

基于灰色关联分析与逐步回归模型对乙醇偶合制备C4烯烃的研究

任梦圆, 杨赵凝*, 石璇

上海理工大学光电信息与计算机工程学院, 上海

收稿日期: 2022年3月9日; 录用日期: 2022年5月5日; 发布日期: 2022年5月12日

摘要

目前, C4烯烃在化工产品的生产以及医药业中都得到了广泛的应用。在C4烯烃制备过程中催化剂和反应温度共同影响C4烯烃的选择性和乙醇转化率。通过研究设计催化剂的组合与反应温度, 对于指导C4烯烃的生产有重要意义。本文对多次交叉实验的结果进行分析, 采用控制变量的思想, 分别使用线性拟合与灰色关联分析研究温度与催化剂组合对C4烯烃的选择性和乙醇转化率的影响。最后利用逐步回归模型得到了最优温度和最优催化剂组合, 使得C4烯烃产率最高。

关键词

C4烯烃制备, 线性拟合, 灰色关联分析, 逐步回归

Research on Preparation of C4 Olefins by Coupling of Ethanol Based on Grey Relational Analysis and Stepwise Regression Model

Mengyuan Ren, Zhaoning Yang*, Xuan Shi

School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Mar. 9th, 2022; accepted: May 5th, 2022; published: May 12th, 2022

Abstract

At present, C4 olefins have been widely used in the production of chemical products and the

*通讯作者。

pharmaceutical industry. Catalyst and reaction temperature jointly affect the selectivity of C4 olefins and ethanol conversion during the preparation of C4 olefins. It is of great significance to guide the production of C4 olefins by studying and designing the combination of catalysts and the reaction temperature. In this paper, the results of multiple crossover experiments are analyzed, and the idea of controlling variables is used to study the effects of temperature and catalyst combination on the selectivity of C4 olefins and the conversion of ethanol by using linear fitting and grey relational analysis respectively. Finally, the stepwise regression model was used to obtain the optimal temperature and the optimal catalyst combination, which made the C4 olefin yield the highest.

Keywords

Preparation of C4 Olefins, Linear Fitting, Grey Relational Analysis, Stepwise Regression

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

C4 烯烃广泛应用于化工产品以及医药的生产[1], 乙醇是生产制备 C4 烯烃的原料。目前为止, 乙烯制备 C4 烯烃有两种反应机理, 一种是普林斯机理[2], 另一种是醇醛缩合机理。本文基于普林斯原理进行实验, 该反应机理是反应物在碱性位的催化作用下脱氢生成乙醛, 在酸性位直接脱水生成乙烯或由乙醛生成乙烯, 生成的乙烯和乙醇发生加成反应生成丁二烯[3]。乙醇制备 C4 烯烃反应的催化剂主要是沸石/改性沸石[4] [5] [6], 金属氧化物[7] [8] [9]。催化剂不同, 反应机理也会有一定的不同。

经过早期学者研究, 在普林斯原理下, 乙醇偶合制备 C4 烯烃的过程会同时受到催化剂和温度的影响。文献[10]从微观视角探究了催化反应机理, 利用分子筛催化制备 C4 烯烃; 文献[11]对 MgO-SiO₂ 复合氧化物催化乙醇一步制备丁二烯进行了研究; 文献[12]考察了焙烧温度对 Fe/HZSM-5 催化剂催化乙醇制备低碳烯烃性能的影响。本文在前人研究的基础上, 对高教社杯数学建模 B 题中提供的交叉实验数据[13]进行分析建模, 分别使用线性拟合与灰色关联分析研究温度与催化剂组合对 C4 烯烃的选择性和乙醇转化率的影响, 最后利用逐步回归模型得到了在当前实验条件下 C4 烯烃产率最高时对应的催化剂配比与反应温度。

2. 温度对乙醇转化率及 C4 烯烃的选择性的影响

实验首先固定催化剂组合, 研究温度对乙醇转换率和 C4 烯烃选择性的影响。首先通过初步分析确定温度和乙醇转换率及 C4 烯烃选择性是否存在相关性。进而根据相关性强弱判定是否有必要继续进行定量分析, 找到温度与乙醇转换率及 C4 烯烃选择性的具体函数关系。

2.1. 散点图分析

当两变量之间完全不存在相关性或者几个数据扰动比较大时, 直接检验 Person 相关系数也可能得到二者强相关的结论。为了避免此类错误, 模型首先做出散点图, 利用散点图初步判断相关性。利用 excel 绘制温度与乙醇转换率和温度与 C4 烯烃选择性关系的散点图, 以 A1 和 A7 催化剂为例, 结果分别如图 1 和图 2 所示, 其他催化剂条件下同理可得。

