Katalıtık Akışkan Faz Reaksiyon Modeli

Prof. Dr. Erhan Coşkun
Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Fakültesi Matematik Böl.
TR-61080, Trabzon.

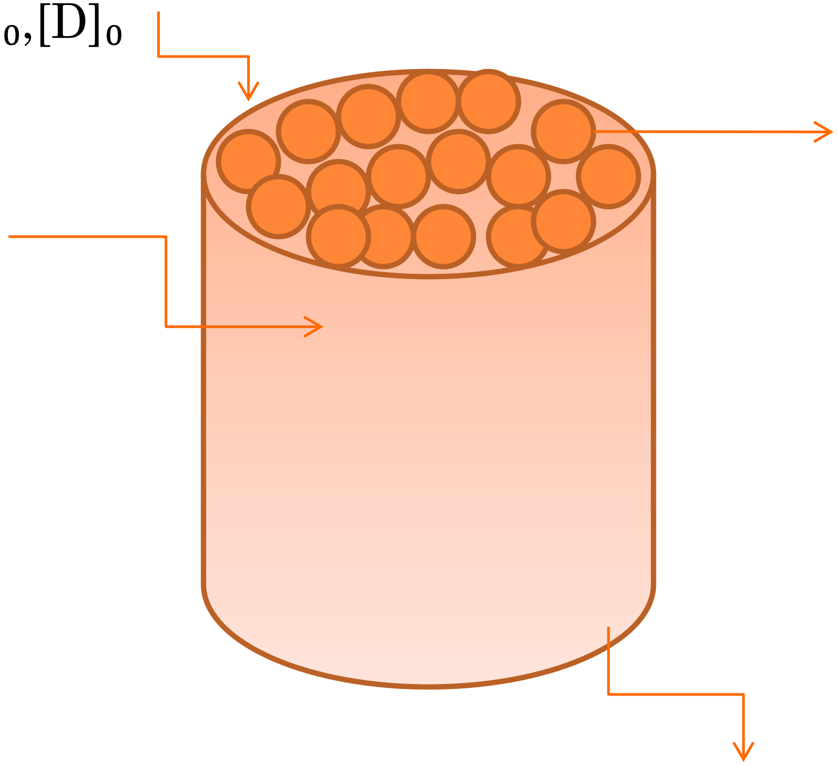
Sunum Özeti

- Motivasyon
- Model
- İleri Problem
- Parametre Tahmini
- Parametrelere Bağlı Değişim Analizi
- Analitik Yaklaşımlar
- Regularizasyon ve Yakınsaklığı

Motivasyon

- Eurokin(10 dan fazla firma ve dört üniversitenin oluşturduğu konsorsiyum
- http://www.eurokin.org
- Reaksiyon Kinetiği araştırmaların koordinasyon ve geliştirilmesi(veri paylaşımı, yazılım, model vs..)
- Rob J. Berger at al., Software functionality assesment for kinetic parameter estimation, model discrimination and design of experiments
- http://www.eurokin.tudelft.nl/publications/Paper_par-est-1.pdf
- SABIC, KAUST-Oxford Industrial Math Study Group.

PROBLEM



$A+B \rightarrow C$
$A+C \rightarrow D$

Model

$$\frac{d[B]}{dx} = -\alpha([B] - [B]_s)$$

$$\frac{d[C]}{dx} = \beta(R_1 - R_2)$$

$$\gamma([A] - [A]_s) = (R_1 + R_2)$$

$$\frac{\alpha}{\beta}([B] - [B]_s) = R_1$$

$$R_1 = \frac{k_1 K_{1m} K_{2m} [A]_s [B]_s}{\left(1 + \sqrt{K_{1m}[A]_s} + K_{2m}[B]_s + K_{3m}[C]\right)^3},$$

$$R_2 = \frac{k_2 K_{1m} K_{3m} [A]_s [C]}{\left(1 + \sqrt{K_{1m}[A]_s} + K_{2m}[B]_s + K_{3m}[C]\right)^3}$$

$x \in [0, L]$, $\alpha = 1442, \beta = 28.8, \gamma = 9.88.$

A sabit tutulmaktadır. $[B(0)] = [B]_0, [C(0)] = [C]_0$

İLERI PROBLEM VE PARAMETRE TAHMINI

İleri Problem:

İleri Problem: Verilen $[B]_0$,$[C]_0$ ve

$k_1, k_2, K_{1m}, K_{2m}, K_{3m}$ $\rightarrow [B]_L, [C]_L$

Parametre tahmini: Verilen A, $[B]_0$,$[C]_0$, $[D]_0$ için

$$k_1, k_2, K_{1m}, K_{2m}, K_{3m}$$

değerlerini belirleyiniz öyle ki

$$[B]_L, [C]_L$$

deneyle ölçülen değerlere eşit olsun.

