

基于规划模型的C4烯烃收率研究

王 泓¹, 李嘉潞^{2*}

¹曲阜师范大学数学科学学院, 山东 曲阜

²曲阜师范大学统计与数据科学学院, 山东 曲阜

收稿日期: 2022年3月26日; 录用日期: 2022年4月21日; 发布日期: 2022年4月28日

摘 要

本文主要运用拟合和多元线性回归模型研究乙醇转化率和C4烯烃选择性。首先对于每种催化剂, 分别研究了温度与乙醇转化率、C4烯烃选择性的二次关系, 建立了回归分析模型。运用Matlab软件分别进行线性回归拟合及二次回归拟合; 其次解决温度在350度时在一次实验不同时间的实验结果对应的是哪种催化剂组合, 采取蒙特卡洛模拟求解, 建立多元线性回归模型, 进而求出350度下对应的催化剂组。采用双因素方差分析法, 研究了乙醇在不同催化剂组合条件和温度下对乙醇转化率以及C4烯烃选择性的影响; 利用控制变量法分别研究在控制催化剂组合中三个因素不变, 另一个因素变化浓度对乙醇转化率和C4烯烃的选择性的影响; 最后探究在催化剂组合相同的情况下, 利用多元线性回归函数进行回归分析, 得到乙醇转化率和C4烯烃的选择性与各个因素之间的大致的数量关系。最后我们运用数学规划模型以及蒙特卡洛模拟, 推算出最佳C4烯烃收率以及在此处催化剂组合和温度, 最终推算出选择何种催化剂组合以及什么温度使得C4烯烃收率达到最大, 为工业实际生产做出实际的指导和建议。

关键词

多元线性回归, 蒙特卡洛模拟, 双因素方差分析

Research on C4 Olefin Yield Based on Programming Model

Hong Wang¹, Jialu Li^{2*}

¹School of Mathematical Sciences, Qufu Normal University, Qufu Shandong

²School of Statistics and Data Science, Qufu Normal University, Qufu Shandong

Received: Mar. 26th, 2022; accepted: Apr. 21st, 2022; published: Apr. 28th, 2022

Abstract

In this paper, fitting and multiple linear regression models were used to study ethanol conversion

*通讯作者。

and C4 olefin selectivity. First, for each catalyst, the quadratic relationship between temperature, ethanol conversion and C4 olefin selectivity was studied, and a regression analysis model was established. We use Matlab software to perform linear regression fitting and quadratic regression fitting respectively; secondly, when the temperature is 350 degrees, the experimental results at different times of an experiment correspond to which catalyst combination, adopt Monte Carlo simulation to solve, and establish multiple linear regression model, and then obtain the corresponding catalyst group at 350 degrees. The effect of ethanol on ethanol conversion and C4 olefin selectivity under different catalyst combination conditions and temperatures was studied by two-factor analysis of variance; the control variables were used to study the three factors in the control catalyst combination, and the other factor was unchanged. The effect of varying concentrations on ethanol conversion and C4 olefin selectivity; finally, under the same catalyst combination, the regression analysis was performed using multiple linear regression functions, and the relationship between ethanol conversion and C4 olefin selectivity and various factors was obtained. Finally, we use mathematical programming model and Monte Carlo simulation to calculate the best C4 olefin yield and the catalyst combination and temperature here, and finally calculate which catalyst combination and temperature make the C4 olefin yield reach the maximum, and make practical guidance and suggestions for the actual industrial production.

Keywords

Multiple Linear Regression (MLR), Carlo Simulation, Two-Way ANOVA

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 烯烃是重要的化工产品和医药品的原料, 可以通过乙醇来制备 C4 烯烃。在制备的过程中, 通过选择不同条件的催化剂进行组合, 即 Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比、乙醇浓度的组合, 然后发现不同的催化剂组合方式与温度会影响 C4 烯烃的选择性和 C4 烯烃收率。因此, 可以通过设计催化剂的组合方式来研究 C4 烯烃的选择性和 C4 烯烃收率。在制备 C4 烯烃过程的工艺条件有着非常重要的意义和价值。

基于每种催化剂组合, 分别研究乙醇转化率、C4 烯烃的选择性温度的关系; 分析在给定的 350 度时的催化剂组合在一次实验不同时间的测试结果。首先要求给出在不同催化剂组合下, 温度与乙醇转化率与 C4 烯烃的选择性的关系, 分析数据, 分别利用线性多项式和二次多项式进行拟合, 对比线性拟合和二次拟合图像发现二次回归拟合图像效果最佳, 用 polyfit 函数求出参数建立拟合模型。随后研究在 350 度时某种催化剂组合下各种因素随时间的变化关系表, 利用多元线性回归方程, 运用解方程的思想求出具体的催化剂组合。

研究乙醇在不同催化剂组合条件和温度下对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性的影响大小。考虑双因素决定一个因变量并对其产生影响的分析方法。可以通过温度和催化剂组合得到乙醇转化率和 C4 烯烃选择性, 将催化剂组合看成整体与温度构成双因素, 处理数据后可以通过第一问拟合出来的方程大致估计在未知温度出的取值, 再利用 anova2 函数进行双因素方差分析, 确定催化剂组合及温度对乙醇转化率和 C4 烯烃的选择性的影响是否显著[1]。其次利用控制变量法分别研究在控制催化剂组合中三个因素不变, 另一个因素变化的影响。以固定 Co/SiO₂ 含量为 50 mg, Co 负载量为 1 wt%, HAP 含量为 50 mg 时, 把乙醇浓度和温度作为双因素进行回归分析, 同样利用 anova2 函数, 确定乙醇浓度对乙醇转化率和 C4 烯

烃的选择性是否有显著影响; 最后探究在催化剂组合相同的情况下, 将装料方式和温度作为双因素同样方法进行方差分析, 通过控制变量研究催化剂中每一个变量对这两者的影响, 研究装料方式对两者影响是否显著, 如果不显著的话可以进行回归分析[2]。

最后运用数学规划模型以及蒙特卡洛模拟, 推算出最佳 C4 烯烃收率以及在此处催化剂组合和温度, 指导工业实践[3]。通过对催化剂组合与温度量化, 转化为在某些约束条件下求指定函数最值的问题。对于 common 类, 建立线性回归模型 y_1, y_2 , 进而得到目标函数 $\max l = y_1 y_2$, 列出其对应的约束条件, 利用蒙特卡洛模拟, 最终求得在 Co/SiO₂ 含量 199.7352 mg, Co 的负载量 0.6717*1 wt%, HAP 含量 198.1183 mg, 乙醇通入速率 0.4236%, 温度 448.5582 度时, C4 烯烃收率最大, 最大值为 4382.4381。对于 special 类, 运用同样的过程和方法, 算得在 400 度时烯烃收率最大, 最大值为 385.0902。所以综合来看在工业生产 C4 烯烃时, 采用 Co/SiO₂ 含量 199.7352 mg, Co 的负载量 0.6717*1 wt%, HAP 含量 198.1183 mg, 乙醇通入速率 0.4236%, 温度 448.5582 度时这一条件可使 C4 烯烃收率最大, 为工业实际生产 C4 烯烃收率最大提供了一个理论方案。

2. 不同因素对转化率影响研究

2.1. 多元回归模型的建立与求解

2.1.1. 模型的建立

催化剂组合按装料方式分为两种: 装料方式 I 和装料方式 II。对于装料方式 I, 又分有编号 A1~A14 的 14 种催化剂实验; 对于装料方式 II, 又分有编号 B1~B7 的催化剂实验。所以共计有 21 种催化剂实验。对于这 21 种催化剂组合, 分别研究乙醇转化率与温度的线性关系及 C4 烯烃的选择性与温度的线性关系。所以共计有 42 种线性回归模型。同理分别研究乙醇转化率与温度的非线性关系及 C4 烯烃的选择性与温度的非线性关系。所以共计有 42 种非线性回归模型, 这里考虑二次回归模型。

