

Teil I

Overlap-Konzept zur Modellbewertung

Das Overlap-Konzept als weiteres Kriterium für die Unterscheidung von Modellen entstand aus einer Kooperation zum Thema „Versuchsgesteuerte Modelldiskriminierung“ zwischen der FU Berlin, der BASF AG und der CiT GmbH. Die Entwicklung des Konzepts geht auf Christof Schütte zurück und ist in [31] dargelegt und diskutiert. Die theoretische Untersuchung und Dokumentation der Verwendungsweise für elementare Beispiele sowie der Vergleich mit anderen Verfahren aus der Literatur findet sich in [30]. Die Implementierung wird in Ausführlichkeit hier beschrieben.

Um das Konzept möglichst anwendungsnah umzusetzen und zu testen wurde entschieden, das Softwarepaket PRESTO-KINETICS der Firma CiT, welches bei der BASF eingesetzt wird, zu erweitern und an echten Problemen bezüglich der nun solcherart unterstützten Modelldiskriminierung zu validieren. Um sowohl die Idee als auch die Implementation des Overlap-Konzeptes zu erklären, werden wir die Teilaspekte der Thematik Modelldiskriminierung, d.h. das Aufstellen eines (Gesamt-)Modells, die Parameterschätzung und die Bewertung und Auswahl aus einer Vielzahl an Modellen anhand des neuen Kriteriums, in dem Anwendungsgebiet Chemische Reaktionstechnik kurz darlegen.

Das Aufstellen eines mathematischen Modells ist i.a. (und so auch in der chemischen Reaktionstechnik) der Versuch, die wesentlichen Parameter eines beobachtbaren Prozesses zu erfassen und diese in einem berechenbaren (in unserem Fall) Differentialgleichungssystem niederzuschreiben mit dem Ziel, zukünftige Erfahrungen vorherzusehen. Um ein System mit Hilfe eines Modells zu beschreiben, sind folgende Arbeitsschritte nötig:

1. Formulierung: Wie in der Einleitung schon dargelegt, ist die Formulierung eines Modells oft eine nichttriviale Aufgabe; wir wollen in dieser Arbeit beispielhaft aufzeigen, wie man in diesem speziellen Anwendungsgebiet von einer Modellidee zu einem Differentialgleichungssystem gelangen kann. In anderen Anwendungsgebieten wird man ähnlich vorgehen können, und auch dort wird es je nach Stand der Forschung für bestimmte Teilprozesse bereits identifizierte Beschreibungen geben, für andere wieder nicht. Um dennoch zu einer geschlossenen Darstellung zu gelangen, ist es oft nötig, die vorhandene Komplexität des Prozesses zu reduzieren, also nur einen Teil des Prozesses zu betrachten, so dass Modelle oft nicht den gesamten Prozess darstellen.
2. Untersuchung: Bei der Untersuchung des Modells sieht man von dem, was das Modell darstellen soll, ab. Stichworte für eine solche Untersuchung sind u.a. Untersuchungen der nötigen Differenzierbarkeit, der Sensitivität der Parameter oder der Extrapolierbarkeit.
3. Validierung: Die Validierung des Modells besteht wiederum darin, Ergebnisse der Untersuchung des Modells mit bekannten Eigenschaften des durch das

Modell repräsentierten Systems zu vergleichen. Da Modelle immer nur Approximationen der Realität sein können, muss immer eine Fehlertoleranz eingeplant werden.

Da neben dem Aufstellen von **Modellen** auch die Behandlung von **Messdaten** Grundvoraussetzung für das Thema Modelldiskriminierung ist, werden wir im ersten Kapitel sowohl diese Arbeitsschritte als auch Grundlagen zu Messdaten aufführen. Da es dazu bereits viele theoretische und praktische Arbeiten gibt, werden wir uns dabei allerdings kurz halten und diese Themen nicht ausarbeiten, sondern nur die Einzelheiten ansprechen, die für die weiteren Entwicklungen notwendig sind.

