TENTAMEN I MATEMATISK MODELLERING INOM KEMITEKNIKEN

KAA051

Måndag 21 maj 2012 kl 08.30-13.30 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 10.00 och 11.00

Granskning av tentamensrättningen kan ske tidigast den 8 juni 2012.

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. Den generella <u>makroskopiska</u> populationsbalansen kan skrivas:

$$\frac{1}{V}\frac{\partial(V\langle f\rangle)}{\partial t}=-\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial(\langle f v_i\rangle)}{\partial p_i}-\frac{1}{V}(Q_{out}f_{out}-Q_{in}f_{in})+\langle G\rangle$$

Ge fysikalisk betydelse för samtliga termer! (4p)

2. Ställ upp en modell för frysning av en sfärisk vattendroppe. Droppen omströmmas av kall luft med temperaturen T_∞ och droppens temperatur ligger initialt på T_i (> fryspunkten T_0). Antag ingen volymförändring vid infrysningen. (6p)

Uppgift 3 (5 poäng)

Hydrering av acetylen till eten och sedan vidare till etan sker enligt

$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$ $\quad r_1 = \dfrac{k_1 P_A P_{H2}}{\left(1 + K_A P_A + K_E P_E + \sqrt{K_{H2} P_{H2}}\right)^2}$

$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ $\quad r_2 = \dfrac{k_2 P_E P_{H2}}{\left(1 + K_A P_A + K_E P_E + \sqrt{K_{H2} P_{H2}}\right)^2}$

där A är acetylen och E eten. Hastighetskonstanterna och även jämviktskonstanterna (K_i) kan beskrivas med Arrhenius ekvationer. Reaktionen sker i sfäriska katalysatorpartiklar med radien R. Materialbalanserna är:

$$D_{eff,j}\left(\frac{d^2C_j}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC_j}{dr}\right) + \sum v_i r_i = 0$$

för komponent j. Värmebalansen för systemet är

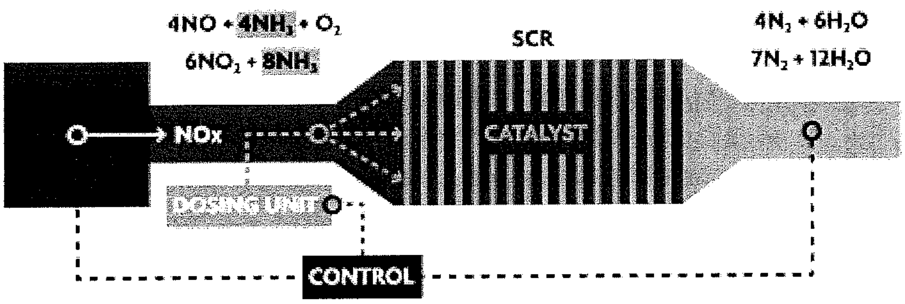
$$\lambda_{eff}\left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dT}{dr}\right) + \sum r_i(-\Delta H_i) = 0$$

Vad blir selektiviten för eten som funktion av radien?

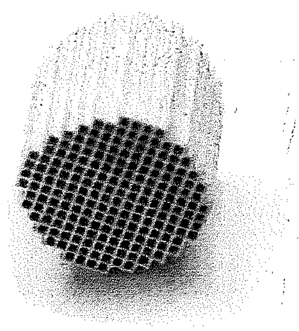
Selektiviten skall baserad på reaktionshastighet. Använd valfri viktad residual. Inga ekvationer behöver lösas men alla ekvationer randvärden skall noga sättas upp och definieras. Lösningsmetoden skall beskrivas i detalj.

Uppgift 4 (5 poäng)

Nedan är en beskrivning av ett katalysatorsystem som finns som en del för att rena lastbilsavgaser från NO_x. Urea doseras (i "dosing unit") och sönderfaller till NH_3. Vilka olika processer behöver ni ha med för att modellera hur NO och NO_2 koncentrationen ut från katalysatorsystemet beror av tiden? Tydlig motivering krävs!



Nedan visas en bild av en SCR katalysator, där det aktiva materialet finns belagt på väggarna.



