TENTAMEN I MATEMATISK MODELLERING

Fredagen den 20 augusti 2004

Sammanställt av David Frisk, Kf3
Januari 2013

Betygsgränser

Poäng:	0-14	15-19	20-24	25-
Betyg:	U	3	4	5

Tillåtna hjälpmedel

Skrivdon och valfri räknedosa
TEFYMA tabellen
Physics Handbook
Standard Mathematical Tables
BETA Mathematics Handbook
Handbook och Chemistry and Physics

1. (5p)
Vid våtgranulering byggs aggregat upp från mindre partiklar genom tillsats av vätska som bindemedel. Det är av intresse att kunna modellera både storlek (massa m) och vätskeinnehåll (w) av aggregaten. Formulera en generell 1-D mikroskopisk populationsbalans där både masstillväxt (hastighet $v_1 = \frac{dm}{dt}$) och förändring av vätskeinnehåll $v_2 = \frac{dw}{dt}$ inkluderas. Strömningshastigheten är u och nettoproduktionen är G.

2. (5p)
Vätska rinner på utsidan av ett cylindriskt vertikalt rör. Ställ upp en modell för hastighetsprofilen i filmen under stationära förhållanden (ändeffekter kan försummas) genom att:

a) Stryka termer i den generella transportekvationen (se bilaga). Motivera!
b) Ställa upp en skalbalans.

3. (5p)
En vanlig metod inom kinetikmodellering är antagandet om "pseudo steady state", dvs vissa haster ställer in sig så snabbt att även i ett tidsberoende system kan ackumulationstermen försummas och halten beräkna algebraiskt från övriga (tidsberoende) koncentrationer.

Gör en uppskattning av koncentrationerna och tidsderivatorna efter den första insvängningsfasen för ett satsvist försök och uppskatta för vilken/vilka av följande ämnen vi kan anta att pseudo steady state gäller.

$$A + B \xrightarrow{r_1} C \xrightarrow{r_2} D$$
$$D + E \xrightarrow{r_3} F \xrightarrow{r_4} G$$

Reaktionshastigheterna ges av:
$r_1 = k_1 C_A C_B$
$r_2 = k_2 C_C^2$
$r_3 = k_3 C_D C_E$
$r_4 = k_4 C_F$

För ett satsvis försök kan materialbalanserna skrivas

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -r_1 \quad \frac{dC_C}{dt} = r_1 - r_2 \quad \frac{dC_D}{dt} = r_2 - r_3$$
$$\frac{dC_E}{dt} = -r_3 \quad \frac{dC_F}{dt} = r_3 - r_4 \quad \frac{dC_G}{dt} = r_4$$

där

$$C_A^0 = C_B^0 = C_E^0 = 1000 mol/m^3 \quad k_1 = 1 \cdot 10^{-4} m^3/mol \cdot s \quad k_2 = 1 \cdot 10^{-1} m^3/mol \cdot s$$
$$k_3 = 1 \cdot 10^{-4} m^3/mol \cdot s \quad k_4 = 100 s^{-1}$$

4. (5p)

Masstransport och reaktion för en andra ordningens reaktion i en isoterm sfärisk katalysatorpartiel kan skrivas

$$D_{eff} = \left(\frac{d^2C}{dr^2C} + \frac{2}{r}\frac{dC}{dr}\right) - k_r C^2 = 0$$

med randvärdena

$r^2 \dfrac{dC}{dr} = 0$ vid r=0

och

$C = C_b$ vid r=R.

Beräkna C(r) med en enpunkts kollokation och uppskatta effektivitetsfaktorn enligt

$$\eta = \frac{\int_0^R 3r^2 C(r)^2 dr}{R^3 C_b^3}$$

Beräkna även kollokationslösningens residual för r=0.2 R, 0.5 R och 0.8 R, och bedöm om lösningen är rimlig.

Radien	R=5$\cdot 10^{-3} m$
Effektiv diffusivitet	$D_{eff} = 1 \cdot 10^{-6} m^2/s$
Bulkkoncentration	$C_b = 1 mol/m^3$
Hastighetskonstant	$k_r = 0.2 m^3/mol \cdot s$

5. (6p)

Mätningar av propenglykolpropyleters densitet i vätskefas vid olika tryck och temperaturer har gett följande resultat.