Weitere Aspekte auf dem Weg zur Modelldiskriminierung sind:

1. **Parameterschätzung** und Residuum: Die Parameterschätzung ist ein ganz wichtiger Beitrag zur Validierung eines Modells und zur Modelldiskriminierung. Daher werden die Grundlagen zur Anwendung des Gauss-Newton-Verfahrens beschrieben, da dieses in dem benutzten Softwarepaket implementiert ist, allerdings werden wir hier auch einiges theoretisches Wissen in den Anhang verschieben.
2. **Overlap-Konzept**: Im Anschluss daran aber werden wir die neue Idee, nicht nur die Messdaten und Modelldaten zu vergleichen, sondern auch die Überlapung von Messdatenstreuung und Modellstreuung mit in die Modellbewertung einzubeziehen, ausführlich darlegen. Der Autorin ist es gelungen, diese Idee in dem oben erwähnten Softwareprogramm zu implementieren. Dazu mussten Vorgehensweisen hinsichtlich der Propagation von Störungen in den Parametern entwickelt werden, als auch Veränderungen der Jacobi-Matrix berücksichtigt werden, sowie Ideen zur Beschleunigung des Verfahrens implementiert werden.

2 Modellierung in der chemischen Anwendung

Ein chemisches Reaktionssystem besteht aus einem oder mehreren Reaktoren, in denen verschiedene Substanzen miteinander reagieren. Abhängig von der Zusammensetzung der Substanzen und der Reaktorgegebenheiten wird ein jeweils anderer chemischer Prozess ablaufen. Dieser Prozess kann über verschiedene Sensoren gemessen werden; dazu gehören zum Beispiel direkte Größen wie die Konzentrationen der Substanzen, oder die Temperatur und der Druck innerhalb der Reaktoren. In vielen Fällen ist es dagegen technisch bedingt nur möglich, indirekte, abgeleitete Größen wie den Umsatz eines Stoffes zu messen. Ein Beispiel: eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit von Initiatoren führt dazu, dass deren Konzentrationsverlauf gar nicht messbar ist; man kann nur die Auswirkungen (nämlich ein Ingangkommen einer Reaktion) beobachten.

2.1 Von der Modellidee zum DGL-System

Betrachtet man beteiligte Substanzen bzw. ihre Konzentrationen innerhalb eines Reaktionssystems, so ändern sich die Konzentrationen der Substanzen abhängig davon,

wie bzw. wie schnell sie miteinander reagieren und zu einer anderen Substanz metabolisieren. Dieses Änderungsverhalten nennt man die Kinetik eines Prozesses; sie lässt sich über Differentialgleichungen beschreiben, wenn man in der Lage ist, den komplexen Prozess in elementare Reaktionen zu zerlegen. Zusätzlich zu dieser Dynamik kann ein Reaktionssystem durch eine sogenannte Rezeptur beeinflusst werden. Eine solche Rezeptur definiert Zu- und Abflüsse in die Reaktoren, wobei davon nur ein Teil der Substanzen oder alle Substanzen des Reaktionssystems betroffen sein können. Diese Flüsse können in ihrer Größe über die Zeit variieren. Auch diese von aussen kommenden Konzentrationsänderungen werden über Differentialgleichungen erfasst. Im Gegensatz zur Kinetik des Prozesses ist diese Dynamik durch den Prozessverlauf gut gegeben. In der Reaktionskinetik wird solcherart vorgegangen, dass die Änderungen durch Kinetik und die durch Rezepturen additiv behandelt werden, so dass sich letztlich ein mehr oder weniger komplexes Differentialgleichungssystem ergibt, welches es zu lösen gilt.

Beispiel Reaktionskinetik (aus [24]) Die wichtigsten Elementarreaktionen der chemischen Kinetik sind:

1. monomolekularer Zerfall: $AB \xrightarrow{k_1} A + B$
2. Rekombination: $A + B \xrightarrow{k_2} AB$
3. Bimolekularer Austausch: $AB + C \xrightarrow{k_3} AC + B$
4. Umlagerung: $ABC \xrightarrow{k_4} ACB$

Aus diesen lassen sich komplexere Reaktionsgleichungen wie $2A + 3B \xrightarrow{k_1} 7C$ zusammensetzen.