先做出乙醇转化率 AC 与温度 T 的三组散点图及 C4 烯烃的选择性 CS 与温度 T 的三组散点图, 见图 1 所示。

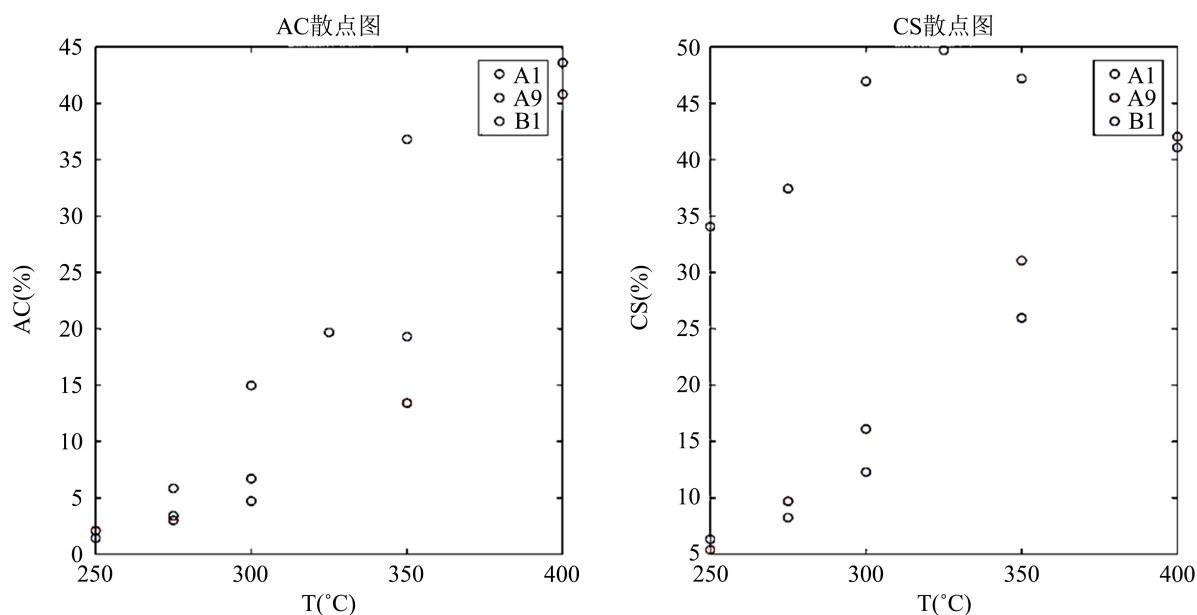


Figure 1. Scatter plot of AC and T over A1, A9 and B1 catalysts

图 1. A1, A9, B1 催化剂下 AC 与 T 的散点图

由图 1 所示, 发现当时间 T 增加时, AC 和 CS 大致呈现递增趋势。故可以考虑建立线性回归模型。基于数据描绘出温度 T 与乙醇转化率 AC 及温度 T 与 C4 烯烃的选择性 CS 的散点图, 然后连点成折线图, 画出温度 T 与乙醇转化率 AC 及温度 T 与 C4 烯烃的选择性 CS 的折线图。然后分别对数据进行线性拟合和非线性拟合, 用 Matlab 画出线性拟合和非线性拟合图像。最后对比线性拟合程度和非线性拟合程度, 发现二次拟合程度更佳, 拟合方程建立拟合模型。

假设对于每种催化剂组合, 乙醇转化率与温度的关系, C4 烯烃的选择性与温度的关系都满足线性关系, 从而建立线性回归模型。

对于装料方式 I 中 14 种催化剂组合, 建立线性回归模型:

$$\begin{cases} Y_{Ai}^1 = k_{1i}T + m_{1i} \\ Y_{Ai}^2 = k_{2i}T + m_{2i} \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, 14 \quad (1)$$

其中 $k_{1i}, m_{1i}, k_{2i}, m_{2i}$ ($i = 1, 2, \dots, 14$) 为参数, 求出结果: 其中 T 表示温度, Y_{Ai}^1 ($i = 1, 2, \dots, 14$) 表示 A_i ($i = 1, 2, \dots, 14$) 催化剂下的乙醇转化率, Y_{Ai}^2 ($i = 1, 2, \dots, 14$) 表示 A_i ($i = 1, 2, \dots, 14$) 催化剂下的 C4 烯烃的选择性。

对于装料方式 II 中的 7 种催化剂组合, 建立线性回归模型:

$$\begin{cases} Y_{Bi}^1 = k'_{1i}T + m'_{1i} \\ Y_{Bi}^2 = k'_{2i}T + m'_{2i} \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, 7 \quad (2)$$

其中 $k'_{1i}, m'_{1i}, k'_{2i}, m'_{2i}$ ($i = 1, 2, \dots, 7$) 为参数, 求出结果: 其中 T 表示温度, Y_{Bi}^1 ($i = 1, 2, \dots, 7$) 表示 B_i ($i = 1, 2, \dots, 7$) 催化剂下的乙醇转化率, Y_{Bi}^2 ($i = 1, 2, \dots, 7$) 表示 B_i ($i = 1, 2, \dots, 7$) 催化剂下的 C4 烯烃的选择性。

模型改进: 假设对于每种催化剂组合, 乙醇转化率与温度的关系, C4 烯烃的选择性与温度的关系都满足二次函数关系, 从而建立二次回归模型。

对于装料方式 I 中 14 种催化剂组合, 建立二次回归模型:

$$\begin{cases} Z_{Ai}^1 = a_{1i}T^2 + b_{1i}T + c_{1i} \\ Z_{Ai}^2 = a_{2i}T^2 + b_{2i}T + c_{2i} \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, 14 \quad (3)$$

其中 $a_{1i}, b_{1i}, c_{1i}, a_{2i}, b_{2i}, c_{2i}$ ($i = 1, 2, \dots, 14$) 为参数, 求出结果: 其中 T 表示温度, Z_{Ai}^1 ($i = 1, 2, \dots, 14$) 表示 A_i ($i = 1, 2, \dots, 14$) 催化剂下的乙醇转化率, Z_{Ai}^2 ($i = 1, 2, \dots, 14$) 表示 A_i ($i = 1, 2, \dots, 14$) 催化剂下的 C4 烯烃的选择性。

对于装料方式 II 中的 7 种催化剂组合, 建立二次回归模型:

$$\begin{cases} Z_{Bi}^1 = a'_{1i}T^2 + b'_{1i}T + c'_{1i} \\ Z_{Bi}^2 = a'_{2i}T^2 + b'_{2i}T + c'_{2i} \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, 7 \quad (4)$$

其中 $a'_{1i}, b'_{1i}, c'_{1i}, a'_{2i}, b'_{2i}, c'_{2i}$ ($i = 1, 2, \dots, 7$) 为参数, 可以通过 Matlab 编程求出结果; 其中 T 表示温度, Z_{Bi}^1 ($i = 1, 2, \dots, 7$) 表示 B_i ($i = 1, 2, \dots, 7$) 催化剂下的乙醇转化率, Z_{Bi}^2 ($i = 1, 2, \dots, 7$) 表示 B_i ($i = 1, 2, \dots, 7$) 催化剂下的 C4 烯烃的选择性。

2.1.2. 模型的求解

通过 Matlab 软件中的 polyfit 函数求出拟合多项式的系数, 再用 polyval 函数求出函数近似值, 最后

通过 plot 函数绘制线性拟合和二次拟合图像, 对比拟合图像。由于数据较多, 下面只列出三组线性回归拟合和二次回归拟合的图像。见图 2~4。

通过观察图 2~4, 对比拟合图像可以发现二次回归拟合效果更佳, 可以把模型设为二次回归模型。故温度与乙醇转化率、C4 烯烃选择性是二次函数的关系, 在不超过一定的温度下, 当温度升高时, 乙醇转化率及 C4 烯烃选择性大致升高。然后用 Matlab 编程拟合得到相关参数的具体数值。