Uppgift 5 (4 poäng)

Vid modellering av termodynamik för blandningar använder man sig ofta av s.k aktivitetsfaktormodeller. Denna uppgift handlar om parameterskattning i en modell för att beskriva hur trycket (P) varierar med sammansättningen för en viss temperatur. Här använder vi oss av Margules aktivitetsfaktormodell som för en binär blandning kan uttryckas som

$$P = P_1^{sat}\gamma_1 x + P_2^{sat}\gamma_2(1-x)$$

där

x = molfraktion av ämne 1 i vätskefasen

P_i^{sat} = ångtryck av rent ämne i

$$\ln\gamma_1 = (1-x)^2(\theta_1+2(\theta_2-\theta_1)x) \text{ och } \ln\gamma_2 = x^2(\theta_2+2(\theta_1-\theta_2)(1-x))$$

Vi har följande mätdata för blandningen metanol (ämne 1) och bensen (ämne 2) vid 90 °C:

Mätpunkt nr	x	y molfraktion ämne 1 i gasfas	P torr
1	0,117	0,502	1865
2	0,257	0,594	2113
3	0,376	0,618	2218
4	0,549	0,65	2273
5	0,707	0,689	2292
6	0,856	0,765	2208

Från litteraturdata har vi att $P_1^{sat}(90\text{ °C}) = 1918$ torr och $P_2^{sat}(90\text{ °C}) = 1022$ torr.

Genom minimering av residualkvadratsumman bestämdes parametrarna till $\theta_1 = 1{,}8519$ och $\theta_2 = 1{,}6339$. Residualkvadratsumman SS blev 2764 torr^2,

$$(\mathbf{J}^T\mathbf{J})^{-1} = \begin{pmatrix} 3{,}639 & -2{,}837 \\ -2{,}837 & 3{,}812 \end{pmatrix}\cdot 10^{-6}$$

och

$$\mathbf{J}^T\mathbf{J} = \begin{pmatrix} 0{,}65422 & 0{,}48682 \\ 0{,}48682 & 0{,}62457 \end{pmatrix}\cdot 10^{6}$$

a) Är parametrarna signifikanta, dvs går deras tecken att bestämma? Gör undersökningen genom att bestämma individuella 95 %-iga konfidensintervall för våra parametrar.

b) Klarar modellen med våra parametrar att förutsäga trycket för x = 0,5 inom ± 1 %? Undersök detta genom att bestämma lämpligt konfidensintervall. Modellens beräknade värde för x=0,5 är 2251 torr, $\frac{\partial P}{\partial \theta_1} = 169{,}4$ torr och $\frac{\partial P}{\partial \theta_2} = 395{,}5$ torr.

Se bilaga för tabeller och formler.

Uppgift 6 (6 poäng)

Med våra parametrar och modellen i uppgift 5 fås följande beräknade värden för trycket P. I tabellen finns också en kvot innehållande Gibbs excess-energi (G^E) beräknad från mätdata i uppgift 5:

Mätpunkt nr	P (beräknad) torr	$\dfrac{G^E}{RTx(1-x)}$
1	1844	1,8636
2	2151	1,7326
3	2225	1,7848
4	2261	1,7452
5	2270	1,7467
6	2203	1,6694

a) Undersök på lämpligt sätt om det är troligt att modellen i uppgift 5 kan förbättras vad avser beroendet av någon variabel (som är med eller som inte är med i nuvarande modell). Det räcker att göra undersökningen för två variabler.

b) Med hjälp av termodynamisk teori, så kan man visa att följande samband gäller för Margules ekvation:

$$\frac{G^E}{RTx(1-x)} = \theta_1 + (\theta_2 - \theta_1)x = \beta_1 + \beta_2 x$$

Detta ger en alternativ metod att bestämma parametrarna med hjälp av linjär regression. Genomför, utgående från data i ovanstående tabell och i uppgift 5, en linjär regression och bestäm parametrarna β och beräkna från dem alternativa värden på parametrarna θ (kalla dem θ_{1alt} och θ_{2alt}).

c) Ligger de alternativa parametervärdena du bestämt i b) inom ett sammansatt 95-%igt konfidensintervall (exakt konfidensgrad, approximativ form) för modellen/parametrarna i uppgift 5? Om du inte fått fram några värden i uppgift b), så får du använda θ_{1alt}=1,8 och θ_{2alt}=1,6 för undersökningen)

d) Redogör för hur man, i princip (dvs. du behöver inte göra undersökningen) kan gå tillväga för att avgöra vilken av metoderna att få fram parametervärdena som statistiskt sett är mest lämplig.

Bilaga till tentamen i Matematisk modellering:

The maximum likelihood estimate of the parameters β, **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

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

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

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

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 **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, **b** by θ*, **X** by **J***, $\mathbf{x}_0^T\mathbf{b}$ by f($\mathbf{x}_0$,θ*), and $\mathbf{x}_0$ by

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

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.