

Diss. Nr. 5853

DIE AUTOMATISCHE PLANUNG UND AUSWERTUNG VON VERSUCHEN ZUR

ENTWICKLUNG MECHANISTISCHER MODELLE CHEMISCHER REAKTIONEN

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften

der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N
H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

O S C A R P A U L M I L L E R

Dipl. Ing-Chem. ETH

geboren am 28. Juli 1946

von Solothurn und Biberist

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. D.W.T. Rippin, Referent

Prof. Dr. W. Richarz, Korreferent

1976

VI. ZUSAMMENFASSUNG

Es konnte gezeigt werden, dass auf heute verfügbaren Prozessrechnern die Anwendung von Methoden der mathematischen Statistik, zur Analyse und Planung von Versuchen zur Entwicklung mechanistischer Modelle, möglich ist. Es gelang

die Regression

die Datenanalyse

die Modelldiskrimination

die Planung von Versuchen zur Modelldiskrimination

die Planung von Versuchen zur Parameterschätzung und

die wirklichkeitsnahe Simulation von Versuchen auf einem Prozessrechner zu implementieren. Beim Entwickeln der Programme wurde speziell darauf geachtet, dass sie durch ihre Grösse nicht andere Aufgaben des Rechners behindern und, dass sie nach der Initialisierung weitgehend automatisch ablaufen.

Die Möglichkeiten der Modelldiskrimination wurden an drei praxisnahen, simulierten Beispielen aufgezeigt. Dabei konnte festgestellt werden:

- Für explizite Modelle bleiben die Rechenzeiten in bescheidenem Rahmen (einige Minuten), verbesserte Software dürfte aber auch die Behandlung komplizierterer Modelle (mit Differentialgleichungen) ermöglichen.
- Die bekannten Schwierigkeiten der Box-Hill Modelldiskrimination, verursacht durch die falsch geschätzte Versuchsvarianz σ^2 , lassen sich beheben indem man statt dem Mittelwert eine statistische obere Schranke von σ^2 verwendet.
- Bei der Planung von diskriminierenden Versuchen, erwies sich die Methode von Box-Hill den einfacheren Methoden, Differenzen oder Roth, eher unterlegen. Es darf angenommen werden, dies gelte nicht nur für diese drei Beispiele.

Im ersten Beispiel wurde eine einfache, eine konsekutiv und eine parallel Reaktion verwendet, das zweite Beispiel simulierte eine gas-flüssig Reaktion, wobei diffusionskontrollierte, reaktionskontrollierte und gemischte Reaktion angenommen wurde, das dritte Beispiel war eine einfache Einschrittreaktion mit verschiedenen Reaktionsordnungen. In allen Beispielen konnte mit nur sehr wenigen Versuchen das richtige Modell gefunden werden.

ABSTRACT

The application of principles of mathematical statistics to the automatic analysis and planning of experiments, with the aim of developing mechanistic models on-line on a process-computer, could be shown to be feasible.

The regression
the data analysis
the model discrimination
the planning of experiments for model discrimination
the planning of experiments for parameter estimation
and the simulation of experiments, including random errors
were implemented on an available process computer. The size of the programmes was kept small (7K) to enable other duties to be performed simultaneously.

Three examples, typical for simple modelling situations, demonstrate the potential of model discrimination. One can conclude:

- For explicit models the computing times are acceptable (several minutes), improved software will enable the treatment of more complex models (e.g. differential equations).
- The reported difficulties of the Box-Hill model discrimination can be avoided by using an upper bound as the estimate of the error variance.
- In our examples the Box-Hill method for planning discriminating experiments proved to be slightly less efficient than simpler methods, such as the differences method or the criterion of Roth.