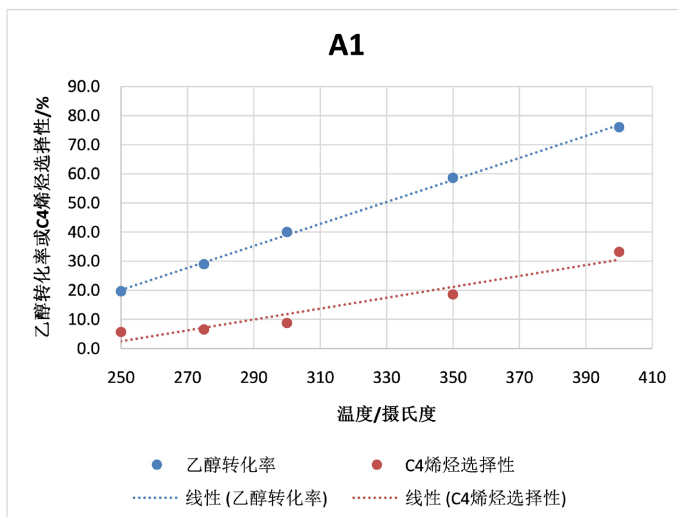


Figure 1. Relationship between temperature and ethanol conversion and C4 olefin selectivity over A1 catalyst

图 1. A1 催化剂下温度与乙醇转化率和 C4 烯烃的选择性的关系

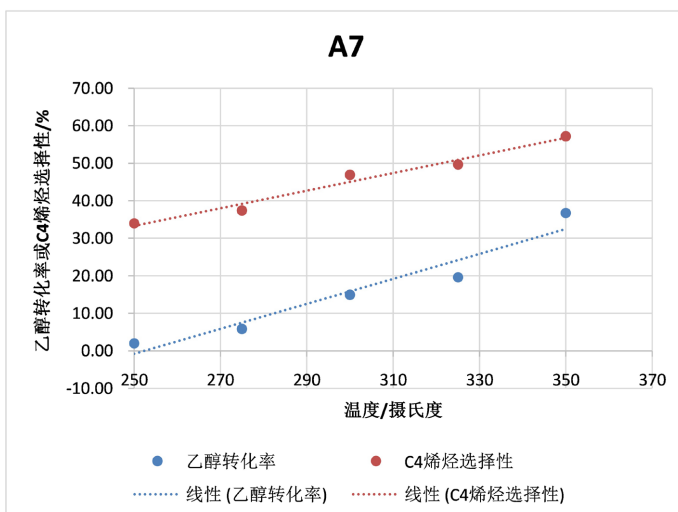


Figure 2. Relationship between temperature and ethanol conversion and C4 olefin selectivity over A7 catalyst

图 2. A7 催化剂下温度与乙醇转化率和 C4 烯烃的选择性的关系

通过对图 1 和图 2 的散点图分析,可以得到以下结论:

1) 在温度区间[250, 450]内,乙醇转化率与温度,C4 烯烃的选择性与温度基本呈现正相关,并且接近线性。在其他条件相同的情况下,随着温度的升高,乙醇转化率和 C4 烯烃的选择性逐步升高。

2) 当温度较低时,乙醇转化率随温度的增长率较低,在中间某一特定温度段,乙醇转化增长率较高;C4 烯烃的选择性规律相同。

2.2. 相关性检验

通过散点图分析,可以初步确定温度与两指标之间存在相关性。为了进一步确定相关性强弱,需要分别检验它们的 Pearson 相关系数[14]。

Pearson 相关系数应用需要满足以下三点要求:

- 1) 变量之间差距不太大;
- 2) 变量之间相互独立;
- 3) 变量服从正态分布。

通过对实验设计流程和实验数据的简单分析可知, 条件 1, 2 明显满足, 为了保证结果分析可靠性, 模型单独对条件 3 进行检验。

2.2.1. 正态分布检验

由于样本数目较少, 少于 50 个, 适合选用 Shapiro-Wilk 检验。利用 SPSS 对 21 组数据进行 Shapiro-Wilk 检验, 检验结果如表 1 所示。

Table 1. Shapiro-Wilk test

表 1. Shapiro-Wilk 检验

催化剂组合	统计	自由度	显著性
A1	0.861	5	0.231
A2	0.837	5	0.157
A3	0.928	5	0.580
A4	0.844	5	0.177
A5	0.997	5	0.997
A6	0.906	5	0.442
A7	0.903	5	0.429
A8	0.963	5	0.830
A9	0.969	5	0.869
A10	0.940	5	0.665
A11	0.983	5	0.949
A12	0.944	5	0.693
A13	0.955	5	0.776
A14	0.882	5	0.319
B1	0.935	5	0.629
B2	0.933	5	0.615
B3	0.935	5	0.628
B4	0.860	5	0.229
B5	0.928	5	0.580
B6	0.887	5	0.342
B7	0.958	5	0.794

