsanlage

Zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten reichte die vorhandenen Prozessmesstechnik (mangelnde Auflösung und Abtastrate des Drucksensors) nicht aus, so dass für diese Messungen folgende Zusatzinstrumentierung vorgenommen werden musste:

- Drucksensor mit einer Messfrequenz von 100 Hz,
- zusätzliches Thermoelement zur Messung der Temperatur im Gasraum des Reaktors und
- optischer Sensor an der Rührerwelle zur Erfassung des Anlaufverhaltens des Rührers.

Die Aufzeichnung der Messsignale erfolgte separat auf einem Messdaten-Recorder. Aufgrund der zeitlichen Auslastung der Produktionsanlage sowie des hohen Verbrauchs an Betriebsmitteln bei der Durchführung von Experimenten in großtechnischen Anlagen war eine starke Kürzung des Versuchsprogramms gegenüber den Untersuchungen im ALR erforderlich. Deshalb erfolgte lediglich die Messung der Drehzahlabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten bei zwei Füllständen an ausgewählten Messpunkten. Im Folgenden sind einige Daten der Anlage sowie die Versuchsbedingungen angegeben:

- Reaktor: 4 m<sup>3</sup> - DIN-Stahlreaktor mit Klöpperboden emailliert
- Rührer: Impellerrührer 2-flügelig emailliert
- Reaktortemperatur: 40 °C
- Maximaldruck: 6 bar(a)
- Stoffsystem: Isopropanol-Wasserstoff

Somit entsprachen die Versuchsbedingungen den im ALR durchgeführten Experimenten zur Ermittlung der Drehzahlabhängigkeit des  $k_{La}$ -Wertes. Im Bild 39 sind die Versuchsergebnisse dargestellt.

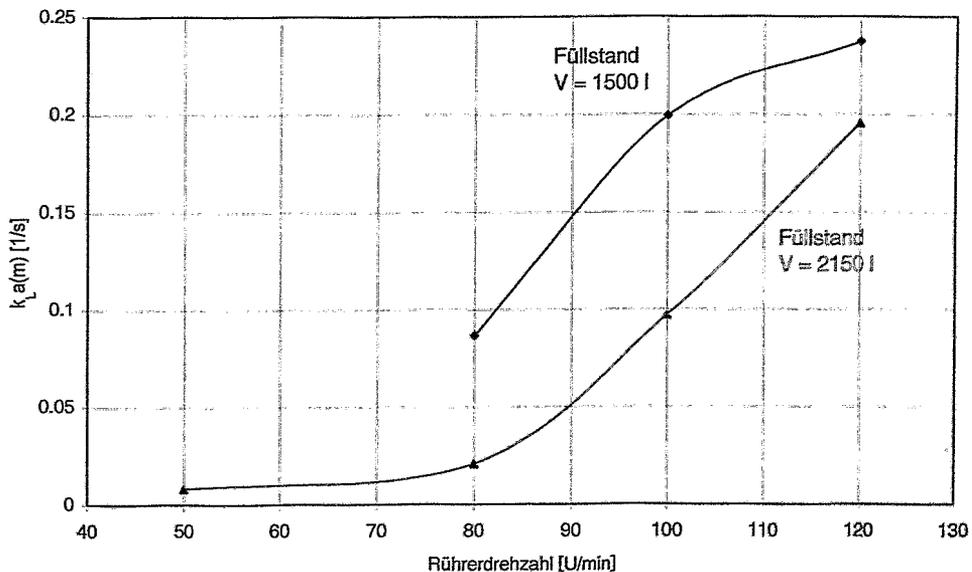


Bild 39: Abhängigkeit des  $k_{La}$ -Wertes von der Rührerdrehzahl im Produktionsreaktor

Es ergibt sich eine qualitativ ähnliche Abhängigkeit wie bei den Untersuchungen im 1 l-ALR im Drehzahlbereich zwischen 400 und 900 U/min. Das Isopropanol-Volumen von 2150 l entspricht dem Nominalfüllstand im Reaktor während der Hydrierung. Bei Rührerdrehzahlen während der Hauptreaktionsphase von 80 bis 100 U/min werden im System Isopropanol-Wasser  $k_{La}$ -Werte von 0,025 bis 0,1 s<sup>-1</sup> erreicht. Im 1 l-Laborreaktor ergibt sich ein Drehzahlbereich von 600 bis 750 U/min für ein Flüssigkeitsvolumen von 500 ml bzw. 600 bis 900 U/min für ein Volumen von 700 ml. In der Nachreaktionsphase wird die Rührerdrehzahl im Produktionsreaktor auf 120 U/min erhöht, woraus ein  $k_{La}$ -Wert von ca. 0,2 s<sup>-1</sup> resultiert. Dies

entspricht einer Rührerdrehzahl von 1250 U/min im 1 l-Laborreaktor. Somit sind Hydrierreaktionen in der bestehenden Konfiguration des 1 l-Laborreaktor bei ähnlichen Stofftransportbedingungen wie in der Produktionsanlage realisierbar.

## 6.4 Untersuchungen zum Wärmetransport in der Produktionsanlage

### 6.4.1 Versuchsbedingungen

Die Ermittlung der thermodynamischen Parameter - Wärmedurchgangskoeffizient (Reaktorrinnenraum-Reaktormantel) und Wärmekapazität des Reaktors - wurde mittels einer isoperibolen Abkühlkurve unter prozessnahen Bedingungen realisiert. Grundlage bildeten die im Kapitel 4.4 erläuterten thermodynamischen Modelle. In Tabelle 12 sind die Versuchsparameter zusammengefasst.

Tabelle 12: Versuchsbedingungen des Experimentes zur Ermittlung der thermodynamischen Anlagenparameter des Produktionsreaktors

Reaktorinhalt	Eduktgemisch SNBE-Hydrierung gemäß Produktionsansatz
Kühlmedium	Normalsole
Kühlmitteldurchfluss [l/h]	6500 – 7500
Kühlmitteleintrittstemperatur [°C]	20-22
Rührerdrehzahl [min <sup>-1</sup> ]	100

### 6.4.2 Versuchsdurchführung

Nach dem Aufheizen des Eduktgemisches mittels Warmsole auf 45°C erfolgte ein Wechsel des Temperiermediums durch Ausblasen des Temperiersystems und Umschaltung auf Normalsole, die mit einer Temperatur von ca. 20°C zur Verfügung stand. Die Abkühlkurve des Reaktorinhaltes wurde über einen Zeitraum von ca. 160 Minuten aufgezeichnet. Im Bild 40 sind die zeitlichen Verläufe der Prozessgrößen dargestellt.

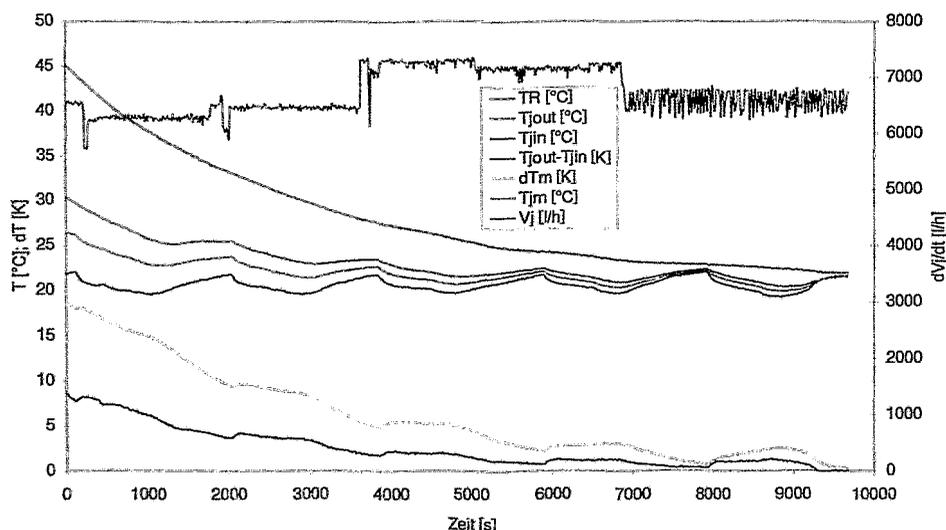


Bild 40: Prozessgrößenverläufe während des Experimentes zur Ermittlung der thermodynamischen Apparateparameter an der Produktionsanlage (laufzeitkorrigiert)

Bedingt durch die große gestreckte Länge des Kühlsystems, das als auf die Reaktorwand aufgeschweißte Halbrohrschlange ausgeführt ist, ergaben sich Laufzeitdifferenzen in der Messung der Kühlmitelein- bzw. -austrittstemperatur von ca. 2 Minuten. Zur Kompensation dieser Effekte wurden die entsprechenden Temperaturen auf der Zeitskala verschoben.

### 6.4.3 Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten

Im Bild 41 ist der Wärmestrom  $\dot{Q}_{flow}$  während der Abkühlung des Reaktorinhaltes als Funktion der mittleren Temperaturdifferenz  $\Delta T_m$  zur Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten gemäß Gl. (34) dargestellt.

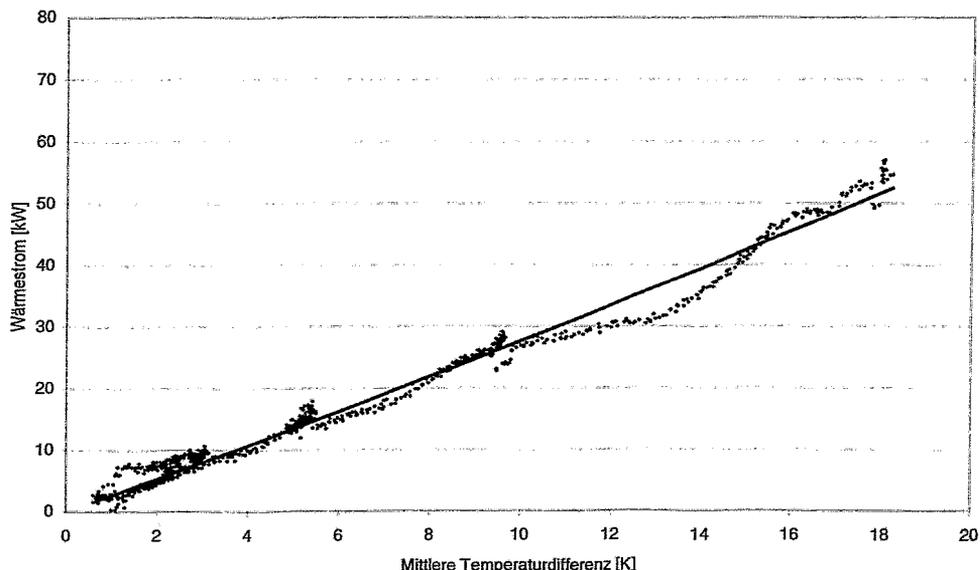


Bild 41: Wärmestrom als Funktion der mittleren Temperaturdifferenz während des Abkühlprozesses

Eine Regression ergibt einen funktionalen Zusammenhang entsprechend Gl.(50)

$$\dot{Q}_{flow} [kW] = 0,0141 \Delta T_m^2 + 2,6211 \Delta T_m \quad [\Delta T_m] = K \quad (50)$$

Die Differentiation liefert die funktionale Abhängigkeit  $U \cdot A = f(\Delta T_m)$  gemäß Gl. (51).

$$U \cdot A (\Delta T_m) = \frac{d\dot{Q}_{flow}}{d\Delta T_m} = 0,0282 \Delta T_m + 2,6211 \quad (51)$$

Wird das Produkt  $U \cdot A$  über der jeweils zeitgleich zur mittleren Temperaturdifferenz gemessenen Reaktortemperatur aufgetragen, so erhält man den im Bild 42 dargestellten funktionalen Zusammenhang  $U \cdot A = f(T_R)$ .

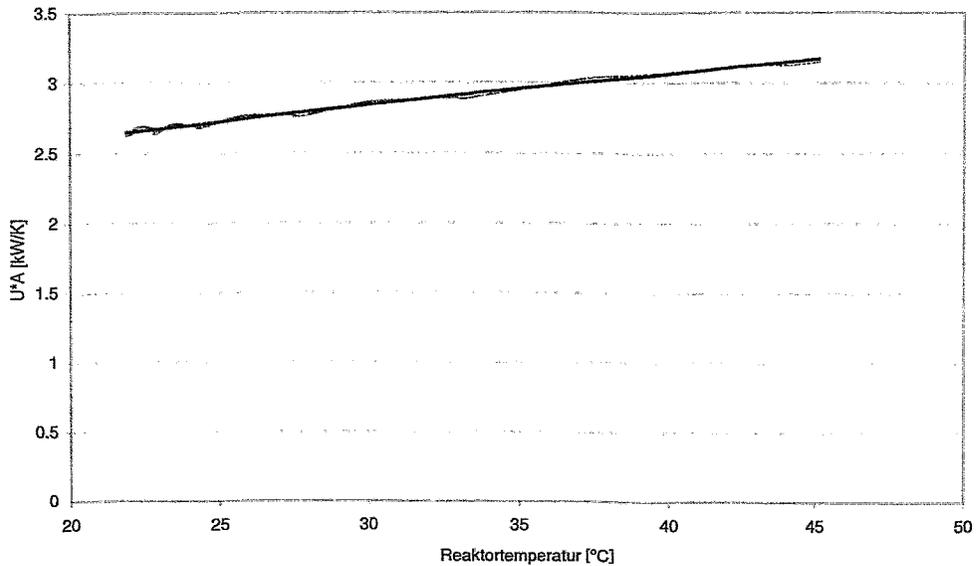


Bild 42: Wärmeübergangskoeffizient der Produktionsanlage als Funktion der Reaktortemperatur Reaktorinhalt: SNBE+iso-Propanol;  $n_{st} = 100$  U/min

Durch Regression ergibt sich die empirische Gleichung (52) für das Produkt  $U \cdot A$  in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur.

$$U \cdot A [kW / K] = -1,111 \cdot 10^{-4} T_R^2 + 0,0299 T_R + 2,047 \quad [T_R] = ^\circ C \quad (52)$$

Die Hauptursache für den Anstieg von  $U \cdot A$  mit der Reaktortemperatur ist die starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Reaktionsgemisches. Ein weiterer Grund besteht in der Erhöhung der Wärmeübertragungsfläche bedingt durch die Dichteabnahme des Reaktionsgemisches.

#### 6.4.4 Ermittlung der Wärmekapazität

Bild 43 zeigt die grafische Darstellung der funktionalen Abhängigkeit  $\dot{Q}_R = f\left(\frac{dT_R}{dt}\right)$  während der Abkühlung des Reaktorinhaltes.

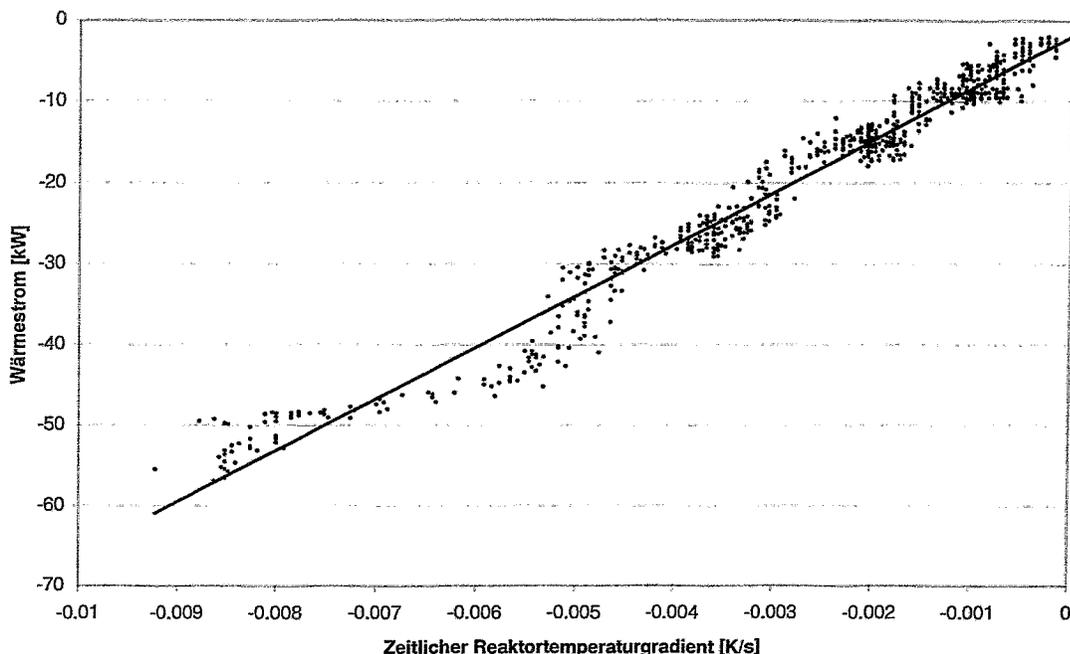


Bild 43: Wärmestrom als Funktion des zeitlichen Temperaturgradienten während der Abkühlphase

Die lineare Regression gemäß Gl. (36) ergibt eine Wärmekapazität des Gesamtsystems von

$$C_p = 6405 \text{ kJ/K.}$$

Der Offset der Regressionsgerade ist auf Wärmeverluste, den Leistungseintrag des Rührers und Messungenauigkeiten zurückzuführen. Die Gesamtwärmekapazität setzt sich aus der Wärmekapazität des Reaktionsgemisches und der Wärmekapazität der Anlage gemäß Gl. (37) zusammen. Die Masse des Reaktionsgemisches  $m_R$  in der Anlage beträgt 2214 kg. Das Reaktionsgemisch hat eine spezifische Wärmekapazität von  $c_{p,R} = 2,042 \text{ kJ/kg/K}$ . Damit ergibt sich eine Wärmekapazität der Anlage von

$$C_{p,App} = 1884 \text{ kJ/K.}$$

Für das Gesamtsystem Reaktionsgemisch-Anlage ergibt sich nach Gl. (38) ein Phi-Faktor von

$$\phi = 1,42.$$

Der Phi-Faktor ist als relativ groß für einen Reaktor im industriellen Maßstab anzusehen. Dieser Wert ergibt sich jedoch aus dem geringen Füllgrad des Reaktors (ca. 50%) und der hohen Wärmekapazität des emaillierten Behälters.

## 6.5 Stoff- und Wärmebilanzen mit adaptiven Komponenten beim Hydrierprozess

Der grundsätzliche Aufbau des physikochemischen Modells des Zustandserkennungssystems MoSys für den heterogenen Hydrierprozess entspricht weitgehend dem im Kap. 3.2 beschriebenen Basismodell für den homogenen Veresterungsprozess. Modifikationen ergeben sich durch die Spezifik des Prozesses, die Prozessführung und die besonderen Anforderungen an das System hinsichtlich der zu detektierenden Zustände.

Bild 44 zeigt eine schematische Darstellung des Rührkesselreaktors mit Angabe der im Modell berücksichtigten Stoff- und Wärmeströme.

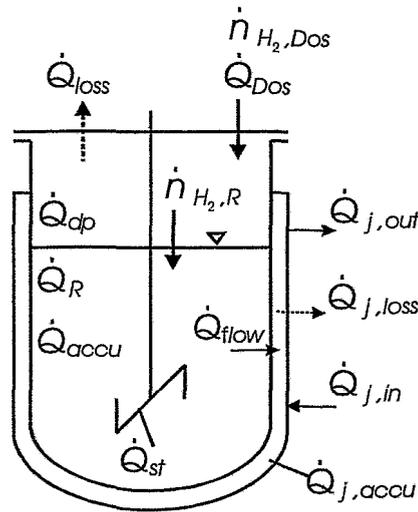


Bild 44: Schematische Darstellung der Stoff- und Wärmeströme am Rührreaktor

Eine Energiebilanz um den Gesamtreaktor liefert Gl.(53) zur Ermittlung der Reaktionsleistung des Hydrierprozesses  $\dot{Q}_R$ .

$$\dot{Q}_R = \Delta\dot{Q}_j + \dot{Q}_{accu} - \dot{Q}_{st} - \dot{Q}_{dp} - \dot{Q}_{Dos} + \dot{Q}_{j, accu} + \dot{Q}_{korr} \quad (53)$$

Der Hauptanteil der durch die exotherme Reaktion erzeugten Wärme wird auf das Kühlsystem übertragen und über die Kühlsole aus dem System abgeführt. Der durch das Kühlmittel abgeführte Wärmestrom  $\Delta\dot{Q}_j$  wird aus der Temperaturdifferenz von Kühlmittelaustrittstemperatur  $T_{j, out}$  zu Kühlmittelintrittstemperatur  $T_{j, in}$  gemäß Gl.(54) berechnet.

$$\Delta\dot{Q}_j = \dot{Q}_{j, out} - \dot{Q}_{j, in} = \rho_{j, in} \dot{V}_j (c_{p, j, out} (T_{j, out} + 273,15) - c_{p, j, in} (T_{j, in} + 273,15)) \cdot \alpha_3 \quad (54)$$

Das Gesamtmodell besitzt eine hohe Sensitivität gegenüber der Temperaturdifferenz des Kühlmittels, insbesondere bei kleinen Wärmeströmen und/oder hohen Kühlmitteldurchsätzen. Deshalb wurde Gl.(54) um den adaptiven Parameter  $\alpha_3$  erweitert, der der Kompensation systematischer Messunsicherheiten dient. Alle im Modell erhaltenen Parameter  $\alpha_i$  werden mit Hilfe eines neuronalen Netzes mittels ungestörter Prozessverläufe an der Zielanlage angepasst.

Insbesondere beim Anfahrprozess oder bei Handeingriffen treten im Reaktor Nichtisothermien auf, wobei ein Teil der Wärme im Reaktionsgemisch gespeichert wird. Der daraus resultierende Wärmestrom  $\dot{Q}_{accu}$  ergibt sich gemäß Gl. (55).

$$\dot{Q}_{accu} = (C_{p, App} + m_R c_{p, R}) \frac{dT_R}{dt} \quad \text{mit: } C_{p, App} = 1884 \text{ kJ / K} \quad (55)$$

Die Wärmekapazität der Rührmaschine  $C_{p, App}$  wurde experimentell ermittelt (siehe hierzu Kap. 6.4.4).

Analog zur Wärmespeicherung im Reaktorinhalt tritt bei Temperaturänderung des Kühlmittels eine Speicherung bzw. Freisetzung der Wärme im Kühlsystem auf. Der resultierende Wärmestrom  $\dot{Q}_{j, accu}$  wird gemäß Gl.(56) berechnet.

$$\dot{Q}_{j,accu} = \left( c_{p,App,j} + m_j c_{p,j} \right) \frac{dT_j}{dt} \quad (56)$$

Die Ermittlung des Leistungseintrages des Rührers  $\dot{Q}_{st}$  erfolgt mittels Gl.(57) auf Grundlage der funktionellen Abhängigkeit  $Ne=f(Re)$ .

$$\dot{Q}_{st} = Ne n_{st}^3 d_{st}^5 \rho_R \quad (57)$$

Zur Berechnung der  $Ne$ -Zahl auf Grundlage der  $Re$ -Zahl wurden empirische Gleichungen ermittelt. Die Basis der Gleichungen (58) und (59) waren Datenblätter des Rührerherstellers.

$$\text{Produktionsreaktor: } Ne = 1 / (1,501 + 0,007096 (\ln Re)^2 - 646,7/Re^{1,5}) \quad (58)$$

$$\text{ALR: } Ne = 1 / (0,9671 + 0,004055 (\ln Re)^2 - 428,5/Re^{1,5}) \quad (59)$$

$$\text{mit: } Re = \frac{n_{st} d_{st}^2 \rho_R}{\eta_R} \quad (60)$$

Bei einer Druckänderung im Reaktor ist weiterhin die Kompressionsenergie zu beachten, aus der der Wärmestrom  $\dot{Q}_{dp}$  gemäß Gl.(61) resultiert.

$$\dot{Q}_{dp} = V_{Gas} \frac{dp_R}{dt} \quad \text{mit: } V_{Gas} = V_{App} - \frac{m_R}{\rho_R} \quad (61)$$

Bei Einspeisung des kalten Wasserstoffs in die Rührmaschine ergibt sich aus der Differenz von Reaktortemperatur  $T_R$  und Wasserstofftemperatur  $T_{H_2}$  ein Wärmestrom  $\dot{Q}_{Dos}$  (Gl.(62)).

$$\dot{Q}_{Dos} = \dot{n}_{H_2} c_{pM,H_2} (T_{H_2} - T_R) \quad \text{mit: } \dot{n}_{H_2} = \frac{\dot{V}_{N,H_2}}{v_M} \quad (62)$$

Weitere Energieströme wie die Verlustwärmeströme  $\dot{Q}_{loss}$  und  $\dot{Q}_{j,loss}$  und Wärmebrücken werden mittels eines empirischen Wärmestromterms  $\dot{Q}_{korr}$  berücksichtigt. Unter der Annahme, dass diese Wärmeströme vorrangig aus Wärmeverlusten an die Umgebung resultieren, bestehen Proportionalitäten zur Differenz zwischen Reaktortemperatur  $T_R$  und Umgebungstemperatur  $T_{Amb}$  bzw. zwischen Manteltemperatur  $\bar{T}_j$  und Umgebungstemperatur. Gl.(63) gibt den Korrekturterm unter Nutzung zweier adaptiver Parameter  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  an.

$$\dot{Q}_{korr} = \alpha_1 (\bar{T}_j - T_{Amb}) + \alpha_2 (T_R - T_{Amb}) \quad (63)$$

Durch Integration der Reaktionsleistung vom Start der Hydrierung  $t_{start}$  bis zum aktuellen Zeitpunkt  $t$  wird die kumulative Reaktionswärme  $Q_R(t)$  zu diesem Zeitpunkt nach Gl.(64) berechnet.

$$Q_R(t) = \int_{t_{start}}^t \dot{Q}_R dt' \quad (64)$$

Bei Kenntnis der Brutto-Reaktionsenthalpie der Hydrierung  $\Delta H_R$  kann der dimensionslose thermische Umsatz  $C_{th}$  nach Gl.(65) berechnet werden.

$$C_{th}(t) = \frac{Q_R(t)}{(-\Delta H_R)} \cdot \frac{M_{SNBE}}{m_{SNBE}} \quad \text{mit: } m_{SNBE} = m_{SNBE,Vorl} \cdot X_{SNBE} \quad (65)$$

Zur Berechnung des chemischen Umsatzverlaufes ist die Kenntnis des an der Reaktion beteiligten Wasserstoffstroms  $\dot{n}_{H_2,R}$  erforderlich. Dieser wird aus dem dosierten Wasserstoffstrom  $\dot{n}_{H_2,Dos}$  korrigiert um das totale Differenzial des idealen Gasgesetzes berechnet (Gl.(66)).

$$\dot{n}_{H_2,R} = \dot{n}_{H_2,Dos} - \left( \frac{dp_R}{dt} \frac{V_{Gas}}{R(T_R + 273,15)} + \frac{dV_{Gas}}{dt} \frac{p_R}{R(T_R + 273,15)} - \frac{dT_R}{dt} \frac{p_R V_{Gas}}{R(T_R + 273,15)^2} \right) \quad (66)$$

mit:  $R = 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Der dosierte Stoffmengenstrom ergibt sich aus dem Wasserstoff-Normvolumenstrom  $\dot{V}_{N,H_2}$  gemäß Gl.(67).

$$\dot{n}_{H_2,Dos} = \frac{\dot{V}_{N,H_2}}{v_m} \cdot \alpha_{ch} \quad \text{mit: } v_m = 22,41 \text{ l/mol} \quad (67)$$

Der adaptive Parameter  $\alpha_{ch}$  wird zur Kompensation systematischer Messunsicherheiten des Durchflussmessers genutzt.

Durch Integration des Wasserstoffverbrauchs vom Start der Hydrierung bis zum aktuellen Zeitpunkt, bezogen auf die stöchiometrische  $H_2$ -Stoffmenge bei vollständiger Hydrierung  $n_{H_2,stöch}$ , wird der dimensionslose chemische Umsatz  $C_{ch}$  zu diesem Zeitpunkt nach Gl.(68) berechnet.

$$C_{ch}(t) = \frac{\int_{t_{start}}^t \dot{n}_{H_2,R} dt'}{n_{H_2,stöch}} \quad \text{mit: } n_{H_2,stöch} = \frac{3 m_{SNBE}}{M_{SNBE}} \quad (68)$$

Zur Ermittlung des chemischen und thermischen Umsatzverlaufes werden die Masse des Reaktorinhaltes sowie Stoffwerte wie Dichte, Viskosität und spezifische Wärmekapazität zu jedem Zeitschritt benötigt. Um iterative Algorithmen, die zusätzliche Probleme hinsichtlich Rechenzeit und numerischer Stabilität verursachen, zu vermeiden, erfolgten die Berechnungen auf Grundlage des chemischen Umsatzes zum vorherigen Zeitschritt t-1. In den Gleichungen (69) bis (72) sind die entsprechenden Berechnungen zusammengefasst.

Dichte Reaktorinhalt:

$$\rho_R = \frac{m_{SNBE}}{m_R} (1 - C_{ch,t-1}) \rho_{SNBE} + \frac{m_{IP}}{m_R} \rho_{IP} + \frac{m_{SNBE}}{m_R} \frac{M_{SABE}}{M_{SNBE}} C_{ch,t-1} \rho_{SABE} + \frac{m_{H_2O}}{m_R} \rho_{H_2O} + \frac{m_{SNBE}}{m_R} \frac{2 \cdot M_{H_2O}}{M_{SNBE}} C_{ch,t-1} \rho_{H_2O} \quad (69)$$

Viskosität Reaktorinhalt:

$$\eta_R = \frac{m_{SNBE}}{m_R} (1 - C_{ch,t-1}) \eta_{SNBE} + \frac{m_{IP}}{m_R} \eta_{IP} + \frac{m_{SNBE}}{m_R} \frac{M_{SABE}}{M_{SNBE}} C_{ch,t-1} \eta_{SABE} + \frac{m_{H_2O}}{m_R} \eta_{H_2O} + \frac{m_{SNBE}}{m_R} \frac{2 \cdot M_{H_2O}}{M_{SNBE}} C_{ch,t-1} \eta_{H_2O} \quad (70)$$

Spezifische Wärmekapazität Reaktorinhalt:

$$c_{PR} = \frac{m_{SNBE}}{m_R} (1 - C_{ch,t-1}) c_{p_{SNBE}} + \frac{m_{IP}}{m_R} c_{p_{IP}} + \frac{m_{SNBE}}{m_R} \frac{M_{SABE}}{M_{SNBE}} C_{ch,t-1} c_{p_{SABE}} + \frac{m_{H_2O}}{m_R} c_{p_{H_2O}} + \frac{m_{SNBE}}{m_R} \frac{2 \cdot M_{H_2O}}{M_{SNBE}} C_{ch,t-1} c_{p_{H_2O}} \quad (71)$$

Masse Reaktorinhalt:

$$m_R = m_{SNBE} (1 - C_{ch,t-1}) + m_{IP} + m_{SNBE} \frac{M_{SABE}}{M_{SNBE}} C_{ch,t-1} + m_{H_2O} + m_{SNBE} \frac{2 \cdot M_{H_2O}}{M_{SNBE}} C_{ch,t-1} \quad (72)$$

Die Beziehungen zur temperaturabhängigen Berechnung der Stoffwerte der Einzelsubstanzen wurden der Datenbank des Simulationsprogramms ChemCAD® und der NIST-Chemistry-WebBook-Datenbank entnommen. Die Gleichungen für die Stoffwerte von Edukt, Produkt und Kühlsole wurden auf der Grundlage von Daten der Hersteller und der Messungen des Projektpartners DEGUSSA gefittet. In den Gleichungen (73) bis (87) sind die entsprechenden Beziehungen zusammengefasst.