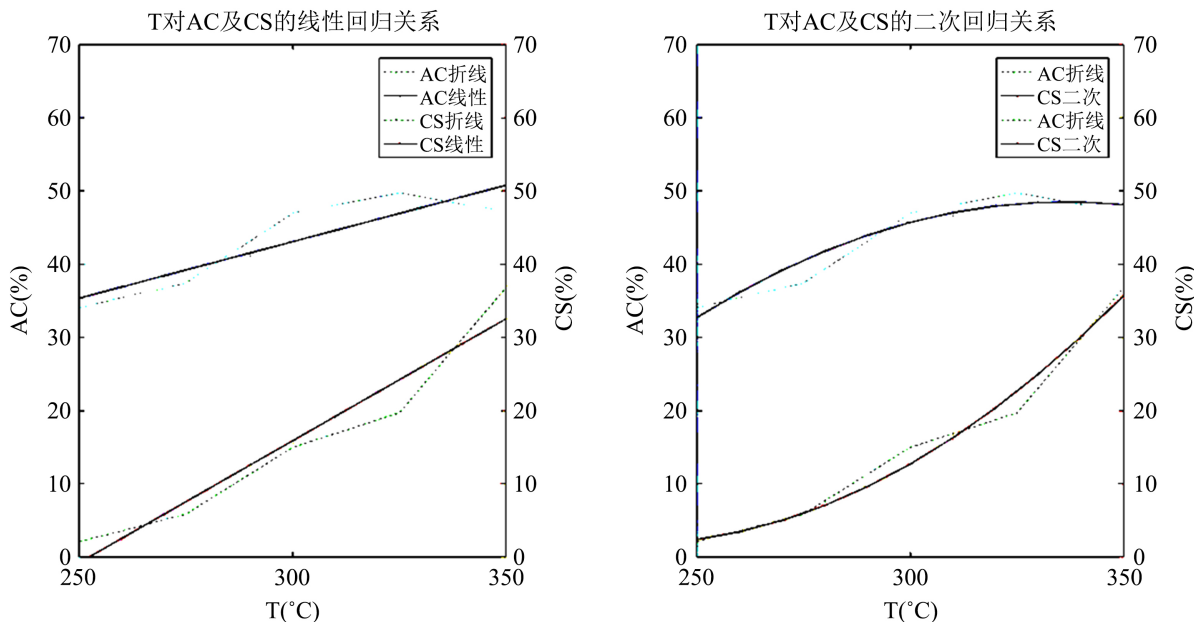


Figure 2. Comparison of linear regression and quadratic regression of T to AC and CS over A1 catalyst
图 2. A1 催化剂下 T 对 AC 及 CS 的线性回归和二次回归对比图

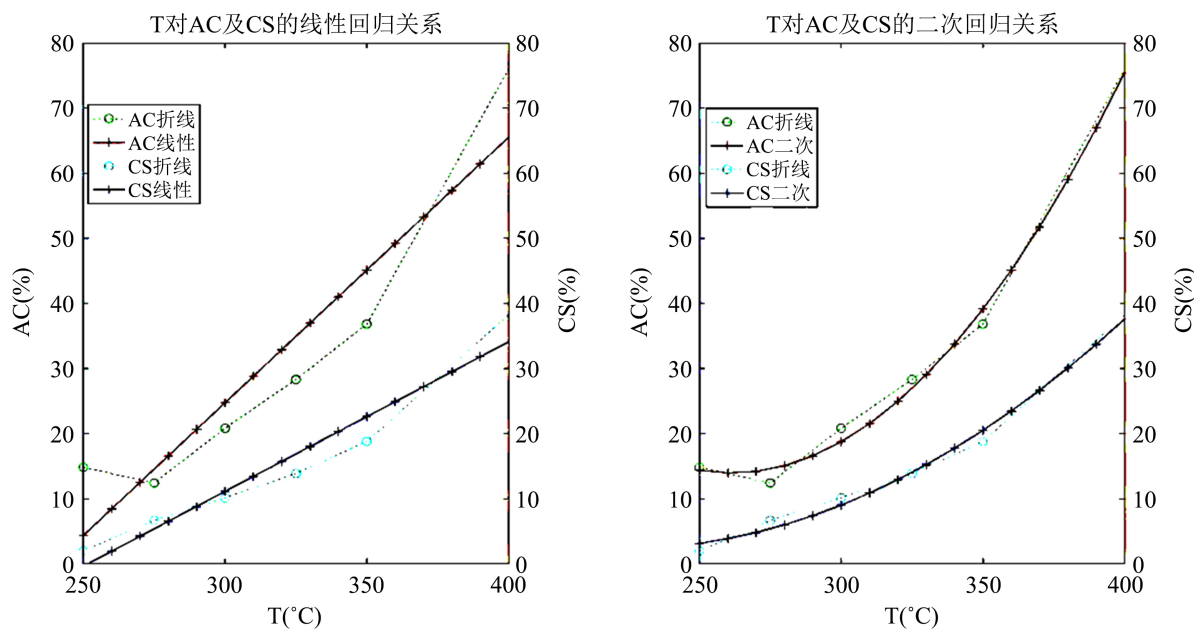


Figure 3. Comparison of linear regression and quadratic regression of T on AC and CS under A5 catalyst
图 3. A5 催化剂下 T 对 AC 及 CS 的线性回归和二次回归对比图

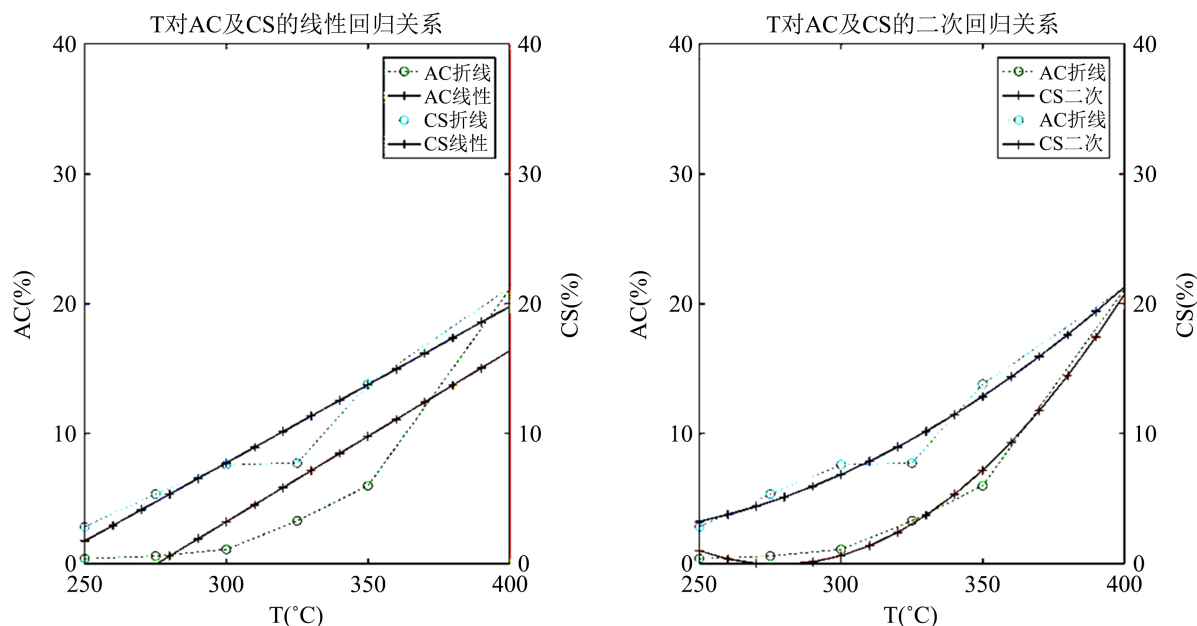


Figure 4. Comparison of linear regression and quadratic regression of T on AC and CS over B3 catalyst

图 4. B3 催化剂下 T 对 AC 及 CS 的线性回归和二次回归对比图

将参数 $a_{1i}, b_{1i}, c_{1i}, a_{2i}, b_{2i}, c_{2i}$ ($i=1, 2, \dots, 14$) 和 $a'_{1i}, b'_{1i}, c'_{1i}, a'_{2i}, b'_{2i}, c'_{2i}$ ($i=1, 2, \dots, 7$) 具体值带回模型方程(3)和(4)得到二次回归模型。