通过对表 1 的 Shapiro-Wilk 检验的结果分析可知, $P > 0.05$, 拒绝原假设, 变量服从正态分布。可进行 Pearson 相关系数检验。

2.2.2. Pearson 相关系数检验

1) 模型的建立

假设温度为 $x: \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, 乙醇转化率为 $y: \{y_1, y_2, \dots, y_n\}$, C4 烯烃的选择性为 $z: \{z_1, z_2, \dots, z_n\}$ 。则样本均值分别为(大括号)

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \\ \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \\ \bar{z} = \frac{\sum_{i=1}^n z_i}{n} \end{array} \right. \quad (1)$$

样本斜方差分别为

$$\left\{ \begin{array}{l} Cov(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n-1} \\ Cov(x, z) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(z_i - \bar{z})}{n-1} \end{array} \right. \quad (2)$$

Pearson 相关系数分别为

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_{xy} = \frac{Cov(x, y)}{s_x s_y} \\ \gamma_{xz} = \frac{Cov(x, z)}{s_x s_z} \end{array} \right. \quad (3)$$

其中

$$\left\{ \begin{array}{l} s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \\ s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \end{array} \right. \quad (4)$$

2) 模型的求解

根据上文 Person 相关系数的模型, 利用 Matlab 计算可得出 r 值和 P 值, 结果如表 2 所示:

通过图 1 和图 2 所示的散点图分析可知 x 与 y , x 与 z 存在一定的线性关系, 故可以直接用拟合优度判别线性相关程度的大小。通过分析表 2 中的拟合优度可以发现, 拟合优度均高于 0.7, 大部分集中在 0.9 附近。由此可知在 95% 的置信水平下, 温度与乙醇转化率, 温度与 C4 烯烃选择性有很强的线性相关度, 且呈线性正相关。

Table 2. Pearson's test for r-values and P-values**表 2.** Pearson 检验 r 值与 P 值

组合编号	k		b		拟合优度	
	乙醇转化率	C4 烯烃选择性	乙醇转化率	C4 烯烃选择性	乙醇转化率	C4 烯烃选择性
A1	0.33	0.15	-84.07	-3.24	0.93	0.7
A2	0.66	0.22	-161.89	-41.55	0.99	0.84
A3	0.42	0.26	-95.83	-59.19	0.96	0.91
A4	0.58	0.23	-144.54	-52.41	0.99	0.92
A5	0.41	0.23	-97.59	-57.81	0.87	0.94
A6	0.49	0.2	-119.69	-50.64	0.97	0.73
A7	0.38	0.18	-74.2	-44.21	0.99	0.92
A8	0.34	0.24	-83.55	-57.23	0.94	0.98
A9	0.24	0.25	-65.51	-59.1	0.81	0.99
A10	0.18	0.05	-49.6	-12.33	0.81	0.69
A11	0.2	0.05	-56.47	-13.3	0.77	0.97
A12	0.28	0.2	-74.71	-47.69	0.91	0.96
A13	0.25	0.16	-67.23	-35.91	0.84	0.92
A14	0.33	0.14	-86.55	35.07	0.91	0.89
B1	0.28	0.24	-73.11	-56.69	0.9	0.96
B2	0.27	0.24	-70.74	-61.03	0.82	0.96
B3	0.13	0.11	-36.18	-28.29	0.79	0.94
B4	0.21	0.1	-56.9	-22.21	0.81	0.8
B5	0.27	0.15	-72.4	-34.6	0.83	0.96
B6	0.38	0.19	-99.88	-45.76	0.88	0.96
B7	0.42	0.23	-109.34	-56.45	0.88	0.99

2.3. 一元线性回归模型的建立

为进一步确定温度与乙醇转化率和 C4 烯烃的选择性之间的定量关系, 基于前文线性相关的分析, 本文建立了基于最小二乘法的一元线性回归模型。

假设回归曲线(分析以温度与乙醇的转换率关系为例, C4 烯烃的选择性同理可得)

$$\hat{y} = kx_i + b \quad (5)$$

$$\hat{k} \cdot \hat{b} = \arg_{k,b} \min \left(\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \right) = \arg_{k,b} \min \left(\sum_{i=1}^n (y_i - kx_i - b)^2 \right) \quad (6)$$

令

$$L = \sum_{i=1}^n (y_i - kx_i - b)^2$$

其中, L 代表残差平方和, 当 L 最小时回归直线反映的信息最接近原始数据。

由

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial k} = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial b} = 0 \end{cases}$$