Dichte der Einzelsubstanzen Reaktorinhalt:

$$\rho_{SNBE} [kg / m^3] = 1343,7 - 0,7714 \cdot T_R \quad (73)$$

$$\rho_{SABE} [kg / m^3] = 1122,5 - 1,0639 \cdot T_R \quad (74)$$

$$\rho_{H_2O} [kg / m^3] = \frac{5,459}{0,30542} \wedge \left( 1 + \left( 1 - \frac{(T_R + 273,15)}{647,13} \right)^{0,081} \right) M_{H_2O} \quad (75)$$

$$\rho_{IP} [kg / m^3] = \frac{1,18}{0,26475} \wedge \left( 1 + \left( 1 - \frac{(T_R + 273,15)}{508,31} \right)^{0,243} \right) M_{IP} \quad (76)$$

Spezifische Wärmekapazität der Einzelsubstanzen Reaktorinhalt:

$$c_{p_{SNBE}} [kJ / kg / K] = 1,476 - 5,345 \cdot 10^{-3} T_R + 1,315 \cdot 10^{-4} T_R^2 \quad (77)$$

$$c_{p_{SABE}} [kJ / kg / K] = 1,476 - 5,345 \cdot 10^{-3} T_R + 1,315 \cdot 10^{-4} T_R^2 \quad (78)$$

$$c_{p_{H_2O}} [kJ / kg / K] = \left( \frac{276370 - 2090,1(T_R + 273,15) + 8,125(T_R + 273,15)^2}{-0,014116(T_R + 273,15)^3 + 9,37 \cdot 10^{-6}(T_R + 273,15)^4} \right) / M_{H_2O} / 1000 \quad (79)$$

$$c_{p_{IP}} [kJ / kg / K] = \left( \frac{466400 - 4108,6(T_R + 273,15) + 14,506(T_R + 273,15)^2}{-0,014126(T_R + 273,15)^3} \right) / M_{IP} / 1000 \quad (80)$$

Molare Wärmekapazität des Wasserstoffs:

$$c_{p_{M,H_2}} [J/mol/K] = 33,1078 - 11,508 \frac{T_{H_2} + 273,15}{1000} + 11,6093 \left( \frac{T_{H_2} + 273,15}{1000} \right)^2 - 2,8444 \left( \frac{T_{H_2} + 273,15}{1000} \right)^3 - 0,159665 / \left( \frac{T_{H_2} + 273,15}{1000} \right)^2 \quad (81)$$

Dichte und spezifische Wärmekapazität der Kühlsole:

$$\rho_j [kg/l] = 1,063 - 3,381 \cdot 10^{-6} T_j - 1,995 \cdot 10^{-4} T_j^2 \quad (82)$$

$$c_{p_j} [kJ/kg/K] = 3,564 + 1,19 \cdot 10^{-5} T_j + 1,548 \cdot 10^{-3} T_j^2 \quad (83)$$

Viskosität der Einzelsubstanzen Reaktorinhalt:

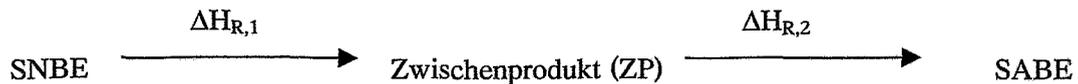
$$\eta_{SNBE} [mPa \cdot s] = \exp(-13,771 + 5466,1(T_R + 273,15)) \quad (84)$$

$$\eta_{SABE} [mPa \cdot s] = \exp(-7,8254 + 2806,3(T_R + 273,15)) \quad (85)$$

$$\eta_{H_2O} [mPa \cdot s] = \exp \left( \frac{-51,964 + 3670,6 / (T_R + 273,15) + 5,7331 \cdot \ln(T_R + 273,15)}{-5,3496 \cdot 10^{-29} (T_R + 273,15)^{10}} \right) \cdot 1000 \quad (86)$$

$$\eta_{IP} [mPa \cdot s] = \exp(-8,23 + 2282,2 / (T_R + 273,15) - 0,98495 \cdot \ln(T_R + 273,15)) \cdot 1000 \quad (87)$$

Zur Herleitung der Berechnungsgleichungen für die Konzentrationsverläufe von Edukt, Produkt und Zwischenprodukt mittels Kopplung von Stoff- und Wärmebilanzen ist die Annahme eines vereinfachten Reaktionsmodells erforderlich. Da als Online-Informationen die chemischen und thermischen Umsatzverläufe zur Verfügung stehen, wird von einer zweistufigen Folgereaktion ausgegangen:



Unter dieser Modellvoraussetzung ergeben sich zwei dimensionslose Bilanzgleichungen, die die Grundlage zur Berechnung der Konzentrationsverläufe bilden.

$$C_{th}(t) = H_{V,1} (1 - \varepsilon_{SNBE}(t)) + H_{V,2} \varepsilon_{SABE}(t) \quad (88)$$

$$C_{ch}(t) = n_{V,1} (1 - \varepsilon_{SNBE}(t)) + n_{V,2} \varepsilon_{SABE}(t) \quad (89)$$

Die relativen Stoffmengenkonzentrationen  $\varepsilon$  sind gemäß der Gleichung (90) definiert.

$$\varepsilon_{SNBE}(t) = \frac{n_{SNBE}(t)}{n_{SNBE,t=0}} \quad \varepsilon_{SABE}(t) = \frac{n_{SABE}(t)}{n_{SNBE,t=0}} \quad \varepsilon_{ZP}(t) = \frac{n_{ZP}(t)}{n_{SNBE,t=0}} \quad (90)$$

Die Enthalpieverhältnisse  $H_{V,i}$  sind ein Maß für die Verteilung der Brutto-Reaktionsenthalpie auf die einzelnen Teilschritte der Reaktion nach Gl. (91) und (92).

$$H_{V,1} = \frac{\Delta H_{R,1}}{\Delta H_{R,1} + \Delta H_{R,2}} \quad (91)$$

$$H_{V,2} = \frac{\Delta H_{R,2}}{\Delta H_{R,1} + \Delta H_{R,2}} \quad (92)$$

Analoges gilt für die Verhältnisse des stöchiometrischen Wasserstoffverbrauchs  $n_{V,i}$  der Teilreaktionen gemäß Gl. (93) und (94).

$$n_{V,1} = \frac{n_{H_2,1}}{n_{H_2,1} + n_{H_2,2}} \quad (93)$$

$$n_{V,2} = \frac{n_{H_2,2}}{n_{H_2,1} + n_{H_2,2}} \quad (94)$$

Durch Lösung des Gleichungssystems ist die Online-Berechnung der relativen Stoffmengenkonzentrationen der am Reaktionssystem beteiligten Substanzen unter Anwendung der Gleichungen (95) bis (97) realisierbar.

$$\varepsilon_{SNBE}(t) = 1 - \frac{\left( \frac{C_{ch}(t)}{n_{V,2}} - \frac{C_{th}(t)}{H_{V,2}} \right)}{\left( \frac{n_{V,1}}{n_{V,2}} - \frac{H_{V,1}}{H_{V,2}} \right)} \quad (95)$$

$$\varepsilon_{SABE}(t) = \frac{\left( \frac{C_{ch}(t)}{n_{V,1}} - \frac{C_{th}(t)}{H_{V,1}} \right)}{\left( \frac{n_{V,2}}{n_{V,1}} - \frac{H_{V,2}}{H_{V,1}} \right)} \quad (96)$$

$$\varepsilon_{ZP}(t) = 1 - \varepsilon_{SNBE}(t) - \varepsilon_{SABE}(t) \quad (97)$$

## 7 MoSys-Prototyp für heterogene Hydrierprozesse

### 7.1 Vorbemerkungen

MoSys ist ein Programmsystem zur näherungsweise Bestimmung von prozessbeschreibenden Zustandsgrößen für eine ausgewählte chemische Reaktion in einer ausgewählten Anlage bzw. einem Anlagensystem. Abhängig von der konkreten chemischen Reaktion und dem Aufbau der Zielanlage werden zwar methodisch ähnliche Verfahren angewendet, die konkrete Umsetzung kann sich jedoch unterscheiden.

Ziel der Entwicklung war es, einen methodischen Rahmen und damit ein System zu entwickeln, das nach vorausgehenden oder begleitenden Laboruntersuchungen ohne größeren zusätzlichen Experimentalaufwand an einer bekannten Zielanlage eingesetzt werden kann. Der Einsatz sollte frühestmöglich erfolgen, so dass auf umfangreiche Prozessdaten aus der Zielanlage nicht zurückgegriffen werden kann. Diese Anforderung schränkt den Einsatz empirischer Verfahren, die im Wesentlichen auf Prozessdaten der Zielanlage basieren, stark ein. Bei der Entwicklung von MoSys wurde ein Kompromiss zwischen notwendiger Datenmenge aus der Zielanlage und der Übertragbarkeit der Experimentalergebnisse aus dem Labormaßstab gewählt. Es wurde versucht, ein hohes Maß an physikochemisch interpretierbarem Modellverhalten zu erreichen und dabei die notwendige empirische Anpassung an die Prozessdaten der Zielanlage so gering wie möglich zu halten, um das notwendige Datenvolumen zu reduzieren.

Durch den Einsatz von MoSys ergibt sich ein nicht zu unterschätzender zusätzlicher Effekt. Die chargenbezogene Speicherung von zeitlich veränderlichen Prozessdaten und den prozessbeschreibenden Zustandsgrößen in Zusammenhang mit Analyse- und Anlagendaten bietet die Möglichkeit für den Einsatz von Data-Mining bzw. Prozessanalysewerkzeugen. Bei konsequenter Ausnutzung der so gewonnenen Daten kann das zu einer Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute bei gleichzeitiger Optimierung der Beherrschbarkeit und Sicherheit des Prozesses führen.

### 7.2 Einbettung des Überwachungssystems MoSys in das Batch-Informationen-Management-System (BIMS)

Die Ankopplung von MoSys an das Prozessleitsystem (PLS) der Produktionsanlage erfolgt nur mittelbar über ein separates Datenbank-Management-System (DBMS). In der dort bereitgestellten Datenbank werden Prozessdaten in Zusammenhang mit chargenspezifischen Informationen gespeichert. Die Struktur und der Informationsfluss zwischen den beteiligten Komponenten ist im Bild 45 und Bild 72 dargestellt. Die Beschreibung der BIMS-Datenbank und des Visualisierungssystems kann der BIMS-Dokumentation entnommen werden (s. Kap. 8).

Wie im Bild 45 ersichtlich ist, wurde die Funktionalität des Programmsystems MoSys auf die drei Module: *MoSys-Config*, *Mosys-Adapt* und *MoSys-Online* aufgeteilt. Hierbei wird mit dem Programmmodul MoSys-Config die Verbindung zur BIMS-Datenbank konfiguriert und die Zuordnung der zu überwachenden Produktionsanlage festgelegt, während die Anpassung des im MoSys verwendeten Bilanzmodells an die Anlagen- und Prozessspezifik durch das Programmmodul *MoSys-Adapt* realisiert wird. Die Ergebnisse der Anpassungen werden in die BIMS-Datenbank geschrieben und stehen dort dem dritten MoSys-Programm *MoSys-Online* als Parameter für das Bilanzmodell zur Verfügung. Am Beginn einer Hydrierung wird in Abhängigkeit vom Prozessfortschritt das Programmmodul *MoSys-Online* gestartet. Die Ergebnisse von *MoSys-Online* werden zeitnah in die BIMS-Datenbank geschrieben und stehen somit der Ergebnisvisualisierung zur Verfügung.



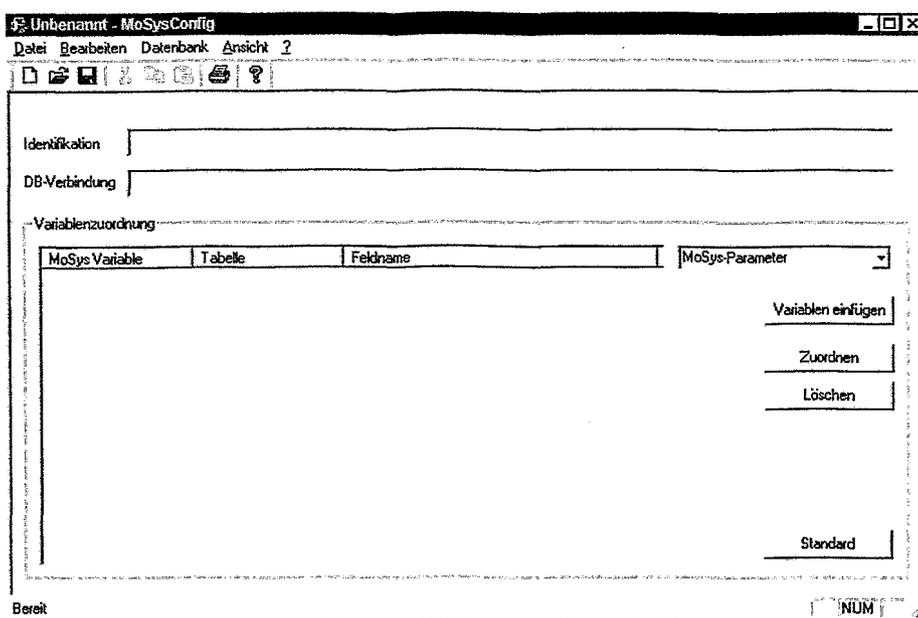


Bild 46: Hauptansicht des MoSys-Konfigurationsprogramms

Bild 46 zeigt die Hauptansicht des MoSys-Konfigurationsprogramms. Der erste Schritt für die Definition einer MoSys-Konfiguration ist der Aufbau einer Datenbankverbindung. Hierfür wird über den Menüpunkt „Datenbank“ der Datenbankverbindungsdialog, der im Bild 47 zu sehen ist, aufgerufen.

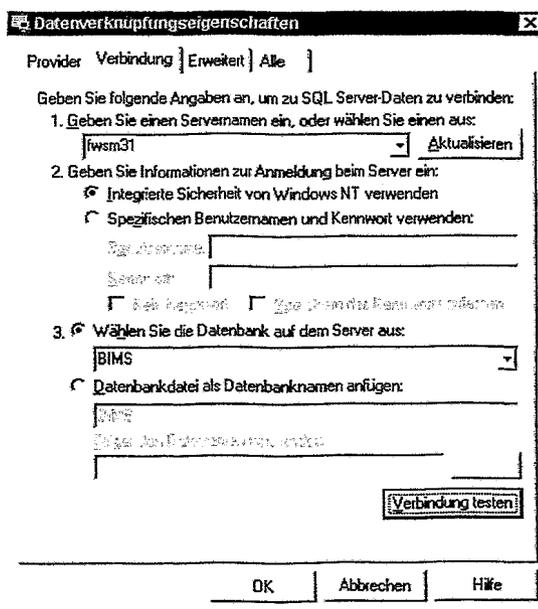


Bild 47: Konfigurationsdialog der Verbindung zur BIMS-Datenbank

Nach erfolgreicher Verbindungsaufnahme zur BIMS-Datenbank sind nur noch zwei Arbeitsschritte für die Standardkonfiguration durchzuführen. Erstens muss ein eindeutiger MoSys-Identifikationsstring ausgewählt werden. Dieser Identifikator dient der Zuordnung von Konfigurationsdatei und MoSys-Online-Programminstanz zu einer zu überwachenden Anlage. Zweitens müssen die MoSys-Variablenamen auf Feldnamen der BIMS-Tabellen abgebildet werden. Hierfür wird die Standardzuordnung durch Drücken der Schaltfläche „Standard“ ge-

wählt. Weitere Variablen können über „Variablen einfügen“ (Bild 48) eingefügt werden. Die Variablenzuordnung kann nachträglich noch durch „Zuordnen“ (Bild 49) verändert werden.

Nachdem alle Konfigurationsaufgaben (Bild 48) durchgeführt worden sind, kann die Konfigurationsdatei gespeichert werden. Die tatsächliche Zuordnung der Konfigurationsdatei zu einer Instanz von MoSys-Online erfolgt durch BIMS.

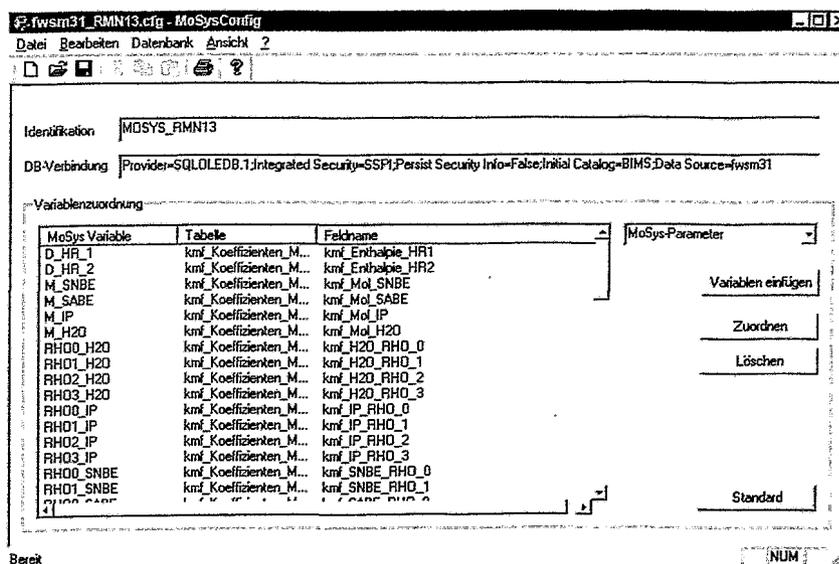


Bild 48: Hauptansicht des MoSys-Konfigurationsprogramms mit gewählter Datenbankverbindung und Variablenzuordnung

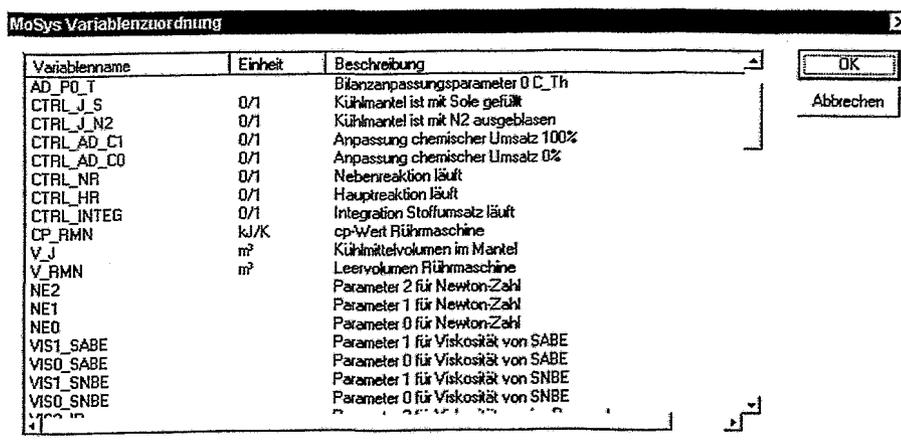


Bild 49: Auswahl von MoSys-Variablen für die gewählte Zuordnung

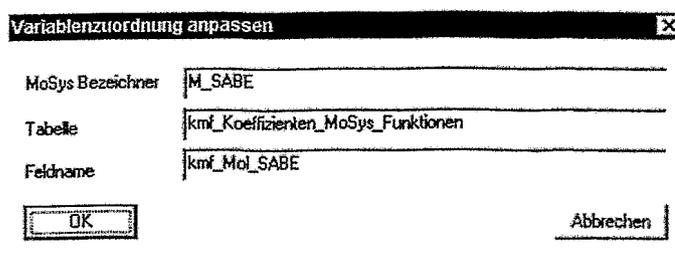


Bild 50: Ändern der Zuordnung von MoSys-Variablenamen zu BIMS-Datenbankelementen

### 7.3.2 MoSys-Anpassung

Die Anwendbarkeit der in MoSys verwendeten Stoff- und Wärmebilanzmodelle hängt in wesentlichem Maße davon ab, ob Modellungenauigkeiten und Messfehler über einen längeren Zeitraum hinweg kompensiert oder korrigiert werden können und der resultierende Modellfehler hinreichend klein gehalten werden kann. Diese Kompensation erfolgt über adaptive Modellkomponenten. Der Einsatz adaptiver Verfahren erfordert jedoch eine Anpassung der adaptiven Modellkomponenten auf der Basis realer, das entsprechende System kennzeichnende Daten.

Die Durchführung der Modelladaption wird mit dem Programm „MoSys-Anpassung“ durchgeführt. Hierzu muss zunächst eine Konfigurationsdatei über „Datei/laden“ geladen werden. Die Erstellung und Notwendigkeit einer Konfigurationsdatei wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt erläutert. Nach dem Laden der Konfigurationsdatei wird der zugeordnete MoSys-Identifikator angezeigt (Bild 51).

Anschließend wird über den Menüpunkt „Konfiguration“ der Dialog zur Parameterauswahl aufgerufen. Aus der angebotenen Menge von möglichen Parametersätzen muss ein geeigneter als Basis für die Anpassung ausgewählt werden (Bild 52).

Weiterhin wird für die Anpassung mindestens eine vollständige, d.h. bereits beendete Charge benötigt. Die Auswahl der Chargen erfolgt über einen Dialog (Bild 53), der über den Menüpunkt „Konfiguration“ aufgerufen wird.

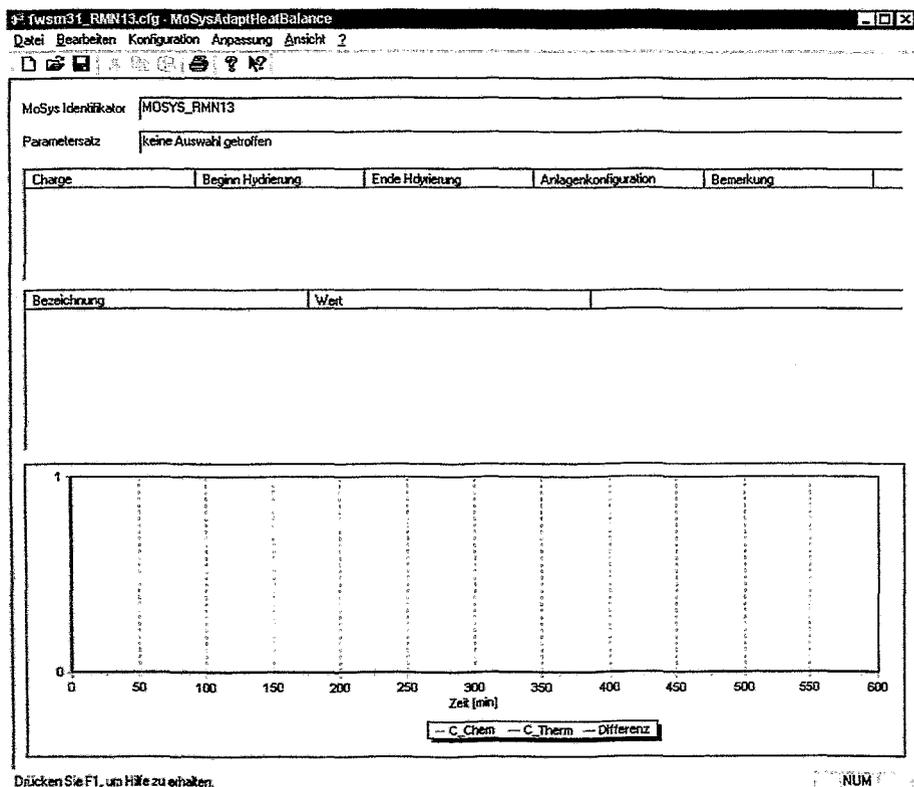


Bild 51: MoSys-Anpassung Hauptansicht.

Konfiguration	Datum	Bemerkung
1	08.06.01 13:00:00	Standardeinstellung für Hydrierung (Probelauf RMN13)
4	12.06.01 12:00:01	Hydrierung (Probelauf) ALR1L
12	21.06.01 11:02:00	Hydrierung (Probelauf) ALR1L
13	21.06.01 11:06:22	Hydrierung (Probelauf) ALR1L
14	21.06.01 12:03:12	Hydrierung (Probelauf) ALR1L
15	17.07.01 15:07:55	Anpassung an #0107002 für RMN13
16	17.07.01 15:17:30	Probeanpassung für RMN13
18	20.07.01 11:52:05	RMN13 optimal für 0107005 angepaßt / 2
19	23.07.01 17:45:11	RMN13 für 0107001 angepaßt
17	23.07.01 18:28:06	RMN13 für 0107005 angepaßt
20	29.08.01 11:36:22	Standardeinstellung Hydrierung ALR10L
21	31.08.01 11:09:28	Hydrierung ALR10L angepaßt
22	31.08.01 13:28:07	Anpassung Hydrierung ALR10L / 2
23	31.08.01 13:52:10	Anpassung Hydrierung ALR10L

Bild 52: Auswahl eines Parametersatzes als Basis für die Bilanzanpassung

Charge	Beginn Hydrierung	Ende Hydrierung	Anlagenkonfigur...	Bemerkung
#0107002	06.07.01 09:33:59	06.07.01 22:00:00	1	2. Charge mit bei...
#0107003	09.07.01 08:46:50	09.07.01 20:00:00	1	3. Charge mit bei...
#017001	05.07.01 15:19:58	05.07.01 03:00:00	1	1. Charge mit bei...
001	02.12.00 03:00:00		1	Testcharge für ...
002	11.12.00 21:30:00	12.12.00 06:00:00	1	Testcharge für ...
003	04.04.01 00:01:00	04.04.01 09:00:00	2	Testcharge für ...
0107004	10.07.01 04:43:49	10.07.01 15:00:00	1	4. Charge mit bei...
0107005	11.07.01 04:46:00	11.07.01 18:20:00	1	
0107006	12.07.01 03:30:15	12.07.01 16:12:47	1	
0107007	13.07.01 03:25:25	13.07.01 14:25:57	1	Charge ließ sich ...
0107009	17.07.01 03:33:20	17.07.01 15:00:00	1	
0107010	18.07.01 01:39:52	18.07.01 11:56:55	1	
0107011	19.07.01 00:45:44	19.07.01 13:01:18	1	
0107012	19.07.01 23:52:53	20.07.01 15:16:57	1	
0107013	23.07.01 07:57:33	23.07.01 19:42:10	1	
0107107	25.07.01 12:21:51	26.07.01 09:01:13	1	Wdh der Charge...
107008	16.07.01 09:51:52	16.07.01 21:07:47	1	
MNBC158	23.08.01 08:20:00	23.08.01 21:00:00	7	Hydrierung ALR ...

Bild 53: Auswahl einer oder mehrerer Chargen als Basis für die Bilanzanpassung

Nachdem ein Parametersatz und mindestens eine oder mehrere Chargen ausgewählt wurden, kann mit der Anpassung des Bilanzmodells begonnen werden. Unter dem Menüpunkt „Anpassung“ können die Adaptionparameter eingestellt (Bild 54) sowie der Anpassungsvorgang gestartet und beendet werden.

Lernrate	0,001	OK
Momentum	0	Abbrechen

Bild 54: Festlegen der Anpassungsparameter für das neuronale Netz

Nach dem Start der Anpassung werden in der Hauptansicht (Bild 55) die aktuellen Anpassungsparameter, die daraus resultierenden mittleren quadratischen Fehler für den chemischen und thermischen Umsatz und der Adaption-Zyklus angezeigt. Der Verlauf des chemischen und des thermischen Umsatzes und der Umsatzdifferenz wird im unteren Teil der Hauptansicht von Bild 55 dargestellt.

Mit Hilfe der Maus können interessante Bereiche vergrößert werden. Hierfür wählt man den interessierenden Ausschnitt von oben links nach unten rechts aus. Auf die Ausgangsdarstellung kommt man wieder zurück, indem ein beliebiger Bereich von unten rechts nach oben links markiert wird. Der aktuelle Ausschnitt kann durch Festhalten der rechten Maustaste und Bewegen der Maus verschoben werden.

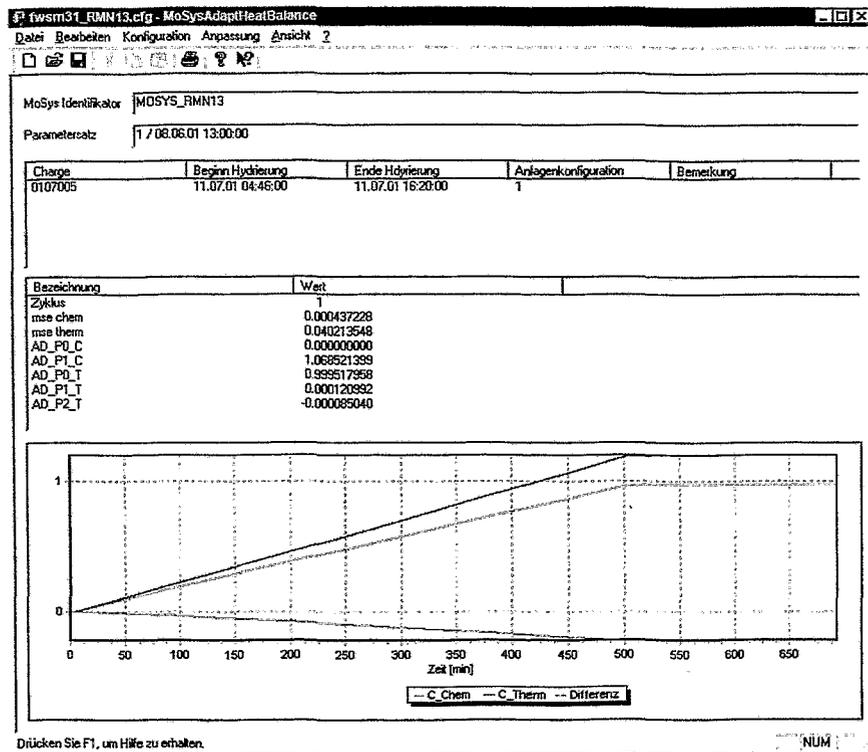


Bild 55: Hauptansicht nach Start der Anpassung.

Das Optimierungsziel ist, dass chemischer *und* thermischer Umsatz am Ende der Nachreaktionsphase den Wert Eins erreichen. Die Optimierungsqualität lässt sich durch die grafische Ausgabe der Umsätze und der Umsatzdifferenz recht gut veranschaulichen (Bild 56). Die Anpassung kann bei hinreichend kleinem Fehler über den Menüpunkt „Anpassung/beenden“ beendet werden.

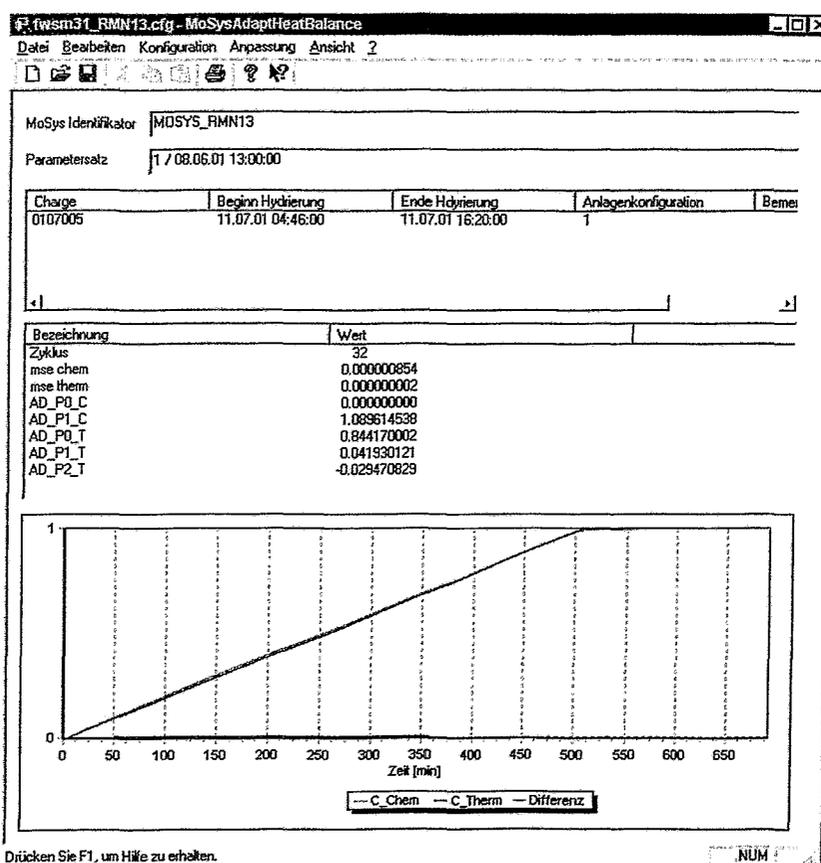


Bild 56: Hauptansicht nach erfolgreicher Anpassung der Bilanz an einen Prozessdatensatz

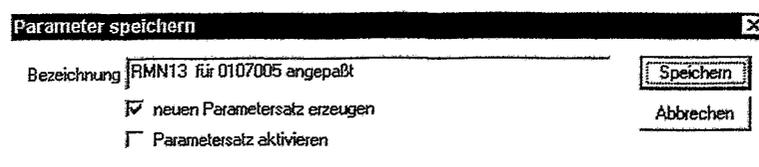


Bild 57: Parametersatz speichern.

Damit der neu gefundene Parametersatz dem Programm MoSys-Online auch zur Verfügung steht, muss er in der BIMS-Datenbank gespeichert werden. Hierbei gibt es zwei Vorgehensweisen (Bild 57). Die erste Variante ist das Erzeugen eines neuen Parameterdatensatzes. Bereits bestehende Parametersätze werden nicht verändert. Dieser Weg ist aus Sicht einer besseren Nachvollziehbarkeit von Änderungen zu bevorzugen. Die zweite Variante ist die Aktualisierung des ausgewählten Parametersatzes, wobei die alten Anpassungsparameter überschrieben werden. Zusätzlich kann der neu ermittelte Parametersatz für die nächste durchzuführende Charge als der zu verwendende Parametersatz ausgewählt werden. Dies geschieht durch „Parametersatz aktivieren“.

### 7.3.3 MoSys-Online

Das Programm MoSys-Online kann in zwei Varianten betrieben werden. In der ersten Variante wird das Programm durch BIMS gestartet und die zu verwendende Konfiguration als Parameter übergeben. MoSys-Online ermittelt dann mit Hilfe des Mosys-Identifikators die zugeordnete Charge, die Anlage und den zu verwendenden Parametersatz. Die so ermittelte Charge wird dann solange überwacht, bis BIMS das Chargenende signalisiert. MoSys-Online beendet sich daraufhin automatisch.

In der zweiten Variante wird MoSys-Online ohne weitere Parameter gestartet. Die gewünschte Konfigurationsdatei wird über den Menüpunkt „Datei/Öffnen“ geöffnet. Wie auch in der ersten Variante werden die Informationen zu Charge, Anlage und Parametersatz aus der BIMS-Datenbank gelesen. Die Überwachung der ausgewählten Charge beginnt jedoch noch nicht. Hierzu muss erst über den Menüpunkt „Verarbeiten“ die Überwachung gestartet werden. Die Überwachung endet, wenn BIMS das Chargenende signalisiert oder über den Menüpunkt „Verarbeiten“ die Überwachung abgebrochen wurde. Da MoSys-Online in dieser Betriebsvariante nicht automatisch beendet wird, muss das Programm manuell beendet werden.

Die zweite Betriebsvariante kann für die nachträgliche Bestimmung der MoSys-Ergebnisse für eine gewählte Charge verwendet werden. Standard ist jedoch die erste Betriebsvariante.