EUROKIN VERILERI

Exp.	Reaktor L.	$[A]$	$[B]_0$	$[C]_0$	$[D]_0$	$[B]_L$	$[C]_L$	$[D]_L$
1	0.165	2.67	25.39	3918	610.8	3.73	3914.1	636.3
2	0.165	2.67	50.78	3893	610.8	40.0	3901.6	613.0
3	0.165	2.67	76.17	3868	610.8	67.8	3875.7	611.5
4	0.232	2.67	25.39	3918	610.8	0.392	3904.3	649.5
5	0.232	2.67	50.78	3893	610.8	36.0	3901.1	617.4
6	0.232	2.67	76.17	3868	610.8	60.6	3881.6	612.7
7	0.165	10.68	25.39	3918	610.8	0.006	3849.6	704.5
8	0.165	10.68	50.78	3893	610.8	4.34	3923.0	627.2
9	0.165	10.68	76.17	3868	610.8	53.0	3888.8	613.1
10	0.232	10.68	25.39	3918	610.8	0	3796.3	757.9
11	0.232	10.68	50.78	3893	610.8	0.094	3870.0	684.4
12	0.232	10.68	76.17	3868	610.8	34.2	3903.0	617.7

Parametre tahmini

Tahmini başlangıç değer aralıkları: $100 \leq k_1 \leq 1000$; $100 \leq k_2 \leq 1000$;

$1 \leq K_{1m} \leq 10$; $0.1 \leq K_{2m} \leq 1$;$0.001 \leq K_{3m} \leq 0.01$.

Yöntem:

Hata Fonksiyonu tanımı:

$$E^{(i)} = P[(W^{(i)}(1) - [C]_M)^2 + (W^{(i)}(2) - [B]_M)^2]$$
$$+ Q\left[\begin{array}{c} (W^{(i)}(3) - k_{1b})^2 + (W^{(i)}(4) - k_{2b})^2 \\ +(W^{(i)}(5) - K_{1mb})^2 + (W^{(i)}(6) - K_{2mb})^2 + (W^{(i)}(7) - K_{3mb})^2 \end{array}\right],$$

Burada $P = 100, Q = 1.0000e - 004$ çarpanlar

böylece çıkış konsantrasyon değerleri $[C]_L, [B]_L$ nin ölçülen $[C]_M, [B]_M$ değerlerine yakınsamasını arzu ediyoruz.

ALGORITMA

Algoritma

- $k_{1b}, k_{2b}, K_{1mb}, K_{2mb}, K_{3mb}$ altbölge değerlerini seç
- $W^{(0)} = [[B]_0 ,[C]_0 ,k_1^{(0)}, k_2^{(0)}, K_{1m}^{(0)}, K_{2m}^{(0)}, K_{3m}^{(0)}], i = 0, E^{(0)}$
- $\|E^{(i)}\| > tolerans$ ve $i < \max\_iter$ olduğu sürece
- $W^{(i)} = [[B]_0^{(i)}, [C]_0^{(i)}, k_1^{(i)}, k_2^{(i)}, K_{1m}^{(i)}, K_{2m}^{(i)}, K_{3m}^{(i)}]$ değerini belirle(lsqnonlin, MATLAB)
- $[B]_0^{(i)}, [C]_0^{(i)}$ değerlerini gözardı et ve ileri problemi $[[B]_0, [C]_0 ,k_1^{(i)}, k_2^{(i)}, K_{1m}^{(i)}, K_{2m}^{(i)}, K_{3m}^{(i)}]$ ile çöz ve $[C]_M^{(i)}, [B]_M^{(i)}$ elde et., $i = i + 1,$
- $\|E^{(i)}\|$ değerini hesapla.

Deneysel sonuçları veren bütün kinetik parametreler elde edilmiştir:

Test 1: $L = 0.165$

$[B]_0 = 25.39$	$[C]_0 = 3918$	$[B]_L$=3.7300001
k_1=298.19334312	k_2=199.43661943	$[C]_L$=3914.1000002
K_{1m}=3.0925623	K_{2m}=0.0132760	K_{3m}=0.0000669
Measurement	$[B]_M = 3.73$	$[C]_M = 3914.1$

Test 2: $L = 0.165$

$[B]_0 = 50.78$	$[C]_0 = 3893$	$[B]_L$=40.0002516
k_1=300.9056981	k_2=204.4375794	$[C]_L$= 3901.6005565
K_{1m}=2.8152800	K_{2m}=0.3509008	K_{3m}=0.0012088
	$[B]_M = 40.0$	$[C]_M = 3901.6$

Test 3: $L = 0.165$

$[B]_0 = 76.17$	$[C]_0 = 3868$	$[B]_L$=67.8000000
k_1=299.9895356	k_2=196.8682408	$[C]_L$= 3875.7000000
K_{1m}=2.9038880	K_{2m}=0.3386801	K_{3m}=0.0007667
	$[B]_M = 67.8$	$[C]_M = 3875.7$