得到

$$\hat{k} = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i} \quad (7)$$

通过 Matlab 计算得到 \hat{k} 列表。

同理，设 $\hat{z} = k'x_i + b'$ ，可得 k' 列表。

运用 Matlab 对数据进行回归，可得到 k 与 b 的值如表 3 所示：

Table 3. Table of parameters of k and b for the linear regression equation of different catalysts
表 3. 不同催化剂一元线性回归方程 k 和 b 参数表

组合编号	k		b	
	乙醇转化率	C4 烯烃选择性	乙醇转化率	C4 烯烃选择性
A1	0.33	0.23	-84.07	-25.24
A2	0.66	0.22	-161.89	-41.55
A3	0.42	0.26	-95.83	-59.19
A4	0.58	0.23	-144.54	-52.41
A5	0.41	0.23	-97.59	-57.81
A6	0.49	0.2	-119.69	-50.64
A7	0.38	0.18	-74.2	-44.21
A8	0.34	0.24	-83.55	-57.23
A9	0.24	0.25	-65.51	-59.1
A10	0.18	0.05	-49.6	-12.33
A11	0.2	0.05	-56.47	-13.3
A12	0.28	0.2	-74.71	-47.69
A13	0.25	0.16	-67.23	-35.91
A14	0.33	0.14	-86.55	35.07
B1	0.28	0.24	-73.11	-56.69
B2	0.27	0.24	-70.74	-61.03
B3	0.13	0.11	-36.18	-28.29
B4	0.21	0.1	-56.9	-22.21
B5	0.27	0.15	-72.4	-34.6
B6	0.38	0.19	-99.88	-45.76
B7	0.42	0.23	-109.34	-56.45

以 A1 和 A7 催化剂为例做出回归结果图, 结果分别如图 3 和图 4 所示, 直线代表回归图像, R^2 为拟合优度。其他催化剂分析方法相同

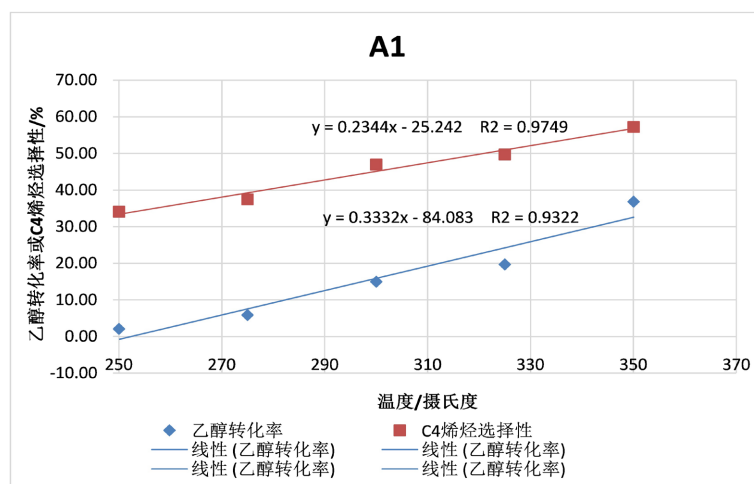


Figure 3. Regression image under A1 catalyst

图 3. A1 催化剂下回归图像

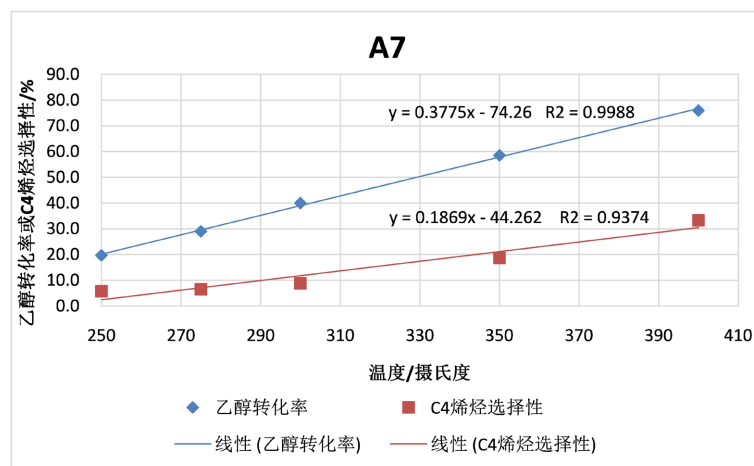


Figure 4. Regression image under A7 catalyst

图 4. A7 催化剂下回归图像

通过回归直线图可以看出在催化剂相同的情况下, 随着温度的升高乙醇转换率与 C4 烯烃选择性呈线性增加。具体定量关系可以参照表 2, 以 A1 催化剂为例进行分析: 在其他条件相同的情况下, 温度每升高一度, 乙醇转化率提高 0.3332%, C4 烯烃选择性提高 0.1544%, 其他催化剂条件下分析同理可得。