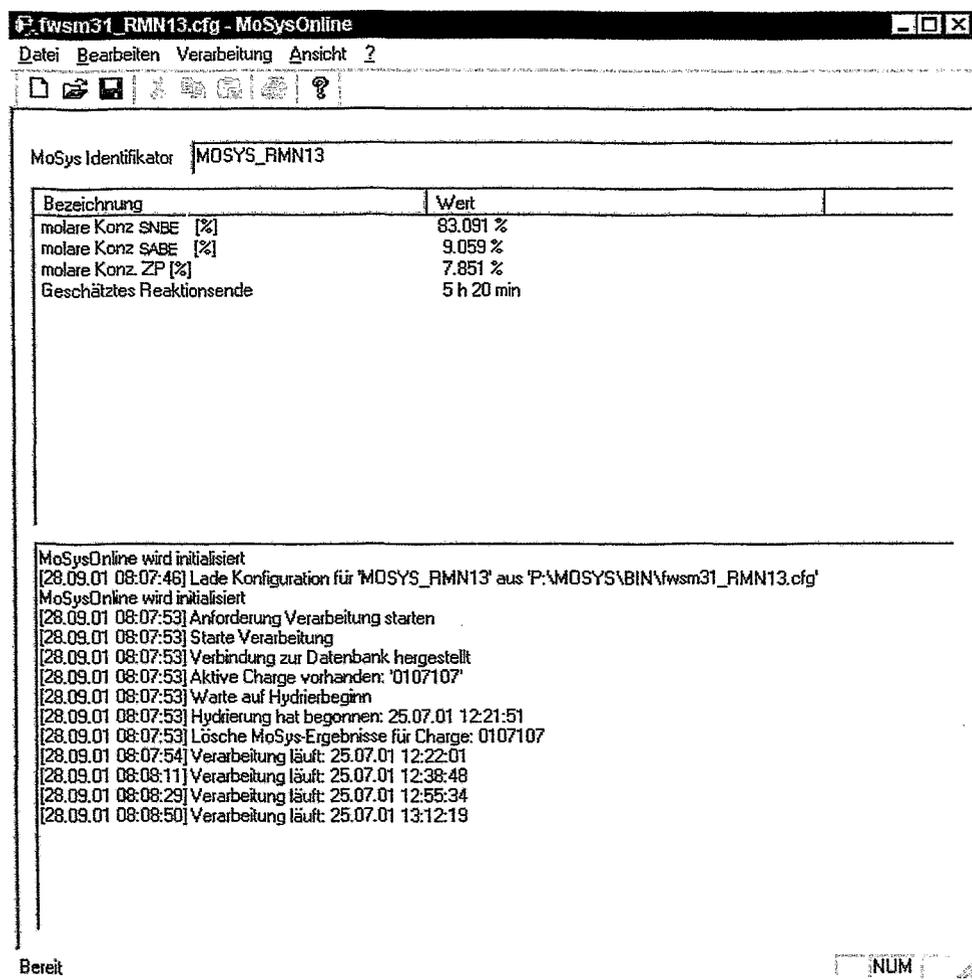


Bild 58: Hauptansicht von MoSys-Online

MoSys-Online verarbeitet die Prozessdaten, bis das Hydrierende über die BIMS-Datenbank signalisiert wird oder die Verarbeitung manuell abgebrochen wird. Die Hauptansicht von MoSys-Online ist dreigeteilt (Bild 58). Zur Kontrolle wird der verwendete MoSys-Identifikator in der oberen Zeile angezeigt. In der mittleren Tabelle werden die aktuellen MoSys-Ergebnisse, so wie sie an BIMS übergeben werden, dargestellt. Im unteren Textfeld werden die Aktionen von MoSys-Online protokolliert.

### 7.3.4 MoSys-Fehlerrechnung

Das Programm zur Fehlerrechnung gehört nicht zum Basisumfang von MoSys. Es wurde entwickelt, um den Einfluss von Messfehlern und Fehlern bei der Schätzung von Prozess- und Anlagenparametern auf das Bilanzmodell zu untersuchen. Mit diesem Programm kann eine manuelle Sensitivitätsanalyse für alle das Bilanzmodell beeinflussenden Werte durchgeführt werden. Als Arbeitspunkt muss eine Charge und ein Parametersatz festgelegt werden. Die Auswahl erfolgt über den Menüpunkt „Auswertung“. Die Dialoge entsprechen denen des Programms MoSys-Anpassung (Bild 52 und Bild 53). Ohne weitere Angaben wird die Charge zweimal mit dem gewählten Parametersatz durchgerechnet und die relativen Massekonzentrationen ausgegeben (Bild 59).

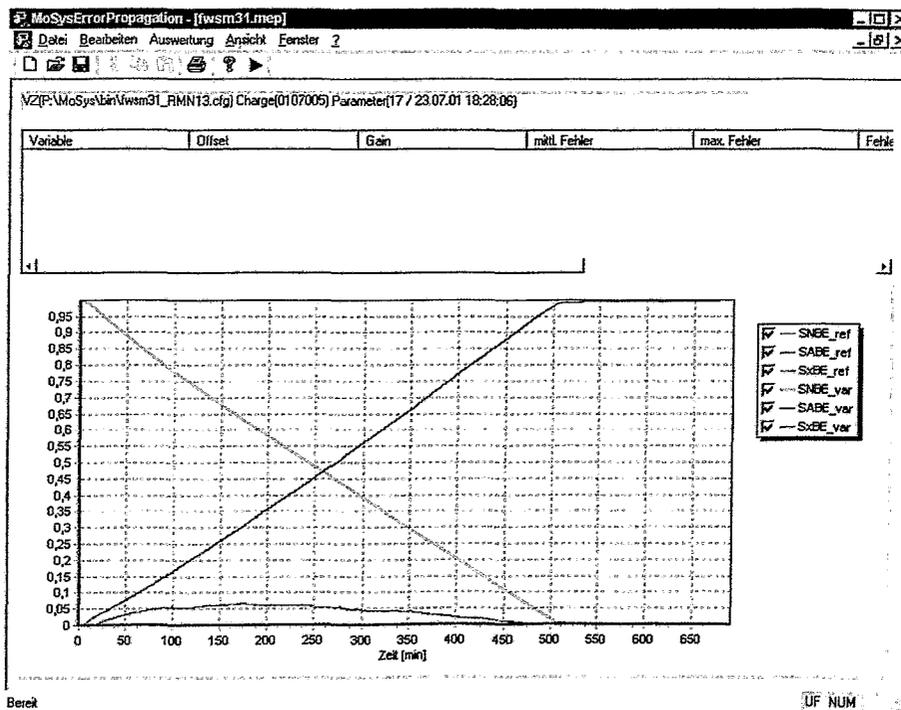


Bild 59: Hauptansicht des Programms zur Bestimmung des Einflusses von Störungen und Fehlern in den Parametern

Zur Bestimmung des Einflusses von Fehlern können einzelne Variablen ausgewählt und einer spezifischen Störung unterworfen werden (Bild 60). Für jede ausgewählte Variable wird ein Offset und eine Verstärkung (Faktor) festgelegt. Bevor die Werte dieser Variable an das Bilanzmodell übergeben werden, wird in jedem Zeitschritt der ursprüngliche Wert für diesen Zeitschritt mit dem Verstärkungsfaktor multipliziert und um den Offset erhöht. Durch Wahl eines Faktors von Null kann der Wert dieser Variablen während der Charge auf einen beliebigen, nur durch den Offset bestimmten Wert gehalten werden.

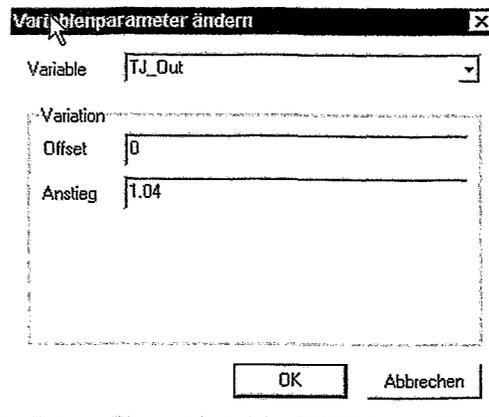


Bild 60: Variablenauswahl und Variation

Das Ergebnis der Variation der Mantelaustrittstemperatur ist im Bild 61 zu sehen. Ein Faktor von 1,03 bewirkt einen Fehler von ca. 3% in der Konzentrationschätzung der Ausgangs- und Endprodukte.

Die genauere Untersuchung der Fehlerrechnung kann durch Veränderungen der grafischen Darstellung durchgeführt werden. Sowohl für die Referenzrechnung als auch für die Variationsrechnung können die einzelnen Konzentrationsverläufe einzeln über die Legende ein- oder ausgeblendet werden. Ausschnittsvergrößerungen sind durch das Markieren des interessierenden Bereiches von links oben nach rechts unten möglich. Zur Ausgangsdarstellung kommt man durch das Markieren eines beliebigen Bereiches von rechts unten nach links oben. Durch Bewegen der Maus bei gedrückter rechter Maustaste kann der aktuelle Ausschnitt verschoben werden.

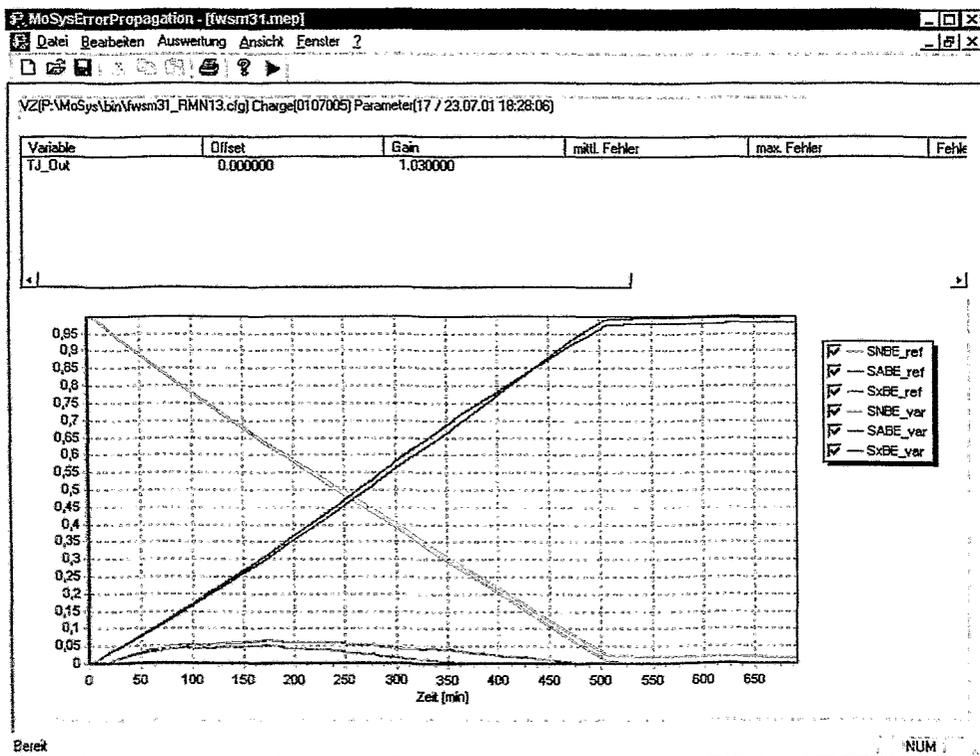


Bild 61: Hauptansicht nach erfolgter Variationsrechnung

Eine Veränderung der Charge oder des Parametersatzes führt automatisch zu einer Neuberechnung. Bei Änderungen der Variablen bzw. der Variablenparameter muss eine Neuberechnung manuell über den Menüpunkt „Auswertung“ gestartet werden.

#### 7.4 Softwarestruktur / Bibliotheken

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den softwaretechnischen Aspekten der MoSys-Programme. Jedes MoSys-Programm hat einen ähnlichen modularen Aufbau (Bild 62).

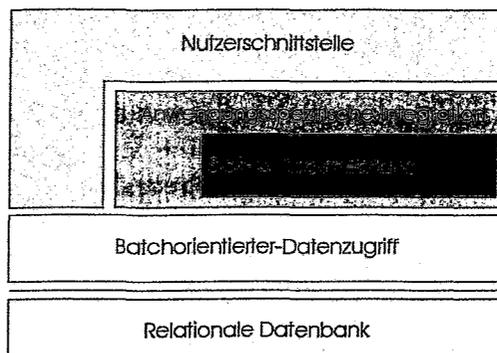


Bild 62: Prinzipielle Struktur einer MoSys-Anwendung

Die Nutzerschnittstelle gewährleistet die Bedienung des jeweiligen Programms und bietet spezifische Zugriffsmöglichkeiten auf das Stoff- und Wärmebilanzmodul und die Daten der einzelnen Chargen.

Die für MoSys notwendige Abbildung der Fachkonzepte, wie z. B. die Kampagne, Charge, Analysen, Prozesssignale und Stoff- und Anlagenparameter, auf eine relationale Datenbank erfolgt mittels der Ebene „Batchorientierter-Datenzugriff“.

Das Stoff- und Wärmebilanzmodul wird abhängig von der Nutzungsweise unterschiedlich integriert. Beispielsweise ist für die Konfiguration des Datenbankzugriffs und der Variablenzuordnung nur der Zugriff auf die Variablendefinitionen des Stoff- und Wärmebilanzmoduls notwendig.

#### 7.5 Online-Berechnung von gekoppelten Stoff- und Wärmebilanzen

Die Aufgabe von MoSys ist die Bereitstellung zusätzlicher Informationen über den aktuellen Zustand eines chemischen Prozesses. Diese Informationen bilden die Basis für eine bessere Beurteilung des Prozessverlaufes und ermöglichen es, bei Abweichungen vom gewünschten Prozessverlauf rechtzeitig in den Prozess einzugreifen. Deshalb werden die MoSys-Ergebnisse dem Anlagenfahrer als zusätzliche Entscheidungsgrundlage zeitnah zur Verfügung gestellt.

Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Bilanzen ist im Kap. 6.5 zu finden.

##### 7.5.1 Voraussetzungen für den Online-Betrieb

Voraussetzung für einen Online-Betrieb ist, dass der gesamte Informationsverarbeitungszyklus kleiner als die Abtastrate bzw. die Informationsbereitstellungsrate ist. In der vorliegenden MoSys-Version ist die Abtastrate unter Berücksichtigung des zu überwachenden Prozesses auf 10 Sekunden festgelegt worden. Die Informationsbereitstellungsrate ist identisch mit der Abtastrate.

Weiterhin ist es erforderlich, dass die Verzögerung der durch das Überwachungssystem bereitgestellten Ergebnisse gegenüber dem tatsächlichen Prozessverlauf deutlich kleiner als die

übliche Reaktionszeit für einen Prozesseingriff ist. Die Verzögerung durch MoSys liegt bei ca. zwei Minuten.

### 7.5.2 Modellannahmen

MoSys arbeitet in der vorliegenden Version mit einer gekoppelten Stoff- und Wärmebilanz (s. Kap. 6.5). Aus den Unterschieden im zeitlichen Verlauf der Bilanzen wird auf den Prozesszustand geschlossen, der durch die Konzentrationsverteilung der Reaktanten gekennzeichnet ist. Die notwendigen Modellannahmen für eine solche Schlussfolgerung sind im Einzelnen folgende Vereinfachungen:

- Es wird während der Reaktion nur ein Zwischenprodukt akkumuliert.
- Es finden keine Neben- oder Parallelreaktionen statt, die wesentliche Beiträge zur Reaktionsleistung liefern.
- Die Bilanzen umfassen alle bei der Hydrierung auftretenden Reaktionen.

### 7.5.3 Allgemeines Signalflussbild

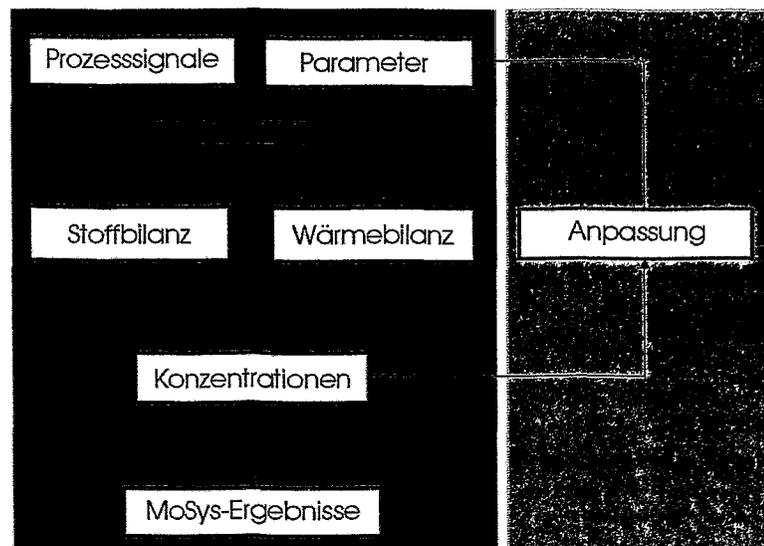


Bild 63: Signalfluss innerhalb von MoSys

Die Module der grün hinterlegten Fläche werden immer aktiviert, während das Modul der grau hinterlegten Fläche nur aktiviert wird, wenn die Bilanzen an neue Prozessdaten angepasst werden. In die Berechnung der Stoff- und Wärmebilanzen gehen die Prozesssignale als zeitlich veränderliche Größen und die Parameter als konstante Werte ein. Aus den Ergebnissen der beiden Bilanzen werden die Konzentrationen der Reaktanten bestimmt, die MoSys dem BIMS-System wieder zur Verfügung stellt. Das Reaktionsende wird derzeit aus der Umsatzgeschwindigkeit und dem daraus resultierendem Zeitpunkt des 100%-igen Umsatzes abgeschätzt.

### 7.5.4 Modellanpassung mittels Prozessdaten

Die Anpassung der Stoff- und Wärmebilanzen erfolgt durch gezielte parametrische Eingriffe. Für die Stoffbilanz existieren zwei, für die Wärmebilanz drei Parameter. Die Parameter der Stoffbilanz dienen der Korrektur von Offset- bzw. Anstiegsfehlern der Wasserstoffdurchflussmessung. Da bei der vorliegenden Anwendung die Offsetkorrektur bereits im Prozessleitsystem durchgeführt wurde, ist der entsprechende Parameter im Anpassungsalgorithmus und in der Beschreibung des Bilanzmodells nicht berücksichtigt (s. a. Gl. (67) in Kap. 6.5). Die

Bestimmung der Parameter erfolgt über ein Gradientenabstiegsverfahren über einer quadratischen Fehlerfunktion (Verfahren der kleinsten Quadrate).

Um die Lesbarkeit zu erhöhen, wurde auf die funktionale Abhängigkeit der Zeit, sofern sie aus dem Kontext heraus ersichtlich ist, verzichtet.

Das Anpassungsziel wird für eine Reaktion mit 100%-igem Umsatz für den Zeitpunkt des Reaktionsendes wie folgt definiert:

$$C_{ch} = C_{th} \rightarrow 1 \quad (98)$$

Aufbauend auf dieser Definition kann der Bilanzfehler durch die Fehlerfunktion

$$E = (1 - C_{ch}(t_e))^2 + \int_{t=t_e-\Delta t}^{t_e} (C_{ch}(t) - C_{th}(t))^2 dt \quad (99)$$

beschrieben werden. Der erste Summand fordert einen vollständigen chemischen Umsatz am Ende der betrachteten Reaktion. Das Integral bestimmt die Fläche des Fehlerquadrates über dem Intervall  $\Delta t$ , das genau dann minimal wird, wenn der chemische und der thermische Umsatz gleich verlaufen.

Die Minimierung der Fehlerfunktion erfolgt mit Hilfe eines Gradientenabstiegsverfahrens (siehe Gl.(110ff)). Daraus resultieren Änderungen der adaptiven Parameter im Bilanzmodell nach folgender Gleichung:

$$\Delta\alpha_i^k = -\eta \frac{\partial E}{\partial \alpha_i} + \mu \Delta\alpha_i^{k-1} \quad (100)$$

Die Lernrate  $\eta$  und der Faktor  $\mu$  für den Momentumterm steuern die Adaptionsgeschwindigkeit und die Konvergenzeigenschaften. Für  $\eta$  wird ein Wert zwischen 0.001 bis 0.0001 und für  $\mu$  ein Wert zwischen 0.3 bis 0.7 empfohlen. Die geeignetste Lernrate ist abhängig von der konkreten Anlagengröße und sollte empirisch ermittelt werden. Bei zu großen Lernraten beginnt das Lernverfahren zu schwingen.

#### Chemischer Umsatz:

Die Anpassung erfolgt durch Bestimmung des minimalen und maximalen chemischen Umsatzes und der Korrektur des  $H_2$ -Volumenstroms durch einen Faktor. Durch die Anwendung einer Mindermengenunderdrückung im Prozessleitsystem ist  $dC_{ch}/dt(t \rightarrow t_e)$  gleich Null gegeben.

$$\Delta\alpha_{ch} = \eta_{ch} \cdot \left( \frac{1}{\max(C_{ch}) - \min(C_{ch})} - 1 \right) \quad (101)$$

Durch  $\min(C_{ch}) = 0$  erfolgt keine Offset-Korrektur. Die Parameter für die Anpassung der Stoffbilanz korrigieren einzig systematische Fehler in der Wasserstoffdosierung.

#### Thermischer Umsatz:

Der thermische Umsatz wird durch mehrere Parameter  $\alpha_i$  korrigiert. Alle folgenden Gleichungen beziehen sich nur noch auf die Anpassung des thermischen Umsatzes.

Der über den Mantel abgeführte Wärmestrom berechnet sich für den Fall, dass der Kühlmantel mit Sole gefüllt ist und diese auch fließt, entsprechend Gl. (102)

$$\Delta\dot{Q}_j = \frac{\alpha_3 \cdot \rho_{jout} \cdot \dot{V}_j \cdot (c_{p_{jout}} \cdot T_{jout} - c_{p_{jin}} \cdot T_{jin})}{3,6 \cdot 10^6} \quad (102)$$

ansonsten wird angenommen, dass

$$\Delta\dot{Q}_j = 0 \quad (103)$$

sei. Die Korrektur des abgeführten Wärmestroms erfolgt durch den adaptiven Parameter  $\alpha_3$ . Die Korrektur der Reaktionsleistung  $\dot{Q}_R$  wird über einen linearen, zeitabhängigen Korrekturterm  $\dot{Q}_{korr}$  durchgeführt. Wenn der Kühlmantel mit Sole gefüllt ist und diese fließt, ist

$$\dot{Q}_{korr} = \alpha_2 \cdot (T_R - T_{Amb}) + \alpha_1 (\bar{T}_j - T_{Amb}) \quad (104)$$

ansonsten wird

$$\dot{Q}_{korr} = \alpha_2 (T_R - T_{Amb}) \quad (105)$$

angenommen. Der Korrekturterm ist somit die Summe aus den gewichteten Temperaturdifferenzen zwischen dem Mantel und der Umgebung bzw. dem Reaktorinneren und der Umgebung.

Der Korrekturterm kann als allgemeiner Funktionsapproximator aufgefasst werden und beispielsweise durch neuronale Netze realisiert werden. Im vorliegenden Fall wurde ein lineares Perceptron ausgewählt, da die zu approximierende Funktion einen linearen Zusammenhang zwischen Temperaturdifferenzen beschreibt, die die Wärmeverluste über den Mantel bzw. den Reaktordeckel berücksichtigen. Die Verallgemeinerung auf mehrschichtige und rekurrente neuronale Netze würde nichtlineare Zusammenhänge postulieren. Für solche nichtlinearen funktionalen Zusammenhänge sind umfangreichere Trainingsdaten notwendig, die derzeit nicht vorliegen. Die resultierende Funktion kann dann nur noch schwer interpretiert werden.

Die Reaktionsleistung  $\dot{Q}_R$  wird durch Summation verschiedener Leistungsterme bestimmt, wobei nur der zuvor eingeführte Korrekturterm  $\dot{Q}_{korr}$  und der durch den Mantel abgeführte Wärmestrom von den Adaptionparametern abhängig sind. Ist der Kühlmantel mit Sole gefüllt und fließt diese durch den Mantel, dann berechnet sich die Reaktionsleistung aus der Summe der Einzelleistungen.

$$\dot{Q}_R = \Delta\dot{Q}_j + \dot{Q}_{accu} - \dot{Q}_{st} - \dot{Q}_{dp} - \dot{Q}_{Dos} + \dot{Q}_{jaccu} + \dot{Q}_{korr} \quad (106)$$

Befindet sich keine Sole im Mantel oder fließt die Sole nicht durch den Mantel, so wird angenommen, dass der thermische Umsatz dem chemischen äquivalent ist. Somit ergibt sich die Reaktionsleistung dann aus

$$\dot{Q}_R = \frac{10^3}{3} \Delta H_R \cdot \dot{n}_{H_2,R} \quad (107)$$

Die Reaktionswärme zum Zeitpunkt  $t$  ist das Integral vom Beginn der Reaktion bis zum Zeitpunkt  $t$  über der Reaktionsleistung

$$Q_R(t) = \int_{t_0}^t \dot{Q}_R(t') dt' \quad (108)$$

Der thermische Umsatz wird aus der Reaktionswärme unter Berücksichtigung der Einsatzmasse und der Reaktionsenthalpie bestimmt.

$$\begin{aligned}
C_{th}(t) &= Q_R(t) \cdot \frac{M_{SNBE} \cdot 10^{-3}}{-\Delta H_R \cdot m_{SNBE}} \\
&= Q_R(t) \cdot K_{th}
\end{aligned} \tag{109}$$

Die Fehlerfunktion wird nach allen vorkommenden Parametern  $\alpha_i$  partiell abgeleitet.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} &= \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left( (1 - C_{ch}(t))^2 + \int_{t=t_e-\Delta t}^{t_e} (C_{ch}(t) - C_{th}(t))^2 dt \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left( \int_{t=t_e-\Delta t}^{t_e} (C_{ch}(t) - C_{th}(t))^2 dt \right) \\
&= \int_{t=t_e-\Delta t}^{t_e} \frac{\partial}{\partial \alpha_i} C_{th}^2(t) dt - 2 \int_{t=t_e-\Delta t}^{t_e} \frac{\partial}{\partial \alpha_i} (C_{ch}(t) C_{th}(t)) dt \\
&= 2 \left[ \int_{t=t_e-\Delta t}^{t_e} C_{th}(t) \frac{\partial}{\partial \alpha_i} C_{th}(t) dt - \int_{t_e-\Delta t}^{t_e} C_{ch}(t) \frac{\partial}{\partial \alpha_i} C_{th}(t) dt \right] \\
&= 2 \int_{t=t_e-\Delta t}^{t_e} \frac{\partial}{\partial \alpha_i} C_{th}(t) (C_{th}(t) - C_{ch}(t)) dt
\end{aligned} \tag{110}$$

Da der thermische Umsatz von den Parametern  $\alpha_i$  abhängig ist, wird dieser partiell nach  $\alpha_i$  abgeleitet.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \alpha_i} C_{th}(t) &= \frac{\partial}{\partial \alpha_i} Q_R(t) \cdot K_{th} = K_{th} \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \int_{t_0}^t \dot{Q}_R(t) dt \\
&= K_{th} \int_{t_0}^t \left( \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \Delta \dot{Q}_j + \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \dot{Q}_{korr} \right) dt \\
&= K_{th} \int_{t_0}^t \left[ \left( \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \alpha_3 \Delta \dot{Q}_j' + \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \alpha_1 (\bar{T}_j - T_{Amb}) + \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \alpha_2 (T_R - T_{Amb}) \right) \right] dt
\end{aligned} \tag{111}$$

$$\text{mit } \Delta \dot{Q}_j' = \frac{\Delta \dot{Q}_j}{\alpha_0}$$

Im einzelnen ergibt sich für  $\frac{\partial C_{th}}{\partial \alpha_i}$  mit  $i=1,2,3$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_3} C_{th}(t) = \int_{t_0}^t K_{th} \cdot \frac{\partial}{\partial \alpha_3} \alpha_3 \Delta \dot{Q}_j' dt = K_{th} \int_{t_0}^t \Delta \dot{Q}_j' dt \tag{112}$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_1} C_{th}(t) = K_{th} \int_{t_0}^t (\bar{T}_j - T_{Amb}) dt \tag{113}$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_2} C_{th}(t) = K_{th} \int_{t_0}^t (T_R - T_{Amb}) dt \quad (114)$$

Daraus folgt für die partielle Ableitung der Fehlerfunktion entsprechend (110):

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_3} = 2K_{th} \int_{t=t_e - \Delta t}^{t_e} \int_{s=t_0}^t \Delta \dot{Q}_j(s) ds \cdot (C_{th}(t) - C_{ch}(t)) dt \quad (115)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_1} = 2K_{th} \int_{t=t_e - \Delta t}^{t_e} \int_{s=t_0}^t (T_j(s) - T_{Amb}(s)) ds \cdot (C_{th}(t) - C_{ch}(t)) dt \quad (116)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_2} = 2K_{th} \int_{t=t_e - \Delta t}^{t_e} \int_{s=t_0}^t (T_R(s) - T_{Amb}(s)) ds \cdot (C_{th}(t) - C_{ch}(t)) dt \quad (117)$$

## 7.6 Qualifizierung des MoSys im Miniplant

### 7.6.1 Versuchsstrategien

Der Test und die Optimierung des MoSys sowie die Entwicklung und die Erprobung der Anpassungsalgorithmen für die adaptiven Modellkomponenten erfolgten mittels entsprechender Experimente im Automatischen Laborreaktor. Prozessführung und Regelalgorithmen wurden in Anlehnung an den Produktionsprozess realisiert. Grundlagen für die Festlegung der Prozessparameter und der Prozessführungsstrategien bildeten die SNBE-Hydrierungen im RC1 unter Prozessbedingungen (Kap. 6.2) und die Untersuchungen zum Wärme- und Stofftransport (Kap. 6.3 und 6.4).

Um eine Prozessführung unter produktionsnahen Bedingungen zu gewährleisten, wurde der im Produktionsprozess installierte Algorithmus zur Reaktordruck- und Reaktortemperaturregelung unter Berücksichtigung der spezifischen Bedingungen der Laboranlage programmiert und im Prozessleitsystem des ALR in Form eines entsprechenden Softwaremoduls implementiert.

Zur Qualifizierung des Zustandserkennungssystems wurden folgende Experimente durchgeführt:

- Hydrierung verschiedener SNBE-Chargen und Vergleich der MoSys-Konzentrationsverläufe mit den Ergebnissen der HPLC-Analysen und
- Störungsexperimente zum Test der Stabilität des Zustandserkennungssystems bei vom Normalzustand abweichenden Prozessverläufen.

### 7.6.2 SNBE-Hydrierungen unter Produktionsprozess-Bedingungen

Wie bereits in Kap. 6.1 diskutiert, unterscheiden sich Konzentrationsverläufe und Zwischenproduktakkumulationen bei der Hydrierung verschiedener SNBE-Chargen signifikant voneinander. Da die Aufgabe von MoSys vorrangig in der Erkennung erhöhter Zwischenproduktakkumulationen aufgrund abweichender Eduktqualitäten und/oder Prozessbedingungen besteht, sollten unterschiedliche Zwischenproduktakkumulationen bei der Hydrierung verschiedener SNBE-Chargen zweifelsfrei erkannt werden.

Bild 64 zeigt die typischen Prozessgrößenverläufe einer Hydrierung im Automatischen Laborreaktor.

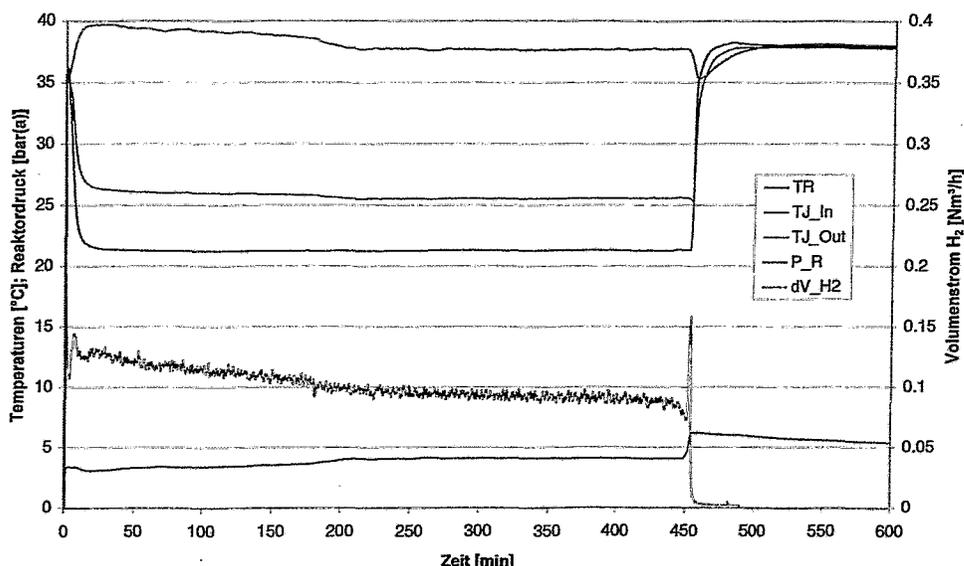


Bild 64: Prozessgrößenverläufe einer SNBE-Hydrierung im ALR

Deutlich erkennbar im Bild 64 sind der plötzliche Zusammenbruch der Reaktionsleistung (erkennbar am Sinken der Reaktortemperatur) und des Wasserstoffverbrauchs nach einer Hydrierzeit von 455 Minuten, die den Übergang von der Hauptreaktion zur Nachhydrierung kennzeichnen.

Im Bild 65 sind die von MoSys berechneten thermischen und chemischen Umsatzverläufe als Maß für den Prozessfortschritt und die Differenz aus diesen Umsätzen als kennzeichnende Größe für die Zwischenproduktakkumulation dargestellt. Aus den Umsatzverläufen von Reaktionsbeginn bis zum aktuellen Zeitpunkt präzidiert MoSys weiterhin die verbleibende Rest-Hydrierzeit bis zum Ende der Hauptreaktion, die ebenfalls im Bild 65 sichtbar ist.