Test 10: $L = 0.232$

$[B]_0 = 25.39$	$[C]_0 = 3918$	$[B]_L$=0.0011919
k_1=495.3549516	k_2=395.6506391	$[C]_L$= 3796.3014893
K_{1m}=2.6138105	K_{2m}=0.3902718	K_{3m}= 0.0018010
	$[B]_M = 0$	$[C]_M = 3796.3$

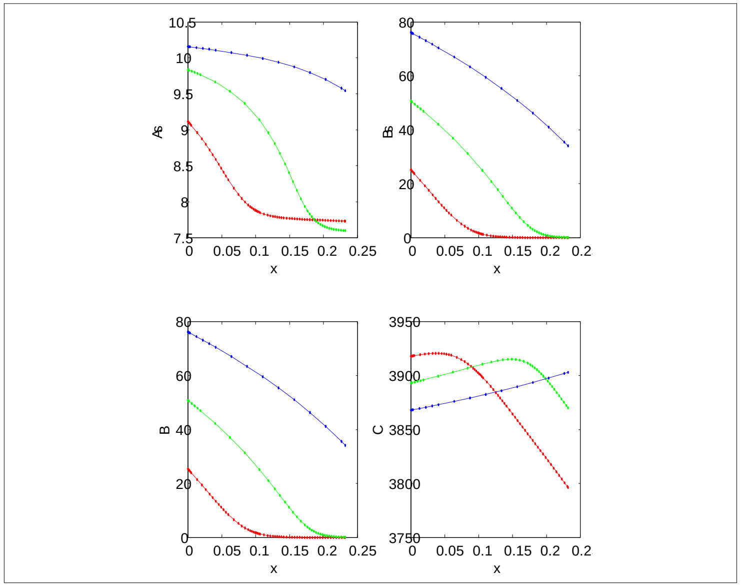
Test 11: $L = 0.232$

$[B]_0 = 50.78$	$[C]_0 = 3893$	$[B]_L$=0.0940000
k_1= 499.7586512	k_2=394.6977230	$[C]_L$=3870.0000003
K_{1m}=2.6715611	K_{2m}= 0.4473935	K_{3m}=0.0016412
	$[B]_M = 0.094$	$[C]_M = 3870$

Test 12: $L = 0.232$

$[B]_0 = 76.17$	$[C]_0 = 3868$	$[B]_L$=34.2002894
k_1=503.1234187	k_2=265.9657223	$[C]_L$= 3903.0001855
K_{1m}=4.9904227	K_{2m}= 0.5920749	K_{3m}=0.0024977
	$[B]_M = 34.2$	$[C]_M = 3903$