	$\rho(kg/m^3)$		
P(MPa)	T=283.15 K	T=323.15 K	T=353.15
0.1 (Pref)	895.1	857.2	827.3
5	898.5	861.4	832.6
15	905.0	869.6	842.5
25	911.1	877.2	851.3

För varje tryck finns alltså mätningar vid tre temperaturer. Följande modell finns föreslagen för att beskriva densiteten i vätskefas:

$$\rho = \frac{\rho_{ref}(P_{ref}T)}{1 - C \cdot ln\left(\frac{B+P}{B+P_{ref}}\right)}$$

Vi väljer nu att sätta P_{ref} till 0.1 MPa, vilket gör att värdena på ρ_{ref} kan tas direkt ur ovanstående tabell. Genom minimering av residualkvadratsumman SS (baserad på ρ) bestämdes parametrar mm till

B (parameter 1)	81.13 MPa
C (parameter 2)	0.0845
SS	68.07
$J^T J$	$\begin{bmatrix} 0.2139 & -230.4426 \\ -230.4426 & 2.484 \cdot 10^5 \end{bmatrix}$
$(J^T J)^{-1}$	$\begin{bmatrix} 6646.5 & 6.1663 \\ 6.1663 & 0.0057 \end{bmatrix}$

Uppgifter:
a) Bestäm individuella 95%-konfidensintervall för parametrarna B och C.
b) Bestäm korrelationen mellan parametrarna. Vad innebär det erhållna värdet?
c) I litteraturen har föreslagits att B=79.4 MPa och C=0.0836. Kontrollera om detta värde ligger inom ett sammansatt konfidensintervall med exakt 95% konfidensgrad (men med approximativ form).

Ledning: Korrelationsmatrisen C definieras som:

$$C_{ij} = \{(X^T X)^{-1}\}_{ij} / \left[\{(X^T X)^{-1}\}_{ii} \{(X^T X)^{-1}\}_{jj}\right]^{0.5}$$

Se bilaga för tabeller och övriga formler.

6. (4p)
Undersök om modellen i uppgift 5 kan förbättras i något eller några avseenden. Ta med alla aspekter som det finns tillräckliga uppgifter om.

Tenta MatMod 2004-08-20 - David Frisk 2013

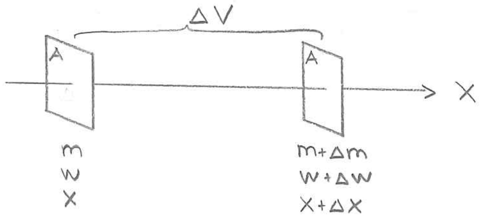
1. Populationsbalans 1 dimension, över ΔV

- Storlek - massan m
- Vätskeinnehåll - fukthalt w
- Masstillväxt - $\frac{dm}{dt} = v_1$
- Förändring av fukthalt - $\frac{dw}{dt} = v_2$

(Flöde in) − (Flöde ut) + (Tillväxt in) − (Tillväxt ut) + (Generering) = (Ackumulerat)

f = "partikel" med storlek m, fukthalt w

Generellt: $\frac{df}{dt} = -\nabla(fu) - \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial(fv_i)}{\partial P_i}$ [st/s]



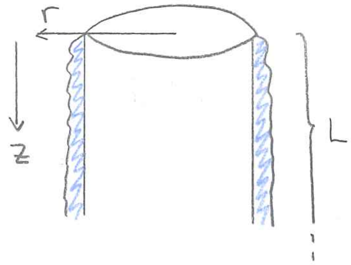
Balansen blir:

$$\Delta f \Delta m \Delta w \Delta V = (fu_{in} - fu_{ut}) A \Delta m \Delta w + \left(fv_1|_m - fv_1|_{m+\Delta m}\right)\Delta V \Delta w + \left(fv_2|_w - fv_2|_{w+\Delta w}\right)\Delta V \Delta m + G \Delta V \Delta w \Delta m$$

