TENTAMEN I MATEMATISK MODELLERING INOM KEMITEKNIKEN

KAA051

Måndag 22 augusti 2011 kl 14.00-19.00 i V

Anders Rasmuson är anträffbar för frågor på telefonankn 2940 eller 27 36 06 och kommer att vara i tentamenslokalen någon gång mellan kl 16.00 och 17.00

Granskning av tentamensrättningen kan ske tidigast den 9 september 2011.

Betygsgränser

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

Tillåtna hjälpmedel

Skrivdon och valfri räknedosa (nollställd)

TEFYMA-tabellen

Physics Handbook

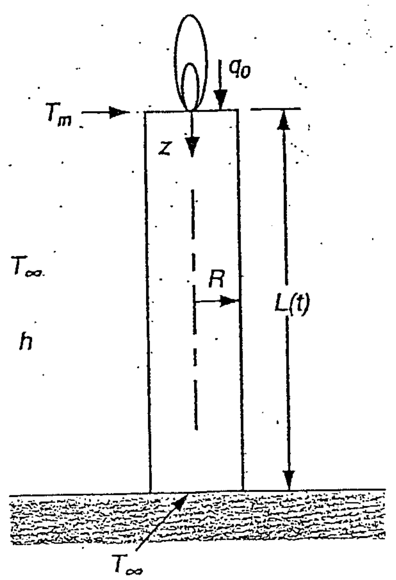
Standard Mathematical Tables

BETA Mathematics Handbook samt

Handbook of Chemistry and Physics

1. Modeller kan klassificeras som motsatspar. Ange fyra sådana och förklara kort. (4p)

2. Då ett ljus tänds kommer stearinet närmast lågan att nå smälttemperaturen T_m och ljuset börjar smälta (se Figur). Antag att netto värmeflux (instrålning minus konvektion ut) till toppytan, q_0, är konstant och att det smälta skiktet är tunt. Värmeförluster från ljusets mantelyta kan inte försummas, men antag för enkelhets skull att radiella temperatur variationer är små. Basen av ljuset hålls vid konstant omgivningstemperatur T_∞. Ställ upp en modell för att beräkna L(t)! Höjden är ursprungligen L_0. (6p)



Uppgift 3 (5 poäng)

I en dieseloxidationskatalysator oxideras CO och olika kolväten. Ett exempel på kolväte är propen. Nedan är reaktionerna för oxidering av CO och propen givna. Syre finns i mycket stort överskott.

$CO + 0.5\ O_2 \Rightarrow CO_2$
$r_{CO}=k_{CO}*C_{CO}*C_{O2}$

$C_3H_6 + 4.5\ O_2 \Rightarrow 3H_2O + 3CO_2$
$r_{C3H6}=k_{C3H6}*C_{C3H6}*C_{O2}$

Katalysatorn är belagd på kanalerna av en monolit och materialbalansen för komponent i kan beskrivas enligt:

$$D_{ea}\frac{d^2C_i}{dz^2} - v\frac{dC_i}{dz} + \sum v_i r = 0$$

där C är koncentrationen (mol/m^3), z är längden (m), v är flödeshastigheten (m/s), D_{ea} är axiell dispersions koefficient (m^2/s), r reaktionshastigheten (mol/(s m^3)), ν stökiometrisk koefficient.

a) Använd **3 punkts kollokation** för att beskriva hur koncentrationen av CO och propen varierar som funktion av längden, z. Ekvationerna behöver ej lösas, men alla ekvationer, parametrar, randvillkor, etc. skall noggrant motiveras. Lösningsgången skall beskrivas i detalj.

b) Hur kan du kontrollera din approximation om du ej har tillgång på uppmätta värden på koncentrationsprofilen?

c) Vad är skillnaderna i lösning mellan att använda 1 eller 3 punktskollokation?

Uppgift 4 (5 poäng)

För en icke-adiabatisk cylindrisk tubreaktor kan materialbalansen beskrivas enligt:

$$\frac{\partial C_A}{dt}+v_z\frac{\partial C_A}{dz}+v_r\frac{dC_A}{dr}=D_{er}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{\partial C_A}{dr}\right)+D_{ea}\frac{\partial^2 C_A}{dz^2}-R_A \qquad (1)$$

och värmebalansen enligt:

$$\rho C_p\left(\frac{\partial T}{\partial t}+v_z\frac{\partial T}{\partial z}+v_r\frac{\partial T}{\partial r}\right)=k\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right)+k\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}+Q \qquad (2)$$

där z är längden och r radien på cylindern och R_A reaktionshastigheten. Tag fram uttryck för tidskonstanten för axiell transport, radiell transport, axiell diffusion, radiell värmeledning och axiell värmeledning. Totala längden är L och radien R_{tot} och koncentrationen in i cylindern c_{IN}. Tydlig motivering krävs.