Test 10,11, ve 12 için tahmin edilen parametrelerle çözüm bileşenleri

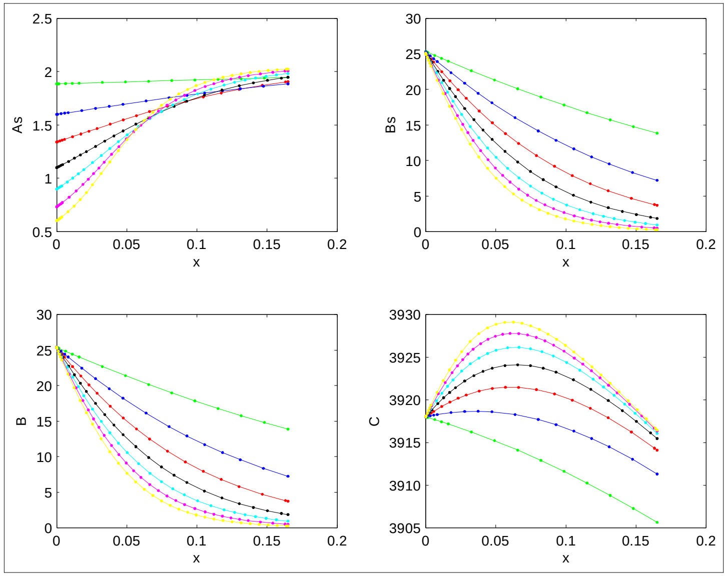


Kırmızı(Test 10), Yeşil(Test 11),

$[B]$ ve $[B]_s$ nin çözüm bölgesince yakın değerler aldığı görülmektedir

PARAMETRE DEĞIŞIM ANALIZI

k_1 değişmekte



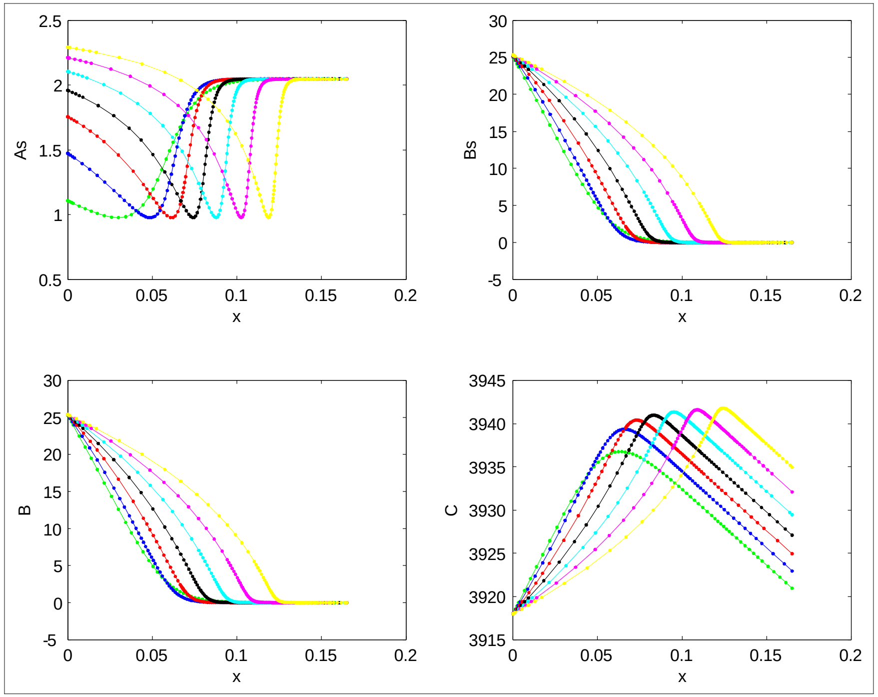
Değişen k_1 için çözüm

Tablo 2: k_1 değişimi ile çıkış değerleri

k_1	$[B]_L$	$[C]_L$	Renk
100	13.8659	3905.6	**g**(green)
200	7.2347	3911.3	**b**(blue)
298.1993	3.73045	3914.099	**r**(red)
400	1.8629	3915.5	**b**(black)
500	0.9422	3916.1	**c**(cyan)
600	0.4794	3916.3	**m**(magenda)
700	0.2462	3916.5	**y**(yellow)

PARAMETRE DEĞIŞIM ANALIZI

K_{2m} değişmekte



Değişen K_{2m} ile çözüm bileşenleri

Tablo 5: K_{2m} değişimi ile çıkış değerleri

K_{1m}	$[B]_L$	$[C]_L$	Color
0.1	1.5544e-004	3921.0	**g**
0.2	-8.5725e-008	3922.9	**b**
0.3	-2.2362e-008	3924.9	**r**
0.4	9.1929e-010	3927.1	b
0.5	3.9977e-009	3929.5	**c**
0.6	-4.1729e-009	3932.1	**m**
0.7	1.3303e-007	3935.0	**y**

Analitik Yaklaşımlar

L küçük, değişimler polinomsal, dolayısıyla

$$
\begin{aligned}
A_s &= A_{s1} + A_{s2}x + A_{s3}x^2 + A_{s4}x^3 + \ldots \\
B_s &= B_{s1} + B_{s2}x + B_{s3}x^2 + B_{s4}x^3 + \ldots \\
B &= B_1 + B_2x + B_3x^2 + B_4x^3 + \ldots \\
C &= C_1 + C_2x + C_3x^2 + C_4x^3 + \ldots
\end{aligned}
$$

biçiminde yaklaşımlar arıyoruz.

$B(0) = B_1, C(0) = C_1$ mevcut, A_{s1}, B_{s1} nonlineer sistemden elde edilmekte.

(1) denkleminde yerine yazılım

$$\frac{d(B_1 + B_2x + B_3x^2 + B_4x^3 + \ldots)}{dx}$$

$$= -\alpha(B_1 + B_2x + B_3x^2 + B_4x^3 + \ldots - (B_{s,1} + B_{s,2}x + B_{s,3}x^2 + B_{s,4}x^3 + \ldots))$$

$$\frac{d(C_1 + C_2x + C_3x^2 + C_4x^3 + \ldots)}{dx}$$

$$= \beta(R_{e,1} + R_{e,2}x + R_{e,3}x^2 + R_{e,4}x^3 + \ldots)$$

$$\gamma(A - [A_{s,1} + A_{s,2}x + A_{s,3}x^2 + A_{s,4}x^3 + \ldots])$$

$$= R_{a,1} + R_{a,2}x + R_{a,3}x^2 + R_{a,4}x^3 + \ldots$$

$$\frac{\alpha}{\beta}([B_1 + B_2x + B_3x^2 + B_4x^3 + \ldots] - [B_{s,1} + B_{s,2}x + B_{s,3}x^2 + B_{s,4}x^3 + \ldots] \ )$$

$$= R_{1,1} + R_{1,2}x + R_{1,3}x^2 + R_{1,4}x^3 + \ldots$$

R_1 de yazılarak

$$\mathbf{R}_1 \doteq \frac{k_1 K_{1m} K_{2m}[A_{s1} + A_{s2}x + \ldots][B_{s1} + B_{s2}x + \ldots]}{\left(1 + \sqrt{K_{1m}[A_{s1} + A_{s2}x + \ldots]} + K_{2m}[B_{s1} + B_{s2}x + \ldots] \quad + K_{3m}[C_1 + C_2 x + \ldots]\right)^3}$$