$\Delta V = A \cdot \Delta x$, dela med $\Delta m \Delta w \Delta x \longrightarrow 0$

$$\Rightarrow \frac{df}{dt} = -\frac{d}{dx}(fu) - \frac{d}{dm}(fv_1) - \frac{d}{dw}(fv_2) + G$$

2



a) Generell transportekvation, cylindriska koordinater:

Ack — Transp. genom ytan med bulkflöde — Transporterat genom ytan genom diffusion — Generering

$$\rho\left(\overset{1}{\cancel{\frac{\partial v_z}{\partial t}}} + \overset{2}{\cancel{v_r \frac{\partial v_z}{\partial r}}} + \frac{v_\theta}{r}\overset{3}{\cancel{\frac{\partial v_z}{\partial \theta}}} + v_z \overset{5}{\cancel{\frac{\partial v_z}{\partial z}}}\right) = -\overset{4}{\cancel{\frac{\partial P}{\partial z}}} + \mu\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v_z}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\overset{3}{\cancel{\frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2}}} + \overset{5}{\cancel{\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}}}\right) + \rho g_z$$

1. Stationärt
2. Ingen hastighet radiellt
3. Symmetriskt i θ-led
4. Inget tryckfall
5. Försumma ändeffekterna: $v_z|_{z=0} = v_z|_{z=L} \Rightarrow \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\mu}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v_z}{\partial r}\right) + \rho g = 0}$$

b) Skalbalans mellan r och Δr:

$$qA|_r - qA|_{r+\Delta r} + \rho g \Delta V = 0, \quad q = -\mu\frac{\partial v_z}{\partial r}, \; A = 2\pi L r, \; \Delta V = 2\pi L r \Delta r$$

$$\Rightarrow -2\pi L\left(rq|_{r+\Delta r} - rq|_r\right) + \rho g\, 2\pi L r \Delta r = 0 \qquad \text{Dividera med } \Delta r \to 0$$

$$\Rightarrow -\frac{\partial}{\partial r}(rq) + \rho g r = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial r}\left(r\mu\frac{\partial v_z}{\partial r}\right) + \rho g r = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\mu}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v_z}{\partial r}\right) + \rho g = 0}$$

Lös differentialekvationen:

$$\Rightarrow r\frac{\partial v_z}{\partial r} = -\frac{\rho g}{\mu}\frac{r^2}{2} + C_1 \quad \Rightarrow \quad v_z(r) = -\frac{\rho g r^2}{2\mu \cdot 2} + C_1 \ln r + C_2$$

▸ RVI: $\frac{\partial v_z}{\partial r}\Big|_{R+\delta} = 0$ (Konstant hastighet i radiellt led utanför filmen)

$$\Rightarrow C_1 = \frac{\rho g}{2\mu}(R+\delta)^2$$

RVII: $v_z(r=R) = 0$ (No slip)

$$\Rightarrow C_2 = \frac{\rho g}{4\mu}R^2 - \frac{\rho g}{2\mu}(R+\delta)^2 \ln R$$

Insättning ger:

Svar: $$v_z(r) = \frac{\rho g}{4\mu}\left(-r^2 + 2(R+\delta)^2 \ln\frac{r}{R} + R^2\right)$$

3. $A + B \xrightarrow[r_1]{} C \xrightarrow[r_2]{} D \xrightarrow[r_3]{+E} F \xrightarrow[r_4]{} G$

▶ Material balanser

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = -r_1 \quad (1) \qquad \frac{dc_C}{dt} = r_1 - r_2 \quad (2)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = r_2 - r_3 \quad (3) \qquad \frac{dc_E}{dt} = -r_3 \quad (4)$$

$$\frac{dc_F}{dt} = r_3 - r_4 \quad (5) \qquad \frac{dc_G}{dt} = r_4 \quad (6)$$

▶ Tidskonstanter

Ekv (1) och (4) beskriver komponenter som bara förbrukas.