对于装料方式 I, 得到温度 T 与乙醇转化率 Z_{Ai}^1 ($i=1, 2, \dots, 14$)、温度 T 对 C4 烯烃的选择性 Z_{Ai}^2 ($i=1, 2, \dots, 14$) 的二次拟合模型:

$$\begin{cases} Z_{A1}^1 = -0.0021T^2 + 1.4222T - 190.7834 \\ Z_{A1}^2 = 0.0025T^2 - 1.1939T + 141.8074 \\ Z_{A2}^1 = -0.0007T^2 + 1.1059T - 227.4149 \\ Z_{A2}^2 = 0.0031T^2 - 1.6463T + 234.7454 \\ \vdots \\ Z_{A14}^1 = 0.0022T^2 - 1.0826T + 137.8797 \\ Z_{A14}^2 = 0.0010T^2 - 0.4940T + 64.8629 \end{cases}$$

对于装料方式 II, 得到温度 T 与乙醇转化率 Z_{Bi}^1 ($i=1, 2, \dots, 14$)、温度 T 对 C4 烯烃的选择性 Z_{Bi}^2 ($i=1, 2, \dots, 14$) 的二次回归模型:

$$\begin{cases} Z_{B1}^1 = 0.0019T^2 - 0.9503T + 121.4967 \\ Z_{B1}^2 = 0.0009T^2 - 0.3654T + 39.0678 \\ Z_{B2}^1 = 0.0009T^2 - 0.3654T + 39.0678 \\ Z_{B2}^2 = 0.0025T^2 - 1.3661T + 188.50824 \\ \vdots \\ Z_{B7}^1 = 0.0033T^2 - 1.7110T + 228.7107 \\ Z_{B7}^2 = 0.0005T^2 - 0.0600T - 9.8584 \end{cases}$$

2.2. 蒙特卡洛模拟求解最佳催化剂组合

2.2.1. 模型的建立

需要根据在 350℃平衡时的数据, 来反推出此时该实验条件是何种催化剂组合, 或者推算出此时的催化剂各成分的具体数值。此时可以不需要找到对应的催化剂组合, 只需要得到每个因素的取值即可。对于 A11 的催化剂组合, 发现 A11 催化剂组合中用到石英砂, 而其他 20 种催化剂组合中用到的都是 HAP, 所以考虑将 A11 组单独分离出来, 将其他催化剂组合归为一类, 记为 common 类; A11 单独划分为一类, 记为 special 类。

观察数据可以发现, 在平衡时乙醇转化率大约为 29.9%, C4 烯烃选择性的影响大约为 39.5%。对于 special 类, 可以直接得到在 350 度时乙醇转化率为 8.2%, C4 烯烃选择性的影响为 4.35%, 这与 A11 组平衡时的数据差别很大, 故 350 度时使用的催化剂组合不是 A11, 这样排除了 special 类。对于 common 类, 通过数据可以发现, 对于相同的催化剂来说, 在相同一组温度的前提下, 只是装料方式的改变的组数较少, 只有两组, 分别为 A9 与 B5, A12 与 B1, 并且对照这两组来看, 在相同温度条件下乙醇转化率和 C4 烯烃选择性差别不大, 所以可近似认为两种配料方式区别不大, 可放在一起考虑。

首先将 Co/SiO₂ 含量, Co 的负载量, HAP 含量, 乙醇通入速率, 温度设为自变量, 分别以乙醇转化率和 C4 烯烃选择性为因变量, 进行线性相关性检验, 检验如图 5 所示:

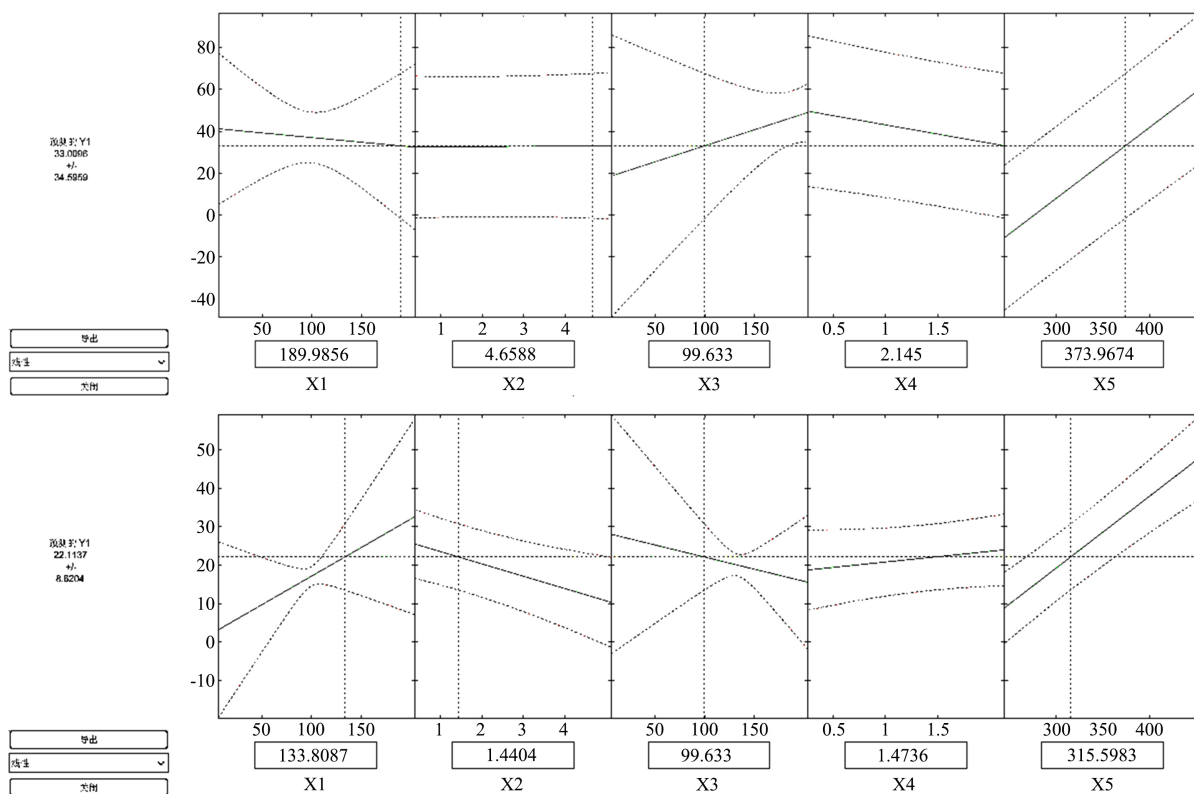


Figure 5. Prediction of linear regression model

图 5. 线性回归模型预测

可以知道以 Co/SiO₂ 含量, Co 的负载量, HAP 含量, 乙醇通入速率, 温度为自变量, 乙醇转化率或 C4 烯烃选择性为因变量都通过了线性相关性检验, 所以可设建立多元线性回归模型:

$$\begin{cases} y_1 = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_5 + a_6 \\ y_2 = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6 \end{cases}$$

其中 y_1 , y_2 分别为乙醇转化率和 C4 烯烃选择性, x_1 到 x_5 分别为 Co/SiO₂ 含量、Co 的负载量、HAP 含量、乙醇通入速率、温度; 其中 $a_i, b_i (i=1,2,\dots,6)$ 为参数, 可以通过回归分析确定。确定系数后, 然后求解当温度为 350 度、乙醇转化率为 29.9%、C4 烯烃选择性为 35.5% 时对应的催化剂组合中 x_1 到 x_4 的数值, 即解方程组:

$$\begin{cases} 29.9 = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + 350a_5 + a_6 \\ 39.5 = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + 350b_5 + b_6 \end{cases}$$

其中 a_1 到 a_6 , b_1 到 b_6 为已知系数。

2.2.2. 模型的求解

蒙特卡洛模拟求解方程组的基本思想是首先生成样本足够大的随机数, 并且使得随机数尽可能的满足方程组, 将每一组随机数带入上述方程组, 随时更新残差平方和(将 x 的取值带入方程右边, 与左边的两组数分别做差, 然后平方求和), 直到取得残差平方和最小, 取出此时的 x 值, 可以认为就是方程组的解。由于蒙特卡洛模拟的随机性, 需要多次运行程序, 进而选出最佳的, 可以接受的结果。