$R_{1,1} = \mathbf{R}_1|_{x=0};$

$R_{1,2} = \frac{d\mathbf{R}_1}{dx}|_{x=0};$

$\ldots$

$R_{1,n+1} = \frac{1}{n!}\frac{d^n\mathbf{R}_1}{dx^n}|_{x=0};$

değerleri sembolik cebir programıyla elde edilmektedir.Benzer biçimde

$R_{e,n+1} = \frac{1}{n!}\frac{d^n(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)}{dx^n}|_{x=0}$

ve

$R_{a,n+1} = \frac{1}{n!}\frac{d^n(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2)}{dx^n}|_{x=0}$

$n = 0, 1, \ldots$

Eşitleyerek iteratif bağıntı

$$A_{s,n+1} + 1/\gamma R_{a,n+1}(A_{s,n+1}, B_{s,n+1}) = 0$$

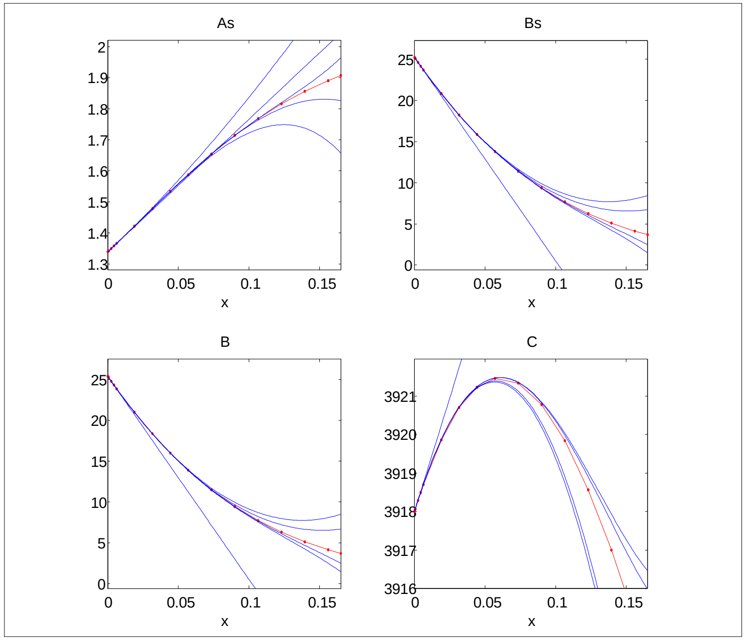
$$B_{s,n+1} - B_{n+1} - \beta/\alpha R_{1,n+1}(A_{s,n+1}, B_{s,n+1}) = 0$$

$$B_{n+1} = -\alpha(B_n - B_{s,n})/n$$

$$C_{n+1} = \beta R_{e,n}/n, n = 1, 2, \ldots$$

$B_{n+1} = -\alpha(B_n - B_{s,n})/n$

EUROKIN TESTLERI ÜZERINDE UYG.