Die Konzentrationsänderung der Substanzen A, B, C, abhängig von der Zeit, lässt sich als Bilanz aufstellen, wenn man für das Reaktionsverhalten/die Reaktionsgeschwindigkeit der Substanzen (wie i.A. üblich) einen Potentialansatz (siehe dazu [24]) annimmt. Sei c_A die Konzentration von Substanz A zur Zeit t, c_B und c_C entsprechend. Reagiert A mit B in der folgenden Form zu C



so beschreibt sich die Konzentrationsänderung der Substanzen in der Form

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -2 \cdot k_1 \cdot c_A^2 \cdot c_B^3 \\ \frac{dc_B}{dt} &= -3 \cdot k_1 \cdot c_A^2 \cdot c_B^3 \\ \frac{dc_C}{dt} &= 7 \cdot k_1 \cdot c_A^2 \cdot c_B^3 \end{aligned}$$

Unterliegen die Substanzen weiteren Reaktionen, so entsteht das resultierende DGL-System durch Addition der Einzeländerungen pro Reaktanten. Rezepturen wie Zuführen in einen Reaktor oder Exits an einen anderen Reaktor gehen etwa in der Form

$\frac{dc_A}{dt} = -exit \cdot c_A$ additiv ein. Ein DGL-System dieser Art kann mit numerischen Verfahren gelöst werden.

Systeme aus der Realität werden natürlich durch eine Vielzahl solcher Differentialgleichungen beschrieben. Nicht selten liegt die Zahl bei 10-50, in detaillierten Beschreibungen aber auch bei bis zu 2500. Es ist Aufgabe des Modellierers, möglichst alle elementaren Reaktionen zwischen den Reaktanten aufzufinden und zu beschreiben.

Wie gut das ermittelte DGL-System die tatsächlichen Vorgänge beschreibt, kann man erst durch Vergleich der Lösungen dieses Systems mit Messdaten des Prozesses ermitteln. Eine fehlerhafte Beschreibung entsteht etwa dadurch, dass

1. die tatsächlich auftretenden Elementarreaktionen nicht vollständig erkannt wurden (Modellierfehler), oder
2. der Potentialansatz das Reaktionsverhalten nicht ausreichend gut beschreibt und komplexere DGLs angenommen werden müssen (grundlegendes Problem), oder
3. Abhängigkeiten der Reaktionsraten, z.Bsp. von der Temperatur, vernachlässigt wurden (Modellierfehler).

Eine weitere Problematik liegt darin, dass, selbst wenn der Vergleich von Lösung und Prozessdaten in einem Sinne erfolgreich ausfällt, man nicht unbedingt Aufschluss darüber erhält, ob das Modell minimal ist, d.h. ob es Effekte beinhaltet, die gar nicht Teil des realen Prozesses sind, oder ob es auf mehrere Arten denselben gemessenen Effekt nachgebildet hat (Redundanz).

Erwartungen an ein Modell Ein chemischer Prozess erzeugt in der Regel ein oder mehrere Produkt(e), welche(s) über seine Produkteigenschaften definiert, ob es verwertbar/recyclebar/verkaufbar ist oder nicht. Viele Produkteigenschaften lassen sich heute über bestimmte Messgrößen festlegen; z.B. lassen sich Klebeeigenschaften, Porigkeiten etc. mit Hilfe bestimmter Prozessindices bestimmen. Ein Prozess kann nun bezüglich Ausbeute von Produkten, Verbrauch von Edukten, Zeitdauer, Energieverbrauch optimiert werden. Ist der zugrundeliegende Prozess gut bekannt und in einem Modell theoretisiert, welches den Prozess korrekt extrapoliert, so ist es oft möglich, selbst durch kleinste Änderungen in den Parametern Verbesserungen z.B. der Ausbeute hervorzubringen. Ein Modell muss demnach vorhandene, vorgegebene Messdaten möglichst gut abbilden; die Bandbreite, in denen es einen Prozess extrapolieren soll, kann dagegen sehr unterschiedlich sein.

2.2 Messdaten und Messfehler

Die wichtigste Eigenschaft einer physikalischen Größe ist ihre Messbarkeit. Messen bedeutet quantitatives Vergleichen einer physikalischen Größe mit der zugehörigen

Einheit. Physikalische Einheiten und Messvorschriften werden jeweils mit einer Genauigkeit definiert, wie sie dem aktuell höchsten Stand der Messtechnik entspricht. Im Allgemeinen werden Geräte verwendet, die entsprechend der Einheiten kalibriert sind, allerdings reicht die erzielbare Genauigkeit bei Weitem nicht an die Genauigkeit der Definition heran. Bei den meisten Messungen entspricht der erzielte Messwert dem *wahren* Wert immer nur bis auf eine endliche Differenz, Messabweichung genannt. Diese Messabweichungen können zwei verschiedene Ursachen haben: systematische und zufällige, statistische Messabweichungen.