$$\tau = \frac{\text{kapacitet}}{\text{hastighet}} = \frac{V \cdot c}{V \cdot r} = \frac{c}{r}$$

$$\tau_A = \frac{c_A}{k_1 c_A c_B} \approx \frac{c_{A0}}{k_1 c_{A0} c_{B0}} = \frac{1}{k_1 c_{B0}} = \frac{1}{10^{-6} \cdot 1000} = \underline{1000 \text{ s}}$$

dvs $c_A = c_B = 0$ efter 1000 s om approximationen om konstant r_1 stämmer. Sätt denna konstanta reaktionshast. till r_1°

$$r_1^\circ = k_1 c_A^\circ c_B^\circ = 10^{-6} \cdot 1000 \cdot 1000 = 1 \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

Ämne C bildas från A, B med hast. r_1 och förbrukas med hast. r_2

Pseudo steady state, PSS, nås då $r_1 = r_2 = k_2 c_C^2 = 1$

$$\Rightarrow c_C = \sqrt{\frac{1}{k_2}} = \sqrt{\frac{1}{0,1}} = \sqrt{10}$$

$$\tau_C = \frac{c}{r_2} = \frac{c_C}{k c_C^2} = \frac{1}{k_2 c_C} = \frac{1}{0,1 \cdot \sqrt{10}} = \sqrt{10} \approx \underline{3,16 \text{ s}}$$, $r_2 \approx r_1$ under hela reaktionen

$$\tau_D = \frac{c_D}{k_3 c_D c_E} = \frac{1}{k_3 c_E}$$

PSS nås då $r_2 = r_3 = 1 \text{ m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$. $r_3 = k_3 c_D c_E = 1$

$$\Rightarrow c_D = \frac{1}{k_3 c_E^\circ} = \frac{1}{10^{-6} \cdot 1000} = 1000 \text{ mol}/\text{m}^3$$

$$\tau_D = \frac{c_D}{r_3} = \frac{c_D}{1} = \underline{1000 \text{ s}}$$

$$\tau_E = \frac{C_E}{k_3 C_E C_D} = \frac{1}{k_3 C_D} = \frac{1}{10^{-6} \cdot 1000} = \underline{1000 \text{ s}}$$. Efter 1000s är allt E förbrukat.

$$\tau_F = \frac{C_F}{k_4 C_F} = \frac{1}{k_4} = \frac{1}{100} = \underline{0{,}01 \text{ s}}$$

G bildas från F med $r_4 \approx 1 \text{ mol}/m^3 \cdot s$

$\therefore$ $\tau_A = 1000$ s $\tau_C = 3{,}16$ s $\tau_D = 1000$ s

$\tau_E = 1000$ s $\tau_F = 0{,}01$ s

Diffekv (2) och (5) går snabbt och kan antas PSS.

Ersätt C_C och C_F med algebraisk ekvation,

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{dC_F}{dt} \approx 0$$

- $$\frac{dC_C}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 C_A C_B - k_2 C_C^2 = 0 \Rightarrow C_C = \sqrt{\frac{k_1 C_A C_B}{k_2}}$$

- $$\frac{dC_F}{dt} = r_3 - r_4 = k_3 C_D C_E - k_4 C_F = 0 \Rightarrow C_F = \frac{k_3 C_D C_E}{k_4}$$

Dvs för ämne C och F kan ackumulationstermen försummas och Pseudo Steady State kan antas.

5

a) Bestäm 95% konfidensintervall, $b_p + Se(b_p)\, t(N-P, \alpha/2)$

$$Se(b_p) = s\sqrt{(X^TX)^{-1}_{PP}}$$

$$s^2 = \frac{SS(b)}{N-P}, \quad N=12, \quad P=2 \quad \Rightarrow s = \sqrt{\frac{SS(b)}{N-P}} = 2{,}60902 \quad (A)$$

$$Se(B) = 2{,}60902\sqrt{6646{,}4} = 212{,}70177 \quad (B)$$

$$Se(C) = 2{,}60902\sqrt{0{,}0057} = 0{,}1969769 \quad (C)$$

$$t(N-P, \alpha/2) = t(10, 0{,}025) = \{\text{Beta s. 472}\} = 2{,}228$$

$\therefore$ Svar: $\begin{cases} B = 81{,}13 \pm 212{,}7 \cdot 2{,}228 = 81{,}13 \pm 473{,}90 \\ C = 0{,}0845 \pm 0{,}19698 \cdot 2{,}228 = 0{,}0845 \pm 0{,}43886 \end{cases}$