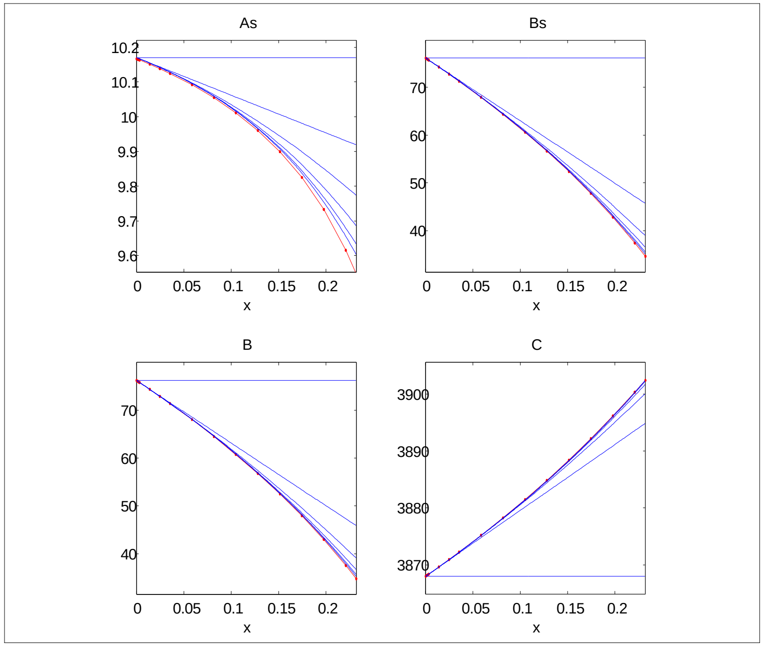
Test I için analitik ve nümerik

$$As = 1.339 + 4.273x + 7.028x^2 - 91.24x^3 - 228.6x^4 + 2517x^5 + O(x^6)$$

$$Bs = 25.22 - 247.3x + 819.9x^2 + 381.7x^3 - 8097x^4 - 7905x^5 + O(x^6)$$

$$B = 25.39 - 248.5x + 819.1x^2 + 404.1x^3 - 8068x^4 - 8508x^5 + O(x^6)$$

$$C = 3918 + 118.2x - 1030x^2 - 141.6x^3 + 9645x^4 + 4009x^5 + O(x^6)$$



Test XII için analitik ve nümerik

$$As = 10.17 - 1.081x - 2.707x^2 - 7.029x^3 - 18.41x^4 - 45.62x^5 + O(x^6)$$

$$Bs = 76.08 - 131.0x - 126.2x^2 - 194.3x^3 - 346.6x^4 - 655.4x^5 + O(x^6)$$

$$B = 76.17 - 130.8x - 125.8x^2 - 193.4x^3 - 344.3x^4 - 650.6x^5 + O(x^6)$$

$$C = 3868. + 115.6x + 97.87x^2 + 129.9x^3 + 188.7x^4 + 253.3x^5 + O(x^6)$$

Regularizasyon ve yakınsaklığı

Kavramlar

$z(t) \in R^n$ ve $y(t) \in R^m$ olmak üzere

$$0 = F(z, y, t)$$
$$\frac{dy}{dt} = f(z, y, t)$$

sistemini göz önüne alalım. Bu sistemin regularizasyonu

$$\mu \frac{dz}{dt} = F(z, y, t)$$
$$\frac{dy}{dt} = f(z, y, t)$$

olarak tanımlanır.

Soru: Hangi şartlar altında $x(t,\mu) = (z(t,\mu), y(t,\mu)) \; -> x(t,0)$, $\mu -> 0$. Bu problem bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu bağlamda A.N. Tikhonov ait sonuç aşağıda verilmektedir:

Theorem(Tikhonov)

If some root $z = \varphi(y,t)$ of the system $F(z,y,t) = 0$ is an isolated stable root in some bounded closed domain D, if the initial point $(z^\circ, y^\circ, t^\circ)$ belongs to the domain of influence of this root, and if the solution $y = y(t)$ of the degenerate system (ref: eqd) belongs to D for $t^\circ \leq t \leq T$, then the solution $x(t,\mu) = (y(t,\mu), z(t,\mu))$ of the system (ref: eqr) tends to the solution $x(t)$ of the degenerate system (ref: eqd), as $\mu -> 0$, the passage to the limit is valid in $t^\circ \leq t \leq T$

Benzer biçimde, (ref: eq1) in regülarizasyonunu

$\epsilon > 0$ için

$$\begin{aligned}
\frac{d[B]}{dx} &= -\alpha([B] - [B]_s) \\
\frac{d[C]}{dx} &= \beta(R_1 - R_2) \\
\epsilon\frac{d[A_s]}{dx} &= \gamma([A] - [A_s]) - (R_1 + R_2) \\
\epsilon\frac{d[B_s]}{dx} &= \frac{\alpha}{\beta}([B] - [B]_s) - R_1
\end{aligned} \qquad \text{(ref: eq3)}$$

olarak tanımlayalım. (ref: eq1) ise (ref: eq3) e karşı gelen dejenere sistemdir.

Soru: Hangi şartlarda (ref: eq3)–>(ref: eq1)

Kritik nokta

$$\gamma([A]-[A_s]) - (R_1 + R_2) = 0$$
$$\frac{\alpha}{\beta}([B]-[B]_s) - R_1 = 0$$

(eq4)

cebirsel sisteminin asimtotik kararlı çözümlerinin varlığı:

Tanım Sabit $([B],[C],x) \in D$ için (ref: eq4) ün $([A_s],[B_s])$ çözümü

$$\frac{d[A_s]}{dt} = \gamma([A]-[A_s]) - (R_1 + R_2)$$
$$\frac{d[B_s]}{dt} = \frac{\alpha}{\beta}([B]-[B]_s) - R_1$$

(eq5)