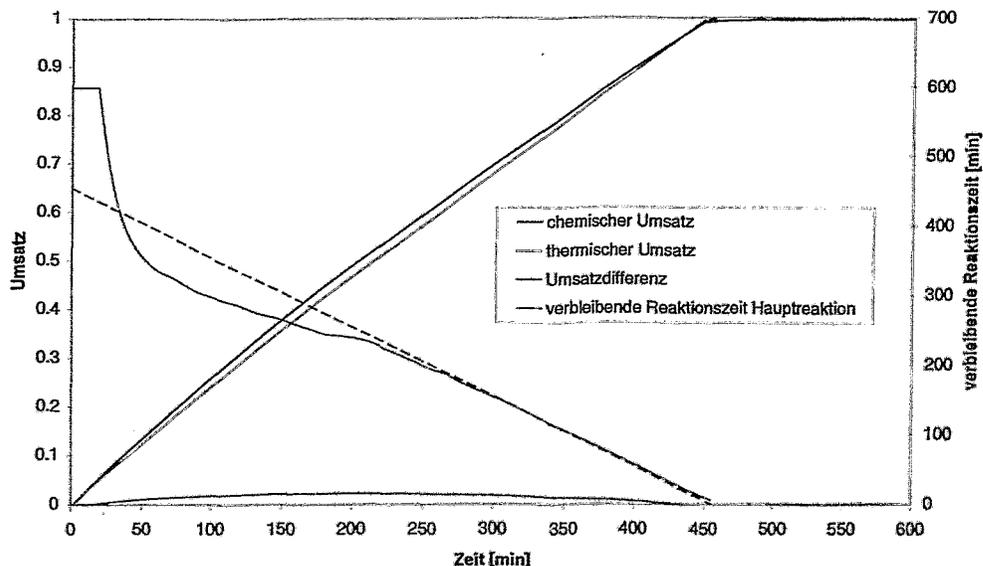


Bild 65: Umsatzverläufe und Verlauf der verbleibenden Reaktionszeit einer SNBE Hydrierung im ALR

Zur Validierung der von MoSys aus den Umsatzverläufen berechneten Konzentrationsverläufe wurden in definierten Zeitabständen Proben des Reaktorinhaltes entnommen und mittels HPLC analysiert. Exemplarisch zeigt Bild 66 die von MoSys geschätzten Konzentrationsverläufe der Hydrierungen von zwei SNBE-Chargen, die bereits im Rahmen der RC1-Hydrierungen ein unterschiedliches Prozessverhalten andeuteten.

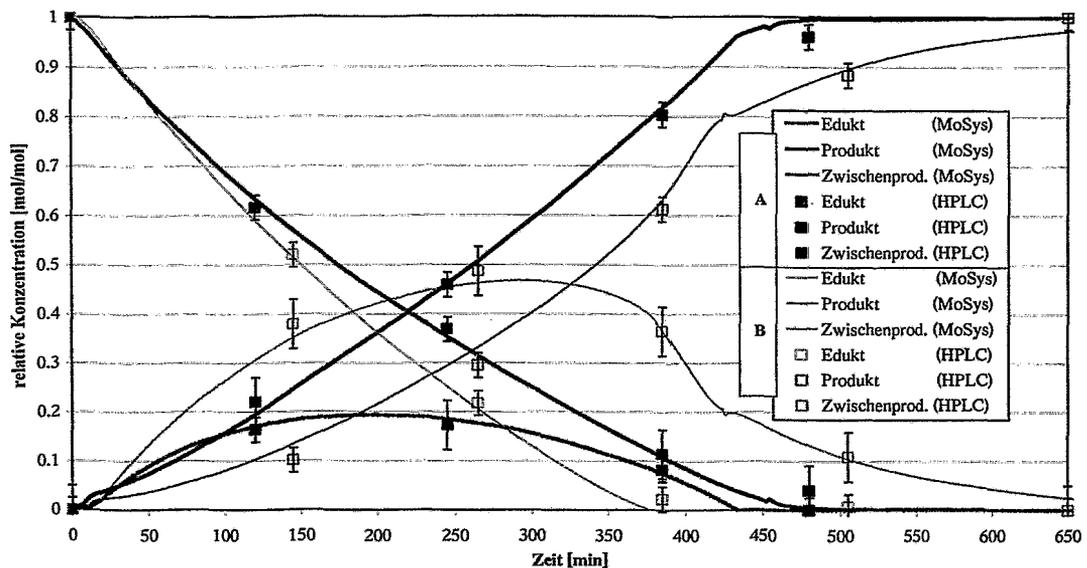


Bild 66: MoSys-Konzentrationsverläufe der Hydrierung zweier SNBE-Chargen (A und B) im ALR

Wie aus Bild 66 ersichtlich ist, ergibt sich für beide Eduktchargen eine gute Übereinstimmung der von MoSys geschätzten Online-Konzentrationsverläufe mit den Ergebnissen der Offline-HPLC-Analysen. Die erhöhte Zwischenproduktakkumulation im Verlauf der Hydrierung von SNBE-Charge B wird durch MoSys korrekt wiedergegeben.

Durch die Auswertung der Umsatzverläufe und der HPLC-Analysenergebnisse war außerdem die Abschätzung der Verteilung der Brutto-Reaktionsenthalpie auf die beiden Teilschritte der Hydrierung möglich. Unter Annahme des MoSys zugrundeliegenden vereinfachten Reaktionsmodells wurden 55 % der Gesamt-Reaktionsenthalpie auf die 1. Teilreaktion (SNBE → Zwischenprodukt) und die restlichen 45 % auf die 2. Teilreaktion (Zwischenprodukt → SA-BE) verteilt.

### 7.6.3 Störungsexperimente

Die Hydrierungen im ALR unter vom normalen Prozessverlauf abweichenden Bedingungen dienen dem Nachweis der Softwarestabilität auch unter erschwerten numerischen Bedingungen (transiente Verläufe der Prozessgrößen) und dem Test der Belastbarkeit der MoSys-Ergebnisse bei abweichenden Prozessbedingungen, wie beispielsweise Schwankungen von Druck oder Rührerdrehzahl. Hierbei wurden Hydrierungen unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Hydrierungen bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen,
- Variation des Reaktordruckes während des Hydrierprozesses,
- Variation der Reaktortemperatur während des Hydrierprozesses und
- Variation der Rührerdrehzahl während des Hydrierprozesses.

Die Validierung der Ergebnisse erfolgte an Hand stichprobenartiger HPLC-Analysen und dem Vergleich mit den Ergebnissen der Hydrierungen im RC1 unter Prozessbedingungen gemäß Kap. 6.2. Beispielhaft sind im Folgenden einige Ergebnisse dargestellt.

Im Bild 67 sind die Ergebnisse der Hydrierungen bei zwei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen gegenübergestellt.

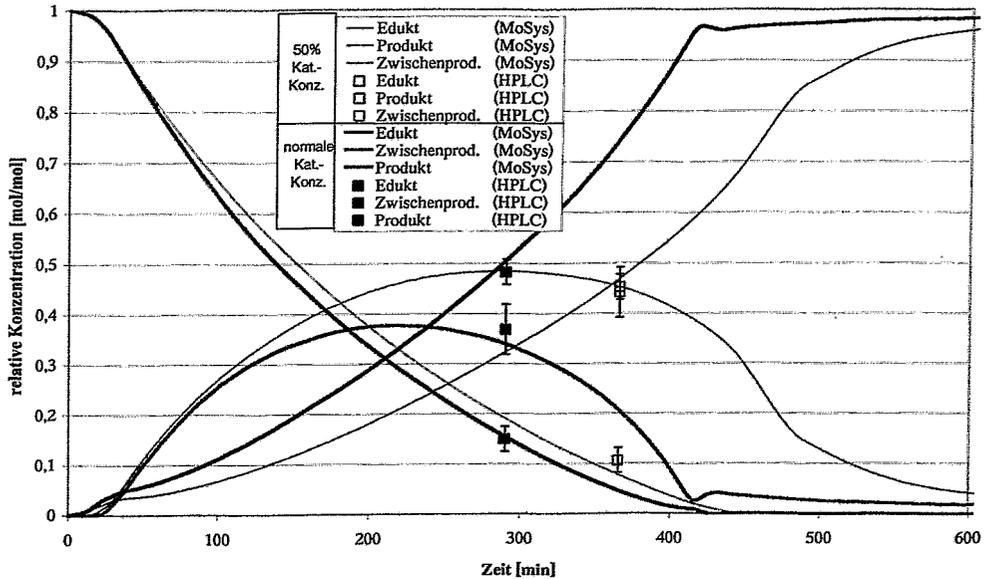


Bild 67: SNBE-Hydrierungen im ALR bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen

Gemäß den in Kap. 6.2 diskutierten Ergebnissen der Hydrierungen im RC1 prädiziert MoSys bei Verringerung der Katalysatorkonzentration eine erhöhte Zwischenproduktakkumulation und eine verlängerte Hydrierzeit. Die MoSys-Konzentrationsverläufe stimmen gut mit den Ergebnissen der HPLC-Analyse überein.

Bild 68 zeigt die von MoSys ermittelten Umsatzverläufe und die prädizierte Reaktionszeit einer Hydrierung im ALR bei variierender Rührerdrehzahl.

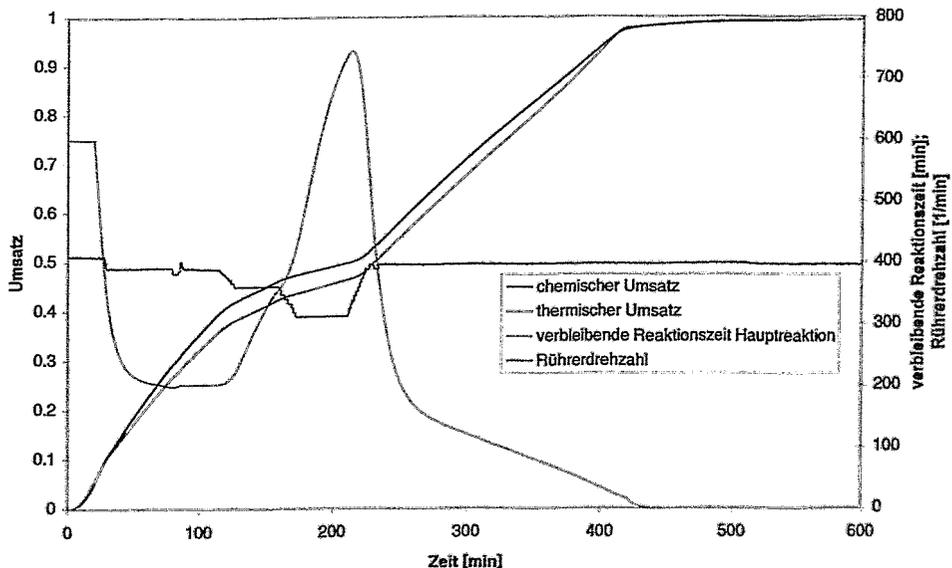


Bild 68: Umsatzverläufe und Prädiktion der Reaktionszeit einer SNBE-Hydrierung im ALR bei wechselnder Rührerdrehzahl

Mit abnehmender Rührerdrehzahl verringert sich der Anstieg der Umsatzkurven. Somit steigt die durch MoSys prädiizierte verbleibende Reaktionszeit der Hauptreaktion.

Im Bild 69 sind die MoSys-Konzentrationsverläufe im Vergleich mit den HPLC-Analysen dargestellt, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergibt.

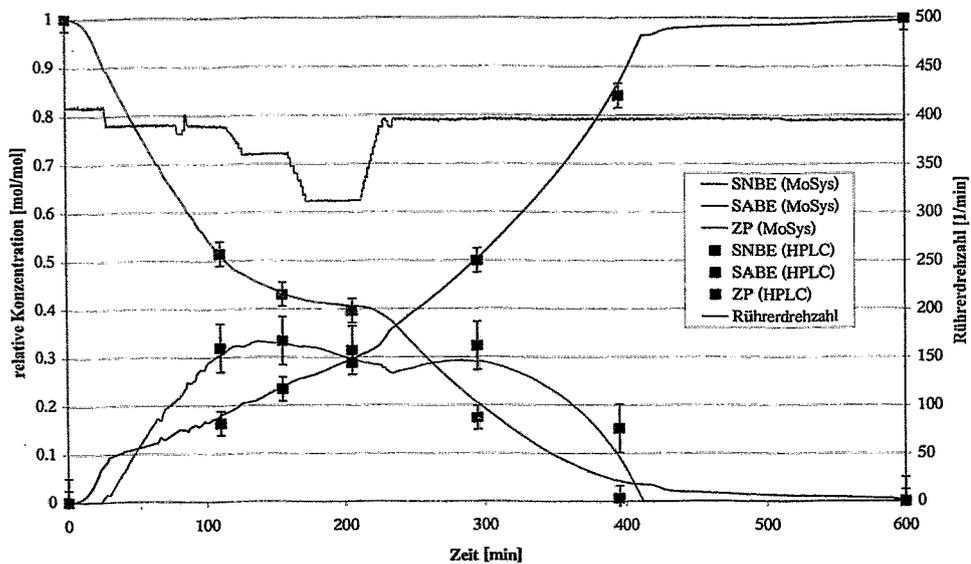


Bild 69: MoSys-Konzentrationsverläufe einer SNBE-Hydrierung im ALR bei wechselnder Rührerdrehzahl

Ebenfalls im Bild 69 erkennbar ist die sinkende Zwischenproduktakkumulation mit abnehmender Rührerdrehzahl (vgl. Tabelle 10 in Kap. 6.2).

Bild 70 zeigt die Umsatzverläufe einer SNBE-Hydrierung im ALR, wobei der Reaktordruck während des Hydrierprozesses verändert wurde. Derartige Störungsszenarien treten in Produktionsanlagen bei plötzlichem Ausbleiben des Eduktes (hier: Wasserstoff) oder defekten Dosiereinrichtungen auf.

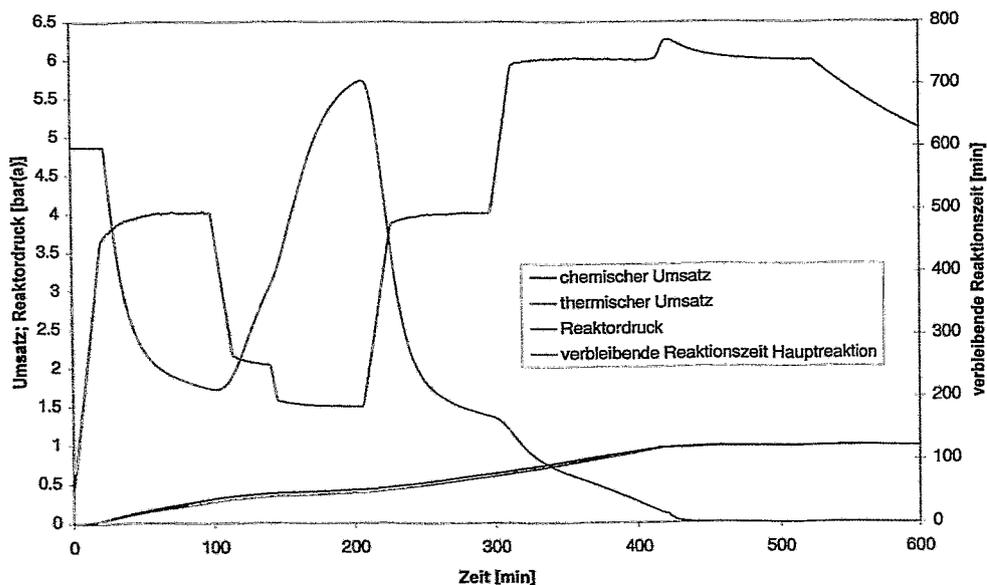


Bild 70: Umsatzverläufe einer SNBE-Hydrierung im ALR bei variablem Reaktordruck

Auch bei Verringerung des Druckes kommt es zu einer Abflachung der Umsatzkurven, was zu einer Verlangsamung des Hydrierprozesses und damit zu einer Erhöhung der durch MoSys prädizierten Reaktionszeit führt.

Die im Bild 71 dargestellten Konzentrationsverläufe entsprechen ebenfalls den Erwartungen gemäß den aus den RC1-Experimenten gewonnenen Erkenntnissen.

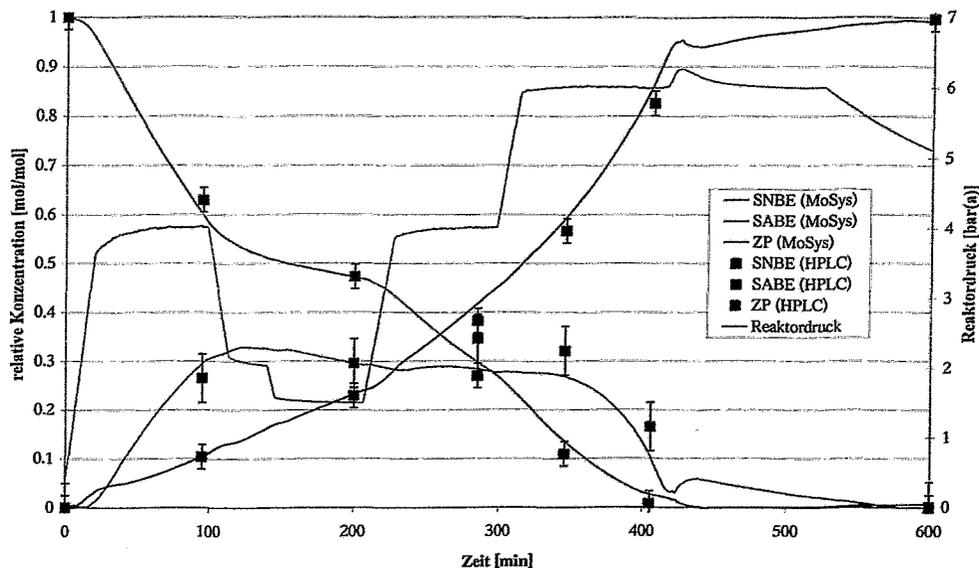


Bild 71: MoSys-Konzentrationsverläufe einer SNBE-Hydrierung im ALR bei Variation des Reaktordruckes

Erkennbar ist die Abnahme der Zwischenproduktakkumulation bei Verringerung des Reaktordruckes.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Erprobung des Zustandserkennungssystems MoSys mittels Hydrierexperimente im ALR erfolgreich war. Konzentrationsverläufe bei verschiedenen Eduktchargen und Prozessparametern wurden online mit ausreichender Genauigkeit berechnet. Tendenzen hinsichtlich Zwischenproduktkonzentration und Hydrierzeit bei Variation von Prozessparametern entsprachen den im Vorfeld durch die Hydrierexperimente im Reaktionskalorimeter gewonnenen Erkenntnissen. Leicht erhöhte Ungenauigkeiten der MoSys-Konzentrationsverläufe im Vergleich zu den HPLC-Analysen bei den Störungsexperimenten, sind auf die transienten Prozesse während der Störungen zurückzuführen. An dieser Stelle sei jedoch erwähnt, dass das Zustandserkennungssystem kein Ersatz für eine Analytik darstellt. Vielmehr sollen Tendenzen im Prozessablauf sichtbar gemacht werden, die eine Unterscheidung von erwünschten und unerwünschten Prozesszuständen ermöglichen.

Die Software arbeitete bei allen Experimenten stabil. Programmabstürze aufgrund numerischer Instabilitäten bei den Störungsexperimenten traten nicht auf.

## **8 Batch-Information-Management-System mit integriertem Monitoring-System (BIMS/MoSys)**

### **8.1 Zielsetzung**

Die Konzipierung des BIMS gliederte sich in zwei Hauptpunkte. Eine Teilaufgabe war die Entwicklung und Realisierung eines Datenmanagementsystems für ein batchbezogenes Informationsmanagementsystem. Der Schwerpunkt lag hierbei bei der Online-Erfassung und -Archivierung aller prozessrelevanten Daten (Prozess- und Qualitätsdaten) und Ergebnisse des Zustandserkennungssystems MoSys. Zum zweiten war eine hierfür spezifische Visualisierung zu entwickeln und in die vorhandene Leittechnik mit einer nutzergerechten Bedien- und Beobachtungsoberfläche zu integrieren.

Zusammenfassend standen folgende Punkte im Vordergrund der Entwicklung:

- batchbezogene, ergonomische Visualisierung der Daten und Informationen für den Operator,
- Datenaustausch / -kommunikation zwischen den Systemen:
  - ⇒ Online-Akquisition der Prozessdaten von den Automatisierungssystemen
  - ⇒ Versorgung der Zustandserkennung MoSys mit den auswerterelevanten Prozessdaten und Ereignisinformationen (Bedienereingaben) und
  - ⇒ Integration der MoSys – Ergebnisse,
- Visualisierung der MoSys-Ergebnisse, auch in Verknüpfung mit Prozess- und Qualitätsdaten, sowie
- Unterstützung des Operators bei Prozesseingriffen durch geeignete Handlungsanweisungen.

### **8.2 Automatisierung der Anlage**

Teilbereiche der Mehrzweckanlage sind mit Prozessleittechnik ausgerüstet. Als Prozessleitsystem ist SIMATIC PCS7 der Fa. Siemens im Einsatz. In der Automatisierungsebene sind die Controller vom Typ S7-400 installiert. Die Ankopplung der Feldgeräte an die Controller erfolgt über den Feldbus Profibus-DP. Die Kommunikation gliedert sich in die zwei Bereiche Anlagenbus (Bussystem zwischen Server und den Automatisierungssystemen) und Terminalbus (Bussystem zwischen Server und den Bedien- u. Beobachtungsstationen = Operatorstationen). Beide Bussysteme basieren auf SIMATIC NET mit Ethernet Technologie in faseroptischer Ausführung (LWL – Technik). Die Operatorstationen sind WinCC basierend nach dem Client – Server-Prinzip.

Als Redundanzkonzept wird das Prinzip der S7-400H, einer Mischung aus aktiver und passiver Redundanz, verwendet (Hinweis: Beide Controller können im ungestörten Betrieb an der Programmbearbeitung beteiligt sein, wobei im Fehlerfall der noch intakte Controller allein die Programmbearbeitung übernimmt). Die beiden Server sind redundant.

Folgende Software ist installiert:

- SIMATIC PCS7 Kommunikation Block
- SIMATIC PCS7 Driver Blocks
- SIMATIC PCS7 Field Device Blocks
- SIMATIC AS\_OS-Engineering
- SIMATIC WinCC Windows Control Center
- SIMATIC NET BCE/Windows
- SIMATIC NET S7- REDCONNECT/Win NT
- SIMATIC NCM S7 Industrial Ethernet

- SIMATIC BATCH flexible Batch Control
- SIMATIC BATCH flexible Batch Data Preparation
- SIMATIC S7 –SCL
- SIMATIC Step7
- Windows NT4.0

Hinweis:

Die Operatorstationen basieren auf dem Visualisierungssystem SIMATIC WinCC unter dem Betriebssystem Windows NT. Der integrierte OPC – Server ermöglicht einen einfachen und standardisierten Zugriff auf die Prozessdaten über Windows – OLE – Standardmechanismen. Die Automatisierung von Steuerungsabläufen erfolgt mit dem Softwarepaket BATCH *flexible* (ISA – Norm S88). Dies ist aufgebaut aus den Teilpaketen Rezeptsystem, Chargensteuerung, Chargendatenverwaltung und Chargenplanung.

### 8.3 Beschreibung des Batch-Information-Management-Systems

#### 8.3.1 Aufbau und Funktion

Das Lösungskonzept basiert auf einem modularen und skalierbaren Informationssystem. Um die Anforderungen, die an moderne Informationssysteme gestellt werden, gerecht zu werden, wurde auf Basis eines Informationsflussmodells für die Prozess, Qualitäts- und Ereignisdaten sowie eines Datenbankmodells, ein integriertes Batch-Information-Management-System (BIMS) entwickelt und realisiert. Das Ziel war, alle signifikanten Daten und Informationen über den aktuellen Prozesszustand zu nutzen. Im Anhang C sind alle von BIMS/MoSys genutzten Daten und Informationen in Tabellenform zusammengestellt.

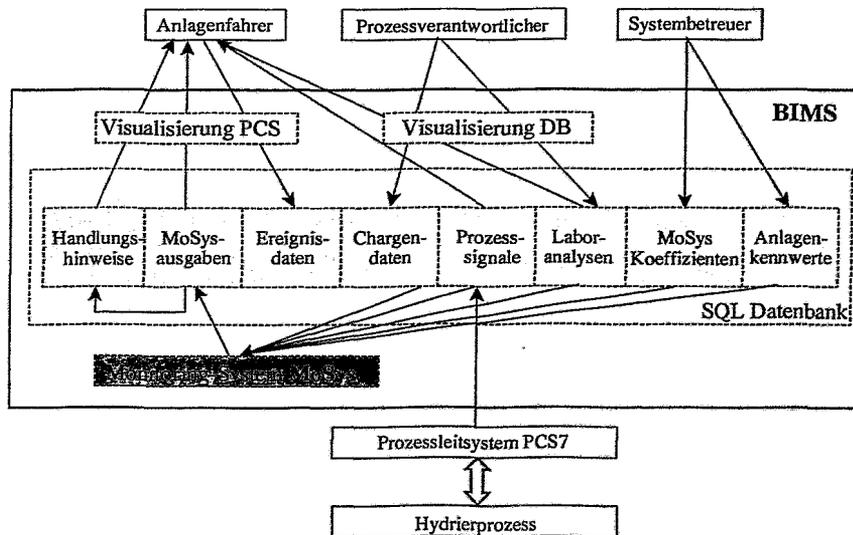


Bild 72: Daten- und Informationsflussmodell

Zur Umsetzung dieser Forderung war eine integrierte Lösung notwendig (Bild 72). Diese umfasst sowohl die Online-Ankopplung der Prozessebene (z. B. Leit- und Steuerungssystem) als auch optional der Betriebsleitebene (z. B. Laborinformationssystem). Das gesamte System ist auf Microsoft Technologien aufgebaut (Konzept Component Object Model / COM bzw. Distributed Component Object Model / DCOM).

Die Nutzung von allgemeingültigen Zugriffsmethoden ermöglicht eine standardisierte Kommunikation zwischen den Anwendungsprogrammen und stellt somit eine standardisierte Integrationsplattform dar. Die Ankopplung an das Prozessleitsystem PCS7 der Fa. Siemens

erfolgt mittels OPC (OLE for Process Control). Mit ActiveX-Controls werden die Funktionen „Umsatzgeschwindigkeit“ und „Trenddarstellung“ in der Operator-Visualisierung realisiert. Als anwendungsübergreifendes Programmierkonzept kam Visual Basic for Application (VBA) zum Einsatz.

Das BIMS besteht aus den Komponenten Zustandserkennungssystem MoSys, Datenmanagementsystem und der Visualisierung & Bedienung. Diese Anwendungsprogramme laufen auf einem separaten PC, der an den Terminalbus angekoppelt wird (Bild 73). Die grafische Nutzeroberfläche, sogenannte Grafical User Interface (GUI), für die Anlagenfahrer in der Produktion ist zusätzlich auf mehreren Operatorstationen installiert, wodurch die Informationsdarstellung sowohl in der Messwarte als auch direkt an der Anlage verfügbar sind. Über die Terminalbusverbindung läuft die Datenkommunikation zu den PCS7 Datenservern und den WinCC Clients zum einen zur Datenakquisition vom Prozessleitsystem (PLS) und zum anderen zur Visualisierungsapplikation auf den Operatorstationen (Clients des PLS PCS7). Die Rechnerhardware ist ein Industrie – PC (IPC) mit dem Microsoft Betriebssystem Windows NT.

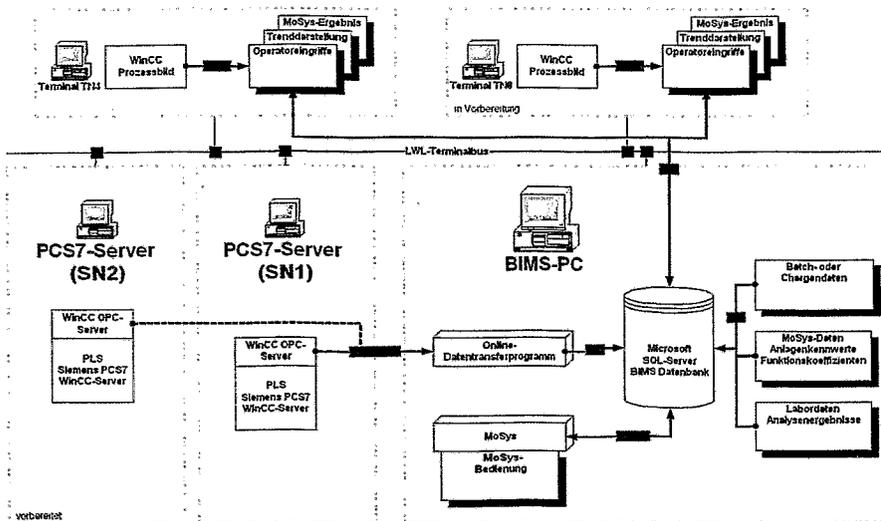


Bild 73: BIMS Architektur – Einbindung in vorhandene AT-Struktur

Die Prozessdaten aus dem PLS werden zyklisch ausgelesen und in die BIMS-Datenbank abgelegt. Hieraus holt sich die Zustandserkennung die notwendigen Prozessdaten und berechnet mit weiteren in der Datenbank hinterlegten Daten (Stoff-, Anlagendaten, Koeffizienten für MoSys) den aktuellen Hydrierzustand. Diese Beschreibungsdaten werden wiederum in der Datenbank gespeichert. Die zusätzlichen Informationen erhält der Anlagenfahrer über eine entsprechend angepasste Visualisierung an den Operatorstationen (PLS). Eine direkte Prozessrückkopplung gibt es derzeit nicht.

### 8.3.2 Datenmanagementsystem

Im Datenmodell des Datenmanagementsystems sind sämtliche Daten organisiert. Es dient somit als zentrale Datendrehzscheibe sowohl der Akquisition der Prozessdaten, der Verwaltung der von MoSys benötigten Kennwerte und Parametern als auch der Informationen für die Ergebnispräsentation und der Ereignisverwaltung bzw. Handlungsanweisungen für den Anlagenfahrer.

Das System basiert auf dem Office Standard Windows von Microsoft. Insbesondere die Bedienoberflächen für die Administration des Systems und die GUI's der Anlagenfahrer entsprechen dem bekannten „Look & Feel“.

### 8.3.2.1 Erfassung und Speicherung aller batchrelevanten Daten

Für jeden Batch sind vor der Hydrierung die entsprechenden Chargendaten und die Analysedaten des Eduktes SNBE manuell einzugeben. Während der Reaktion werden die Online-Prozessdaten automatisch vom Prozessleitsystem über eine Standardschnittstelle erfasst und auf einem eigenen Rechner abgespeichert. Den vollständigen Datensatz für einen Batch bilden die nachträglichen Analysedaten der Zwischenproben und des Produktes SABE. Ergänzt werden diese Daten während der Laufzeit durch die von MoSys generierten Informationen der Zustandsüberwachung.

### 8.3.2.2 Ereignisdaten und Handlungsanweisungen

Die Grundlage für die Operatorunterstützung bildet das BIMS. Im Datenmodell des BIMS sind neben den Prozess- und Qualitätsdaten auch die Meldungen für die Handlungsanweisungen organisiert. Grundsätzlich ist bei der Beispielreaktion ein direkter automatischer Eingriff vom Informationsmanagementsystem in den Prozess bzw. die Prozesssteuerung nicht erwünscht und vorgesehen. Maßnahmen, Eingriffe und Korrekturen in den Prozess werden ausschließlich durch den Operator initiiert und werden vom System ausschließlich durch entsprechende Informationsbereitstellungen unterstützt. Dem Operator werden aus einer Wissensbasis für eine bereits bekannte Prozesssituation Handlungsanweisungen vorgeschlagen. Diese Wissensbasis kann aufgrund von historischen Ereignissen oder Bewertungen durch den Operator generiert werden (Bild 74).

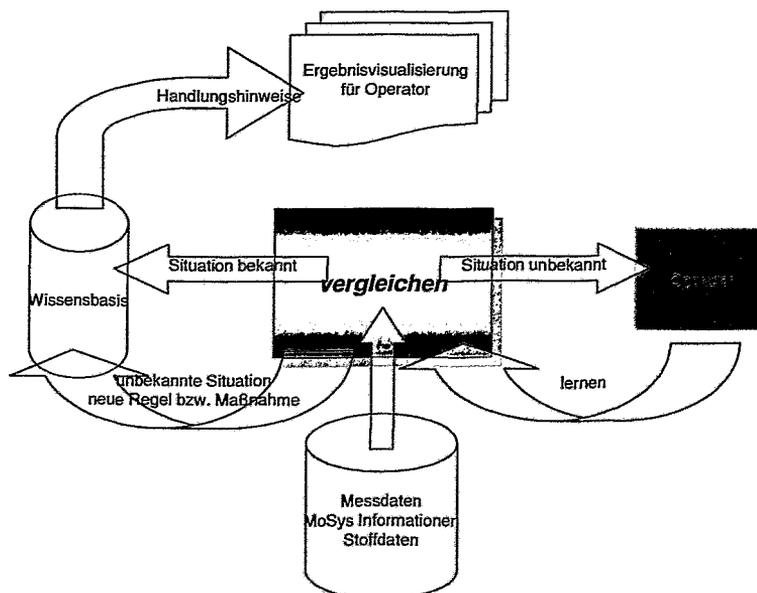


Bild 74: Schema des Wissenserwerbs für Operator-Handlungsanweisungen

Zur Erfassung des technischen Prozess- und Erfahrungswissen empfiehlt sich ein übergeordnetes Regelnetzwerk vorzusehen, das den Grundstock für mögliche Prozesseingriffe durch den Anlagenfahrer bei bestimmten Prozesszuständen bildet. Ziel des erstellten Regelnetzwerk ist das Ableiten von Ursachen – Wirkungs – Ketten und damit einem generellen Modell.

Anhand des erstellten Regelnetzwerks wird dem Anlagenfahrer in einer formalisierten Darstellung eine aussagekräftige und leicht verständliche Information bereitgestellt (Textmel-

derung). Die Umsetzung der vom System vorgeschlagener Maßnahmen obliegt allein dem Anlagenfahrer.

Für den Beispielprozess sind nach derzeitigen Erfahrungen aus den Hydrierungen im Labormaßstab (s. Kap. 6.2) folgende Eingriffe durch den Anlagenfahrer während der Reaktion zugelassen:

- Beeinflussung der Reaktortemperatur durch Veränderung der Kühlung
  - ☞ Sollwertänderung am Temperaturregler in der Betriebsweise Automatik
  - ☞ Stellwertänderung am Temperaturregler in der Betriebsweise Hand
- Veränderung der Rührerdrehzahl
  - ☞ Sollwertänderung (Frequenzumrichter)
- Beeinflussung des Reaktordruckes durch Veränderung der Wasserstoffdosierung
  - ☞ Sollwertänderung am Druckregler in der Betriebsweise Automatik
  - ☞ Stellwertänderung am Druckregler in der Betriebsweise Hand
- Unterbrechung der Hydrierung und zusätzliche Katalysatorzugabe

Das nachfolgende Beispiel illustriert die beschriebene Methode an einem konkreten Fall. In diesem Beispiel wird durch die Zustandserkennung eine zu hohe Zwischenproduktakkumulation prädiiziert. Die im System detektierte Grenzwertüberschreitung bewirkt eine Mitteilung an den Anlagenfahrer, aus der die Ursache und eine entsprechende Handlungsanweisung ersichtlich ist. Die Meldung wird grundsätzlich in der aktuellen Bildschirmmaske eingeblendet. In der Maske Umsatzanzeige (s. Bild 89 in Kap. 9.5) wird dem Anlagenfahrer diese Meldung auf dem Bildschirm gemäß Bild 75 dargestellt.