Uppgift 5 (7 poäng)
Mätning av partialtrycket för CO_2 över en blandning av CO_2, monoetanolamin (MEA) och vatten gav för ett visst förhållande mellan MEA och vatten gav följande resultat, där α betecknar mol MEA inlöst i vätskeblandningen per mol MEA:

Försök nr	T K	p_{CO2} kPa	α
1	313,15	12,8	0,512
2	313,15	101,3	0,594
3	313,15	883,0	0,728
4	313,15	1973	0,806
5	353,15	14,7	0,421
6	353,15	78,7	0,492
7	353,15	834,0	0,559
8	353,15	1964	0,639
9	373,15	8,5	0,305
10	373,15	73,4	0,427
11	373,15	772,0	0,505
12	373,15	1951	0,572

Som utgångspunkt för modelleringen valdes följande samband:

$$\frac{p_{CO2}}{p_{ref}} = \alpha \exp\left(\theta_1 + \frac{\theta_2}{T/K} + \theta_3 \left[\alpha\left(1 - \left\{1 - \frac{150}{T/K}\right\}\alpha\right)\right]^4\right)$$

Här är θ modellens parametrar. Innan parametrarna bestämdes gjordes en transformering, dvs som modell valdes

$$y = \ln\left(\frac{p_{CO2}}{p_{ref}}\right)$$

med $p_{ref} = 100$ kPa. Genom minimering av residualkvadratsumman $SS = \sum\left(y_{\text{modell}} - y_{\text{experiment}}\right)^2$ för ovanstående data bestämdes θ och SS mm till

θ_1	24,24		
θ_2	-10180		
θ_3	464,5		
SS	0,8201		
$\mathbf{J^TJ}$	12	0,0348	0,171
	0,0348	$1{,}016\cdot10^{-4}$	$5{,}078\cdot10^{-4}$
	0,171	$5{,}078\cdot10^{-4}$	$2{,}865\cdot10^{-3}$
$\mathbf{(J^TJ)^{-1}}$	27,52	$1{,}074\cdot10^{4}$	261,4
	$1{,}074\cdot10^{4}$	$4{,}277\cdot10^{6}$	$-1{,}1735\cdot10^{5}$
	261,4	$-1{,}1735\cdot10^{5}$	5550,3

a) Parametern θ_2 har i princip fysikalisk betydelse som $\Delta H_{abs}/R$. I litteraturen kan man finna värdet -9862 K för denna storhet. Ligger detta värde inom ett 95%-igt konfidensintervall för vår parameter?
b) För att testa vår modell gör vi ytterligare en mätning med T = 333,15 K och $\alpha = 0{,}557$, där vi mäter partialtrycket till 96,5 kPa. Ligger detta värde inom ett 95%-igt konfidensintervall för prediktionen i denna punkt?
c) Beräkna korrelationen mellan parameter a och b resp a och c. Ange vad det erhållna

värdena innebär för utseendet av ett sammansatt konfidensområde för dessa parameterpar.

Ledning:
Korrelationskoefficientmatrisen C beräknas enligt

$$\mathbf{C}_{i,j} = \frac{\mathbf{D}_{i,j}}{\sqrt{\mathbf{D}_{i,i} \cdot \mathbf{D}_{j,j}}}, \text{ där } \mathbf{D} = \left(\mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{J}\right)^{-1}$$

Se bilaga för övriga tabeller och formler.

Uppgift 6 (3 poäng)

Med de parametervärden som anges i uppgift 5 blir den med modellen beräknade värdena på $\ln(p_{CO2}/p_{ref})$:

Försök nr	y (beräknad med modell)
1	-2,2642
2	-0,0074
3	2,4612
4	2,8226
5	-1,6075
6	0,1376
7	1,6728
8	3,0951
9	-2,6640
10	-0,0795
11	1,6960
12	3,0370

a) Undersök på lämpligt sätt om det finns anledning att anta modellens temperatur- och/eller α-beroende kan förbättras på något sätt!

b) Undersök på lämpligt sätt om det kan misstänkas att det skulle varit bättre att inte transformera modellen, dvs. att ha låtit y varit t.ex. p_{CO2}/p_{ref} istället!