2.2.1 Systematischer Messfehler

Zu den systematischen Messfehlern zählen die durch fehlerbehaftete bzw. nicht (mehr) kalibrierte Messgeräte verursachten Abweichungen, aber auch die aus einem fehlerbehafteten Messverfahren (z.Bsp. Einfluss auf das zu messende System durch Messgerät) resultierenden Abweichungen. Solche Fehler können nie ganz vermieden, aber immerhin z.Bsp. durch immer präzisere Messinstrumente verringert werden. Als Beispiele für die Auswirkungen, die im Folgenden interessieren, können genannt werden

1. Startkonzentrationen von Substanzen sind nicht vollständig gleich, auch wenn das Messgerät das behauptet
2. Temperaturen/Drücke schwanken
3. Daten werden zu einem falschen Zeitpunkt erhoben (dies betrifft zum Beispiel Prozesse, die in einen stationären Zustand laufen und bei denen die Frage nach dem Erreichen des stationären Zustands wichtig ist)

2.2.2 Zufälliger (statistischer) Messfehler

Statistische Messfehler haben ihre Ursache in Störeinflüssen, die nicht beeinflusst werden können. Gegeben sei eine (technische) Versuchsanordnung zur Bestimmung von Messdaten eines Prozesses. Verschiedene Durchführungen ein und desselben Versuches unterliegen verschiedenen Umständen, die ausserhalb der Messgerätefehler liegen:

1. Substanzen selber sind nicht immer *gleich*; es gibt z.B. in der Polymerchemie durchaus *gleiche* Substanzen verschiedener Hersteller oder nur verschiedener Produktionsläufe, die auf verschiedene Weise mit anderen Substanzen (z.B. Initiatoren) reagieren.
2. Messzeiten sind unterschiedlich
3. Messgeräte unterschiedlich, möglicherweise unterschiedlich gut kalibriert
4. Ausführender Versuchsleiter nicht immer gleich (unterschiedliche Reaktionszeiten)

Streuung In der **Konsequenz** bedeutet das, dass für einen einzigen reproduzierbar beschriebenen Prozess (mit einer festen Kinetik und Rezeptur) bei mehrfacher Durchführung Messreihen geliefert werden, die nicht identisch sind (unabhängig von möglichen Messgerätefehlern). Statt also einen Messpunkt durch $D = (x, y)$ beschreiben zu können, muss man ihn bei Vorliegen von n Messungen durch das $(n+1)$ -Tupel $D = (x, y_1, ..y_n)$ beschreiben (wobei x in vielen Fällen die Zeit ist, aber auch z.B. als erreichter Umsatz oder Verhältnis zweier Konzentrationen o.Ä. angegeben werden kann). Die Streuung in x wird dabei unterschlagen.

Diese Beschreibung unter Nennung aller Messdaten kann man reduzieren, wenn man für die y_i eine Streuung annimmt, die sich durch viele Stichproben-Messungen angeben lässt. Aus Gründen der Vereinfachung wird die Streuung in y als normalverteilt angenommen

$$P(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(y - m)^2}{\sigma^2}\right), \text{ mit Erwartungswert } m \text{ und Varianz } \sigma^2 \quad (1)$$

so dass jedem Messpunkt in x der Erwartungswert und die Varianz von y zugeordnet wird: $D = (x, m, \sigma^2)$.

In der Praxis sieht man es gerne, wenn die Varianz eines Messdatums möglichst gering ist; damit gilt eine Messreihe als reproduzierbar und *richtig*. Was aber hindert uns, eine auftretende große Varianz als Information auszuwerten?

Betrachtet man die verschiedenen Messumstände nicht als Störungen des Messprozesses, die es zu eliminieren gilt, sondern als winzige Störungen in den Freiheiten des Prozesses, so geben uns die Streuungen in den Messdaten die wichtige Information darüber, was der reale Prozess bei kleinen Störungen als Ergebnis liefert.

Diese Information wird in dem neuen Overlap-Kriterium ausgenutzt werden, siehe dazu Kapitel 4.