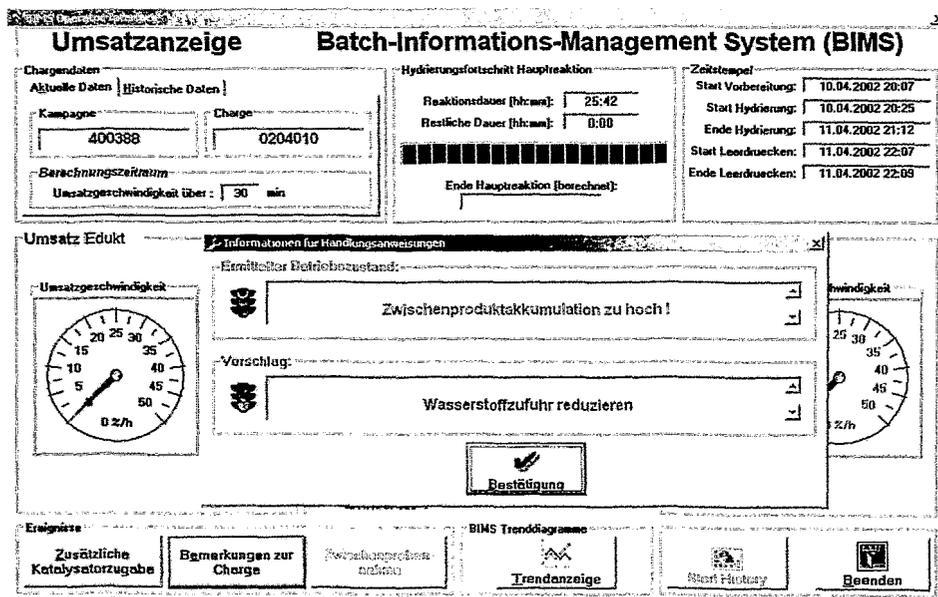


Bild 75: Umsatzanzeige mit integrierter Maske für Handlungsanweisungen (Screenshot)

### 8.3.3 Visualisierung und Bedienung

#### 8.3.3.1 Programmierumgebung (Software und Schnittstellen)

Die Applikationen werden mit Visual Studio 6.0 SP5 – Enterprise Edition erstellt. Die Quellcodeentwicklung erfolgte hauptsächlich in Visual Basic (VB). Die Kommunikationsmechanismen für Datenbankzugriffe beruhen auf dem ADO Modell. (ActiveX Data Objects). Die Verbindung zu den Prozessdatenservern wird über OPC (OLE for Process Control) und DCOM (Distributed Component Object Model) umgesetzt.

Die **Visual Studio Enterprise Edition** enthält alle Entwicklungstools von Visual Studio, einschließlich Visual Basic, Visual C++, Visual FoxPro, Visual InterDev und Visual J++. Zudem enthält die Visual Studio Enterprise Edition eine Reihe von Tools und Technologien von Microsoft BackOffice und aus der Microsoft-Systemgruppe.

**ActiveX Data Objects (ADO)** ist die Anwendungs-Programmierschnittstelle (API, Application Programming Interface) zu Daten und Informationen für den Zugriff auf Datenbanken. ADO sorgt für einen konsistenten Zugang zu Daten und unterstützt die Schaffung von Front-End-Datenbankclients. Vorteile sind die hohe Geschwindigkeit, der geringe Arbeitsspeicherbedarf und die geringen Plattenspeicheranforderungen. ADO bietet eine benutzerfreundliche Schnittstelle zu OLE DB, die den Datenzugriff ermöglicht. ADO ist benutzerfreundlich, da es eine vertraute Metapher verwendet – die COM-Automatisierungsschnittstelle, die von allen führenden RAD (Rapid Application Development)-Tools, Datenbanktools und Sprachen zur Verfügung gestellt wird, die zur Zeit erhältlich sind.

**OLE (Objekt Linking and Embedding) for Process Control (OPC)** ist eine standardisierte Basistechnologie und stellt den Protokollstandard, basierend auf den Kommunikationsmechanismen von Microsoft OLE / COM, dar. Diese Technologien definieren Standard Objekte, Methoden, und Eigenschaften für den Datenzugriff. Die Daten werden von OPC-Servern von verteilten Leitsystemen, Steuerungen, etc. zur Verfügung gestellt. Mit entsprechenden Client-Applikationen greift man unabhängig von Hardwarespezifikationen auf die standardisierte OPC-Schnittstelle zu.

#### 8.3.3.2 Akquisition der Prozessdaten und Datentransfer in die SQL-Server-Datenbank

Das Datenakquiseprogramm ist ein OPC-Client der von den WinCC OPC-Servern vordefinierte Daten abholt und in die BIMS-Datenbank transferiert. Dieser Transfer erfolgt in Abhängigkeit von den Prozesszuständen, die ständig überwacht werden. Die Liste der zyklisch aus dem Prozessleitsystem entnommenen Daten ist im Anhang B zusammengestellt.

Beim Start der Aufzeichnung der Prozessdaten soll gleichzeitig MoSys-Online mit gestartet werden.

Der zeitliche Ablauf und die Zuordnung der Ereignisse für die Datenaufzeichnung ist im Zustandsgraphen gemäß Bild 76 dargestellt.

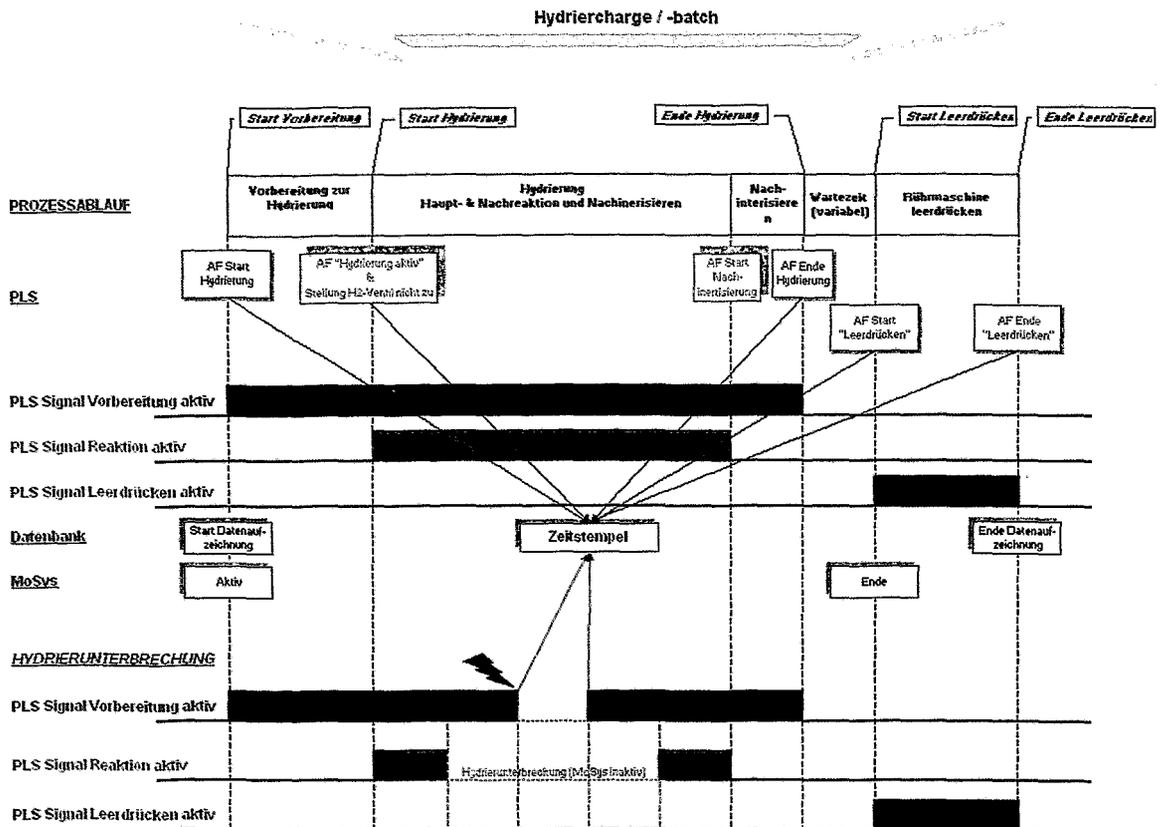


Bild 76: Zeitlicher Ablauf der Datenaufzeichnung

Voraussetzung für die Aktivierung ist eine angelegte gültige Charge in der Datenbank. Die Datenakquise ist in mehreren Instanzen für verschiedene Anlagen lauffähig. Eine Diagnose-schnittstelle für die Anzeige des Transferstatus in BIMS-Bedienung wird bereitgestellt.

Die Programmstruktur und die detaillierte Anleitung zur Bedienung des BIMS/MoSys-Online-moduls an den Operatorstationen ist im Anhang A erläutert.

### 8.3.4 Datenbank

#### 8.3.4.1 Datenbanksystembeschreibung

Auf dem BIMS-PC wird als Datenbanksystem der Microsoft® SQL-Server™, Version 7.0 eingesetzt. Der SQL-Server ist eine SQL (Structured Query Language)-basierte, relationale Client/Server-Datenbank. In dieser relationalen Datenbank werden Daten zu Tabellen zusammengestellt (den sogenannten Relationen im Relationenmodell).

SQL-Server, Version 7.0, ist in der Lage, sich selbst während der Ausführung automatisch und dynamisch zu konfigurieren. Bei steigender Systemlast kann SQL-Server dynamisch Ressourcen reservieren, wie z. B. Arbeitsspeicher. Sobald die Arbeitsauslastung abnimmt, gibt SQL-Server die Ressourcen wieder für das System frei. Werden andere Anwendungen auf dem Server gestartet, erkennt SQL-Server die zusätzliche Reservierung von virtuellem Speicher und reduziert daraufhin seine Verwendung von virtuellem Speicher, um den Aufwand zu reduzieren, der durch das Auslagern von Daten erzeugt wird. SQL-Server kann zudem eine Datenbank automatisch vergrößern oder verkleinern, wenn Daten eingefügt oder gelöscht werden.

SQL-Server 7.0 unterstützt Transact-SQL-Anweisungen, die auf heterogene OLE DB-Datenquellen verweisen. OLE DB-Provider geben Daten als Rowsets zurück, die wie eine Tabelle eingesetzt werden. Durch die Funktionalität für verteilte Abfragen unterstützt SQL-Server Verweise auf die OLE DB-Rowsets in Datenänderungsanweisungen wie INSERT, UPDATE und DELETE.

### 8.3.4.2 Tabellen-Beschreibung

In Tabelle 13 werden die einzelnen Tabellen der BIMS-Datenbank beschrieben.

Tabelle 13: Gliederung der Datenbank

Tabellenname	Datenbanktabellenbezeichnung	Tabellenbeschreibung
Kampagne	kpg_Kampagne	Kampagnendaten (z. B. Datum, Auftragsnummer)
Chargendaten	chd_Chargendaten	Chargendaten (z. B. Chargennummer und Zeitstempel)
Anlagen Konfiguration	akf_Anlagen_Konfig	Zuordnung der Anlagenkennwerte zu den Chargendaten
Anlagenkennwerte	akw_Anlagenkennwerte	Anlagenkennwerte der Technik, auf denen Chargen gefahren werden
MoSys Konfiguration	msk_MoSys_Konfig	Zuordnung der Koeffizienten MoSys Funktionen zu Chargendaten
Koeffizienten MoSys Funktionen	kmf_Koeffizienten_MoSys_Funktionen	Koeffizienten MoSys Funktionen, die von der Software MoSys für die Ermittlung der MoSys Ergebnisse notwendig sind
Prozesssignale	prs_Prozesssignale	Prozesssignale von PCS7-Server über BIMS Datenakquise, die während einer laufenden Charge aufgezeichnet werden
MoSys Ausgabe	msa_MoSys_Ausgabe	MoSys Ergebnisausgabe
Analyse Edukt (SNBE)	aed_Analyse_Edukt	Analysedaten von SNBE
Analyse Zwischenproben	azp_Analyse_Zwischenproben	Analysedaten Zwischenproben
Analyse Produkt (SABE)	apr_Analyse_Produkt	Analysedaten von SABE
Ereignisdaten	erd_Ereignisdaten	Logging von Ereignisdaten während laufender Charge

### 8.3.4.3 Tabellenzusammenhänge

Die zentrale Zuordnung und Verwaltung der Chargen bezieht sich immer auf die Chargendatentabelle. Die Chargennummer in dieser Tabelle ist Bezug für alle anderen Tabellen, da die Daten chargenspezifisch abgespeichert werden. Diese Chargen wiederum werden jeweils einer bestimmten Kampagne zugeordnet (s. Bild 77).

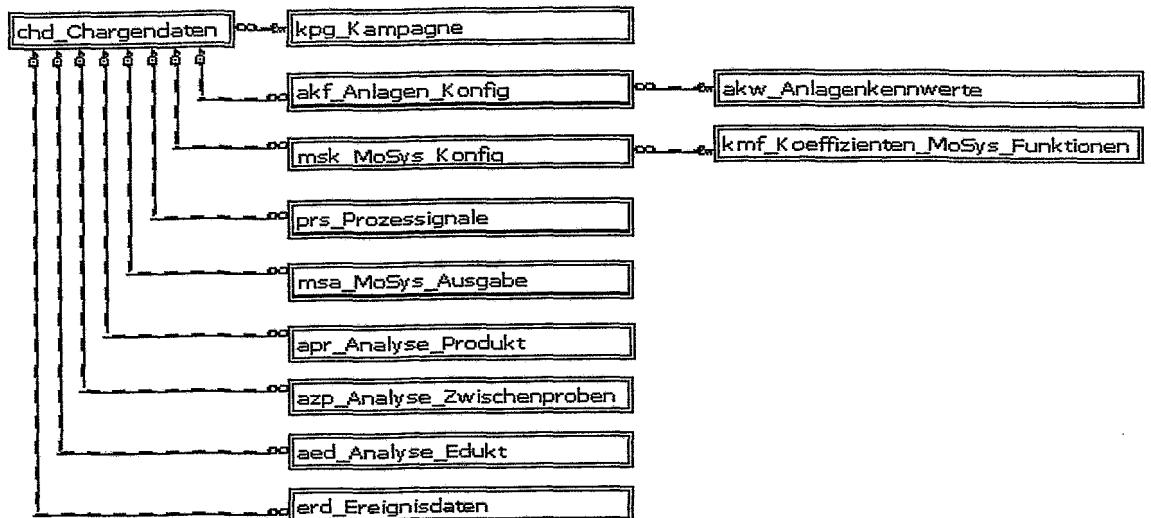


Bild 77: Zusammenhänge zwischen den Tabellen der BIMS-Datenbank

Die Strukturen der in der BIMS-Datenbank enthaltenen Tabellen sind im Anhang C zusammengefasst.

### 8.3.5 Sicherheitskonzept

Das Sicherheitskonzept im Sinne dieses Kapitels stellt die Summe aller Maßnahmen für den sicheren Betrieb von BIMS/MoSys dar. Insbesondere ist ein mögliches Gefahrenpotenzial durch den Prozess darunter nicht zu verstehen.

Aufgrund der BIMS-Zustandsbewertung gibt es grundsätzlich keine automatisierten Eingriffe in den Prozessverlauf. Der Anlagenfahrer entscheidet bei Abweichungen vom Normalbetrieb über die Art und Weise von Prozesseingriffen. BIMS/MoSys unterstützt den Operator bei der Diagnose und Fehlererkennung durch Informationsbereitstellung.

Um die Rückwirkungsfreiheit auf die Produktion und das Leitsystem zu gewährleisten sowie unberechtigte Systemeingriffe zu verhindern, sind unterschiedliche Maßnahmen im BIMS ergriffen worden. Beispielsweise wurden für die einzelnen Nutzer aufgrund der unterschiedlichen Bedürfnisse und Befugnisse (von der Systempflege bis zum Anlagenfahrer) eingeschränkte Zugriffsberechtigungen definiert. Damit sind nur eingeschränkte Funktionen des Gesamtsystems zugänglich und das Gesamtsystem für Unbefugte gesperrt. Diese speziellen Zugangs- und Bedienberechtigungen sind mittels Passwortschutz realisiert.

Berücksichtigung fanden weiterhin die folgenden möglichen irregulären Zustände:

- Mehrmaliger Programmaufruf,
- Programmabsturz der BIMS-Applikationen,
- Ausfall des BIMS-PCs,
- Ausfall oder Störung des Automatisierungs-Netzwerks und
- Ausfall des PCS7-Servers und der automatischen Umschaltung auf den redundanten PCS7-Server.

## 9 Industrieerprobung des BIMS/MoSys

### 9.1 Methodik

Die Online-Erprobung von BIMS/MoSys erfolgte während zweier SABE-Produktionskampagnen von 15 und 10 Hydrierungs-Batches. Während bei der ersten Produktionskampagne die MoSys-Ergebnisse aus den Produktionsbatches mit denen der Experimente im Miniplant verglichen wurden, stand während der zweiten Kampagne ein spezieller Probennehmer zur Entnahme von Zwischenproben unter Wasserstoff-Atmosphäre während der laufenden Hydrierung für HPLC-Analysen zur Verfügung.

Die Validierung des Online-Monitoring-Systems erfolgte anhand des Vergleiches zwischen den prädierten Informationen aus MoSys und den Ergebnissen der begleitenden HPLC-Analytik aus sieben Produktionsbatches der zweiten Kampagne für die Zielgrößen

- Konzentration des Eduktes,
- Konzentration des Zwischenproduktes,
- Konzentration des Endproduktes und
- Zeitdauer bis zum Ende der Hauptreaktion.

Vor Beginn der jeweiligen Produktionskampagnen wurden die Operatoren in entsprechenden Schulungen und individuellen Einweisungen mit der Funktionalität und der Bedienung des BIMS/MoSys sowie den zusätzlichen Arbeitsaufgaben hinsichtlich Probenahme, -lagerung und -transport vertraut gemacht.

### 9.2 Installation von BIMS/MoSys in der Produktionsanlage

Die Installation und Einbindung des Batch-Information-Management-Systems (BIMS) inkl. dem Monitoring-System (MoSys) erfolgte im Degussa Werk Radebeul in die dort vorhandene Leittechnik PCS7 der Fa. Siemens. Der BIMS-PC, auf dem im Vorfeld die Einzelkomponenten der Software vorinstalliert und getestet wurden, wurde in der Messwarte der Mehrzweckanlage aufgestellt. Die wesentlichen Installationsarbeiten dabei waren:

- Integration des BIMS-PCs in das Automatisierungs-Netzwerk
  - Anschluss der Hardware an das TCP/IP-Netz
  - Einstellung der IP-Adressen durch Softwarekonfiguration
- Einstellungen am PCS7-Server
  - Installation und Konfiguration der OPC-Serverfunktion
  - Prüfung der Kommunikation und Checken der Variablenübereinstimmung
- Einstellungen an den Operatorstationen des Leitsystems
  - Installation der Operatorvisualisierungen
  - Erweiterung der PCS7 / WinCC - Buttonleiste zum Starten der BIMS-Operatorvisualisierung.

Abschließend wurde die Inbetriebnahme mit Systemprüfungen durchgeführt. Bei diesen Tests wurde das ordnungsgemäße Zusammenwirken der Einzelkomponenten (BIMS, PCS7-Server und Operatorstationen) kontrolliert. Folgende Funktionalitäten wurden dabei getestet:

- Datenkommunikation zwischen BIMS und PCS7
- Datenkommunikation zwischen BIMS und MoSys
- Bedieneingaben (verschiedene Szenarien wie Chargenbearbeitung, Analysedatenverwaltung, MoSys-Datenpflege, Trendaufrufe, etc.)

Nach erfolgreicher Installations- und Inbetriebnahmephase erfolgte die Übergabe an den Betrieb.

### 9.3 Ergebnisse der ersten Produktionskampagne

Da während der ersten SABE-Produktionskampagne keine Einrichtung zur Entnahme von Proben des Reaktionsgemisches während des Hydrierprozesses zur Verfügung stand, beschränkten sich die Aktivitäten auf den Test der Onlinefähigkeit von BIMS/MoSys sowie auf einen Vergleich der Ergebnisse der Konzentrations-schätzungen von MoSys mit entsprechenden Experimenten im 10 l-Miniplant unter vergleichbaren Prozessbedingungen (siehe hierzu Kap. 7.6). Zur Erprobung der Analytik bei Degussa/FC und zur Beurteilung von Hydriererfolg und Produktqualität konnten Proben des Reaktionsgemisches nach Ende der Hydrierung und Abtrennung des Katalysators entnommen werden. Die Proben wurden in der Abteilung Analytik der Degussa/FC und im FZ Rossendorf parallel analysiert.

Bild 78 zeigt exemplarisch die von MoSys prädizierten Konzentrationsverläufe der Hydrierbatches zweier verschiedener SNBE-Chargen (A und B). Diese Chargen wurden ebenfalls im Miniplant unter vergleichbaren Bedingungen hydriert, wobei begleitende HPLC-Analysen erfolgten (s. Bild 66 in Kap. 7.6.2). Sowohl im Miniplant als auch in der Produktionsanlage war bei der Hydrierung von Charge B eine deutlich höhere Zwischenproduktakkumulation zu verzeichnen. Die Absolutwerte der maximalen Zwischenproduktakkumulationen in Miniplant und Produktionsanlage unterscheiden sich jedoch signifikant voneinander. Vermutet wurden abweichende mikrokinetische Prozesse in der Labor- und Industrieanlage. Zur Ermittlung der Ursachen für diese Differenzen waren Hydrierbatches in der Produktionsanlage mit begleitenden Zwischenprobenanalysen erforderlich, die in der zweiten Produktionskampagne realisiert wurden.

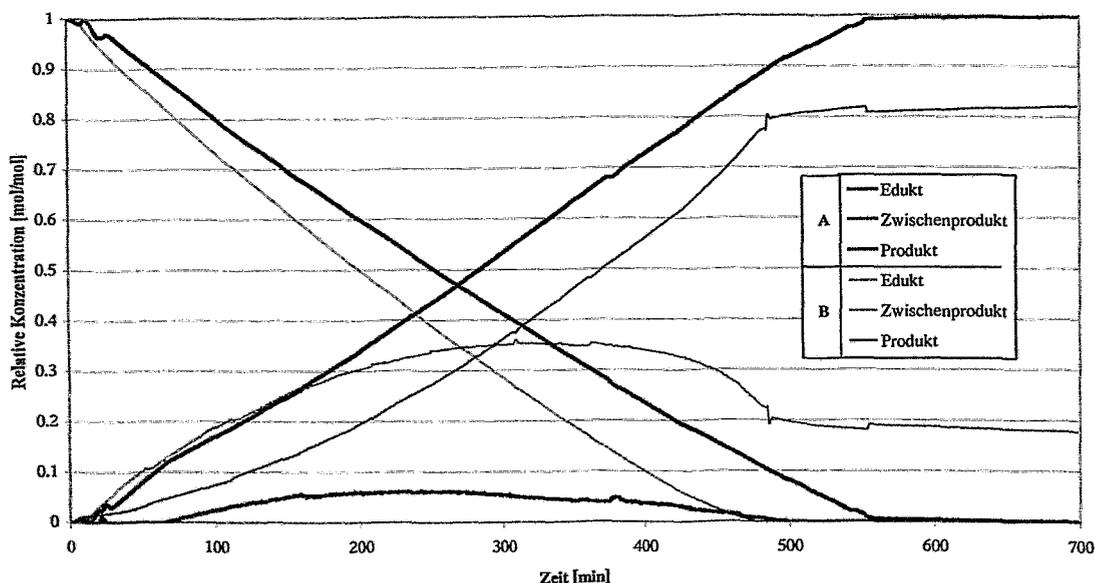


Bild 78: MoSys-Konzentrationsverläufe der Hydrierung zweier SNBE-Chargen (A und B) in der Produktionsanlage

Zusammenfassend erbrachte die Auswertung der ersten Hydrierkampagne folgende Ergebnisse:

- Die Onlinefähigkeit wurde durch einen stabilen Betrieb von BIMS/MoSys nachgewiesen.
- Die durch MoSys berechneten Konzentrationsverläufe von Edukt, Produkt und Zwischenprodukt waren prinzipiell plausibel.
- Die prädizierten Zwischenproduktakkumulationen bei der Hydrierung verschiedener SNBE-Chargen korrelierten mit den Ergebnissen der Hydrierexperimente im Miniplant und mit Versuchen im Reaktionskalorimeter.

- Die durch MoSys berechnete maximale Zwischenproduktakkumulation in der Produktionsanlage war geringer als bei der Hydrierung der gleichen SNBE-Charge im Miniplant.
- Der Messfehler des in der Produktionsanlage zu Testzwecken eingesetzten Wasserstoff-Durchflussmessers lag mit ca. 8,5% über der Spezifikation gemäß Datenblatt und verringerte die Genauigkeit der prädizierten Konzentrationsverläufe signifikant.
- Alle Batches der Produktionskampagne waren durch hohe Ausbeuten gekennzeichnet, die durch die Ergebnisse der HPLC-Analysen bestätigt wurden.
- Die durch Degussa/FC durchgeführten HPLC-Analysen wiesen leicht erhöhte Messunsicherheiten auf (relative Reproduzierunsicherheit  $\pm 3,8\%$  bei Edukt und Produkt).

Aus diesen Ergebnissen resultierten folgende Aktivitäten in Vorbereitung der zweiten Produktionskampagne:

- Installation eines speziellen Probennehmers an der Produktionsanlage zur Entnahme von Zwischenproben während der Reaktion,
- Organisation von Probenahme und Analytik,
- Einbau eines genaueren Wasserstoff-Durchflussmessers und
- Verbesserung der Reproduzierbarkeit der HPLC-Analysen durch Optimierung der Probenvorbereitung und der HPLC-Analysenmethode (Ziel: Maximale Reproduzierunsicherheit  $\pm 2,5\%$  bei Edukt und Produkt,  $\pm 5\%$  beim summarischen Zwischenprodukt).

## 9.4 Ergebnisse der zweiten Produktionskampagne

### 9.4.1 Ergebnisse der Konzentrationsschätzungen

Alle nach Auswertung der ersten SABE-Produktionskampagne festgelegten Maßnahmen wurden vor Beginn der zweiten Kampagne realisiert. Die zweite Produktionskampagne beinhaltete 10 Batches, von denen 8 der Validierung der durch MoSys prädizierten Konzentrationsverläufe dienen. Zwei Batches konnten nicht zur Auswertung herangezogen werden, da die Datenaufzeichnung eines Batches aufgrund eines BIMS-Bedienproblems nicht ordnungsgemäß funktionierte und ein weiterer Batch wegen extrem verringerter Reaktionsgeschwindigkeit abgebrochen werden musste.

Die Validierung der Konzentrationsverläufe erfolgte durch HPLC-Analysen der Zwischenproben, die 3 und 6 Stunden nach Reaktionsstart sowie unmittelbar am Reaktionsende aus dem Reaktionsgemisch entnommen wurden. Die Analysen wurden in der Abteilung Analytik der Degussa/FC nach den Vorgaben des FZR durchgeführt. Bei den letzten beiden Hydrierbatches wurden zusätzlich Zwischenproben in kürzeren Zeitabständen gezogen und durch das FZR analysiert. Im Bild 79 sind die durch MoSys berechneten Konzentrationsverläufe im Vergleich zu den Ergebnissen der HPLC-Analysen für die Batches 1 bis 8 zusammenfassend dargestellt.

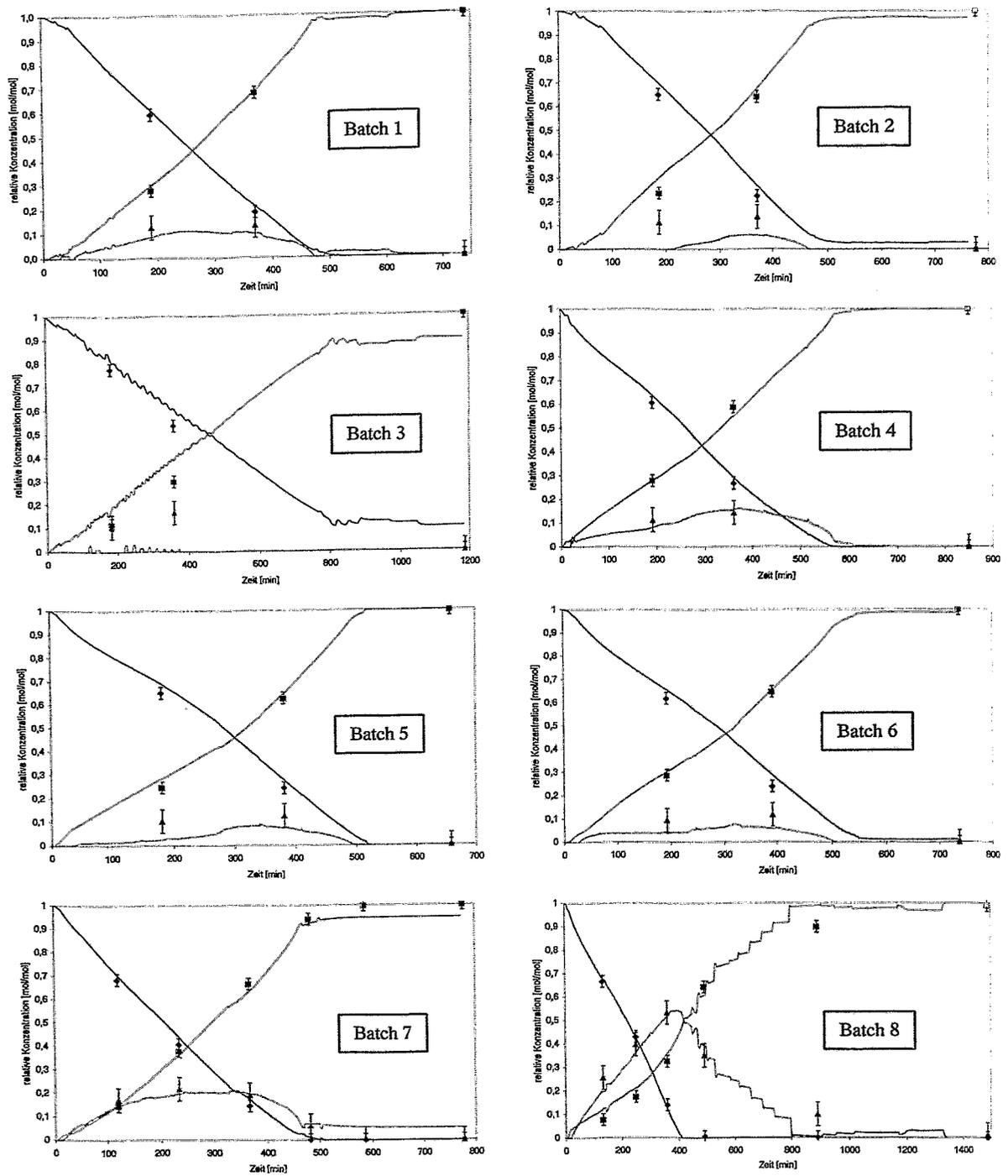
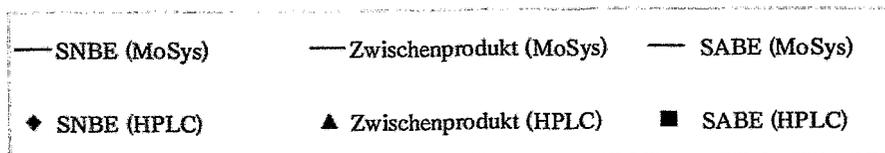


Bild 79: MoSys-Konzentrationsverläufe im Vergleich zu den Ergebnissen der HPLC-Analysen für die SABA-Produktionsbatches der zweiten Kampagne



Der Austausch des Wasserstoff-Durchflussmessers sowie geringfügige Software-Modifikationen machten eine erneute Anpassung der adaptiven Komponenten des MoSys erforderlich. Die Anpassung wurde auf Grundlage der Prozessdaten des ersten Batches realisiert. Während der weiteren Batches der Kampagne wurde MoSys auf Grundlage der so ermittelten Parameter betrieben. Es erfolgte keine weitere Anpassung.

Wie aus Bild 79 ersichtlich, ergeben sich für viele Batches gute Übereinstimmungen der von MoSys berechneten Konzentrationsverläufe mit den Analyseergebnissen. Zahlreiche Konzentrations-schätzungen von MoSys liegen innerhalb der Reproduzierunsicherheit der HPLC-Analysen. Auch in dieser Kampagne traten, abhängig von der eingesetzten SNBE-Charge, unterschiedliche Zwischenproduktakkumulationen auf. Auffällig sind besonders Batch 7 mit einer leicht erhöhten und Batch 8 mit einer im Vergleich zu den Batches 1 bis 6 ca. 3-fachen maximalen Zwischenproduktakkumulation. Die erhöhte Zwischenproduktakkumulation im Fall von Batch 8 machte eine wesentlich längere Nachhydrierzeit erforderlich, wodurch sich die Gesamt-Hydrierzeit verdoppelte. Die erhöhten Zwischenproduktkonzentrationen bei Batch 7 und 8 werden durch MoSys richtig wiedergegeben.

Erhöhte Unsicherheiten bei der Schätzung der Konzentrationsverläufe ergeben sich lediglich, wenn die Betriebsweise der Produktionsanlage stark von der festgelegten Standard-Fahrweise abweicht. Ein Beispiel hierfür stellt Batch 3 dar. Zur Veranschaulichung sind in den Bildern Bild 80 und Bild 81 die zeitlichen Verläufe einiger Prozesssignale der Batches 3 und 4 gegenübergestellt.