Bilaga till tentamen i Matematisk modellering:

The maximum likelihood estimate of the parameters β, $\mathbf{b}$, can be obtained as

$$\mathbf{b} = \left(\mathbf{X}^T\mathbf{X}\right)^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{y}$$

The variance can be estimated as the residual mean square:

$$s^2 = \frac{SS(\mathbf{b})}{N-P}$$

A 1-α joint confidence region for β, i.e. accounting for the simultaneous variation of all the parameters is defined by

$$SS(\beta) \leq SS(\mathbf{b})\left[1+\frac{P}{N-P}\mathrm{F}(P,N-P,\alpha)\right]$$

which in the linear case can be proven to be the ellipsoid

$$(\beta-\mathbf{b})^T\mathbf{X}^T\mathbf{X}(\beta-\mathbf{b}) \leq Ps^2\,\mathrm{F}(P,N-P,\alpha)$$

where F(P,N-P;α) is the upper α quantile for the F distribution with P and N-P degrees of freedom. Note also that SS(b) is the minimum residual sum of squares.

A 1-α marginal confidence interval for the parameter β_p is

$$b_p \pm \mathrm{se}(b_p)\,\mathrm{t}(N-P,\alpha/2)$$

where t(N-P;α/2) is the upper α/2 quantile for the Student's *t*-distribution with N-P degrees of freedom and the standard error of the parameter estimator is

$$\mathrm{se}(b_p) = s\sqrt{\left\{\left(\mathbf{X}^T\mathbf{X}\right)^{-1}\right\}_{pp}}$$

with $\{(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\}_{pp}$ equal to the pth diagonal term of the matrix $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}$.

A 1-α confidence interval for the expected response at $\mathbf{x}_0$ is

$$\mathbf{x}_0^T\mathbf{b} \pm s\sqrt{\mathbf{x}_0^T\left(\mathbf{X}^T\mathbf{X}\right)^{-1}\mathbf{x}_0}\;\mathrm{t}(N-P,\alpha/2)$$

A 1-α confidence band for the response function at any $\mathbf{x}$ is

$$\mathbf{x}^T\mathbf{b} \pm s\sqrt{\mathbf{x}^T\left(\mathbf{X}^T\mathbf{X}\right)^{-1}\mathbf{x}}\sqrt{P\,\mathrm{F}(P,N-P,\alpha)}$$

The linear approximation can also be used to construct approximate confidence regions for the non-linear case. We can then use the same equations as for the non-linear case by replacing β by θ, $\mathbf{b}$ by θ^*, $\mathbf{X}$ by $\mathbf{J}^*$, $\mathbf{x}_0{}^T\mathbf{b}$ by $f(\mathbf{x}_0,\theta^*)$, and $\mathbf{x}_0$ by

$$\mathbf{j}_0 = \left.\frac{\partial f(\mathbf{x}_0,\theta)}{\partial\theta^T}\right|_{\theta^*}$$

PERCENTAGE POINTS, STUDENT'S t-DISTRIBUTION

This table gives values of t such that

$$F(t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\sqrt{n\pi}\,\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(1 + \frac{x^2}{n}\right)^{-\frac{n+1}{2}} dx$$

for n, the number of degrees of freedom, equal to 1, 2, . . . , 30, 40, 60, 120, ∞; and for $F(t) = 0.60$, 0.75, 0.90, 0.95, 0.975, 0.99, 0.995, and 0.9995. The t-distribution is symmetrical, so that $F(-t) = 1 - F(t)$

n \ F	.60	.75	.90	.95	.975	.99	.995	.9995
1	.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	636.619
2	.289	.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	31.598
3	.277	.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.924
4	.271	.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610
5	.267	.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	6.869
6	.265	.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.959
7	.263	.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	5.408
8	.262	.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	5.041
9	.261	.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.781
10	.260	.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.587
11	.260	.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.437
12	.259	.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	4.318
13	.259	.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	4.221
14	.258	.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	4.140
15	.258	.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	4.073
16	.258	.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	4.015
17	.257	.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.965
18	.257	.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.922
19	.257	.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.883
20	.257	.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.850
21	.257	.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.819
22	.256	.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.792
23	.256	.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.767
24	.256	.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.745
25	.256	.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.725
26	.256	.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.707
27	.256	.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.690
28	.256	.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.674
29	.256	.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.659
30	.256	.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.646
40	.255	.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.551
60	.254	.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.460
120	.254	.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	3.373
∞	.253	.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.291

* This table is abridged from the "Statistical Tables" of R. A. Fisher and Frank Yates published by Oliver & Boyd, Ltd., Edinburgh and London, 1938. It is here published with the kind permission of the authors and their publishers.

PERCENTAGE POINTS, *F*-DISTRIBUTION (Continued)

$$F(F) = \int_0^F \frac{\Gamma\left(\frac{m+n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} m^{\frac{m}{2}} n^{\frac{n}{2}} x^{\frac{m}{2}-1} (n+mx)^{-\frac{m+n}{2}} dx = .95$$

n \ m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	109.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{S_1}{m}\Big/\frac{S_2}{n}$, where $s_1^2 = S_1/m$ and $s_2^2 = S_2/n$ are independent mean squares estimating a common variance σ^2 and based on m and n degrees of freedom, respectively.