所以选择采取蒙特卡洛模拟求解方程组。求出方程组的解之后, 与数据中的各组催化剂进行对比, 选出和解数据最接近的一项。如果差别比较大的话就只保留此时程组的解即可。具体求解方法如下:

首先利用 Matlab 编程进行多元线性拟合, 分别拟合出 y_1 , y_2 的关系式。得到方程组:

$$\begin{cases} y_1 = -0.0438x_1 + 0.1385x_2 + 0.1517x_3 - 8.7454x_4 + 0.3394x_5 - 82.5897 \\ y_2 = 0.1477x_1 - 3.2144x_2 - 0.0625x_3 + 2.7806x_4 + 0.1875x_5 - 50.0706 \end{cases}$$

然后将平衡时的乙醇转化率为 29.9%, C4 烯烃选择性的影响为 35.5% 代入上述方程组中, 利用蒙特卡洛模拟求解上述方程组, 选出一组最好的结果为:

$$\begin{cases} x_1 = 63.8265 \\ x_2 = 1.4263 \\ x_3 = 139.6977 \\ x_4 = 0.8030 \end{cases}$$

即实验数据大约是在 63.8265 mg, 1.4263 wt% Co/SiO₂-139.6977HAP-乙醇浓度 0.8030 ml/min, 与催化剂组合进行对照最相近的是 B7, 但是误差较大, 此时可以近似认为是在一组新的催化剂组合进行试验, 催化剂的各项指标就对应实验数据。

3. 催化剂组合和温度对转化率的双因素方差分析

3.1. 模型的建立

3.1.1. 双因素方差分析理论基础

多因素方差分析有完全随机设计和随机区组设计。即使同一个试验设计又分有重复试验设计(而在数据收集过程中, 由于种种原因使得所获得的数据不全或重复数不相等)和无重复试验设计。不同的试验设计, 其误差来源不同, 相应的统计分析方法也不同[4]。研究催化剂组合和温度共同对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的影响。即双因素决定一个因变量并对其产生影响的分析方法, 这里采用双因素方差分析法。由李瑞歌等[4]的研究知双因素方差分析法的基本原理为: 假设有两种影响因素 C, D, 其中 A 有 r 个不同的水平 A_1, \dots, A_r , B 有 s 个不同的水平 B_1, \dots, B_s , 在每种组合 $C_i \times D_j$ 上重复实验 c 次, 对应因变量的

值为 X_{ijk} , $j=1, \dots, s$; $k=1, \dots, c$ 。

设 m 符合正态分布 $N(\mu_{ij}, \sigma^2)$, 有

$$\mu_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_{ij}$$

可得

$$\sum_{i=1}^r \alpha_i = 0, \sum_{j=1}^s \beta_j = 0, \sum_{i=1}^r \gamma_{ij} = 0, \sum_{j=1}^s \gamma_{ij} = 0$$

做假设 H_{01} : $\alpha_1 = \dots = \alpha_r = 0$

若 H_{01} 成立, 表明 A 对因变量有显著影响。

假设 H_{02} : $\beta_1 = \dots = \beta_s = 0$

若 H_{02} 成立, 表明 B 对因变量有显著影响。

同时需要考虑到具体的催化剂, 甚至是催化剂内部的四个因素, 所以不应该将催化剂因素相同, 但装料方式(A 与 B)不同的合并起来, 因为装料方式的不同其实也是对催化剂组合产生了影响, 所以本题采用对催化剂组合与温度, 催化剂内部某一因素(控制变量法)与温度, 以及装料方式与温度作为双因素, 进行三种类型的方差分析。

Step1: 把整个的催化剂组合与温度作为两个因素, 分别以乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性作为因变量做出两个方差分析。研究催化剂组合和温度对这两者的影响是否显著。

Step2: 为了更好的检验出催化剂中每个因素对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的影响, 采取控制变量的方法, 控制催化剂中其他三个变量不变, 以催化剂中另一变量和温度作为因素做双因素方差分析, 研究催化剂组合中某一确定的变量和温度对这两者的影响是否显著。

Step3: 寻找一组催化剂组合完全相同, 温度变化完全相同, 但装料方式不同的数据(乙醇转化率和 C4 烯烃选择性), 以温度和装料方式作为双因素, 因变量为乙醇转化率或者 C4 烯烃选择性, 进行双因素方差分析, 既可以得到装料方式对两者的影响是否显著, 又可以通过 p 值大致判断哪种装料方式对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性哪个影响更为显著。

3.1.2. 双因素方差分析模型的建立

把整个的催化剂组合与温度作为两个因素, 分别以乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性作为因变量做出两个方差分析, 首先先将数据做预处理: 由于 325 度与 450 度的温度对应的乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性数据缺失太多, 删除温度为 325 度与 450 度的所有数据, 处理后的数据如表 1 所示。

Table 1. Changes after data elimination

表 1. 数据剔除之后的变化

温度	催化剂组合									
	乙醇转化率					C4 烯烃的选择性				
	A1	A2	A3	A4	A5	A1	A2	A3	A4	A5
250	2.07	4.60	9.7	4.0	14.8	34.05	18.07	5.5	9.62	1.96
275	5.85	17.20	19.2	12.1	12.4	37.43	17.28	8.04	8.62	6.65
300	14.97	38.92	29.3	29.5	20.8	46.94	19.6	17.01	10.72	10.12
350	36.80	67.88	48.9	60.5	36.8	47.21	39.1	36.85	27.25	18.75
400	64.2474	102.9451	83.7	88.4	76.0	42.0966	72.2254	53.43	41.02	38.23

其中 A1 为“200 mg 1 wt% Co/SiO₂-200 mg HAP-乙醇浓度 1.68 ml/min”组合, A2 为在“200 mg 2 wt% Co/SiO₂-200 mg HAP-乙醇浓度 1.68 ml/min”组合, A3 为“200 mg 1 wt% Co/SiO₂-200 mg HAP-乙醇浓度 0.9 ml/min”组合, A4 为“200 mg 0.5 wt% Co/SiO₂-200 mg HAP-乙醇浓度 1.68 ml/min”组合, A5 为“200 mg 2 wt% Co/SiO₂-200 mg HAP-乙醇浓度 0.3 ml/min”组合。并通过第一问求得的拟合方程补全时 A1, A2 在 400 度时乙醇转化率和 C4 烯烃选择性, 进行方差分析结果如下, 通过表 2 可以看出, 上述 4 个 p 值均小于 0.05, 即说明催化剂组合和温度都对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性有显著影响。

Table 2. Pearson's test for ethanol conversion and C4 olefins selectivity

表 2. 乙醇转化率和 C4 烯烃的选择性的皮尔逊检验

		ANOVA				
来源		SS	df	MS	F	P 值
乙醇转化率	列	38468.4	4	9617.11	131.72	2.25E-34
	行	16019.3	20	800.96	10.97	1.61E-15
	误差	5841	80	73.01		
	合计	60328.7	104			
C4 烯烃的 选择性	列	11353.5	4	2838.38	85.26	4.72E-28
	行	7685.2	20	384.26	11.54	4.03E+16
	误差	2663.2	80	33.29		
	合计	21701.9	104			

然后再利用控制变量的方法, 固定催化剂组合中任意三个量不变, 分析另一个量与温度对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的影响是否显著, 建立各因子间的方差分析:

1) 在 Co/SiO₂ 含量为 50 mg, Co 负载量为 1 wt%, HAP 含量为 50 mg 时, 乙醇通入速率和温度双因素对乙醇转化率的方差分析, 首先通过建立二维列联表将数据可视化, 将不同的乙醇通入速率和温度对应的乙醇转化率列入表中, 在实验初在数据筛选过程中发现, 两种不同装料方式在乙醇通入速率不同的情况下(1.68 ml/min 和 2.1 ml/min 处), 可能对乙醇转化率产生不同的影响, 于是分别对装料方式 I 和装料方式 II 建立不同的列联表进行双因素方差分析, 如表 3 所示。

Table 3. Influences of ethanol inlet rate and temperature on ethanol conversion under different charging methods