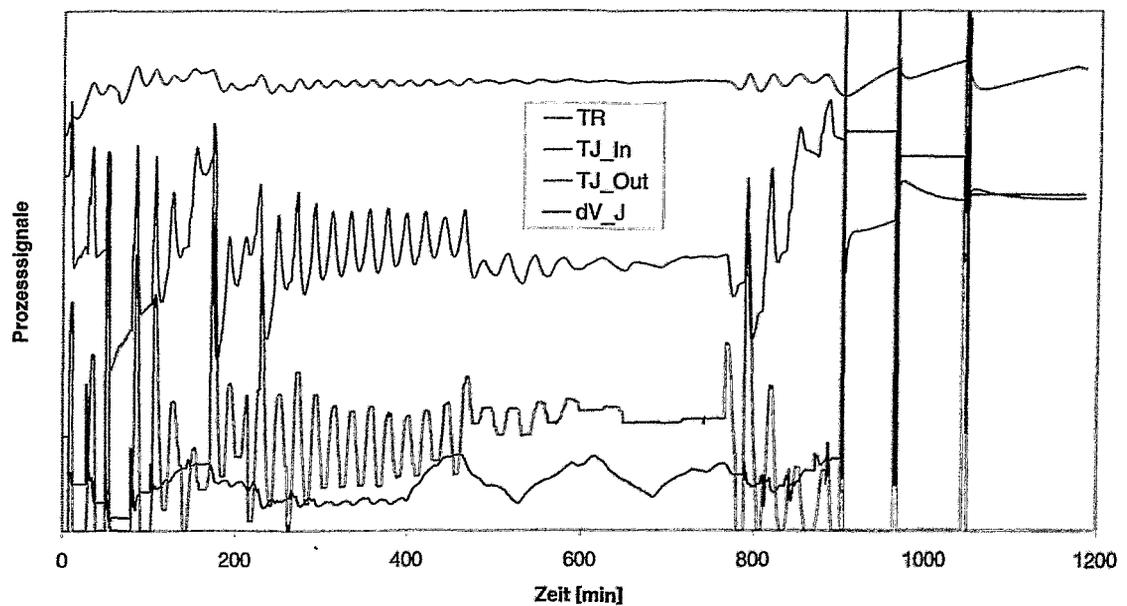


Bild 80: Prozesssignalverläufe des Hydrierbatches 3 in der Produktionsanlage

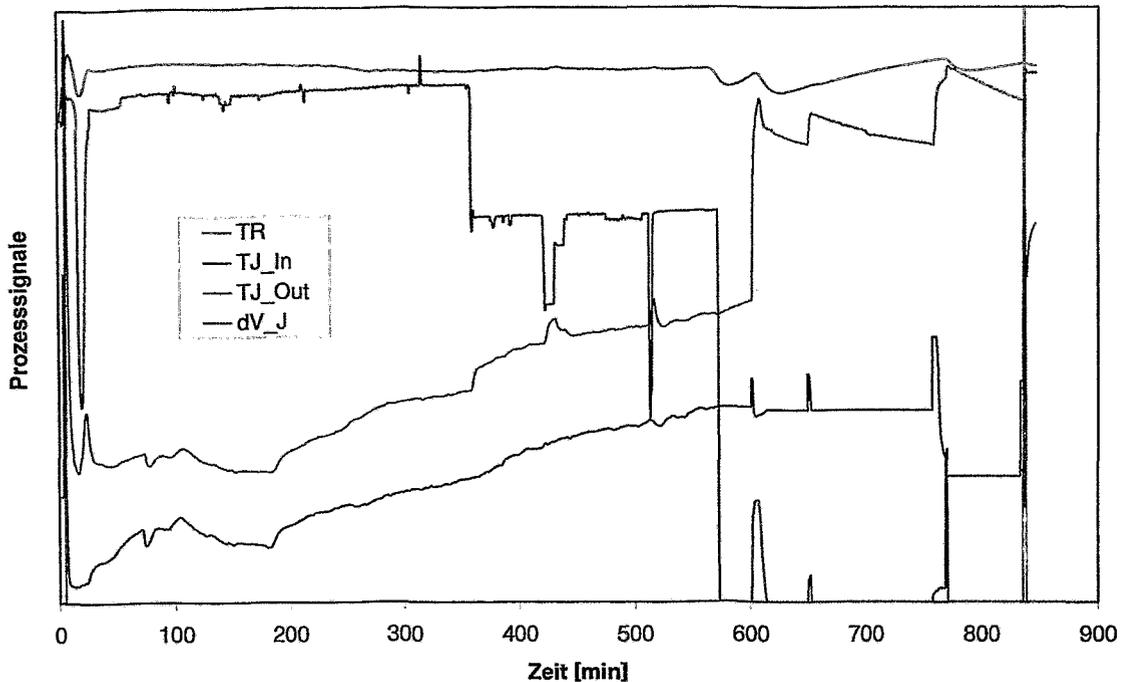


Bild 81: Prozesssignalverläufe des Hydrierbatches 4 in der Produktionsanlage

Während Batch 4 durch einen weitgehend konstanten Kühlmittelvolumenstrom  $dV_J$  während der Hauptreaktionsphase gekennzeichnet ist, variiert der Volumenstrom bei Batch 3 besonders im ersten Teil der Hauptreaktion sehr stark und setzt zeitweilig völlig aus. Dies führt zu starken zeitlichen Fluktuationen der Kühlmitteltemperaturen  $T_J$  und der Reaktortemperaturen  $TR$ , wodurch Modellannahmen hinsichtlich Durchmischung, Wärmetransport und Zeitkonstanten des Gesamtsystems verletzt werden.

Ein Betriebsregime gemäß Bild 80 ist somit beim Einsatz von MoSys zu vermeiden. Ist eine derartige Prozessführung unvermeidlich, so sind für die Beibehaltung der Genauigkeit des Systems entsprechende Erweiterungen des physikochemischen Modells und/oder der adaptiven Komponenten erforderlich. Dies führt jedoch unweigerlich zu einer Erhöhung der Rechenzeit und des Aufwandes zur Anpassung des Systems an die jeweilige Zielanlage. Weiterhin ist die Anlage mit zusätzlicher Sensorik (z.B. räumlich verteilte Temperaturmessstellen im Reaktor und Kühlmantel) auszustatten, was zu einer erheblichen Erhöhung der Investitionskosten insbesondere in ex-geschützten Anlagen führt.

In den folgenden Bildern sind die Ergebnisse der HPLC-Analysen und die durch MoSys prädierten relativen Konzentrationen zu den entsprechenden Zeitpunkten der Probenahmen für das Edukt (Bild 82), das Produkt (Bild 83) und das summarische Zwischenprodukt (Bild 84) gegenübergestellt. Aufgrund der abweichenden Prozessführung wurde Batch 3 bei den folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt.

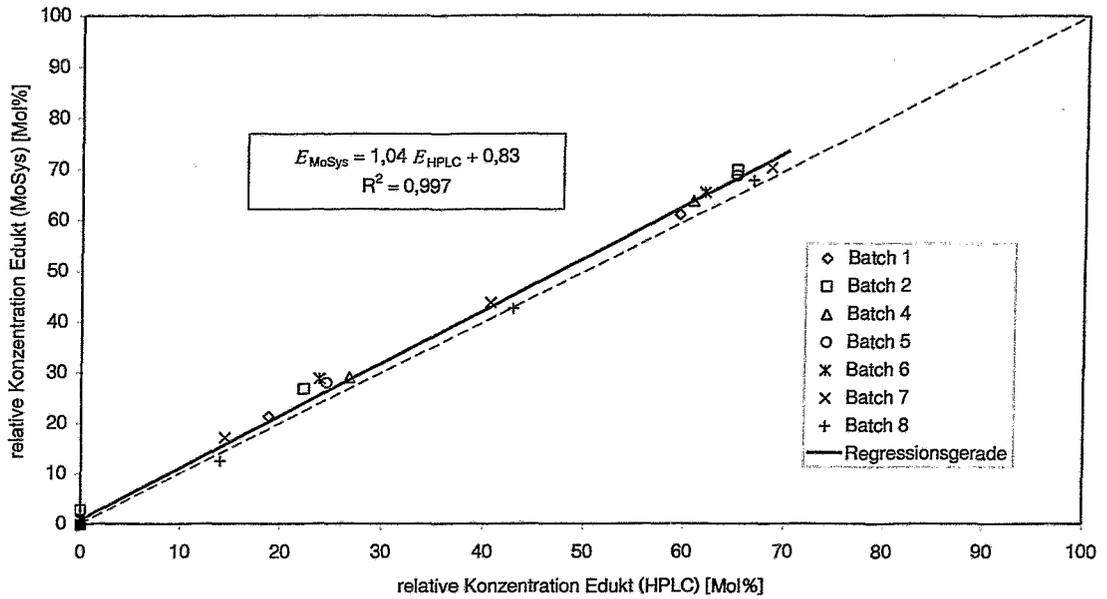


Bild 82: Vergleich von berechneten und gemessenen Eduktkonzentrationen (SNBE)

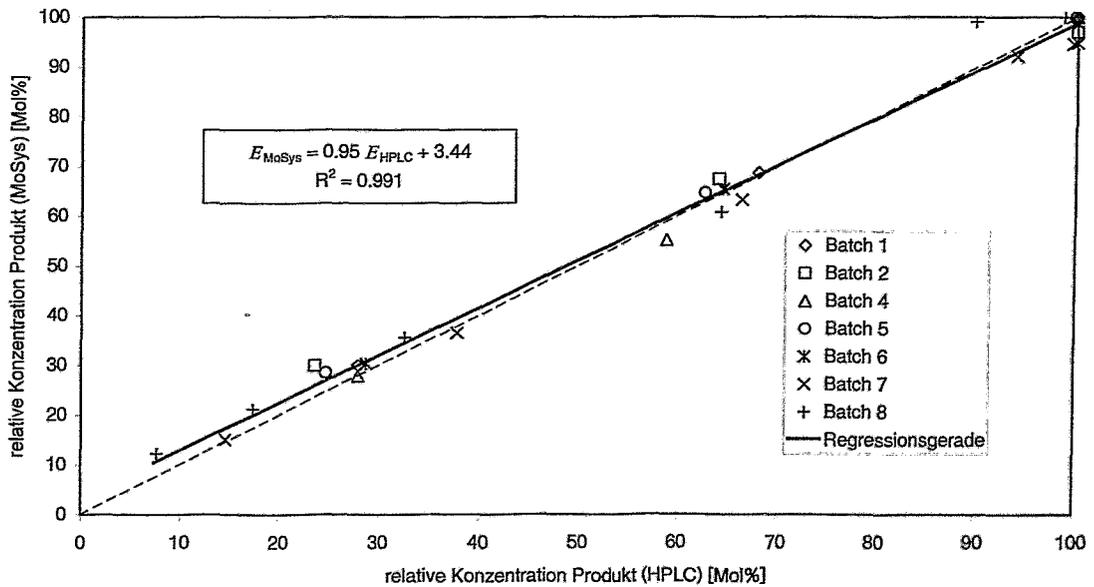


Bild 83: Vergleich von berechneten und gemessenen Produktkonzentrationen (SABE)

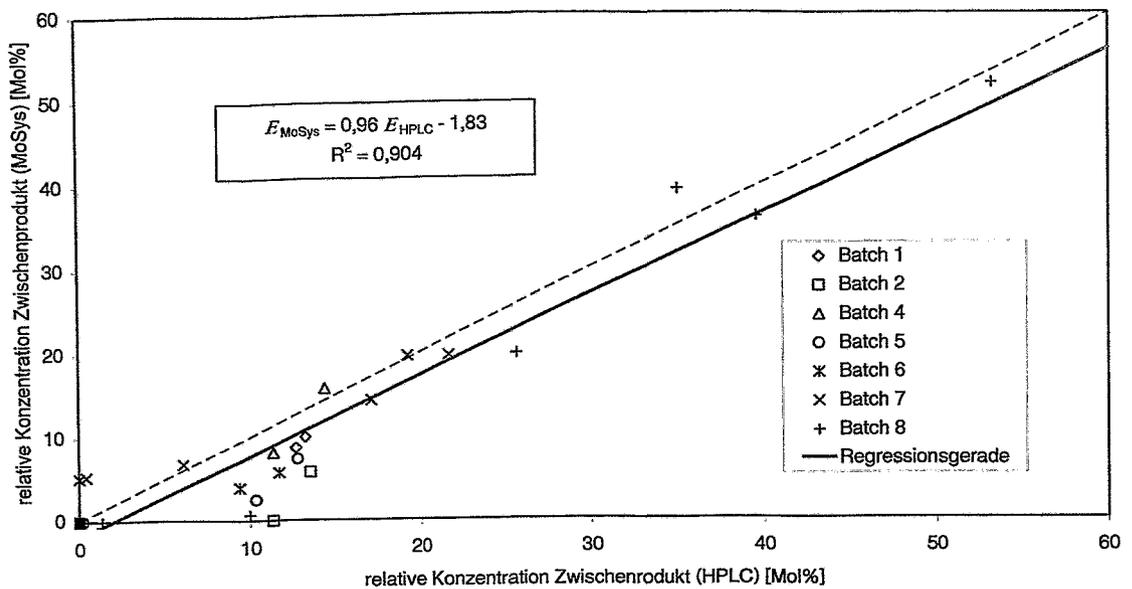


Bild 84: Vergleich von berechneten und gemessenen Konzentrationen des summarischen Zwischenproduktes

Die geringen Abweichungen der Daten von der Idealgeraden (unterbrochene Linie), die Regressionsgerade, die ein Maß für die systematischen Fehler darstellt, sowie der hohe Regressionskoeffizient belegen die Genauigkeit der prädizierten Konzentrationsverläufe. Während die Regressionskoeffizienten für Edukt und Produkt über 0,99 liegen, ergeben sich für das Zwischenprodukt geringfügig größere systematische Abweichungen und größere Streuungen in den Schätzungen der Konzentrationsverläufe. Die Ursache liegt in der Konzentrationsberechnung auf der Grundlage einer Bilanz aus den geschätzten Edukt- und Produktkonzentrationen gemäß Gl. (97) in Kap. 6.5. Der mittlere absolute Fehler liegt jedoch auch hier unter 5 Mol%.

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass MoSys kein Ersatz für eine exakte Analytik darstellen soll. Vielmehr ist das Ziel, erwünschte Betriebszustände (z. B. möglichst gleichmäßige Reaktionsgeschwindigkeit bei geringer Zwischenproduktakkumulation) von unerwünschten Betriebszuständen (z. B. hohe Zwischenproduktakkumulation) zu unterscheiden. Dass die Genauigkeit der prädizierten Konzentrationsverläufe für die Erfüllung dieser Aufgabe ausreichend ist, verdeutlicht Bild 85.

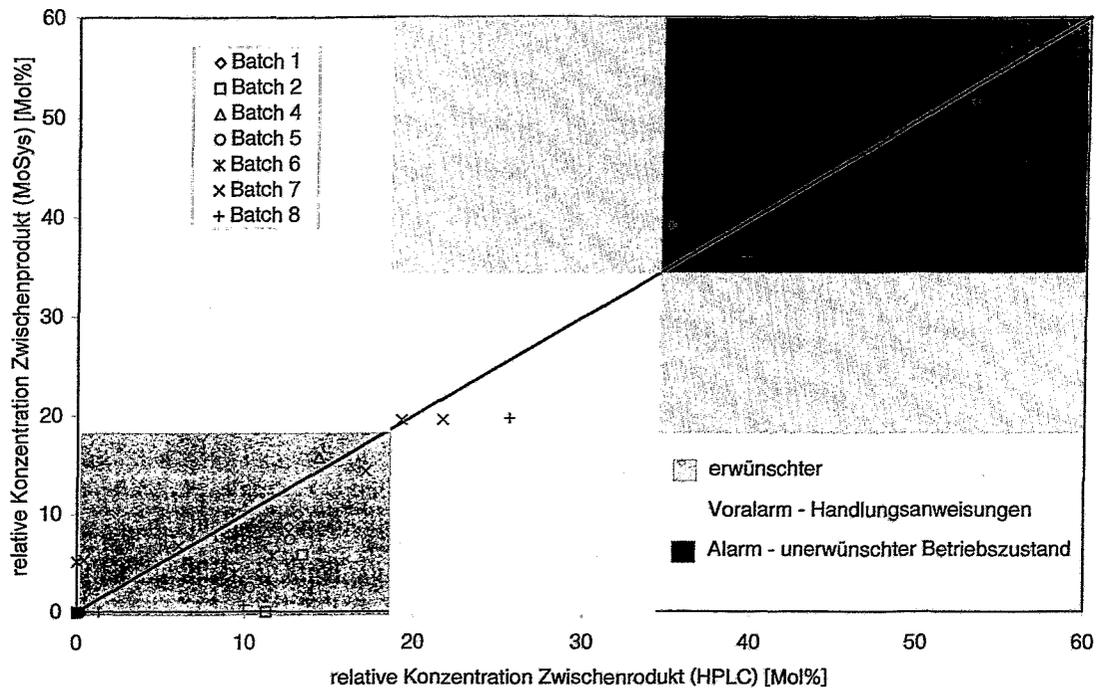


Bild 85: Beispiel für eine Zustandsklassifikation anhand der prädizierten Zwischenproduktkonzentrationen

Im Bild 85 wurde anhand festgelegter Schwellwerte eine Unterteilung der Betriebszustände der SNBE-Hydrierung in der Produktionsanlage in Form einer Ampelfunktion mit Handlungsanweisungen und Alarmierung realisiert. Die Festlegung der Betriebszustandsgrenzen obliegt dem Betreiber der Anlage auf der Grundlage entsprechender Erfahrungswerte. Aufgrund der Archivierungsfunktion des BIMS/MoSys wird mit dem Dauerbetrieb des Systems zusätzliches Prozesswissen generiert, das als Grundlage für die Optimierung der Zustandsgrenzen und Handlungsanweisungen genutzt werden kann.

#### 9.4.2 Reaktionsfortschritt und Prädiktion des Hauptreaktionsendes

Zur Berechnung des Reaktionsfortschrittes wird der aktuelle chemische Umsatz genutzt. Die Prädiktion des Endes der Hauptreaktion erfolgt auf Grundlage der Extrapolation der Umsatzverläufe. Das Ende der Hauptreaktion ist durch eine plötzliche Verringerung des Wasserstoffverbrauchs und der Reaktionsleistung gekennzeichnet. Dies führt zu einer Verringerung des Anstiegs der Umsatzverläufe. Dieser „Knick“ in den Umsatzkurven wird zur Detektion des Hauptreaktionsendes genutzt. Bild 86 zeigt exemplarisch die Umsatzverläufe und den durch MoSys vorhergesagten Verlauf der verbleibenden Reaktionszeit für Batch 6 der zweiten SA-BE-Produktionskampagne.

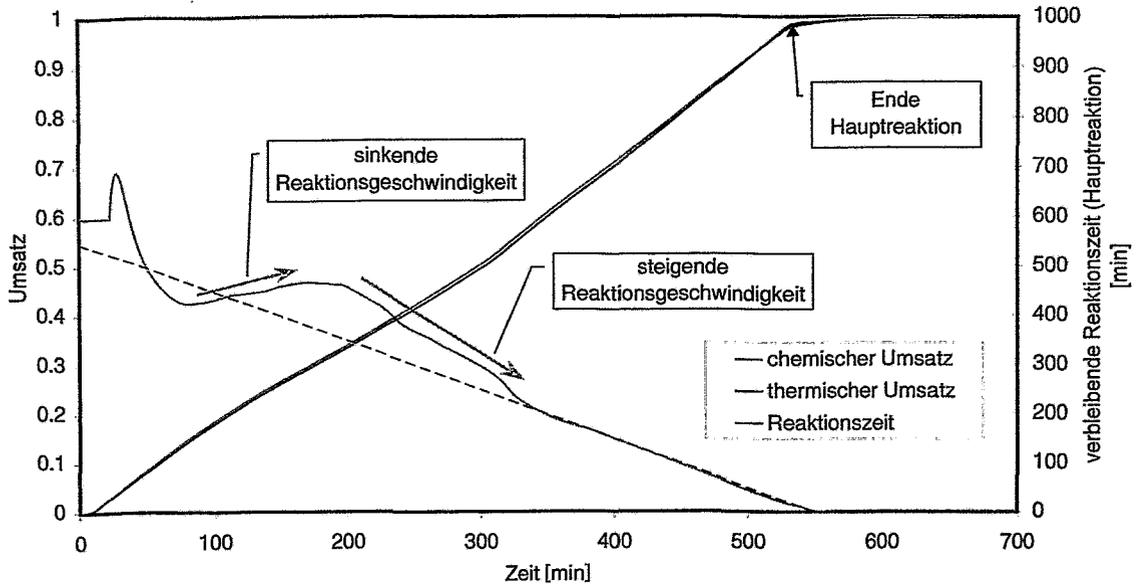


Bild 86: Umsatzverläufe und Prädiktion der verbleibenden Reaktionszeit (Batch 6)

Um starke Schwingungen bei der Abschätzung der verbleibenden Reaktionszeit durch Instabilitäten beim Anfahren des Prozesses zu vermeiden, erfolgt der Start der Berechnung bei einem chemischen Umsatz von 3%. Davor wird die verbleibende Reaktionszeit auf einen Standardwert von 600 Minuten gesetzt. Anhand der prädizierten Restdauer im Bild 86 kann erkannt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sich 80 Minuten erheblich verlangsamt. Nach ca. 3 Stunden wurde die Prozessgeschwindigkeit durch eine Erhöhung des Wasserstoffdruckes beschleunigt.

Die durch MoSys berechneten Umsatzverläufe und die vorhergesagte Restdauer der Hauptreaktion eines weiteren Batches der zweiten Hydrierkampagne sind im Bild 87 dargestellt.

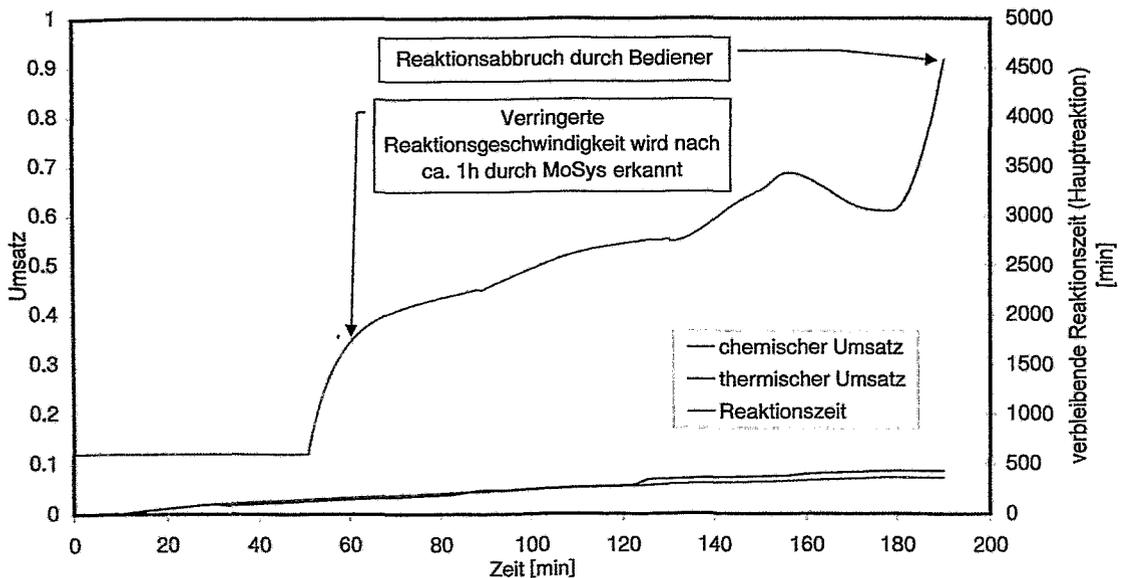


Bild 87: Umsatzverläufe und vorhergesagte Restdauer eines Hydrierbatches mit stark verringerter Reaktionsgeschwindigkeit (abgebrochen)

Trotz Einhaltung der Standard-Reaktionsbedingungen lief dieser Batch mit extrem verringerter Prozessgeschwindigkeit ab. Die Reaktion wurde nach 3 Stunden durch den Operator abgebrochen. Aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit beginnt MoSys erst nach 50 Minuten eine Restdauer aus den thermischen und chemischen Umsatzverläufen zu schätzen. Bereits nach einer Stunde erkennt MoSys deutlich, dass eine extrem verringerte Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt.

Diese zwei Beispiele verdeutlichen, dass durch den Einsatz von MoSys Operator-Handlungen zur Beeinflussung der Reaktionsführung wesentlich früher, als bei ausschließlicher Kenntnis der Prozessdatenverläufe erfolgen können.

#### 9.4.3 Datenanalyse zur Abschätzung der Genauigkeit von MoSys

Zur Beurteilung der Genauigkeit der von MoSys prädizierten Konzentrationsverläufe wurde durch den Projektpartner Degussa AG eine Datenanalyse mittels entsprechender statistischer Methoden durchgeführt. Grundlage bildeten die MoSys-Ergebnisse und Analysedaten der zweiten SABE-Produktionskampagne.

Im Bild 88 wird die Verteilung des Fehlers zwischen Labormesswert und MoSys-Schätzung wiedergegeben. Hierbei fanden alle acht Batches der zweiten Kampagne Berücksichtigung, also auch Batch 3 mit abweichender Prozessführung.

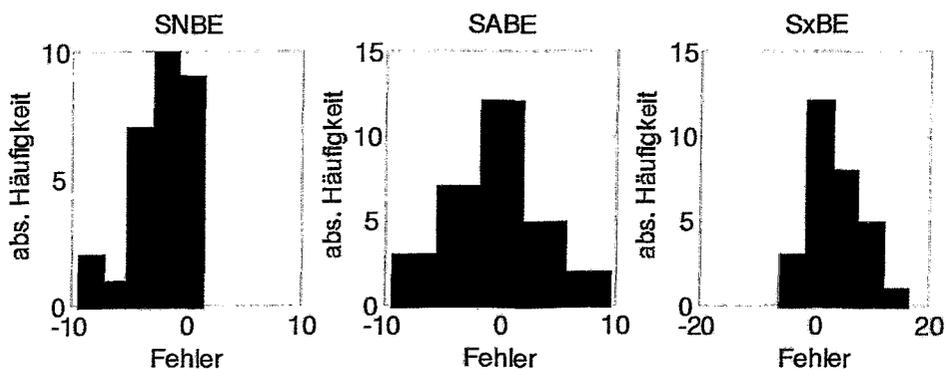


Bild 88: Verteilungen der Fehler zwischen Labormesswert und MoSys-Konzentrations-schätzung

Während der Produkt-Fehler (SABE) relativ symmetrisch um Null verteilt ist, liegen beim Edukt (SNBE) und beim Zwischenprodukt (SxBE) schiefe Verteilungen vor. Daraus lässt sich ableiten, dass die Produktkonzentration im Mittel richtig geschätzt wird. Die Eduktkonzentration wird eher zu hoch geschätzt und daraus resultiert, dass die Zwischenproduktkonzentration eher zu niedrig geschätzt wird. Die Fehler sind nicht stochastisch unabhängig, da sich die Konzentrationen sowohl bei MoSys als auch bei den Labormessungen zu 100% addieren.

Die mittlere quadratische Abweichung ( $MSE = \text{Mean Squared Error}$ ) ist ein Maß für die Güte der Schätzung, das sowohl die Verzerrung der Schätzung als auch den Bias mit einbezieht. Um wieder zu einer Größe zu kommen, die die gleiche Einheit wie die gemessenen und geschätzten Parameter hat, betrachtet man auch häufig die Wurzel aus dem mittleren quadratischen Fehler ( $RMSE = \text{Root Mean Squared Error}$ ). Man erhält für die drei Messungen RMSE-Werte gemäß Tabelle 14.

Tabelle 14: Werte des RMSE für die Konzentrationsschätzungen von Edukt, Produkt und Zwischenprodukt

Charge	RMSE [Mol%]		
	SNBE	SABE	SxBE
1	2.34972	1.48699	3.65727
2	3.52577	5.52472	7.93142
3	7.55784	8.32623	11.3952
4	2.16962	2.0611	2.04761
5	3.12531	2.43518	5.4816
6	3.77258	1.3322	4.72564
7	2.06783	3.64028	3.58316
8	0.83321	4.93423	5.12019

Man kann erkennen, dass der mittlere Fehler für die Zwischenproduktakkumulation 6% nur zweimal überschreitet, ansonsten aber eher deutlich darunter liegt (Vergleich: HPLC-Analyse hat einen Fehler von  $\pm 5\%$ ). Die Fehler für die Eduktschätzungen liegen bis auf Charge 4 immer unter 4% (Vergleich: HPLC-Analyse  $\pm 2.5\%$ ). Die Fehler für die Schätzung der Produktkonzentration überschreiten die 5% Marke ebenfalls nur zweimal (Vergleich: HPLC-Analyse  $\pm 2.5\%$ ).

Zusammenfassend können folgende Aussagen zur Genauigkeit von MoSys getroffen werden:

- MoSys ist sehr gut in der Lage, den qualitativen Verlauf der Edukt-, Produkt und Zwischenproduktkonzentration zu präzisieren. Der Fehler ist nur etwa doppelt so groß wie bei einer HPLC-Analyse.
- Schwierigkeiten treten bei starken Schwingungen im Prozess auf.
- Es wird eher mehr Edukt als tatsächlich vorhanden prädiert, bzw. tendenziell eher zu wenig Zwischenprodukt.
- Für eine sinnvolle Angabe von Vertrauensintervallen ist die Datenmenge noch zu gering.

#### 9.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Online-Erprobung von BIMS/MoSys während der zweiten SABE-Produktionskampagne zusammengefasst:

- Die Onlinefähigkeit von BIMS/MoSys wurde erfolgreich nachgewiesen. Systemabstürze, Fehlfunktionen oder negative Rückwirkungen auf das PLS der Produktionsanlage traten nicht auf.
- MoSys ist in der Lage, den Verlauf der Edukt-, Produkt- und Zwischenproduktkonzentrationen ohne den Einsatz einer chemischen Online-Prozessanalytik zu präzisieren.
- Die Genauigkeit ist für eine Zustandsklassifikation hinsichtlich der Zwischenproduktakkumulation ausreichend.
- Starke Schwingungen im Prozess führen zur verringerten Genauigkeit der Konzentrations-schätzungen. Die Software arbeitet jedoch stabil.
- Abweichende Prozessverläufe, wie z. B. verringerte Reaktionsgeschwindigkeiten, werden durch die Schätzung der Konzentrationsverläufe und durch die Prädiktion des voraussichtlichen Hauptreaktionsendes frühzeitig erkannt.
- Die Kenntnis der Umsatzverläufe, der prädierten Reaktionszeit und der Konzentrationsverläufe dient, bedingt durch die in BIMS implementierte Archivierungsfunktion, dem Aufbau von weiterführendem Prozesswissen und kann als Grundlage für Optimierungen des Produktionsprozesses und des Zustandserkennungssystems genutzt werden.

Die Online-Erprobung von BIMS/MoSys wird somit von allen Projektpartnern, insbesondere vom Anlagenbetreiber, als erfolgreich eingeschätzt.

## 9.5 Betriebserfahrungen

Die Darstellung der Ergebnisse des Online-Zustandserkennungssystems erfolgt anhand einer nutzergerechten Prozessgrafik (Bild 89).

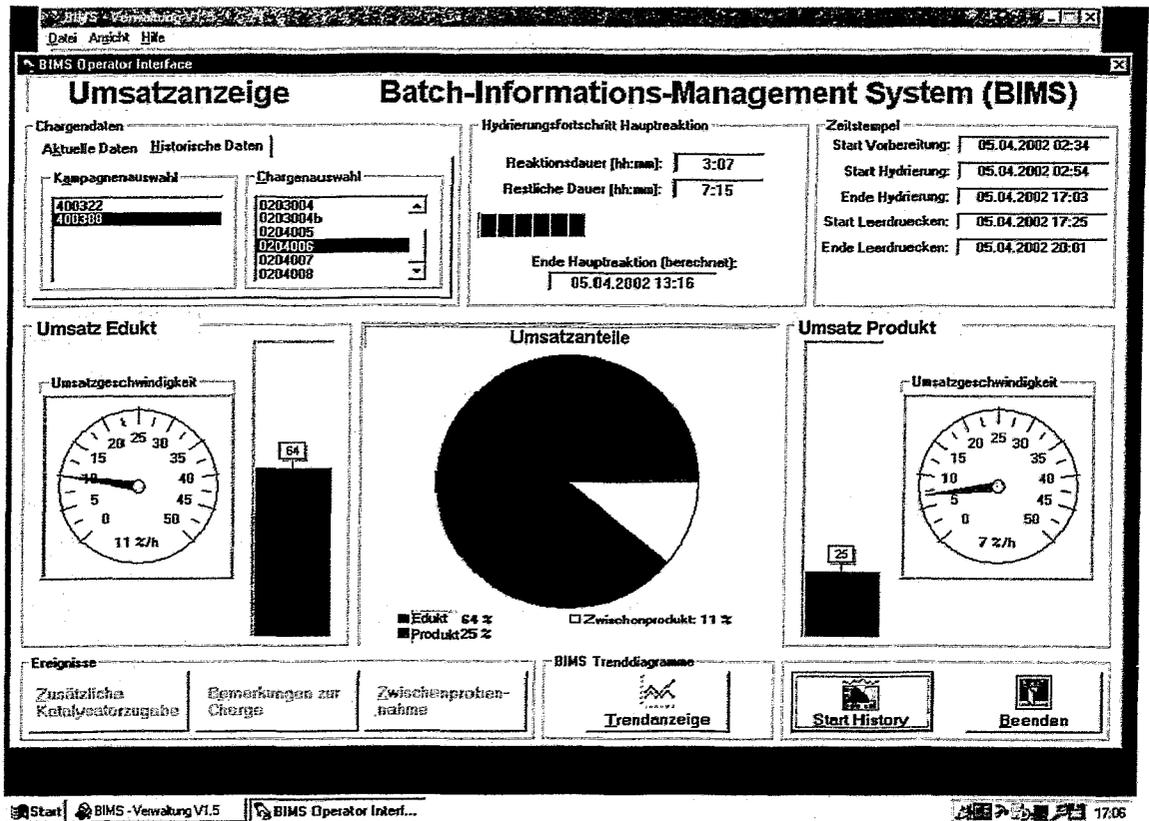


Bild 89: BIMS/MoSys-Umsatzanzeige (Screenshot)

Für den Bediener werden in dieser Grafik während des Prozessgeschehens folgende, den aktuellen Prozesszustand beschreibende Informationen verdichtet und online dargestellt:

- Umsatzgeschwindigkeit
- Konzentrationen von Edukt, Zwischenprodukt und Produkt
- Dauer und verbleibende Restzeit der Hauptreaktion.