3. 不同催化剂配比对乙醇转化率及 C4 烯烃的选择性的影响

实验固定温度, 分析不同催化剂配比对乙醇转化率及 C4 烯烃的影响。为了研究催化剂中各成分对两指标的影响程度, 本文建立了灰色关联分析模型进行求解。

3.1. 灰色关联模型的建立

下文以乙醇转化率与不同催化剂配比的灰色关联分析为例, C4 烯烃选择性处理方法相同。

模型建立过程如下:

1) 确定参数列和序列。以乙醇转化率作为系统行为特征序列(X_0), 以各项影响因子组成相关因素序列($X_{i,i=1,2,3,4}$), 其中 x_1 为 Co 负载量, x_2 为 Co/SiO₂ 和 HAP 装料比, x_3 为乙醇浓度, x_4 为温度。 $k = 1, 2, \dots, 114$, 代表 114 次实验。

2) 对数据进行预处理。求出每个指标的均值, 用每个元素都除以均值, 设标准化矩阵为 Z , Z 中元素记为 z_{ij}

$$z_{ij} = \frac{x_{ij}}{\bar{x}_{ij}} \quad (8)$$

可得标准化矩阵。

3) 定义灰色系数, 即各指标的关联系数为

$$y(x_0(k), x_i(k)) = \frac{a + \rho b}{|x_0(k) - x_i(k)| + \rho b} \quad (i = 1, 2, \dots, m, k = 1) \quad (9)$$

其中 a 为两极最小差, b 为两极最大差, ρ 为分辨率系数。

$$\begin{aligned} a &= i_{\min} k_{\min} |x_0(k) - x_i(k)| \\ b &= i_{\max} k_{\max} |x_0(k) - x_i(k)| \end{aligned} \quad (10)$$

4) 计算灰色关联度:

$$y(x_0, x_i) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y(x_0(k), x_i(k)) \quad (11)$$

分析灰色关联度即可得出结论。

3.2. 模型求解

3.2.1. 催化剂组合 Co/SiO₂ 含量, HAP 含量, 石英砂含量, Co 负载量, 乙醇浓度

对于 Co/SiO₂ 含量, HAP 含量, 石英砂含量, Co 负载量, 乙醇浓度, 建立灰色关联分析模型, 运用 Matlab 求解得到灰色关联度矩阵, 结果如表 4 所示。

Table 4. Grey relational matrix

表 4. 灰色关联度矩阵

催化剂	Co/SiO ₂ 含量	HAP 含量	石英砂	Co 负载量	乙醇浓度
乙醇转化率	0.94	0.94	0.89	0.93	0.92
C4 烯烃选择性	0.95	0.95	0.89	0.93	0.94

由灰色关联分析可知

1) 对于乙醇转换率: 各因素影响从大到小排列是: HAP 含量, Co/SiO₂ 含量, Co 负载量, 乙醇浓度, 石英砂。影响力最大的是 HAP 含量, 最小的是石英砂含量, 其次是乙醇浓度。

2) 对于 C4 烯烃选择性: 各因素影响从大到小排列是: Co/SiO₂ 含量, HAP 含量, 乙醇浓度, Co 负载量, 石英砂, 影响力最大的是 Co/SiO₂ 含量, 最小的是石英砂含量, 其次是 Co 负载量。

3.2.2. 催化剂组合 Co/SiO₂ 含量, HAP 含量, Co 负载量, 乙醇浓度

由于石英砂只在 A11 中出现, 样本数据较少, 容易受到干扰。因此本文剔除石英砂, 对于剩余的五个变量再此进行灰色关联分析, 得到结果如表 5 所示:

Table 5. Grey relational matrix**表 5.** 灰色关联度矩阵

催化剂	Co/SiO ₂ 含量	HAP 含量	Co 负载量	乙醇浓度
乙醇转化率	0.74	0.75	0.72	0.69
C4 烯烃选择性	0.76	0.76	0.72	0.72

对于乙醇转化率：各因素影响力从大到小排列是：HAP 含量，Co/SiO₂ 含量，Co 负载量，乙醇浓度。影响力最大的是 HAP 含量，最小的是乙醇浓度，即对于乙醇转化率影响力最大的是 HAP 含量，最小的是乙醇浓度。