表 3. 不同装料方式下乙醇通入速率和温度对乙醇转化率影响表

装料方式 I 下乙醇 通入速率(ml/min)	温度(°C)				
	250	275	300	350	400
0.3	19.7	29	40	58.6	76
0.9	6.3	8.8	13.2	31.7	56.1
1.68	1.4	3.5	6.9	19.9	44.5
2.1	2.1	3	4.7	13.4	40.8
装料方式 II 下乙醇 通入速率(ml/min)	温度(°C)				
	250	275	300	350	400
1.68	1.4	3.4	6.7	19.3	43.6
2.1	2.1	3.8	5.8	15.9	45.0

2) 在 Co/SiO₂ 含量为 50 mg, Co 负载量为 1 wt%, HAP 含量为 50 mg 时, 乙醇通入速率和温度双因素对 C4 烯烃选择性的方差分析, 与组(1)类似, 考虑到不同装料方式的影响, 将其分开做关于烯烃选择性的方差分析, 如表 4 所示。

Table 4. Influences of ethanol infusion rate and temperature on C4 olefins selectivity under different charging methods
表 4. 不同装料方式下乙醇通入速率和温度对 C4 烯烃选择性影响表

装料方式 I 下乙醇 通入速率(ml/min)	温度(°C)				
	250	275	300	350	400
0.3	5.75	6.56	8.84	18.64	33.25
0.9	5.63	8.52	13.82	25.89	41.42
1.68	6.17	8.11	11.22	22.26	36.3
2.1	5.4	9.68	16.1	31.04	42.04
装料方式 II 下乙醇 通入速率(ml/min)	温度(°C)				
	250	275	300	350	400
1.68	6.32	8.25	12.28	25.97	41.08
2.1	4.3	5.06	7.92	15.34	25.83

3) 在 Co/SiO₂ 含量为 200 mg, HAP 含量为 200 mg, 乙醇通入速率为 1.68 ml/min 时, Co 负载量和温度双因素对乙醇转化率的方差分析, 如表 5 所示。

Table 5. Influences of Co loading and temperature on ethanol conversion
表 5. Co 负载量及温度对乙醇转化率影响表

Co 负载量(wt%)	温度(°C)			
	250	275	300	350
0.5	4	12.1	29.5	60.5
1	2.07	5.85	14.97	36.8
2	4.6	17.2	38.92	67.88
5	13.4	12.8	25.5	55.8

4) 在 Co/SiO₂ 含量为 200 mg, HAP 含量为 200 mg, 乙醇通入速率为 1.68 ml/min 时, Co 负载量和温度双因素对 C4 烯烃选择性的方差分析, 如表 6 所示。

Table 6. Effect of Co loading and temperature on C4 olefins selectivity
表 6. Co 负载量和温度对 C4 烯烃选择性影响表

Co 负载量(wt%)	温度(°C)			
	250	275	300	350
0.5	9.62	8.62	10.72	27.25
1	34.05	37.43	46.94	47.21
2	18.07	17.28	19.6	39.1
5	3.3	7.1	7.18	10.65

3.2. 模型的求解

3.2.1. 显著性检验与分析

为了最终确定不同催化剂组合及温度对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性大小的具体影响, 利用 Matlab 中的 Anova2 函数确定不同因素的不同处理(方法、变量)下, 响应变量(类别、结果)的均值是否有显著性差异。具体显著性结果如表 7 所示:

Table 7. Significance test of different catalyst combinations

表 7. 不同催化剂组合的显著性检验

不同实验组	来源	SS	df	MS	F	P 值
装料方式 I 下 乙醇通入速率和温度 对乙醇转化率	列	5892.7	4	1473.02	68.16	3.79E-08
	行	3148.1	3	1049.37	48.56	5.51E-07
	误差	259.33	12	21.61		
	合计	9299.49	19			
装料方式 II 下 乙醇通入速率和温度 对乙醇转化率	列	2493.77	4	623.442	348	0
	行	0.32	1	0.324	0.18	0.6925
	误差	7.17	4	1.792		
	合计	2501.26	9			
装料方式 I 下 乙醇通入速率和温度 对 C4 烯烃选择性	列	2912.37	4	728.093	140.83	0
	行	110.27	3	36.755	7.11	0.0053
	误差	62.04	12	5.17		
	合计	3084.68	19			
装料方式 II 下 乙醇通入速率和温度 对 C4 烯烃选择性	列	1119.67	4	279.918	17057	0.0084
	行	125.67	1	125.67	7.89	0.0484
	误差	63.74	4	15.936		
	合计	1309.08	9			
Co 负载量和温度 对乙醇转化率	列	5797.22	3	1932.41	52.59	0
	行	633.86	3	211.29	5.75	0.0177
	误差	330.71	9	36.75		
	合计	6761.79	15			
Co 负载量和温度 对 C4 烯烃选择性	列	536.05	3	178.682	8.63	0.0052
	行	2657.64	3	885.879	42.77	0
	误差	186.41	9	20.712		
	合计	3380.09	15			

将所有实验组方差分析结果汇总到一个表中, 首先研究不同装料方式下乙醇通入速率和温度对乙醇转化率的显著性影响, 在装料方式 I 的条件下, 固定 Co/SiO₂ 含量、Co 负载量、HAP 含量, 由表得出温度对应的 P 值为 3.79E-08 \ll 0.05, 这说明温度与乙醇转化率之间具有很强的显著性关系, 同时乙醇的通入速率对应的 P 值为 5.51E-07 \ll 0.05, 通入速率与温度之间也有很强的显著性关系。另外乙醇通入速率和温度之间的交互作用通过数据表现出来的关系性很强。在装料方式 II 的条件下, 注意到乙醇准入速率与乙醇转化率之间的 P 值达到了 0.6925, 即观测值是理论值的十倍之多, 由此得出两者之间没有显著性影响, 也就是没有统计意义。

然后对乙醇通入速率与温度在不同装料方式且其他条件固定的情况下与 C4 烯烃选择性的显著性关系进行研究, 得出与前一个对照组相同的结论, 即在装料方式 I 的条件下 Co 负载量和温度都对 C4 烯烃选择性具有显著性影响, 但在装料方式 II 中, 他们之间就没有显著性关系。

对于在 Co/SiO₂ 含量为 200 mg, HAP 含量为 200 mg, 乙醇通入速率为 1.68 ml/min 时 Co 负载量及温度对乙醇转化率、C4 烯烃选择性的分析, 在数据筛选前期, 得出了装料方式不同对于负载量和温度对自变量的影响没有明显区别, 所以装料不同的影响在此情况下可以忽略不计。下面分析两者对乙醇转化率的影响, 通过数据可以看出两者的 P 值分别为 0 和 0.0177, 都远小于 0.05, 所以可以得出 Co 负载量和温度对乙醇转化率的显著性影响。同理, 对于 C4 烯烃的选择性, 负载量与温度的 P 值分别为 0.0052 和 0, 同样都与 0.05 相差很大, 具有明显的统计意义和显著性关系。

上述分析可以得到, 不同装料方式影响不同催化剂组合以及温度对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的效果可以忽略不计, 不同催化剂组合和温度对自变量有很强的显著性。

3.2.2. 回归分析

在上述讨论中我们发现装料方式的不同对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的影响不大, 可以忽略不计, 这样也进一步验证了第一题进行多元线性回归的合理性。这样可以通过多元线性方程进行回归分析, 得到乙醇转化率和 C4 烯烃选择性与各个因素之间的大致的数量关系[5]。

利用之前求得的多元线性回归方程:

$$\begin{cases} y_1 = -0.0438x_1 + 0.1385x_2 + 0.1517x_3 - 8.7454x_4 + 0.3394x_5 - 82.5897 \\ y_2 = 0.1477x_1 - 3.2144x_2 - 0.0625x_3 + 2.7806x_4 + 0.1875x_5 - 50.0706 \end{cases}$$

其中 y_1 , y_2 分别为乙醇转化率和 C4 烯烃选择性, x_1 到 x_5 分别为 Co/SiO₂ 含量, Co 的负载量, HAP 含量, 乙醇通入速率, 温度。