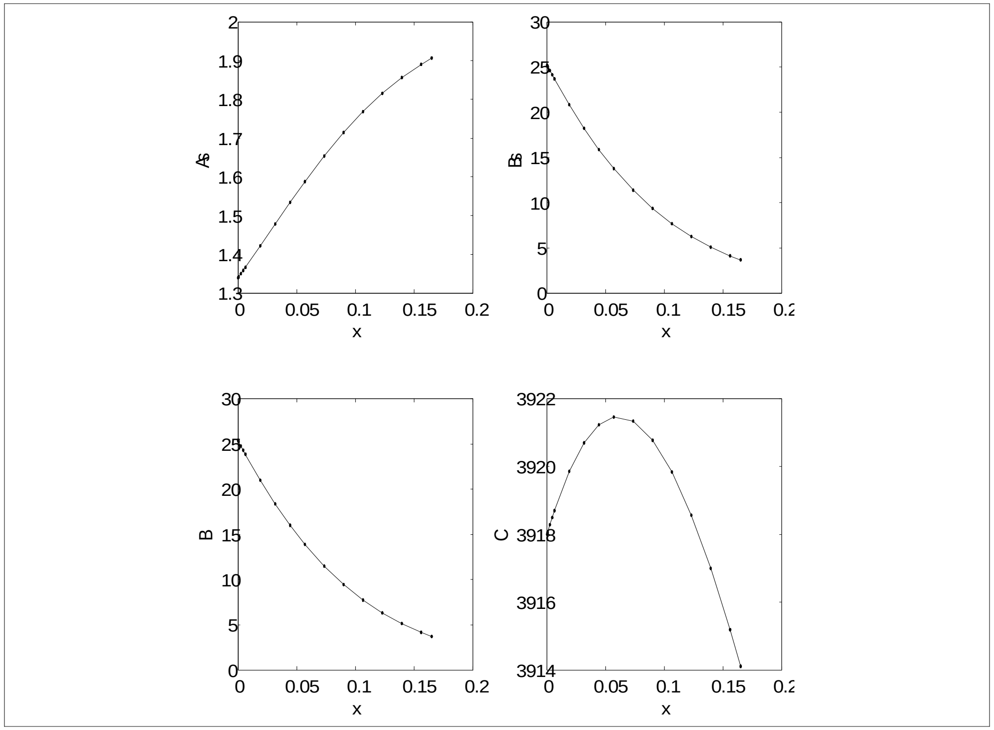
için adjoint sisteminin $t \to \infty$ için asimtotik kararlı çözümü ise, bu çözüme (ref: eq4) ün kararlı çözümü adı verilir.

Tanım (ref: eq4) ün kararlı çözümünün etki alanı $As(0) = A_{s0}$, $Bs(0) = B_{s0}$ ile (ref: eq5) in çözümünü $[A_s]$ ve $[B_s]$ ye yakınsak yapan

$(A_{s0}, B_{s0}, A, B(x), C(x), x)$ noktalarının kümesidir . Burada $B(x)$ ve $C(x)$ dejenere sistemin $[B]$ ve $[C]$ çözüm bileşenlerinin x noktasındaki değerleridir.

Test I e ait çözüm bileşenleri üzerinde aşağıdaki noktaları seçelim:

$(x, B(x), C(x)) \;\; = (0, 25.4, 3918),\; (0.05, 15, 3921), (0.1, 5, 3910),$
$(0.15, 5, 3916.5).$

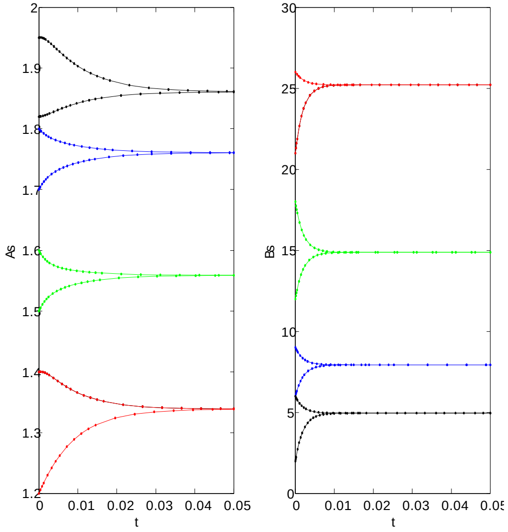


Test I Çözüm bileşenleri

Nokta, Adjoint sistem başlangıç değeri, Stasyoner Çözüm ve Jakobien

Nok.	x,B(x),C(x),As0,Bs0	As,Bs	J(A,B(x),C(x),As,Bs)
I	0,25.4,3918,1.35,24	1.34,25.2177	$\begin{bmatrix} -16.8594 & -0.2925 \\ -6.4406 & -50.4120 \end{bmatrix}$
II	0.05,15,3921,1.55,14.5	1.5589,14.8839	$\begin{bmatrix} -13.9364 & -0.3343 \\ -3.7284 & -50.4605 \end{bmatrix}$
III	0.1,8,3910,1.75,7.5	1.7608, 7.9326	$\begin{bmatrix} -11.9695 & -0.3649 \\ -1.9157 & -50.4952 \end{bmatrix}$
IV	0.15,5,3916.5,1.87,4.8	1.8609,4.9565	$\begin{bmatrix} -11.9593 & -0.3778 \\ -1.1717 & -50.5099 \end{bmatrix}$

Nok.	$x, B(x), C(x), As, Bs$	A_s içerir	Bs içerir	renk
I	$0, 25.4, 3918, 1.34, 25.2177$	$[1.2, 1.4]$	$[21, 26]$	Red
II	$0.05, 15, 3921, 1.5589, 14.8839$	$[1.5, 1.6]$	$[12, 18]$	Green
III	$0.1, 8, 3910, 1.7608, 7.9326$	$[1.7, 1.8]$	$[6, 9]$	Blue
IV	$0.15, 5, 3916.5, 1.8609, 4.9565$	$[1.82, 1.95]$	$[2, 6]$	Black



Kararlı çözümler ve etki alanları

Sayısal sonuçlar Tikhonov teoreminin sistemimize uygulanabileceğini göstermektedir.