对于 C4 烯烃选择性：各因素影响力从大到小排列是：Co/SiO₂ 含量，HAP 含量，Co 负载量，乙醇浓度。

3.3. 结果分析

根据上述三次灰色关联分析结果，可以得到如下结论：

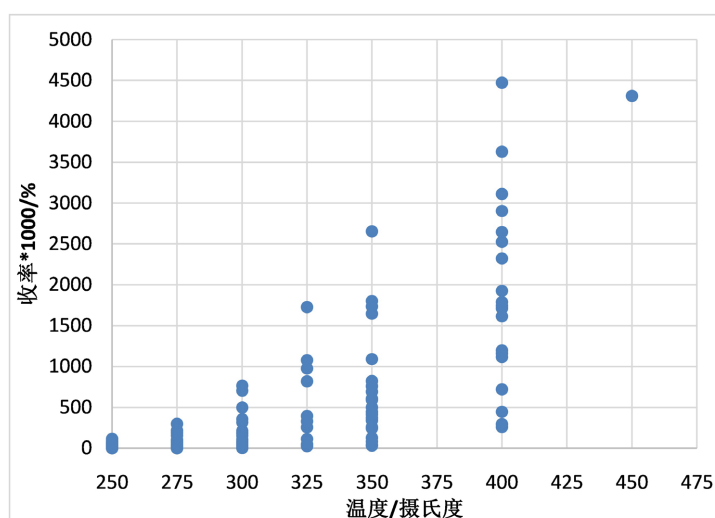
- 1) 对于乙醇转化率影响力最大的是 HAP 含量，最小的是乙醇浓度。
- 2) 对于 C4 烯烃选择性影响力最大的是 Co/SiO₂ 含量，最小的是乙醇浓度。

4. 基于逐步回归模型的最优催化剂与最优温度选择

4.1. 模型的建立

选择最优催化剂和最优温度，使得 C4 烯烃产率最大化，通常可使用多元线性回归模型进行求解。但对实验数据进行简单分析可知，多元线性回归并不适用。

多元线性回归模型需要自变量之间相互独立，且每个自变量与因变量存在相关性。当催化剂固定时，要改变温度使 C4 烯烃收率尽可能高。通过建立收率与各个指标之间的关系(收率 = 转化率 × 选择性)，作出收率与温度的散点图。结果如图 5 所示，可以发现收率随温度无明显变化趋势，同一温度下对应了多个收率值，形成了平行性变量，所以不能直接对所有指标进行多元线性回归。

**Figure 5.** Temperature vs. yield scatter plot**图 5.** 温度与产率散点图

因此本文考虑采用逐步回归模型。先不考虑温度因素,建立催化剂组合与收率的多元线性回归模型,求出回归模型的极值,确定最优催化剂组合。在最优催化剂条件下,重新加入温度指标,再次进行多元线性回归求极值,找到最优化温度。通过逐步回归得到局部最优解,即为模型所求产率最高时的温度与催化剂组合。

4.2. 具体模型求解

4.2.1. 最优催化剂的选择

为了解决自变量因变量一对多,平行变量的问题,本文使用因变量数据期望值代表这一组的因变量,记为 y , 表示产率。自变量 x_1 : Co/SiO₂ 含量, x_2 : HAP 含量, x_3 : 石英砂含量 x_4 : Co 负载量, x_5 : 乙醇浓度,

$$y = f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) \quad (12)$$

建立产率与温度的多元线性回归模型,

$$\begin{cases} y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_5 x_5 + \varepsilon \\ \varepsilon \sim N(0, \sigma^2) \end{cases} \quad (13)$$

其中 $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$ 称为回归系数。

利用最小二乘法估计回归系数,即应取对应估计值 $\hat{\beta}_j$, 使当 $\beta_j = \hat{\beta}_j$ 时, 误差平方和最小。

$$Q = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (b_i - \hat{b}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (b_i - \beta_1 x_1 - \beta_2 x_2 - \beta_3 x_3 - \beta_4 x_4)^2$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta} = 0, j = 0, 1, 2, 3, 4 \quad (14)$$

求得 β 值如表 6 所示。

Table 6. The value of the regression coefficient β

表 6. 回归系数 β 值

β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
23.3862	0.0467	0.0420	-0.0996	-1.7753	-4.3199

经过计算 $R^2 = 0.8003$, $P = 0.00008 < 0.05$, 显著检验通过。

由此可知要提高收率, Co/SiO₂ 含量, HAP 含量尽量高一些; 石英砂含量, Co 负载量, 乙醇浓度尽量低一些。

通过分析多元线性回归方程的残差结果, 结果如图 6 所示, 本文发现除 A5 催化剂, 其余催化剂都通过了残差检验, 并且 A3 催化剂组合对应的 C4 烯烃收率最高, 由此可判断温度相同情况下, A3 组催化剂催化条件最好。

通过上文的分析知, A3 催化剂的组合最优, 但 A5 残差检验通过, 说明不符合该模型, 因此本文对 A5 进行单独分析, A3 与 A5 的产率对比如图 7 所示。

4.2.2. 最优温度的选择

由逐步回归模型可知, 要求局部最优解, 只需要在上次的回归模型上再次进行回归, 就可得最优催化剂下的最优温度。因此本文对 A3, A5 两组的温度与产率做回归, 根据多次尝试, 四次多项式曲线回归的误差平方和在可接受的范围内, 并且模型较为简洁。