Das Modul Trendanzeige erlaubt neben der zeitlichen Darstellung von Verläufen der Prozessgrößen zusätzlich die Visualisierung der MoSys-Ergebnisse. Beispielsweise sind im Bild 90 die Konzentrationsprofile des Eduktes und Produktes zusammen mit dem H<sub>2</sub>-Verbrauch und der H<sub>2</sub>-Temperatur dargestellt. Welche Kombinationen dargestellt werden sollen, ist anhand der angezeigten Auswahlliste für die Prozessdaten und MoSys-Ergebnisse auszuwählen.

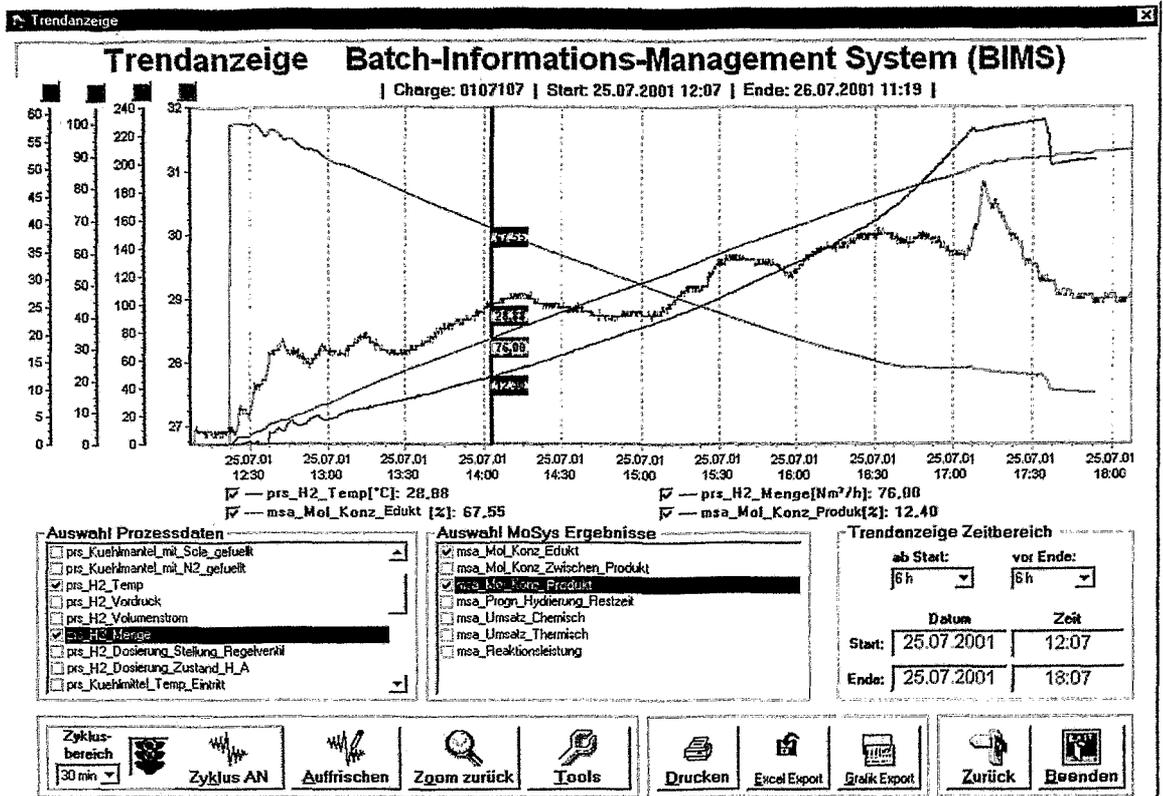


Bild 90: BIMS/MoSys-Trendanzeige (Screenshot)

Nach Durchführung der Kampagne unter Nutzung des BIMS/MoSys wird die Zustandserkennung folgendermaßen beurteilt:

Die Bedienung des BIMS und die Interpretierbarkeit der visualisierten Zustandsinformationen werden aus Sicht der Anlagenfahrer mit „gut“ bewertet, da:

- Oberfläche und Handhabung des BIMS dem „Windows“-Standard entspricht,
- die Bedienphilosophie bereits aus der Prozessleittechnik bekannt ist und
- die dargestellten Zustandsinformationen leicht verständlich sind.

Die über das BIMS/MoSys zusätzlich zur Verfügung gestellte verdichtete Information über den Verlauf des Hydrierprozesses ermöglicht es, dem Bediener während des Prozessverlaufs korrigierend einzugreifen. Folgende Bedienereingriffe sind für den Beispielprozess denkbar:

- Hydrierung abbrechen, da ein zufriedenstellender Batchverlauf nicht mehr möglich ist,
- Hydrierung unterbrechen, um gezielt den Batchverlauf zu beeinflussen (z.B. Katalysatorzugabe),
- Beeinflussung des Hydrierverlaufes durch Variation von Prozessparametern (z. B. Temperatur, Druck, Rührerdrehzahl, s. Tabelle 10 in Kap. 6.2) oder
- Hydrierung weiterlaufen lassen, da eine längere Hydrierdauer aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten einer Katalysatorzugabe vorgezogen wird.

Des Weiteren unterstützt BIMS/MoSys den Bediener bei der Prozessführung durch den Vergleich aktueller vs. historischer Trends („Muster-Batche“).

Neben den Bedienern bietet das System auch den Prozessexperten wertvolle Informationen. Die Verfügbarkeit vollständiger, den Batchprozess beschreibender historischer Daten (Prozess- und Qualitätsdaten sowie MoSys-Ergebnisse) kann z. B. genutzt werden, um:

- das Prozesswissens zu erweitern,
- die Ursachen von Fehlern (z.B. durch Datenexport in MS Office) zu analysieren,
- den Prozess zu optimieren und
- den automatisierten Batchreport aufzubauen.

Aufgrund der im Betrieb gesammelten positiven Erfahrungen mit der Zustandserkennung wird das im Rahmen des Projektes entwickelte BIMS/MoSys für die folgenden Hydrier-Kampagnen des Produktes weitergenutzt.

Aus Sicht des Betriebes wird diese Methodik der Zustandserkennung für andere Produkte als interessant eingeschätzt, wenn der Prozess folgendermaßen charakterisiert ist:

- Vorliegen ähnlicher Prozessverläufe und signifikante Schwankungen in
  - Ausbeute,
  - Qualität (z.B. Nebenproduktbildung) oder
  - Prozesszeit,
- Aufsummieren geringer Unterschiede beim Prozessbeginn zu großen Abweichungen vom gewünschten Ergebnis,
- geringe Produktvielfalt, d.h. Produkte laufen häufig auf einer bestimmten Anlage,
- Anlagen mit hoher Auslastung und Produkten mit schwankenden Prozesszeiten oder
- sicherheitstechnisch schwierige Prozesse, bei denen das Risikopotenzial nicht rechtzeitig aus den Prozessverläufen erkennbar ist.

## 10 Verbreitung der Technik

### 10.1 Voraussetzungen und Randbedingungen

Die grundlegende Voraussetzung für den Einsatz eines Online-Monitoring-Systems, das auf adaptiven Stoff- und Wärmebilanzen basiert, ist die Charakterisierung des chemischen Prozesses in der Zielanlage durch einen ausreichend exothermen Batch- oder Semibatchprozess, bei dem die geeignete Information in den Wärme- und Stoffbilanzen enthalten sind. Ausgehend von dieser Bedingung sind derartige Online-Monitoring-Systeme für eine Vielzahl von Überwachungsaufgaben einsetzbar, von denen nachfolgend einige exemplarisch aufgeführt sind:

- Erfassung von Konzentrationsverläufen (Soft-Concentration-Sensor),
- Edukt- und Zwischenproduktakkumulationen,
- Reaktionsgeschwindigkeiten (Reaktionsfortschritt, Prädiktion des Reaktionsendes),
- Fouling-Detektion (Verschlechterung des Wärmetransports durch Ablagerungen),
- Überwachung von Katalysatoraktivitäten,
- Detektion von Durchmischungsproblemen.

Auf Grundlage der bei der Bearbeitung des Forschungsprojektes gewonnenen Erkenntnisse wurde ein allgemeines Vorgehensmodell erarbeitet, das die Basis für die Implementierung eines Online-Monitoring-Systems bilden sollte. Hierbei wird zunächst von einer Maximalvariante ausgegangen, die durch folgende Bedingungen gekennzeichnet ist:

- neuerrichtete Anlage oder Anlage, die noch nicht mit MoSys ausgerüstet ist,
- neue Überwachungsaufgabe und
- Prozesseinführung oder ein Prozess, der bislang nicht durch MoSys überwacht wurde.

### 10.2 Allgemeines Vorgehensmodell

Zu dem allgemeinen Vorgehensmodell gehören folgende Arbeitsschritte:

#### (1) *Definition der Zielstellung*

Eine exakte Zielstellung bildet die Grundlage für die Machbarkeitsstudie, die Potenzialanalyse sowie für die Konzeptentwicklung und das Design des Zustandserkennungssystems. Die Definition der Aufgabenstellung schließt Anforderungen an die Genauigkeit und Sensitivität des Systems ein.

#### (2) *Machbarkeitsstudie*

Hierbei ist zunächst zu prüfen, ob die o.a. Grundvoraussetzung für den Einsatz des Zustandserkennungssystems erfüllt ist. Dies ist abhängig von der jeweiligen Aufgabenstellung, der erwünschten Genauigkeit und der Auflösung des Systems. Als Entscheidungshilfe ist bereits in dieser Phase der Erwerb von verfügbarem Prozesswissen durch eine erste Prozessanalyse unerlässlich (Aufnahme des Ist-Zustandes):

- Wärmetönung des Prozesses, grobes Prozessmodell,
- Prozessführung,
- Datenakquisition,
- prozessnahe IT-Struktur,
- vorhandene Prozessmesstechnik und Analytik.

Ziel der Machbarkeitsstudie ist eine Entscheidung über die Realisierbarkeit des Zustandserkennungssystems:

- realisierbar für die formulierte Aufgabenstellung,

- realisierbar nach Modifikation der Aufgabenstellung,
- nicht realisierbar.

### **(3) Potenzialanalyse**

Im Rahmen der Potenzialanalyse erfolgt eine Gegenüberstellung von Kosten und Nutzen des zu implementierenden Zustandserkennungssystems. Zusätzliche Kosten können entstehen z. B. durch:

- Aufrüstung der Prozessmesstechnik und Analytik,
- Aufrüstung der IT-Struktur,
- F&E-Aufwand und
- Wartungsaufwand.

Der Nutzen ergibt sich aus:

- Erhöhung der Anlagen- und Umweltsicherheit,
- Verbesserung von Ausbeute und Produktqualität,
- Einsparung von Stoff- und Energieressourcen,
- Optimierung von Wartungsintervallen, Logistik und Prozessmanagement sowie
- Generierung von zusätzlichem Prozesswissen als Grundlage zur Prozessoptimierung.

Ziel der Potenzialanalyse ist die Entscheidungsfindung bezüglich:

- Einsatz des Zustandserkennungssystems,
- Einsatz des Zustandserkennungssystems nach Modifikation der Aufgabenstellung oder
- Ablehnung des Zustandserkennungssystems.
- 

### **(4) Erarbeitung des Konzeptes der notwendigen und vom Anwender gewünschten Nutzerinteraktionen**

Soweit nicht bereits in der Aufgabenstellung festgelegt, sind die entsprechenden MoSys-Ausgaben an den Nutzer zu definieren. Dies können sein:

- Trenddarstellungen, Diagramme,
- numerische Ausgaben und/oder Textausgaben,
- Warnmeldungen, Warnsignale und
- Handlungsanweisungen.

Weiterhin ist festzulegen, in welcher Form Nutzereingaben, wie z.B.

- Eingangsdatensätze für Berechnungen,
- Systemkonfigurationen,
- Bestätigungen von Meldungen,
- Analysedaten u.a.

zu erfolgen haben. Evtl. sind verschiedene Nutzungs-/Freigabeebenen zu definieren. Falls eine Rückkopplung des Systems auf den Prozess erwünscht ist, sind die notwendigen Schnittstellen zu definieren.

### **(5) Auswahl der Implementierungsform des Zustandserkennungssystems**

Aus der Sicht der Projektpartner sind folgende Implementierungsformen für ein Online-Zustandserkennungssystem als industriell relevant anzusehen:

- (a) Implementierung als Komponente des PLS oder
- (b) Implementierung als eine Applikation eines Prozess- oder Batch- Informations- Management-Systems (PIMS/BIMS) (im vorliegenden Projekt realisiert)

Variante (a) ist bei Verwendung des Systems als Stand-alone-Applikation zu bevorzugen, insbesondere wenn kein PIMS/BIMS an der Ziellanlage vorhanden oder geplant ist und wenn

keine Ausweitung des Systems auf mehrere Anlagen und Prozesse vorgesehen ist. Variante (b) bietet Vorteile bezüglich Erweiterbarkeit und Flexibilität des Systems, insbesondere wenn an der Zielanlage bereits ein BIMS/PIMS vorhanden oder geplant ist. Sie gewährleistet eine weitestgehende Entkopplung des Zustandserkennungssystems vom PLS (falls erwünscht).

#### **(6) Erarbeitung eines Reaktionsmodells/ Reaktionsaufklärung**

Abhängig von der Aufgabenstellung ist ein Modell der chemischen Reaktion des Zielprozesses, ggf. unter Einbeziehung von Folge-, Parallel- und Nebenreaktionen, zu erarbeiten. Zur Beschaffung der benötigten Informationen dienen:

- Literaturrecherchen,
- Bereitstellung von innerbetrieblichem Informationsmaterial und
- Experimente im Labormaßstab zur Reaktionsaufklärung.

#### **(7) Aufstellung des physikochemischen Bilanzmodells**

Unter Berücksichtigung der Zielstellung, der gewünschten bzw. notwendigen MoSys-Ausgaben sowie der Prozessführung in der Zielanlage sind die für das Zustandserkennungssystem erforderlichen Energie- und Stoffbilanzen zu erstellen und in ein Gesamtmodell zu integrieren, das die gewünschten Ausgabedaten bereitstellt.

#### **(8) Modellanalyse**

Ziel der Analyse des Bilanzmodells ist die endgültige Definition der für das Zustandserkennungssystem benötigten Eingangsdaten. Im Einzelnen sind dies:

- Prozesssignale,
- Steuersignale,
- Anlagenkennwerte,
- thermokinetische Prozesskennwerte,
- Stoffdaten und
- Analysedaten.

Die Modellanalyse schließt eine Sensitivitätsanalyse sowie Fehlerrechnungen ein um Genauigkeitsanforderungen an die Eingangsdaten zu definieren und evtl. sinnvolle Modellvereinfachungen zu realisieren.

#### **(9) Anpassung der Prozessführung**

Gegebenenfalls können geringe Modifikationen in der Prozessführung zu Modellvereinfachungen führen, die eine Verringerung der Anzahl der Eingangsdaten oder deren Genauigkeit zulassen (Kostensparnis). Weiterhin kann sich eine modifizierte Prozessführung positiv auf die Robustheit, Sensitivität und Genauigkeit des Zustandserkennungssystems auswirken.

#### **(10) Messtechnische Aus- oder Nachrüstung der Zielanlage**

Auf Grundlage der Ergebnisse der Modellanalyse ist die Beschaffung evtl. benötigter Prozessmesstechnik einzuleiten. Werden zusätzliche Analysedaten benötigt, so ist weiterhin die Beschaffung der entsprechenden Analysemethoden und -geräte erforderlich.

#### **(11) Beschaffung der Eingangsparameter des Zustandserkennungssystems**

Für die Ermittlung der im Zuge der Modellanalyse definierten Anlagenkennwerte, Prozessparameter und Stoffdaten stehen prinzipiell folgende Methoden zur Verfügung:

- Literaturrecherchen,
- Prozess- und Anlagendokumentationen,
- Berechnung mittels halbempirischer oder empirischer Modelle (Genauigkeit beachten!),
- Berechnung aus historischen Prozessdaten der Zielanlage und
- experimentelle Ermittlung in der Zielanlage und/oder im Labormaßstab

### ***(12) Implementierung des Bilanzmodells (Testversion)***

Die Implementierung des Bilanzmodells zum Test und zur Optimierung des Zustandserkennungssystems erfolgt zunächst als Offline-Version. Hierbei sollte eine Entwicklungsumgebung zur Anwendung kommen, die problemlose Softwareänderungen, Ausgaben von Zwischenergebnissen, Kontrollrechnungen u.ä. unterstützt (z.B. MATLAB®).

### ***(13) Test/ Modifizierung des Bilanzmodells***

Zum Test des Bilanzmodells stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

- (a) Nutzung von historischen Prozessdaten aus der Zielanlage,
- (b) Durchführung von Experimenten im Labor- und/oder Technikumsmaßstab unter Produktionsbedingungen.

Variante (a) bedingt das Vorhandensein aller für das Zustandserkennungssystem notwendigen Prozess- und Analysedaten aus früheren Produktionsbatches. Hierbei ist es entscheidend, dass sowohl Daten aus bestimmungsgemäßen (ungestörten) Batches als auch aus Produktionsläufen, bei denen die vom Zustandserkennungssystem zu detektierenden Abweichungen/ Störungen auftraten, in ausreichender Zahl zur Verfügung stehen.

Variante (b) setzt ein Scale-down des Produktionsprozesses in den Labor- oder Technikumsmaßstab und die Kenntnis der jeweiligen Anlagenparameter voraus. Gegebenenfalls sind hierzu entsprechende Vorversuche durchzuführen. Im Zuge der Modelloptimierung erfolgt eine Anpassung des Zustandserkennungssystems an die Realität mit Hilfe der Prozessdaten aus der Ziel-, Labor- und Technikumsanlage. Die Optimierung umfasst folgende Modifikationen:

- Einbeziehung der Anlagen- und Prozessdynamik,
- Berücksichtigung des Signalrauschens (Signalvorverarbeitung/ Filterung),
- Feintuning der Modellparameter und
- Einbeziehung adaptiver Modellkomponenten (z.B. neuronale Netze).

### ***(14) Implementierung des Zustandserkennungssystems (Online-Version)***

Die Online-Version des MoSys beinhaltet folgende Komponenten:

- Optimiertes Wärme- und Stoffbilanzmodell mit adaptiven Komponenten,
- Schnittstellen zu den Prozess- und Steuersignalen,
- Schnittstellen zu den Ein- und Ausgabemodulen.

Die Ein- und Ausgabemodule können im Zustandserkennungssystem selbst oder in der Softwareumgebung (BIMS/PIMS/PLS) implementiert werden. Bei der Implementierung ist insbesondere die Onlinefähigkeit hinsichtlich:

- Verarbeitungszeit (besonders bei stark transienten Prozessen),
- Synchronisation mit dem Zielprozess,
- Rückwirkungsfreiheit auf den Zielprozess (unerwünschte Effekte),
- Robustheit gegenüber Handeingriffen, Fehlbedienung und abweichender Prozessführung sowie
- Nutzerfreundlichkeit

zu beachten.

### ***(15) Einbindung des Zustandserkennungssystems in die innerbetriebliche Softwareumgebung***

Die Einbindung des MoSys in das BIMS/ PIMS/ PLS schließt die Realisierung der Ein- und Ausgabemodule (falls nicht in MoSys implementiert), die Vorbereitung einer Datenbank mit Handlungsanweisungen für den Operator sowie die Prüfung der Onlinefähigkeit anhand von Testläufen mit realen Prozessdaten ein.

### **(16) Nutzerschulung**

Anhand einer entsprechenden Präsentation sind den potenziellen Anwendern Grundaufbau, Funktion und Nutzen des Zustandserkennungssystems zu erläutern. Daran schließen sich praktische Einweisungen am implementierten System individuell für die einzelnen Nutzergruppen (Systemverantwortlicher, Meister, Anlagenfahrer, Analytiker) an.

### **(17) Anlernphase und Validierung des Zustandserkennungssystems**

Durch den Online-Betrieb werden die adaptiven Modellparameter bestimmt. Das Zustandserkennungssystem wird somit an den realen Produktionsprozess angepasst. In der Validierungsphase erfolgt eine Überprüfung der MoSys-Ausgaben anhand zusätzlicher Analysedaten sowie Informationen aus dem realen Prozess.

### **(18) Testbetrieb, Optimierung, Auswertung**

Nach dem Testbetrieb des Zustandserkennungssystems über mehrere Batches oder Produktionskampagnen sind die von MoSys generierten Daten auszuwerten. Die Ergebnisse bilden die Grundlage für eine Nachoptimierung des Systems sowie für den Erwerb von neuem Prozesswissen.

## **10.3 Anwendung des Vorgehensmodells**

Das in Kap. 10.2 beschriebene Vorgehensmodell ist nicht als sequentieller Arbeitsablauf zu verstehen. Zur Zeiteinsparung ist eine Parallelisierung einzelner Arbeitsschritte empfehlenswert. Andererseits können Rückkopplungen zu vorhergehenden Schritten und Interaktionen zwischen einzelnen Arbeitsschritten notwendig sein. Im Folgenden wird anhand von Blockdiagrammen die Anwendung des Vorgehensmodells auf verschiedene Applikationsfälle dargestellt. Die Blocknummern im Bild 91 entsprechen den Arbeitsschrittnummern des Vorgehensmodells gemäß Kap. 10.2.

Die Applikationsfälle entsprechend der Bilder Bild 91 a) bis e) sind durch folgende Bedingungen gekennzeichnet:

- a) Maximalvariante gemäß Kap. 10.1
- b) Modifizierung von MoSys für neue Überwachungsaufgaben unter Beibehaltung von Prozess und Anlage
- c) Übertragung von MoSys auf einen neuen, physikochemisch ähnlichen Prozess unter Beibehaltung von Anlage und Überwachungsaufgabe
- d) Übertragung von MoSys auf eine andere, nicht baugleiche Anlage unter Beibehaltung von Prozess und Überwachungsaufgabe
- e) Übertragung von MoSys auf eine baugleiche oder weitgehend ähnliche Anlage unter Beibehaltung von Prozess und Überwachungsaufgabe (Minimalvariante)

Bei Anwendung des Vorgehensmodells ist zu beachten, dass die hier dargestellten Applikationsfälle lediglich Beispiele darstellen und somit keine Allgemeingültigkeit besitzen. Sie sollen dem Nutzer vielmehr Anhaltspunkte für die Erstellung einer auf den jeweiligen Applikationsfall zugeschnittenen Vorgehensweise vermitteln.

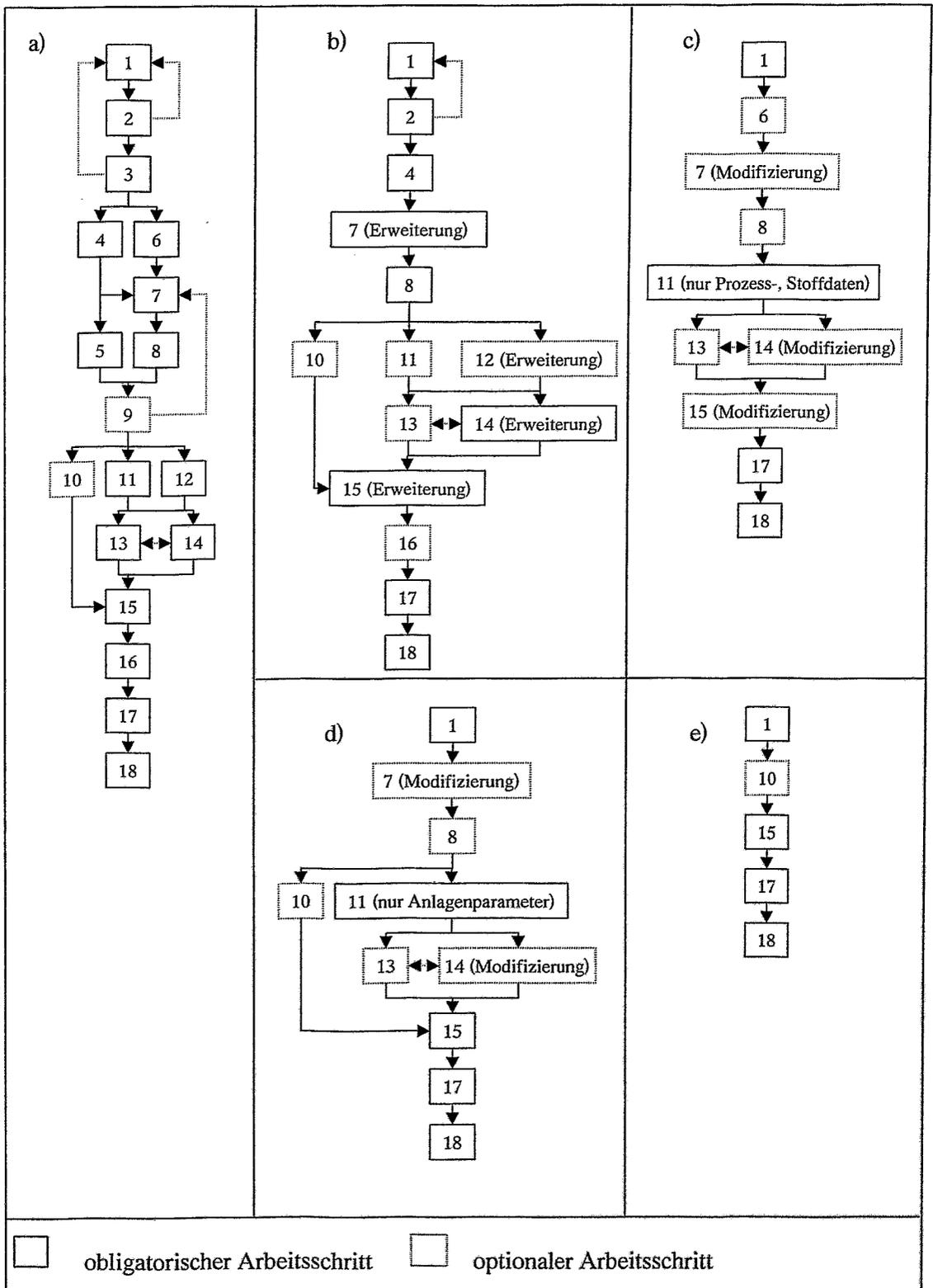


Bild 91: Vorgehensmodelle für verschiedene Applikationsfälle eines MoSys-Einsatzes

a) Maximalvariante, b) neue Überwachungsaufgabe, c) neuer Prozess, d) andere Anlage und e) ähnliche Anlage (Minimalvariante)

## 11 Symbolverzeichnis

$A$	-	Fläche
$a$	-	spezifische Phasengrenzfläche
$B$	-	modifizierte thermische Reaktionskenngröße
$b(x)$	-	binäre Entscheidungsfunktion
$C$	-	Umsatz
$C_p$	-	Wärmekapazität
$c_p$	-	Spezifische Wärmekapazität
$d$	-	Durchmesser
$E$	-	Fehlerfunktion
$E_A$	-	Aktivierungsenergie
$e$	-	Adaptionsregel
$H$	-	Enthalpie
$He$	-	Henry-Konstante
$HTR$	-	Wasserstofftransportrate
$h$	-	Höhe
$K$	-	Kriterium
$k$	-	Anzahl Lernschritte
$k_0$	-	Stoßfaktor
$k_L$	-	Stoffübergangskoeffizient
$k_{Last}$	-	Lastsignal Kühlung
$M$	-	Molare Masse
$m$	-	Masse
$\dot{m}$	-	Massenstrom
$N$	-	Anzahl Summationsschritte
$Ne$	-	Newton-Zahl
$n$	-	Stoffmenge
$\dot{n}$	-	Stoffmengenstrom
$n_{st}$	-	Rührerdrehzahl
$p$	-	Druck
$Q$	-	Wärme
$\dot{Q}$	-	Wärmestrom, Leistung
$R$	-	Allgemeine Gaskonstante
$Re$	-	Reynolds-Zahl
$r$	-	Reaktionsgeschwindigkeit
$S$	-	Summe der Koeffizienten $\alpha_i$
$T$	-	Temperatur
$t$	-	Zeit
$U$	-	Wärmedurchgangskoeffizient
$V$	-	Volumen
$\dot{V}$	-	Volumenstrom
$v_M$	-	Molares Volumen
$X$	-	Konzentration
$\alpha_i$	-	Koeffizienten für Anpassungssystem
$\Delta$	-	Differenz
$\varepsilon$	-	Relative Konzentration
$\eta$	-	Viskosität; Lernrate
$\mu$	-	Momentum

$\rho$	-	Dichte
$\tau$	-	Zeitbasis, Abtastintervall
$\phi$	-	Phi-Faktor

**Indices:**

<i>O</i>	-	Anfangswert
<i>accu</i>	-	akkumuliert
<i>ad</i>	-	adiabatisch
<i>akt</i>	-	aktuell
<i>Amb</i>	-	Umgebung
<i>App</i>	-	Apparatur
<i>B</i>	-	Siedebedingungen
<i>ch</i>	-	chemisch
<i>Dos</i>	-	Dosierung
<i>dp</i>	-	Druckänderung
<i>dyn</i>	-	dynamisch
<i>e</i>	-	Endwert
<i>el</i>	-	elektrisch
<i>erwartet</i>	-	erwarteter Wert
<i>ESA</i>	-	Essigsäureanhydrid
<i>F</i>	-	Flüssigphase
<i>flow</i>	-	Fluss
<i>füll</i>	-	Füllstand
<i>G</i>	-	Gasphase
<i>Gas</i>	-	Gasraum
<i>in</i>	-	Einlass
<i>IP</i>	-	Isopropanol
<i>ist</i>	-	Istwert
<i>j</i>	-	Mantel
<i>Kat</i>	-	Katalysator
<i>korr</i>	-	Korrektur
<i>L</i>	-	Flüssigkeit
<i>loss</i>	-	Verlust
<i>M</i>	-	molar
<i>m</i>	-	Mittelwert
<i>max</i>	-	Maximalwert, Grenzwert
<i>ME</i>	-	Methanol
<i>min</i>	-	Minimalwert
<i>N</i>	-	Normbedingungen
<i>NaAc</i>	-	Natriumacetat
<i>out</i>	-	Auslass
<i>R</i>	-	Reaktorinhalt, Reaktion
<i>RW</i>	-	Reaktorwand
<i>SABE</i>	-	substituierter Aminobenzoesäureester
<i>SNBE</i>	-	substituierter Nitrobenzoesäureester
<i>st</i>	-	Rührer
<i>start</i>	-	Startwert
<i>static</i>	-	statisch
<i>stöch</i>	-	stöchiometrisch
<i>th</i>	-	thermisch
<i>V</i>	-	Verhältnis

Vorl	-	Vorlage
ZP	-	Zwischenprodukt

## 12 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die wesentlichen Ergebnisse des Teilvorhabens „Konzipierung und Erprobung des Zustands-erkenntnisverfahrens“ im Verbundprojekt „Umweltgerechte Prozessführung und Zustands-erkennung in Chemieanlagen mit neuronalen Netzen“ werden im Folgenden thesenartig zusammengefasst.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde ein Konzept zur umweltgerechten Prozessführung von stark exothermen Reaktionen mit Hilfe eines Online-Monitoring-Systems (MoSys) entwickelt und in Rührkesselreaktoren verschiedener Größe (Miniplant, Technikumsanlage, Industrieanlage) beispielhaft für zwei exotherme Modellreaktionen getestet.

Als Modellreaktion wurde die häufig als Referenzreaktion für Druckentlastungsuntersuchungen genutzte homogene exotherme Veresterungsreaktion von Essigsäureanhydrid und Methanol (Flüssigphasen-Reaktion) ausgewählt. Die Industrieerprobung von MoSys erfolgte am Beispiel der heterogenen exothermen Hydrierung einer Nitroaromat-Verbindung.

Die Methodenentwicklung wurde entscheidend durch den Hydrierprozess bestimmt, der für die Erprobung an der Produktionsanlage des Industriepartners vorgesehen war. Neben einer Dreiphasen-Reaktion handelt es sich bei dieser Hydrierung auch um einen komplexen, stark exothermen Prozess mit Folge- und Parallelreaktionen.

Für die MoSys-Entwicklung konnten rein datengetriebene Zustandserkennungsmethoden, wie z. B. neuronale Netze u.a. wegen ihrer schlechten Extrapolationseigenschaften, nicht verwendet werden, weil Datensätze gestörter Betriebszustände von industriellen Chemieanlagen in der Regel nicht zur Verfügung stehen. Zudem können wegen der Instationarität der Batch-Prozesse und der häufigen Regler- und Operatoreingriffe in die Prozessführung auch alle möglichen Daten von bestimmungsgemäßen Prozessverläufen nicht zum Netztraining bereitgestellt werden.

Dieser Datenmangel ließe sich beseitigen, wenn Daten von genauen Prozesssimulatoren genutzt oder diese Prozessdaten in chemischen Miniplants generiert würden. Die erste Variante wurde vom Anlagenbetreiber aufgrund des enormen Zeit- und Kostenaufwandes für durchgängige analytische Modellierungen ausgeschlossen. Bei der zweiten Variante müssten neuronale Netze dimensionslose verfahrenstechnische Kennzahlen als Eingangs- und Ausgangsgrößen benutzen, um gleichzeitig das Scale-up-Problem zu lösen. Abschätzungen zeigten jedoch, dass die vollständige Ähnlichkeit, d. h. die gleichzeitige Gewährleistung der geometrischen, reaktions-, strömungs- und wärmetechnischen Ähnlichkeit, für den ausgewählten Hydrierungsprozess nur in einer „mock up“-Anlage (ca. 1/10-Volumen der großtechnischen Anlage) zu erreichen ist. Störungsexperimente in einer solchen halbtechnischen Anlage sind aus sicherheitstechnischen und ökonomischen Gründen allerdings problematisch.