对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性进行回归分析如下: 对于 y_1 即乙醇转化率来说, 每升高 1 mg 的 Co/SiO₂, 平均降低 0.0438% 的乙醇转化率; 每升高 1 wt% 的 Co 负载量, 平均升高 0.1385% 的乙醇转化率; 每升高 1 mg 的 HAP, 平均降低 0.1517% 的乙醇转化率, 每升高 1 ml/min 的乙醇通入速率, 平均降低 8.7454% 的乙醇转化率; 每升高 1 度, 平均升高 0.3394% 的乙醇转化率。

对于 C4 烯烃选择性来说, 也可通过 y_2 的表达式做类似分析。每升高 1 mg 的 Co/SiO₂, 平均升高 0.1477% 的乙醇转化率; 每升高 1 wt% 的 Co 负载量, 平均降低 3.2144% 的乙醇转化率; 每升高 1 mg 的 HAP, 平均降低 0.0625% 的乙醇转化率, 每升高 1 ml/min 的乙醇通入速率, 平均升高 2.7806% 的乙醇转化率; 每升高 1 度, 平均升高 0.1875% 的乙醇转化率。

这样便得到了乙醇转化率和 C4 烯烃选择性与其他各个因素之间的数量关系。

4. 规划模型探究 C4 烯烃收率最大时的催化剂组合和温度

4.1. 模型的建立

将催化剂组合与温度量化, 也采取处理第一问的假设和方法, 考虑第一个小问题, 对于 common 类,

建立多元线性回归模型:

$$\begin{cases} y_1 = -0.0438x_1 + 0.1385x_2 + 0.1517x_3 - 8.7454x_4 + 0.3394x_5 - 82.5897 \\ y_2 = 0.1477x_1 - 3.2144x_2 - 0.0625x_3 + 2.7806x_4 + 0.1875x_5 - 50.0706 \end{cases}$$

则目标函数为

$$\max l = y_1 y_2$$

根据问题的描述“在相同实验条件下”进行试验, 可以理解为 x_1 到 x_5 中变量的取值范围不能超过已作的实验的范围, 进而得到约束条件为:

$$\begin{cases} 10 \leq x_1 \leq 200 \\ 0.5 \leq x_2 \leq 5 \\ 10 \leq x_3 \leq 200 \\ 0.3 \leq x_4 \leq 2.1 \\ 250 \leq x_5 \leq 450 \end{cases} \quad (5)$$

其中 y_1 , y_2 分别为乙醇转化率和 C4 烯烃选择性, x_1 到 x_5 分别为 Co/SiO₂ 含量, Co 的负载量, HAP 含量, 乙醇通入速率, 温度。

对于 special 类, 可以采用第一问构建的拟合模型作为函数变量, 即目标函数为:

$$\max 2 = (0.0023a_1^2 - 1.2735a_1 + 177.778) \times (0.0002a_1^2 - 0.0675a_1 + 5.5858)$$

约束条件为

$$250 \leq a_1 \leq 400 \quad (6)$$

其中, a_1 为温度。

这样分别解出来 common 类和 special 类的最大值, 比较哪个最大值较大, 取其作为结果即可。

4.2. 模型的求解

这里同样是采取蒙特卡洛模拟来求解最大值, 这里取样本足够多的随机数之后(随机数尽量满足方程, 不能任意取), 逐次代入约束条件验证, 如果满足的话就带入目标函数求最大值, 并逐步更新最大值, 最后多次运行取最大的即可。

对于第一个小问题, 首先计算温度不限(但保证相同实验条件)的 common 类最大值, 运用 Matlab 计算可知在

$$\begin{cases} x_1 = 199.7532 \\ x_2 = 0.6717 \\ x_3 = 198.1183 \\ x_4 = 0.4236 \\ x_5 = 448.5582 \end{cases}$$

取最大值, 最大值为

$$\max l = 4382.4381$$

然后计算 special 类最大值, 运用 Matlab 计算可知在 $a_1 = 400.0000$ 取最大值, 最大值为 385.0902。所以在温度不限(但保证相同实验条件)时的 C4 烯烃收率最大值为 4382.4381。

5. 回归模型的检验

为了确保求解过程中运用到的多元线性回归模型的拟合程度和模型的真实性能得以保证, 运用统计软件 SPSS 来检验回归模型的相关系数、方程的系数。同时通过直方图, 观察标准化残差是否符合正态分布; 利用回归标准化残差的正态 P-P 图, 来检验方程拟合程度的高低; 通过绘制标准化预测值和标准化残差的散点图, 判断是否满足散点大致落在 $[-2, 2]$ 区间。

5.1. 关于乙醇转化率回归模型的检验

经计算, 多元线性方程的 $R^2 = 0.796$, 与 1 十分接近, 所以得出该模型的相关性较好。通过 SPSS 得出的系数分别为 $-0.044, 0.138, 0.152, -8.745, 0.339$ 与经过 Matlab 计算得到的方程系数吻合。

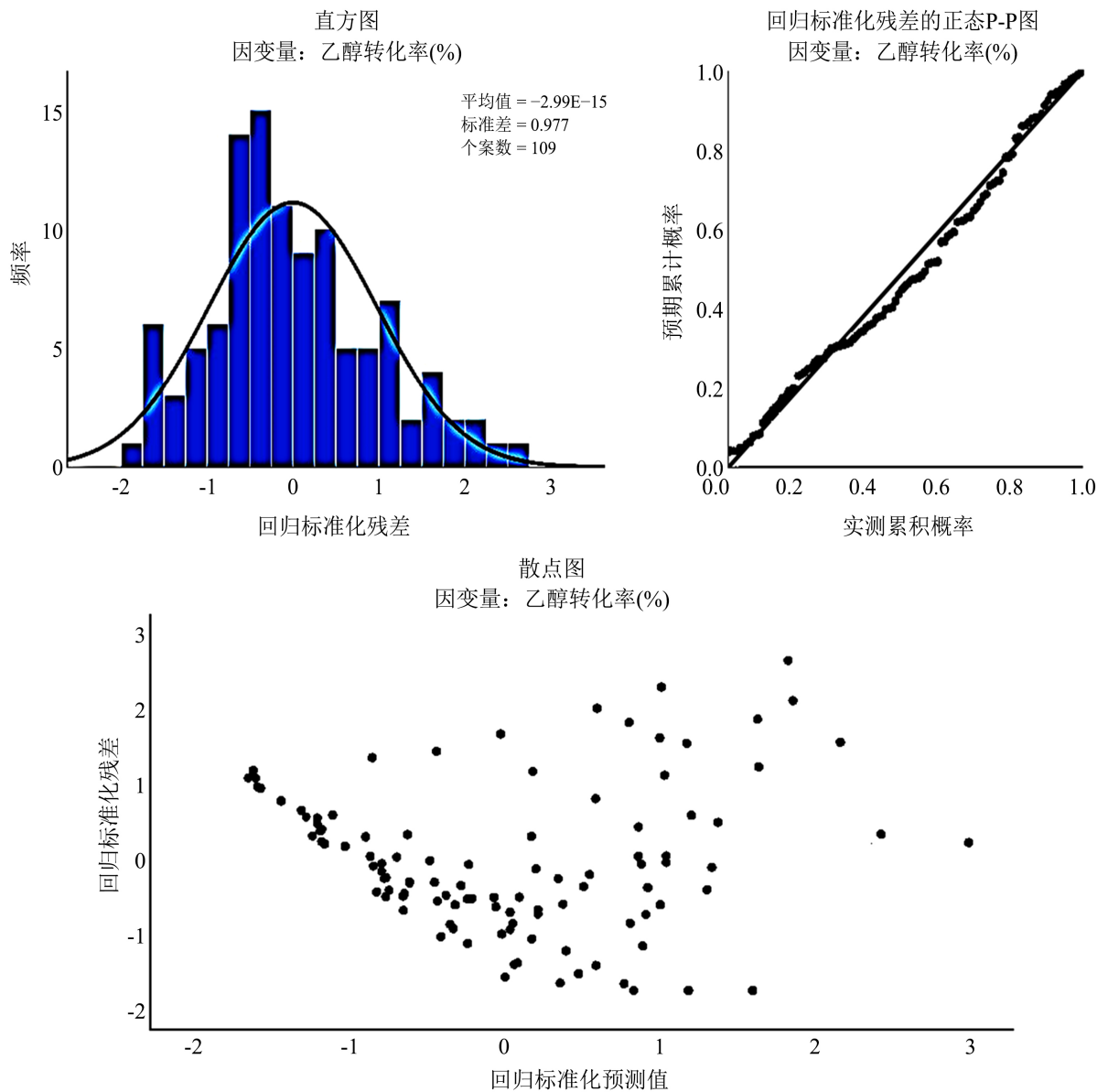


Figure 6. Regression equation test 1
图 6. 回归方程检验 1

研究图 6, 得出标准化残差符合正态分布图像, 同时 P-P 图显示该方程线性拟合程度好, 观察散点图得到标准化预测值大致分布在 $[-2, 2]$ 区间, 只有极少数观测值落在期间外, 综合上述分析, 关于乙醇转化率的多元线性回归模型的拟合程度和真实性是具有统计意义的。