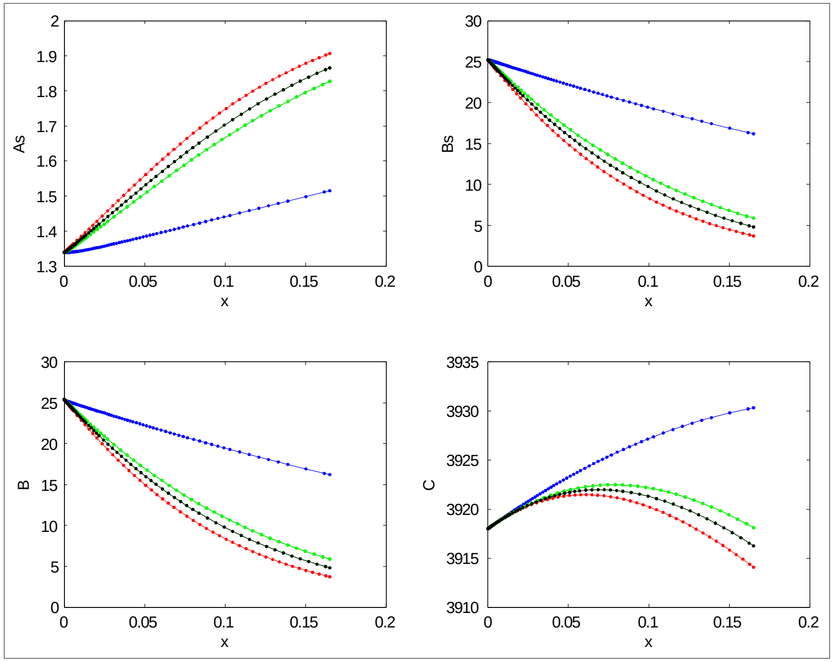
Sonuç Eğer $(A_s(x), B_s(x))$,(ref: eq4) sisteminin stasyoner çözümü ve $(x, A_{s0}(x), B_{s0}(x), A, B(x), C(x))$ noktası (ref: eq4) ün çözümünün etki alanı içerisinde ise, reguler sistemin $(B(x,\epsilon), C(x,\epsilon), [A(x,\epsilon)]_s, [B(x,\epsilon)]_s)$ çözümü $\epsilon \to 0$ için (ref: eq1) dejenere sisteminin $(B(x), C(x), [A(x)]_s, [B(x)]_s)$ çözümüne yakınsar.

$x = \epsilon X$ ölçeklemesi ile (ref: eq3)

$$\frac{d[B]}{dX} = -\epsilon\alpha([B] - [B]_s)$$
$$\frac{d[C]}{dX} = \epsilon\beta(R_1 - R_2)$$
$$\frac{d[A_s]}{dX} = \gamma([A] - [A]_s) - (R_1 + R_2)$$
$$\frac{d[B_s]}{dX} = \frac{\alpha}{\beta}([B] - [B]_s) - R_1$$

$0 < X < L/\epsilon$ sistemine dönüşür.

Yakınsaklığın gerçekten sayısal olarak gerçekleştiğini gözlemlemek amacıyla ($\epsilon = 0$) ile diferensiyel-cebirsel sistemi ve $\epsilon = 0.1, 0.01, 0.005$ değerleri için Test I e ait parametrelerle regülarizasyonunu çözüyoruz.



Diferensiyel-cebirsel sistem ve regularizasyonu

$\epsilon = 0(red)$, $\epsilon = 0$(red), 0.1(blue), 0.01(green), and 0.005(black).

Sonuç (ref: eqp) küçük ϵ lar için (ref: eq1) sistemine yaklaşım amacıyla kullanılabilir.

TEŞEKKÜRLER

Teşekkür(M. Saudagar SABIC, Prof. A. Pani, IIT)

Referanslar

Rob J. Berger at al., Software functionality asseement for kinetic parameter estimation, model discrimination and design of experiments, EUROKIN(http://www.eurokin.org)

vasileva Vasil'eva, A.B . Asymptotic Bahavior of Solutions to Certain Problems Involving Nonlinear Differential Equations Containing a Small Parameter Multiplying the Highest Derivatives, 1963 Russ. Math. Surv. 18 13((http://iopscience.iop.org/0036-0279/18/3/R02)

Kaustinitial Erhan Coskun *at al.* , Initialization Strategy for Nonlinear Algebraic Systems, KAUST-Oxford Study Group report, 2011.