Aus den genannten Gründen erfolgte die Methodenentwicklung mit Hilfe eines Hybridmodells, das aus Stoff- und Wärmebilanzen mit adaptiven Modellkomponenten in Form einfacher neuronaler Netze zur Anpassung analytisch schwer modellierbarer, anlagenspezifischer Einflussgrößen besteht.

Da die Aufgabenstellungen und die Modellparameter in der Regel anlagen- und prozessspezifisch sind, musste dieses Hybridmodell durch Experimente im Miniplant (1- und/oder 10 Liter-Rührkesselreaktoren) unter Prozessbedingungen angepasst und optimiert werden. Hierbei sollte eine vollständige Ähnlichkeit zu den Bedingungen in der Produktionsanlage angestrebt werden. Falls nur partielle Ähnlichkeiten im Miniplant realisierbar sind, müssen Prozessdaten bestimmungsgemäßer Batches der Zielanlage (Pilot-Anlage, Produktionsanlage) zur Anpassung der a-

daptiven Parameter zusätzlich genutzt werden, um die Maßstabsübertragung vollständig zu gewährleisten.

Mit dem für homogene Veresterungsreaktionen entwickelten Monitoring-System können drei sicherheitsrelevante Fehler dieses Reaktionstyps überwacht werden: Eduktakkumulation, Durchmischungsfehler und Gefahr der thermischen Explosion durch Kühlungsausfall. Für jeden Fehler wurde ein spezieller Monitor im MoSys implementiert.

Die Leistungsfähigkeit von MoSys wurde bei Störungsexperimenten in der Technikumsanlage nachgewiesen. Insbesondere zeigte es sich, dass Gefahrenpotenziale durch Eduktakkumulationen mit dem auf der thermischen Reaktionskenngröße basierenden Fehlermonitor wesentlich empfindlicher und frühzeitiger als mit dem Fehlermonitor erkannt werden können, der auf einen progressiven Anstieg der Reaktortemperatur aufbaut.

Zur Konzipierung des Monitoring-Systems für die heterogene, exotherme Hydrierreaktion wurden umfangreiche Messungen im RC1-Reaktionskalorimeter durchgeführt, um die thermodynamischen und thermokinetischen Reaktionsparameter zu bestimmen. Die Gefahrenpotenziale sowie die Einflussgrößen auf die Produktausbeute und -qualität wurden durch Störungsexperimente im 1 l- und 10 l-Rührkesselreaktor untersucht.

Diese Untersuchungen zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung unter Produktionsbedingungen durch den Stofftransport des Wasserstoffs von der Gasphase in das flüssige Reaktionsgemisch limitiert wird und dass die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Akkumulation von Zwischenprodukten von der Eduktqualität und den Prozessbedingungen abhängen.

Durch Konzentrationsmessungen mit einem In-situ Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Spektrometer und in einem HPLC-Analysegerät (High Performance Liquid Chromatography) konnte nachgewiesen werden, dass Akkumulationen von Zwischenprodukten auftraten und mit der Hydriergeschwindigkeit korrelierten. Bei einer starken Akkumulation der Nitroso- und Hydroxylamin-Zwischenprodukte kann es zu unerwünschten Parallelreaktionen kommen, die das Gefahrenpotenzial bei technischen Störungen erheblich erhöhen und sowohl die Raum-Zeit-Ausbeute als auch die Produktqualität herabsetzen.

Deshalb wurde die Überwachung der Zwischenproduktakkumulation als die Hauptaufgabe des zu entwickelnden Monitoring-Systems vom Anlagenbetreiber definiert.

Für die Zwischenprodukt-Überwachung wurde ausgenutzt, dass die festgestellten Unterschiede im zeitlichen Verlauf zwischen dem chemischen Umsatz (Wasserstoff-Verbrauch) und dem thermischen Umsatz (freigesetzte Reaktionswärme) mit der Zwischenproduktakkumulation korrelierten. Zur Abschätzung der Zwischenproduktakkumulation in der Produktionsanlage wurde ein vereinfachtes Reaktionsmodell angenommen, das aus zwei Folgereaktionen mit unterschiedlichen Reaktionsenthalpien und Wasserstoff-Umsätzen besteht.

Um MoSys optimal konzipieren zu können, sind Testmessungen im Miniplant unter möglichst vollständig oder partiell ähnlichen Bedingungen wie in der Produktionsanlage unabdingbar. Für diesen Zweck war es erforderlich, die thermodynamischen Parameter (Wärmeübertragungskoeffizient, spezifische Wärmekapazität) und den geschwindigkeitsbegrenzenden Stofftransportkoeffizienten ( $k_L a$ -Wert) zunächst in der Produktionsanlage experimentell zu bestimmen und dann ähnliche Bedingungen im Miniplant zu realisieren (Scale-down).

Die Anwendbarkeit der in MoSys verwendeten Stoff- und Wärmebilanzmodelle hängt wesentlich davon ab, ob Modellungenauigkeiten und Messfehler über einen längeren Zeitraum hinweg kompensiert oder korrigiert werden können und der resultierende Modellfehler klein gehalten werden kann. Diese Maßnahmen erfolgen über adaptive Modellkomponenten in Form einfacher neuronaler Netze. Die Anpassung geschieht mit Hilfe realer Daten, die die Chemieanlage charakterisieren, z. B. Prozessdaten von einem bestimmungsgemäßen Hydrierbatch in der Produktionsanlage.

MoSys arbeitet mit dem Betriebssystem Windows NT und kann mit dem Prozessleitsystem SIMATIC PCS7 (WinCC-Software) oder mit Dateien verbunden werden. Letzteres ermöglicht den eigenständigen Einsatz von MoSys für die Parameterprüfung und -anpassung.

Voraussetzung für die Onlinefähigkeit von MoSys war die Kopplung an das Prozessleitsystem (PLS) der Chemieanlage. Dies erfolgte durch die Integration von MoSys in das ebenfalls im Rahmen des Vorhabens entwickelte Batch-Informationen-Management-System (BIMS), das auf einem separaten Industrie-PC mit dem Betriebssystem Windows NT implementiert und über den Terminalbus in die vorhandene Automatisierungstechnik einer Produktionsanlage der Degussa AG eingebunden wurde.

BIMS/MoSys besteht aus den Komponenten: Monitoring-System (MoSys), Datenmanagementmodul sowie Visualisierung und Bedienung. MoSys berechnet anhand der aus dem PLS zyklisch erfassten und in der Datenbank gespeicherten Prozessdaten bzw. weiterer archivierter Daten (Chargendaten, Analysedaten, MoSys-Koeffizienten, Anlagenkennwerte) den aktuellen Zustand des Hydrierprozesses. Die MoSys-Ausgaben (Ergebnisse) werden wiederum in der BIMS-Datenbank abgelegt und durch Visualisierung auf den Operatorstationen des PLS dem Bedienungspersonal parallel zu den Prozessdaten grafisch verdichtet angezeigt.

Neben den Online-Konzentrationsprofilen für das Edukt, das Endprodukt und ein summarisches Zwischenprodukt liefert MoSys Informationen zur Umsatzgeschwindigkeit und zur verbleibenden Restdauer bis zum Ende der Hauptreaktion, ohne dass eine chemische Online-Prozessanalytik zwingend notwendig ist.

Zur Validierung des Online-Monitoring-Systems wurden bei der 2. Produktionskampagne mit Hilfe eines zusätzlich installierten speziellen Probenehmers Zwischenproben unter Wasserstoff-Atmosphäre während der laufenden Hydrierung entnommen und quantitative Konzentrationsmessungen mittels HPLC durchgeführt. Diese Vergleichsmessungen waren entscheidend für die Akzeptanz der Online-Zustandserkennung beim Anlagenbetreiber.

Die Betriebserfahrungen von zwei Produktionskampagnen zeigten, das BIMS/MoSys während der Industrieerprobung stabil und zuverlässig arbeitete und die Konzentrationsprofile gut mit den erwarteten Konzentrationsverläufen übereinstimmten.

Aus Sicht der Anlagenfahrer wurde die Bedienung des BIMS/MoSys und die Interpretierbarkeit der visualisierten Zustandsinformationen mit „gut“ bewertet, da die Oberfläche und Handhabung dem „Windows“-Standard entsprechen und die grafisch dargestellten Zustandsinformationen leicht verständlich sind.

Mit BIMS/MoSys können unerwünschte Betriebszustände mit erhöhter Zwischenproduktakkumulation und verringerter Raum-Zeit-Ausbeute frühzeitig erkannt und dadurch rechtzeitig Gegenmaßnahmen eingeleitet werden, um Fehlchargen und größere ökonomische Verluste zu vermeiden. Darüber hinaus ist es mit Hilfe von BIMS/MoSys möglich, betrieblichen Nutzen zu erzielen, z. B. durch

- Einsparung einer chemischen Online-Prozessanalytik,
- bessere Reproduzierbarkeit der Produktqualität,
- verbesserte Prozessführung durch die genauere Ermittlung des Stoff- und Energieverbrauchs, der Produktausbeute und der unerwünschten Zwischenprodukte,
- Rückverfolgbarkeit von Batches bei Problemen (z. B. Qualitätsbeanstandungen),
- Fehler- und Ursachenanalyse anhand der archivierten Batches,
- Aufbau eines automatisierten Batch-Reports.

Aufgrund der im Betrieb gesammelten positiven Erfahrungen mit der Zustandserkennung wird das im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes entwickelte BIMS/MoSys für die Hydrierkampagnen des Produktes im Werk Radebeul weitergenutzt, um das bestehende Prozesswissen zu erweitern und zu archivieren.

Das auf adaptiven Stoff- und Wärmebilanzen basierende Online-Monitoring-System ist bei allen ausreichend exothermen Semibatch-Prozessen einsetzbar, wenn geeignete Informationen in den Stoff- und Wärmebilanzen enthalten sind.

Aus Sicht des Anlagenbetreibers wird die Methodik der Zustandserkennung für andere Produkte als interessant eingeschätzt, wenn der chemische Prozess folgendermaßen charakterisiert ist:

- Vorliegen komplexer Prozessverläufe und signifikanter Schwankungen in Ausbeute, Qualität (z. B. Nebenproduktbildung) oder Prozesszeit,
- Aufsummieren geringer Unterschiede beim Prozessbeginn zu großen Abweichungen vom gewünschten Ergebnis,
- geringe Produktvielfalt, d. h. Produkte laufen häufig auf einer bestimmten Anlage,
- Chemieanlage mit hoher Auslastung und Produkten, die mit stark schwankenden Prozesszeiten verbunden sind,
- sicherheitstechnisch schwieriger Prozess, bei dem das Gefahrenpotenzial nicht rechtzeitig aus den Verläufen der Prozessdaten erkennbar ist.

Auf Grundlage der bei der Bearbeitung des Forschungsvorhabens gewonnenen Erkenntnisse wurde ein allgemeines Vorgehensmodell erarbeitet, das als Leitfaden für die Implementierung eines Online-Monitoring-Systems für Batch-Reaktoren dienen könnte. Damit wird eine Hilfe zur Verbreitung dieser Technik geleistet.

*Die Autoren möchten an dieser Stelle dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (Förderkennzeichen: 01RV9802/4) und der Degussa AG, Hanau-Wolfgang, für die finanzielle Förderung der Arbeiten danken. Unser Dank gilt weiterhin dem Werk Radebeul der Degussa AG für die Bereitstellung der Produktionsanlage und der Prozess- und Analysedaten sowie den Herren S. Räuber und B. Wurm, Ingenieurbüro für Prozessautomations- und Steuerungssysteme Frankfurt/M., für die Programmierung und Implementierung des BIMS-Programmteils. Insbesondere möchten wir uns bei den Degussa-Mitarbeitern S. Guhr, C. Hartz, J. Heidrich, H. Luft, Dr. S. Strandt und G. Wilhelm für die Unterstützung und Einsatzbereitschaft bei der Langzeiterprobung von BIMS/MoSys bedanken.*

### 13 Literaturverzeichnis

- [alex96] Alex, B.; Stahlbock, R.: Unterstützung von Managementaufgaben mit NeuralWare Predict, NewsServer, Ausgabe 2 (1996) S. 28-30
- [becr93] Becraft, W.R.; Lee, P.L.: An Integrated Neural Network/Expert System Approach for Fault Diagnosis, Computers chem. Engng., Vol. 17, No. 10 (1993) pp. 1001-1014
- [been93] Beenackers, A.A.C.M. and van Swaaij, W.P.M.: Mass Transfer in Gas-Liquid Slurry Reactors, Chemical Engineering Science, Vol. 48, No. 18 (1993) pp. 3109-3139
- [benu91] Benuzzi, A. and Zaldivar, J. M.: Safety of Chemical Batch Reactors and Storage Tanks, Kluwer Academic Press, 1991, pp. 201-226.
- [chou90] Choudhury, S. and Utiger, L.: Wärmetransport in Rührkesseln; Scale-Up Methoden, Chemie Ingenieur Technik, 62(2) (1990) S. 154-155
- [cies01] Ciesielski, K. and Zbicinski, I.: Hybrid neural modelling of fluidised bed drying process, Drying Technology, 19(8) (2001) pp. 1725-1738
- [damm36] Damköhler, G.: Einflüsse der Strömung, Diffusion und des Wärmeüberganges auf die Leistung von Reaktionsöfen, Z. f. Elektrochemie 42 (1936) S. 846-862
- [deer97] Deerberg, G.: Zur sicherheitstechnischen Beurteilung von Semibatch-Prozessen mit Gas/Flüssigkeits-Systemen, Dissertation Universität Dortmund, 1997
- [delp97] Delphy, K.: Reaktionskalorimetrie gekoppelt mit FTIR-Spektroskopie, Workshop Reaktionskalorimetrie, Universität Hamburg, 18.04.97
- [diet92] Dietrich, E., Mathieu, C., Delmas, H., and Jenck, J.: Raney-Nickel Catalyzed Hydrogenations: Gas-Liquid Mass Transfer in Gas-Induced Stirred Slurry Reactors, Chemical Engineering Science, Vol. 47, No. 13/14 (1992) pp. 3597-3604
- [diri95] Dirion, J.-L.; Ettetdgui, B.; Cabassud, M.; Le Lann; M.V.; Casamatta, G.: Elaboration of a neural network system for semi-batch reactor temperature control: an experimental study, Chemical Engineering and Processing, Vol. 35 (1996) pp. 225-234
- [drae96] Draeger, A.; Gesthuisen, R.: Neuronales Netz zur Schätzung des Polymerisationsgrads bei der Polykondensation zu Polyethylenterephthalat, Chemie Ingenieur Technik, 68 (1996) S. 1320-1323
- [fan93] Fan, J.Y.; Nikolaou, M.; White, R.E.: An Approach to Fault Diagnosis of Chemical Processes via Neural Networks, AIChE Journal 39 (1993) pp. 82-88
- [feyo97] Foyo de Azevedo, S.; Dahm, B.; Oliveira, F.R.: Hybrid Modelling of Biochemical Processes: A Comparison with the conventional approach, Computers chem. Engng., Vol.21 (1997) Suppl., pp. S751-S756
- [froese96] Froese, Th.: Neuronale Netze in Messtechnik und Sensorik, MessTec 4 (1996) S. 130-132
- [galv96] Galvan, I.M.; Zaldivar, J.M.; Hernandez, H.; Molga, E.: The use of neural networks for fitting complex kinetic data, Computers chem. Engng., Vol.20, No.12 (1996) pp. 1451-1465
- [gill81] Gilles, E.D.; Schuler, H.: Zur frühzeitigen Erkennung gefährlicher Reaktionszustände in chemischen Reaktoren; Chemie Ingenieur Technik Vol. 53, Nr. 9 (1981) S. 673-682
- [gill87] Gilles, E.D.: Modellgestützte Prozessleittechnik in der verfahrenstechnischen Produktion; Chemie Ingenieur Technik Vol. 59, Nr. 9 (1987) S. 715-726
- [grae96] Grän-Heedfeld, J.; Schlüter, S.; Steiff, A.; Weinspach, P. M.: Beitrag zur Modellierung von Airliftschlaufenreaktoren unter Berücksichtigung der Gaszirkulation, Chemie Ingenieur Technik 68, 9 (1996) S. 1084

- [guji93] Gujima, F.; Shibata, B.; Tsuge, Y.; Shiozaki, J.; Matsuyama, H.; O'Shima, E.: Improvement of the Accuracy of Fault-Diagnosis Systems, Using Signed Directed Graphs, International Chemical Engineering, Vol. 33, No.4 (1993) pp.671-679
- [habe98] Haber, F.: Z. Elektrochemie 2 (1898) S. 506
- [hamp97] Hampel, R.; Chaker, N.; Kästner, W.: Grundlagen und Anwendung der Fuzzy-Logic für Sicherheitsrelevante Systeme, Institut für Prozesstechnik, Prozessautomatisierung und Messtechnik, HTWS Zittau/Görlitz, DECHEMA/GVC-Arbeitsausschuß 4.-5. März 1997
- [have99] Havermann, C.: Auslegung und Inbetriebnahme eines exothermen Semibatch-Prozesses an einer Ex-geschützten Technikumsanlage, Studienarbeit, Universität Dortmund, Fachbereich Chemietechnik, 1999
- [heck96] Heck, L.; Hümmer, S.: Intelligentes System zur Erkennung verunfallter Chemikalien im Meerwasser, Tagung: Anwendungen der Intelligenten Datenanalyse, 24. Okt. 1996, Frankfurt/Main
- [hess96] Hessel, G.; Schmitt, W.; Weiß, F.-P.: A Neural-Network Approach for Acoustic Leak Monitoring in Pressurized Plants with Complicated Topologies, Control Engineering Practice, 4, 9 (1996) pp. 1271-1276
- [hess97] Hessel, G.; Schmitt, W.; van der Vorst, K.; Weiß, F.-P.; Neumann, J.; Schlüter, S.; Steiff, A.: Identification of dangerous states in chemical batch reactors using neural networks, Proc. of the IFAC Symposium SAFEPROCESS'97, 26-28 August 1997, Hull, UK, pp. 926-931
- [hess98] Hessel, G.; Hoppe, D.; Schmitt, W.; Tefera, N.; van der Vorst, K.; Weiß, F.-P.: Anwendungsmöglichkeiten neuartiger EDV-gestützter Erkennungsmethoden zur Identifizierung gefährlicher Betriebszustände in Chemieanlagen (I), Abschlussbericht zum BMBF-Vorhaben 01RG94235, Forschungszentrum Rossendorf Report FZR-223, Juni 1998, S. 1-93
- [hosk88] Hoskins, J.C.; Himmelblau, D.M.: Artificial Neural Network Models of Knowledge Representation in Chemical Engineering, Comput. Chem. Engng., Vol. 12, No. 9/10 (1988) pp. 881-890,
- [kamm97] Kammel, U.: Kontrolle durchgehender Reaktionen durch den Einsatz von Reaktionsstoppern, Dissertation Universität Dortmund, 1997
- [kett96] Kettembeil, S.: Sensorsystem spürt Düfte auf, VDI-Nachrichten Nr. 34, 23.08.1996
- [kim97] Kim, S.-J.; Lee, M.; Park, S.; Lee, S.-Y.; Park, Ch.H.: A Neural Linearizing Control Scheme for Nonlinear Chemical Processes, Computers chem. Engng., Vol. 21, No. 2 (1997) pp. 187-200
- [king87] King, R.: Methoden zur frühzeitigen Erkennung kritischer Prozesszustände; aus: Forst, H.-J., Sicherheitskonzepte der Prozessleittechnik in verfahrenstechnischen Anlagen und Kraftwerken; vde-verlag, 1987
- [king90] King, R.; Gilles, E.D.: Multiple Filter Methods for Detection of Hazardous States in an Industrial Plant, AIChE Journal, 36, 11 (1990) pp. 1697-1706
- [kist94] Kästner, A.; Klofutar, A.; Beutelschieß, F.: Anwendungsstand Künstlicher Neuronaler Netze in der Automatisierungstechnik, atp – Automatisierungstechnische Praxis, Vol. 36, Nr. 7 (1994) S. 36-41
- [krot97] Krothapally, M.; Palanki, S.: A Neural Network Strategy for Batch Process Optimization, Computers chem. Engng., Vol. 21 (1997) Suppl. pp. S463-S468
- [kuo97] Kuo, D.H.; Hsu, D.S.; Chang, C.T.: A Prototype for Integrating Automatic Fault Tree/Event Tree/HAZOP Analysis, Computers chem. Engng., Vol. 21 (1997) Suppl. pp. S923-S928

- [lanl95] Information der Los Alamos National Laboratories im Internet <http://www.esa.lanl.gov/groups/hinde>
- [lauf91] Lauf, R.J.; Hoffheins, B.S.: Analysis of liquid fuels using sensor array, FUEL, Vol. 70 (1991) pp. 935-940
- [mett95] Mettler Toledo, Bedienungsanleitung: Reaktionskalorimeter (1995)
- [mies95] Miesbach, S.; Schuppert, A.: Neuronale Netze zur Analyse und Optimierung chemischer Produktionsprozesse, MM Maschinenmarkt, Nr.46, 13.11.95
- [miha96] Mihatsch, S.; Miesbach, S.: Früherkennung kritischer Zustände in chemischen Prozessen, Tagungsband zu den DECHEMA-Jahrestagungen, Fachtreffen Sicherheitstechnik, Wiesbaden 21.-23.05.1996, Band II, S. 107-108
- [mila97] Milanic, S.; Sel, D.; Hvala, N.; Strmcnik, S.; Karba, R.: Applying Artificial Neural Network Models to Control a Time Variant Chemical Plant, Computers chem. Engng., Vol. 21 (1997) Suppl. pp. S637-S642
- [nam97] Nam, D.S.; Jeong, C.W.; Choe, Y.J.; Yoon, E.S.: Operation-Aided Systems for Fault Diagnosis of Continuous and Semi-Continuous Processes, Computers chem. Engng., Vol. 21 (1997) Suppl. pp. S649-S654
- [neum98] Neumann, J.; Schlüter, S.; Weinspach, P.-M.; Hessel, G.; Schmitt, W.; van der Vorst, K.; Weiß, F.-P.: Früherkennung sicherheitsrelevanter Betriebszustände in Chemieanlagen mit neuronalen Netzen, at 2 (1998) S. 104-110
- [neum98a] Neumann, J.; Deerberg, G.; Seidel, T.: Altkunststoffe schnell erkennen, cav 4 (1998) S. 48-50
- [neum02] Neumann, J.; Schwarze-Benning, K.; Wack, T.; Deerberg, G.; Schlüter, S.: Zustandserkennung und umweltgerechte Prozessführung in Chemieanlagen mit neuronalen Netzen, Teilvorhaben 1: Entwicklung und Validierung von Zustandserkennungswerkzeugen, Fraunhofer Institut UMSICHT, Schlussbericht zum BMBF-Vorhaben 01RV9801
- [niko93] Nikolaou, M.; Hanagandi, V.: Control of Nonlinear Dynamical Systems Modeled by Recurrent Neural Networks, AIChE Journal, Vol. 39, No. 11 (1993) pp. 1890-1894
- [ober94] Obertopp, T.; Gilles, E.D.: Überwachungskonzepte zur Führung gefährlicher Reaktionsabläufe, 2. Fachtagung Arbeits-, Anlagen- und Umweltsicherheitsmethoden und praktische Erfahrungen der Umsetzung, 1994
- [oezy95] Özyurt, B.; Sunol, A.K.; Mogili, M.C.; Hall, L.O.: Chemical Plant Fault Diagnosis Through a Hybrid Symbolic Connectionist Approach and Comparison with Neural Networks, Computers chem. Engng., Vol. 19 (1995) Suppl. pp. 753-S758
- [qun01] Qun, G.: Fingerprint Feature Extraction Using CNNs, Proceedings of the 15<sup>th</sup> European Conference on Circuit Theory and Design, ECCTD'01, Vol.1, pp.97-100, Espoo, Finland, August, 2001
- [raic96] Raich, A.; Cinar, A.: Statistical Process Monitoring and Disturbance Diagnosis in Multivariable Continuous Processes, AIChE Journal, Vol. 42, No. 4 (1996) pp. 995-1009
- [schlu92] Schlüter, S.: Modellierung und Simulation von Blasensäulenreaktoren, Dissertation Universität Dortmund, 1992
- [schö90] Schöneburg, E.; Hansen, N.; Gawelczyk, A.: Neuronale Netzwerke, Markt&Technik Verlag AG, Haar bei München, 1990
- [schu91] Schuler, H.; Schmidt, C.-U.: Modellgestütztes Messen in chemischen Reaktoren, Chemie Ingenieur Technik (1991) S. 189-203
- [schu96] Schubert, R.: Exotherme Reaktionen – Prozesse mit hohem Gefährdungspotential, 3. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, Nov. 1996
- [simu95] Simutis, R.; Dors, M.; Lübbert, A.: Bioprocess optimisation and control: Application of hybrid modelling, Journal of Biotechnology 42 (1995) pp. 285-290

- [sist91] Sistu, P.B.; Bequette, B.W.: Nonlinear Predictive Control of Uncertain Processes: Application to a CSTR, *AIChE Journal*, Vol. 37, No. 11 (1991) pp. 1711-1723
- [snns95] Zell, A.: Stuttgart Neural Network Simulator, User Manual, Version 4.1, Universität Stuttgart, IPVR, 1995, Internet: ftp.informatik.uni-stuttgart.de/pub/SNNS
- [stei95] Steinbach, J.: Chemische Sicherheitstechnik, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995
- [ster97] Sternzing, V.: Anwendung neuronaler Netze bei der Abwasser-Aufbereitung, Seminar „Neuronale Netze zur Verbesserung der Prozessführung in der chemischen Verfahrenstechnik“, Haus der Technik, 19.03.1997
- [sund90] Sundgren, H.; Winquist, F.; Lukkari, I.; Lundström, I.: Artificial neural networks and gas sensor arrays: quantification of individual components in a gas mixture, *Maes. Sci. Technol.*, Vol. 2 (1991) pp. 464-469
- [tari97] Tarifa, E.E. ; Scenna, N.J. : Fault Diagnosis, direct graphs, and fuzzy-logic, *Computers chem. Engng.*, Vol. 21 (1995) Suppl. pp. S747-S752
- [tram90] Trambonze, P. : Reactor Scaleup Methodoly, *Chem. Eng. Progress*, (1990) pp. 23-31
- [tsai95] Tsai, C.-S.; Chang, C.-T.: Dynamic process diagnosis via integrated neural networks, *Computers chem. Engng.*, Vol.19 (1995) Suppl. pp. 747-752
- [turn96] Turner, P.; Montague, G.; Morris, J.: Dynamic Neural Networks in Non-Linear Predictive Control, *Computers chem. Engng.*, Vol. 20 (1996) Suppl. pp. S937-S942
- [vdin95] Elektronische Nase erschnüffelt Umweltgifte, *VDI Nachrichten*, 02.06.1995
- [wage96] Wagenhuber, J.: Modellgestützte Prozeßführung mit Verfahren der nichtlinearen Regelung und Steuerung, Schriftliche Projektpräsentation der Pilotprojekte zum Thema "Nichtlineare Dynamik bei chemischen Prozessen" gefördert durch das BMBF, 1996
- [wata84] Watanabe, K.; Himmelblau, D.M.: Incipient Fault Diagnosis of Nonlinear Processes with Multiple Cause Faults; *Chem. Eng. Sci.*; Vol. 39, No. 3 (1984) pp. 491-508
- [wata89] Watanabe, K.; Matsura, I.; Abe, M.; Kubota, M. and Himmelblau, D.M.: Incipient Fault Diagnosis of Nonlinear Chemical Processes via artificial neural networks ; *AIChE*; Vol. 35 (1989) pp. 1803-1812
- [west92] Westerterp, K.R.; Janssen, H.J. and van der Kwast, H.J.: The catalytic hydrogenation of 2,4-dinitrotolylene in a continuous stirred three-phase slurry reactor with an evaporating solvent, *Chemical Engineering Science*, Vol. 47, No. 15/16 (1992) pp. 4179-4189
- [youn97] Young, S.O.; Jong, H.Y.; Dongsoo, N.; Chonghun, H.; En Sup, Y.: Intelligent Fault Diagnoses Based an Weighted Symptom Tree Model and Fault Propagation Trends, *Computers chem. Engng.*, Vol. 21 (1997) Suppl. pp. S941-S946
- [zlok00] Zlokanik, M.: Scale-up, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2000) S. 184-206

## 14 Publikation der Ergebnisse

Im Zusammenhang mit der Bearbeitung des Verbundprojektes wurden bisher folgende Beiträge und Vorträge veröffentlicht bzw. gehalten.

### Veröffentlichungen:

Biskup, K.; Bothe, H.; Hessel, G.; Kryk, H.; Schmitt, W.; Tefera, N.: Characterizing the Kinetics of Heterogeneous Exothermic Reactions, Wissenschaftlich-Technische Berichte Forschungszentrum Rossendorf, FZR-268 (1999) S. 71-80

Hessel, G.; Hilpert, R.; Kryk, H.; Roth, M.; Schmitt, W.; Seiler, T.: Monitoring-System mit adaptiven Wärmebilanzen für Batch-Reaktoren, GVC/DECHEMA-Jahrestagungen 2002, 11.-13. Juni, Wiesbaden; Kurzfassung in Chemie Ingenieur Technik 74, 5 (2002) 596

Hessel, G.; Kryk, H.; Schmitt, W.; Seiler, T.; Weiß, F.-P.; Deerberg, G.; Neumann, J.: Assessment and Identification of Undesired States in Chemical Semibatch Reactors Using Neural Networks, Preprints of the 4<sup>th</sup> IFAC Symposium on Fault Detection, Supervision and Safety for Technical Processes – SAFEPROCESS'2000, Budapest, 14-16 June, 2000, pp. 458-461

Neumann, J.; Deerberg, G.; Schlüter, S.; Schmitt, W.; Hessel, G.: Early Detection and Identification of Undesirable States in Chemical Plants Using Neural Networks, in Keil, F., Mackens, W., Voß, H., Werther, J. (eds): Scientific Computing in Chemical Engineering II – Simulation, Image Processing, Optimization and Control, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1999, pp. 380-387

Schmitt, W.: Fehlerermittlung mit neuronalen Netzen, DECHEMA-Kursus „Sicherheitstechnik in der chemischen Industrie“, 17.09. – 21.09.2001, Universität Dortmund, in Modul II: Methoden der Schwachstellen und Risikoanalyse, S. 1-20

Schlüter, S.; Neumann, J.; Steiff, A.; Schmitt, W.; Hessel, G.; van der Vorst, K.; Weiß, F.-P.: Früherkennung gefährlicher Betriebszustände in Chemieanlagen mit neuronalen Netzen, at – Automatisierungstechnik 46,2 (1998) S. 104-110

Hessel, G.; Schmitt, W.; Tefera, N.; Weiß, F.-P.; Neumann, J.; Deerberg, G.: Identifikation und Bewertung sicherheitsrelevanter Zustände in Semibatch-Reaktoren mit neuronalen Netzen, DECHEMA-Jahrestagungen '99, Jahrestagung Sicherheitstechnik, 27. – 29. April 1999, Wiesbaden, Band II, S. 143

Hessel, G.; Neumann, J.; Schlüter, S.; Schmitt, W.; Tefera, N.; van der Vorst, K.; Weiß, F.-P.: Identifying Dangerous States in Chemical Plants Using Neural Networks, Proceedings of the 6<sup>th</sup> European Congress on Intelligent Techniques and Soft Computing EUFIT '98 Aachen, September 7-10, 1998, pp. 1237-1242

Hessel, G.; Heidrich, J.; Hilpert, R.; Kryk, H.; Roth, M.; Schmitt, W.; Seiler, T. and Weiss, F.-P.: On-line Monitoring System for Heterogeneous Hydrogenation in Stirred Tank Reactors, Wissenschaftlich-Technische Berichte Forschungszentrum Rossendorf, FZR-342 (2002) S.75-80

Hessel, G.; Hilpert, R.; Kryk, H.; Roth, M.; Schmitt, W.; Seiler, T.; Deerberg, G.: MoSys – ein Online-Zustandserkennungssystem für exotherme chemische Reaktionen, Preprints/ 6. GVC-Fachtagung „Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit“, Köthen, 7./8. November 2002, Herausgeber: GVC/VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Düsseldorf, 2002, Vortrag E-05

Hessel, G.; Kryk, H.; Schmitt, W.; Seiler, T.; Weiß, F.-P.; Hilpert, R.; Roth, M.; Deerberg, G.: Monitoring-System mit adaptiven Wärmebilanzen für Batch-Reaktoren, Chemie Ingenieur Technik 74, 12 (2002)

Hessel, G.; Kryk, H.; Schmitt, W.; Seiler, T.; Weiß, F.-P.; Hilpert, R.; Roth, M.; Deerberg, G.: Monitoring System for Multiphase Hydrogenation in Chemical Plants, Preprints of the 5<sup>th</sup> IFAC Symposium on Fault Detection, Supervision and Safety for Technical Processes SAFEPROCESS 2003, Washington, D.C., USA, June 9-11, 2003 (submitted)

**Vorträge:**

Kryk, H.; Hessel, G.; Schmitt, W.; Seiler, T.; Willms, T.: Investigations on exothermic semi-batch reactions as a basis of the prevention of dangerous operating states, Lecture (Conference): Fall 2000 DIERS Users Group meeting, October 16-18, 2000, Brookline (Boston), MA, USA

Deerberg, G.; Wack, T.; Schmitt, W.; Kryk, H.; Bothe, H.; Hulzer, G.: Ermittlung kinetischer Parameter für eine heterogen katalysierte Mehrphasenreaktion, GVC/DECHEMA – Fachauschuss „Prozeß- und Anlagentechnik, Bad Honnef, 25./26. Oktober 1999

Hessel, G.; Kryk, H.; Schmitt, W.: Arbeiten am Forschungszentrum Rossendorf zum sicherheitsorientierten Monitoring exothermer chemischer Reaktionen, DECHEMA/GVC-Arbeitsausschuss "Sicherheitsgerechtes Auslegen von Chemieapparaten" 54. Sitzung vom 11.-12. Dezember 2002 im DECHEMA-Haus, Frankfurt am Main