5.2. 关于 C4 烯烃选择性回归方程的检验

计算得到多元线性方程的 $R^2 = 0.733$, 同样与 1 十分接近, 所以得出该模型的相关性较好。通过 SPSS 得出的系数分别为 0.148, -3.124, -0.063, 2.781, 0.188 与经过 Matlab 计算得到的方程系数吻合。

如图 7 所示, 该回归方程的图像性质与上一节所述图像性质相同, 所以可以说明该方程通过了模型检验。

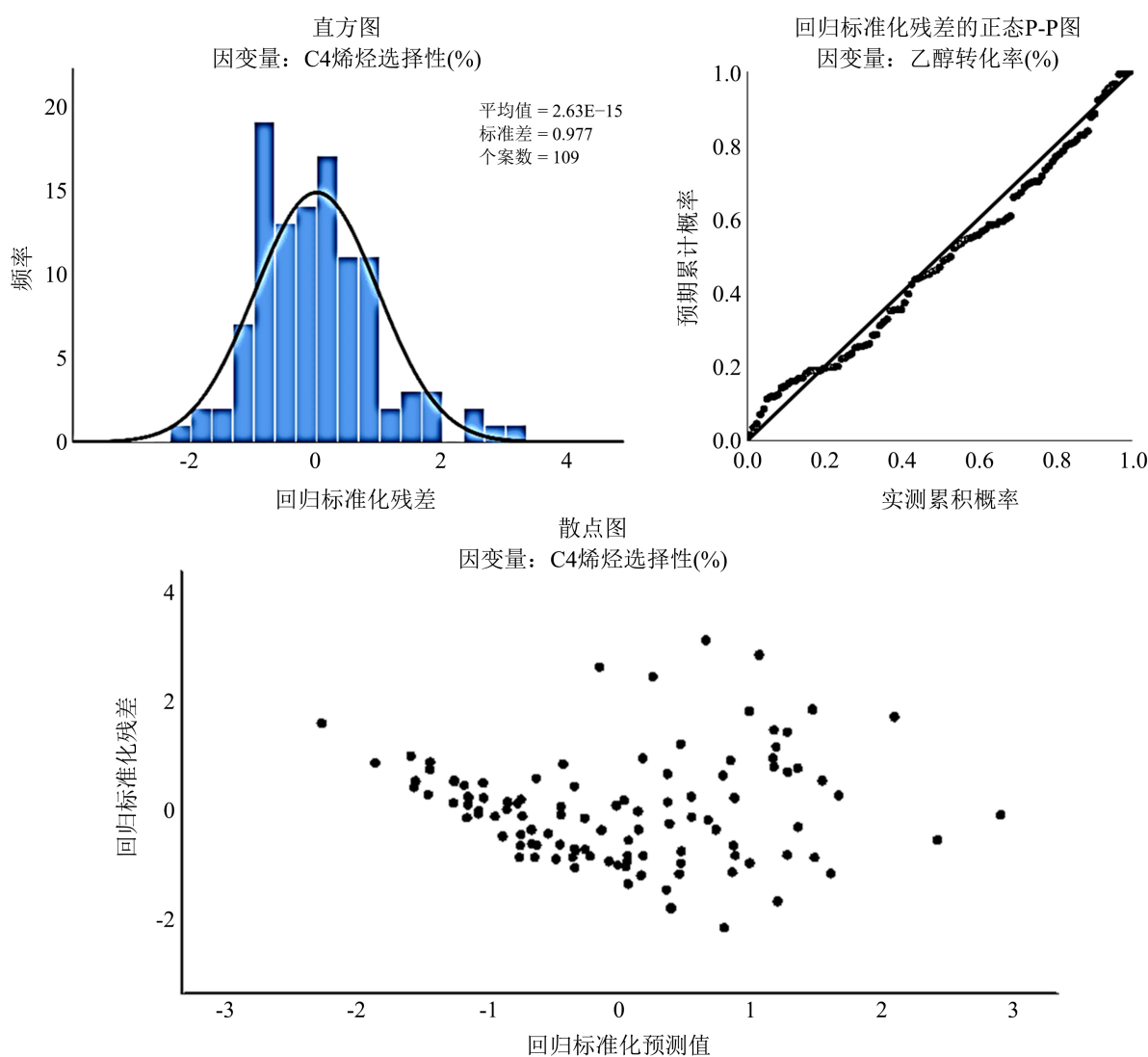


Figure 7. Regression equation test 2

图 7. 回归方程检验 2

6. 研究结果与结论

研究解决了温度在 350 度时在一次实验不同时间的实验结果对应的是哪种催化剂组合, 首先排除特

殊的 A11 组, 采取蒙特卡洛模拟求解。将 Co/SiO₂ 含量、Co 的负载量、HAP 含量、乙醇通入速率、温度设为自变量, 分别以乙醇转化率和 C4 烯烃选择性为因变量, 建立了多元线性回归模型。再利用 Matlab 编程进行多元线性拟合求出拟合后的模型, 进而求出 350 度下对应的催化剂组合, 结果大约为 B7 组合(100 mg 1 wt% Co/SiO₂-100 mg HAP-乙醇浓度 0.9 ml/min)。

同时经过方差分析得到, 催化剂组合及温度对乙醇转化率和 C4 烯烃的选择性的影响都较显著; 以固定 Co/SiO₂ 含量为 50 mg, Co 负载量为 1 wt%, HAP 含量为 50 mg 时, 乙醇浓度对乙醇转化率和 C4 烯烃的选择性有显著影响; 将装料方式和温度作为双因素同样方法进行方差分析, 得到装料方式对乙醇转化率和 C4 烯烃的选择性影响不大, 可以忽略不计。

最后运用数学规划模型和蒙特卡洛模拟的方法, 求得在 Co/SiO₂ 含量 199.7352 mg, Co 的负载量 0.6717*1 wt%, HAP 含量 198.1183 mg, 乙醇通入速率 0.4236%, 温度 448.5582 度时可使 C4 烯烃收率最大, 最大值为 4382.4381。这样便给出了工业实际在生产 C4 烯烃时使得 C4 烯烃收率最大的一个理论方案, 知道了工业实践。

参考文献

- [1] 陈天豪, 陆强, 念朝晖, 张彝鑫. 基于控制变量法的乙醇偶合制备 C₄ 烯烃优化模型[J]. 科学技术创新, 2022(8): 9-12.
- [2] 王岩立, 霍海棋, 谭荣昊. 基于回归分析与机器学习的乙醇偶合制 C₄ 烯烃模型[J]. 新型工业化, 2022(1): 245-248.
- [3] 李韶伟, 王宇杰, 熊浪, 黄圣淇. 乙醇偶合制备 C₄ 烯烃的优化模型[J]. 台州学院学报, 2021(6): 26-32+77.
- [4] 李瑞歌, 张梦娇, 吴璐璐, 吕东灿, 史力军, 安万凯, 赵仲麟, 袁超. 基于 SPSS 软件多因素方差分析在化学实验中的应用[J]. 农业网络信息, 2017(4): 22-26.
- [5] 刘生海, 梁旭辉, 贺晨光. 甲醇制烯烃催化剂预积碳技术的研究与应用[J]. 石油化工, 2020, 49(9): 910-913.