Figure 6. Residual plot

图 6. 残差图

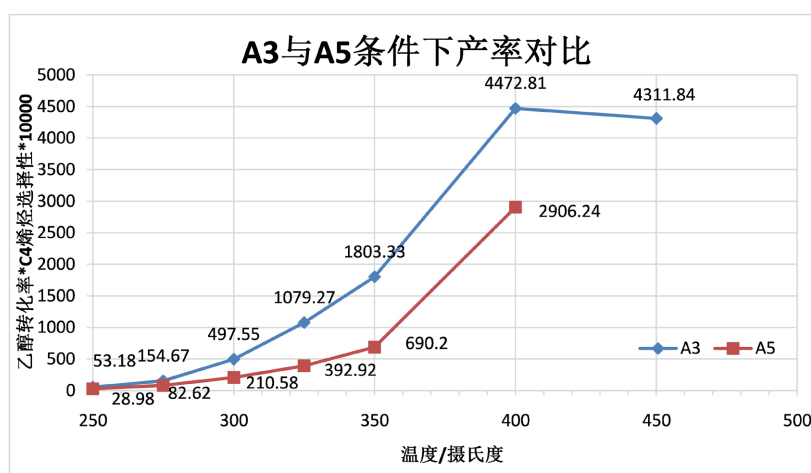


Figure 7. Yield comparison of A3 and A5 catalysts at different temperatures

图 7. A3 与 A5 催化剂下不同温度的产率对比图

由图 8, 图 9 可知, A3 催化剂条件下, 温度为 427.5 度时, C4 烯烃收率达到最大值。

5. 结论分析

本文通过对实验数据进行分析建模, 找到了在此数据之下乙醇偶合制备 C4 烯烃的最佳温度与最佳催化剂配比。由于 C4 烯烃的产率可以用乙醇转化率与 C4 烯烃选择性的乘积表示, 本文首先利用控制变量的思想, 固定温度或催化剂配比, 研究另一项对于乙醇转换率与 C4 烯烃选择性的影响程度。模型求解结果表明: 催化剂配比一定时, 在[250, 450]的温度区间, 随着温度升高, 乙醇转换率和 C4 烯烃选择性均有提高; 温度一定时, 对于乙醇转换率影响力最大的是 HAP 含量, 对于 C4 烯烃选择性影响力最大的是 Co/SiO₂ 含量, 乙醇浓度对二者影响都很小。