b) Korrelationen:

$$C_{ij} = \frac{(X^TX)^{-1}_{ij}}{\sqrt{(X^TX)^{-1}_{ii}\,(X^TX)^{-1}_{jj}}} = \frac{(J^TJ)^{-1}_{ij}}{\sqrt{(J^TJ)^{-1}_{ii}\,(J^TJ)^{-1}_{jj}}}$$

$$C_{12} = \frac{6{,}1663}{\sqrt{6646{,}4 \cdot 0{,}0057}} = 1{,}00182989$$

Svar: Korrelationen är mycket hög, $C_{12} = 1{,}00182989$

c) Ligger $\beta_1 = 79{,}4$ MPa och $\beta_2 = 0{,}0836$ inom 95% sammansatt C.I?

$$F_{stat}(P, N-P, 0.95) = F_{stat}(12, 10, 0.95) = \{\text{Beta s. 473}\} = 4{,}10$$

$$Ps^2 \cdot F_{stat} = 2 \cdot 2{,}609^2 \cdot 4{,}10 = 55{,}8174$$

$$(\beta - b)^T X^TX(\beta - b) \le Ps^2 F(P, N-P, 0{,}95)$$

$$\Rightarrow \begin{bmatrix} \beta_1 - B & \beta_2 - C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0{,}2139 & -230{,}4426 \\ -230{,}4426 & 2{,}484 \cdot 10^5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_1 - B \\ \beta_2 - C \end{bmatrix} \le 55{,}8174$$

$$\Rightarrow 0{,}2139(\beta_1 - B)^2 - 230{,}4426(\beta_2 - C)(\beta_1 - B)\cdot 2 + 2{,}484\cdot 10^5(\beta_2 - C)^2 \le 55{,}8174$$

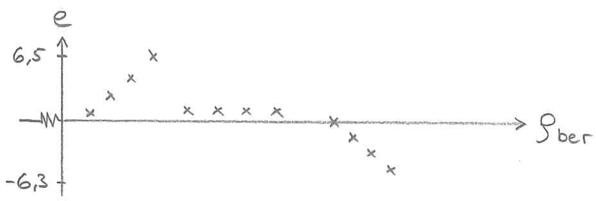
$$\Rightarrow 0{,}123787 \le 55{,}8174 \quad - \text{Ja}$$

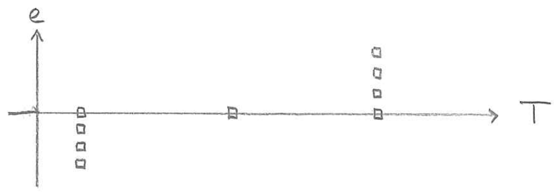
Svar: Ja!

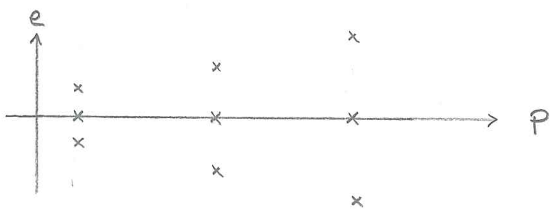
6. L_1 = tryck (MPa) , $L_2 = \rho_{mätt}$, $L_3 = T$, $L_4 = \rho_{ber}$

T	P	ρ_{ber}	$e = \rho_{mätt} - \rho_{ber}$ (L_5)
283,15 K	0,1	895,1	0
	5	899,55227	−1,052
	15	908,02226	−3,022
	25	915,79103	−4,691
323,15 K	0,1	857,2	0
	5	861,46375	−0,638
	15	869,575	0,025
	25	877,0149	0,1851
353,15 K	0,1	827,3	0
	5	831,41503	1,185
	15	839,243458	3,2565
	25	846,42377	4,8762

Plotta e mot ρ_{ber} , T , P







logaritmera

Slutsats: Modellen behöver förbättras radikalt!