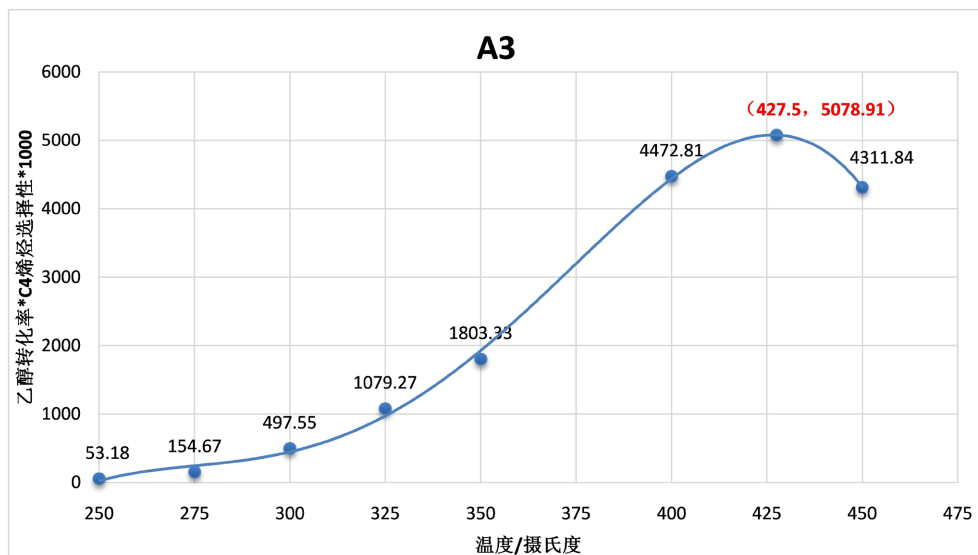


Figure 8. Shift curve of A3C4 olefin yield with temperature

图 8. A3C4 烯烃收率随温度的变换曲线

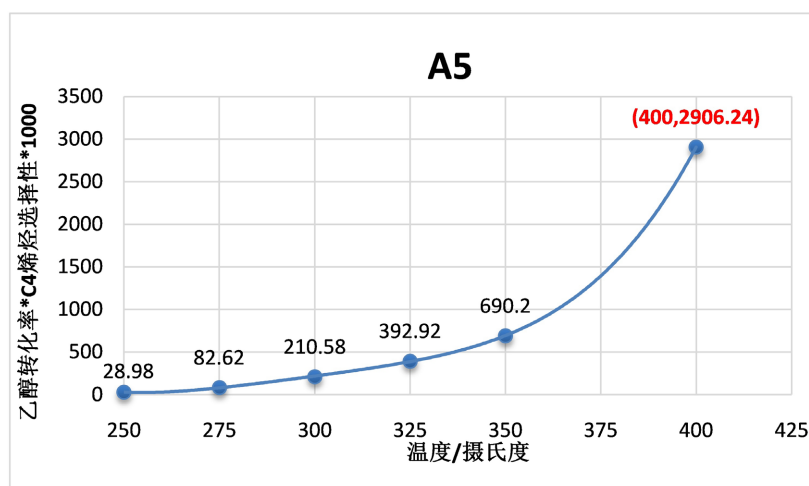


Figure 9. Shift curve of A5C4 olefin yield with temperature

图 9. A5C4 烯烃收率随温度的变换曲线

最后论文采用逐步回归模型求出产率最大时的最优温度与最优催化剂配比，即在其他实验条件相同的情况下，温度为 427.5°C、催化剂配比为 Co 负载量为 1 wt%、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比 = 1:1，乙醇加入速率为 1.68 mL/min 时 C4 烯烃产率最高。

参考文献

- [1] 李明, 于剑波, 逯怡博, 等. 基于回归分析模型探究乙醇偶合制备 C4 烯烃[J]. 江西化工, 2021, 37(6): 92-94.
- [2] 吕绍沛. 乙醇偶合制备丁醇及 C₄ 烯烃[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [3] Madeira, F.F., Gnep, N.S., Magnoux, P., *et al.* (2009) Ethanol Transformation over HFAU, HBEA and HMFI Zeolites Presenting Similar Brønsted Acidity. *Applied Catalysis A: General*, **367**, 39-46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.033>
- [4] Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., *et al.* (2010) Kinetic Model for the Transformation of Bioethanol into Olefins

- over a HZSM-5 Zeolite Treated with Alkali. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**, 10836-10844. <https://doi.org/10.1021/ie100407d>
- [5] Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., *et al.* (2010) Hydrothermal Stability of HZSM-5 Catalysts Modified with Ni for the Transformation of Bioethanol into Hydrocarbons. *Fuel*, **89**, 3365-3372. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.002>
- [6] Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Atutxa, A., *et al.* (2002) Catalyst Deactivation by Coke in the Transformation of Aqueous Ethanol into Hydrocarbons. Kinetic Modeling and Acidity Deterioration of the Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**, 4216-4224. <https://doi.org/10.1021/ie020068i>
- [7] Iwamoto, M., Kasai, K. and Haishi, T. (2011) Conversion of Ethanol into Polyolefin Building Blocks: Reaction Pathways on Nickel Ion-Loaded Mesoporous Silica. *ChemSusChem*, **4**, 1055-1058. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100168>
- [8] Hayashi, F. and Iwamoto, M. (2012) Yttrium Modified Ceria as a Highly Durable Catalyst for the Selective Conversion of Ethanol to Propene and Ethene. *ACS Catalysis*, **3**, 14-17. <https://doi.org/10.1021/cs3006956>
- [9] Mizuno, S., Kurosawa, M., Tanaka, M., *et al.* (2012) One-Path and Selective Conversion of Ethanol to Propene on Scandium-Modified Indium Oxide Catalysts. *Chemistry Letters*, **41**, 892-894. <https://doi.org/10.1246/cl.2012.892>
- [10] 夏薇, 王钧国, 钱晨, 黄娅新, 马超, 范瑜, 侯梦达, 陈坤. Zr/ZSM-5 分子筛催化乙醇制备低碳烯烃的综合性实验[J]. *实验技术与管理*, 2021, 38(8): 149-153.
- [11] 黄小雄. 复合氧化物催化乙醇制备 1,3-丁二烯的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海工程技术大学, 2017.
- [12] 李娜, 柳彦从, 陆江银. 焙烧温度对 Fe/HZSM-5 催化剂催化乙醇制备低碳烯烃性能的影响[J]. *石油炼制与化工*, 2011, 42(5): 27-30.
- [13] 中国工业与应用数学学会. 2021 高教社杯全国大学生数学建模竞赛赛题[EB/OL]. http://www.mcm.edu.cn/html_cn/node/4d73a36cc88b35bd4883c276afe39d89.html, 2021-10-05.
- [14] 龙飞, 罗美, 吕玥, 何茜茜, 孙佳. 余额宝使用情况调查报告——以安徽省蚌埠市为例[J]. *财经界*, 2017(30): 133-134.