

基于拟合曲线与重合度的乙醇偶合制备C4烯烃研究

李 壮, 刘一冬, 聂 炎

华北理工大学, 河北 唐山

收稿日期: 2021年10月3日; 录用日期: 2021年12月29日; 发布日期: 2022年1月6日

摘 要

C4烯烃在工业和制药业都有着广泛的应用, 研究制备C4烯烃的创新工艺也有着非同凡响的价值和意义。本文通过对实验所得数据进行拟合曲线与重合度分析, 旨在研究乙醇制备C4烯烃的最佳拟合函数, 催化条件以及不同催化剂组合下温度对乙醇的转化率和C4选择性大小的影响。针对多组实验数据进行曲线拟合, 找到最合适的函数关系, 选取拟合程度最好的数据根据重合度的方法探究不同催化剂组合中温度对乙醇的转化率和C4选择性大小的影响。通过图像分析, 得到最佳的催化剂组合及温度。最后, 采取多重控制变量的方法找到催化剂组合中不同因素以及温度对乙醇的转化率和C4选择性大小的影响, 最终确定出最优催化剂组合与温度。

关键词

拟合曲线, 置信带, 重合度分析, Origin, 控制变量

Based on the Fitted Curve and the Contact Ratio of Ethanol Coupled Preparation of C4 Hydrocarbon Research

Zhuang Li, Yidong Liu, Yan Nie

North China University of Science and Technology, Tangshan Hebei

Received: Oct. 3rd, 2021; accepted: Dec. 29th, 2021; published: Jan. 6th, 2022

Abstract

C4 olefin has a wide range of applications in industry and pharmaceutical industry, research on

the preparation of C4 olefin innovation process also has extraordinary value and significance. In this paper, the fitting curve and coincidence degree of the experimental data were analyzed to study the best fitting function of ethanol to prepare C4 olefin, the influence of catalytic conditions and temperature on ethanol conversion and C4 selectivity under different catalyst combinations. Curve fitting was conducted for multiple groups of experimental data to find the most appropriate function relationship, and the data with the best fitting degree was selected to explore the influence of temperature in different catalyst combinations on the conversion rate of ethanol and C4 selectivity according to the method of coincidence degree. The optimum catalyst combination and temperature were obtained by image analysis. Finally, multiple control variables were adopted to find out the influence of different factors in the catalyst combination and temperature on ethanol conversion and C4 selectivity, and finally determine the optimal catalyst combination and temperature.

Keywords

Fitted Curve, Confidence Belt, Contact Ratio Analysis, Origin, Control Variable

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 烯烃是一种重要的化工原料, 被广泛的应用化工与医药中, 如今主要有两种途径制备 C4 烯烃, 一种是经石油裂化(FCC)而成, 另一种是从乙烯裂解装置副产的混合 C4 馏分中得到[1]。

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[1], 另一种是醇醛缩合机理。本次实验以普林斯机理为基本原理进行实验, 该反应机理是反映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醚生成乙烯, 生成的乙烯和乙醇发生加成反应生成丁二烯[2]。乙醇制备 C4 烯烃反应的催化剂主要是沸石/改性沸石[3] [4] [5], 金属氧化物[6] [7] [8]。催化剂不同, 反应机理也会有一定的不同。早期学者研究出, Ni 会提高 C4 烯烃的选择性[3] [4]。夏薇[9]利用分子筛选催化乙烯制备低碳烯烃; 黄小雄[10]对符合氧化物作为催化剂进行了研究; 李娜[11]通过研究温度对催化剂的影响进而探究乙醇制备烯烃性能的影响。顾玉娣[12]在多组试验结果差异性的对比分析研究中多次采用重合度的方法, 即对比自变量分组实验中的两组样本之间的差异性, 一般用 F 假设判断[13], 并且本文提出了一些计算回归直线的置信带重合度的基础方法; 何芝仙[14]基于动力学分析了齿轮重合度等等。因此基于学者们研究基础上, 本文提出了以下方法研究乙烯制备 C4 烯烃的最优温度及催化剂组合。

本文基于普林斯原理, 设计了在不同催化剂组合和温度时 C4 烯烃的选择性大个分析, 最终得出结论。

2. 多项式函数拟合

将实验结果数据进行整理与分析, 可以发现, 在一定的温度范围内, 数据分布呈多项式函数曲线分布, 对此, 选取不同催化剂组合的实验数据, 分别对这些数据组进行曲线拟合, 通过数学软件进行逐步拟合, 拟合过程如图 1 所示。可以发现拟合过程中随着拟合幂次的升高, 图像的拟合程度越好, 将函数拟合到四次幂的时候发现几乎每一个点都在曲线上, 因此, 最终定义乙醇制备 C4 烯烃的转换关系最符合四次函数。

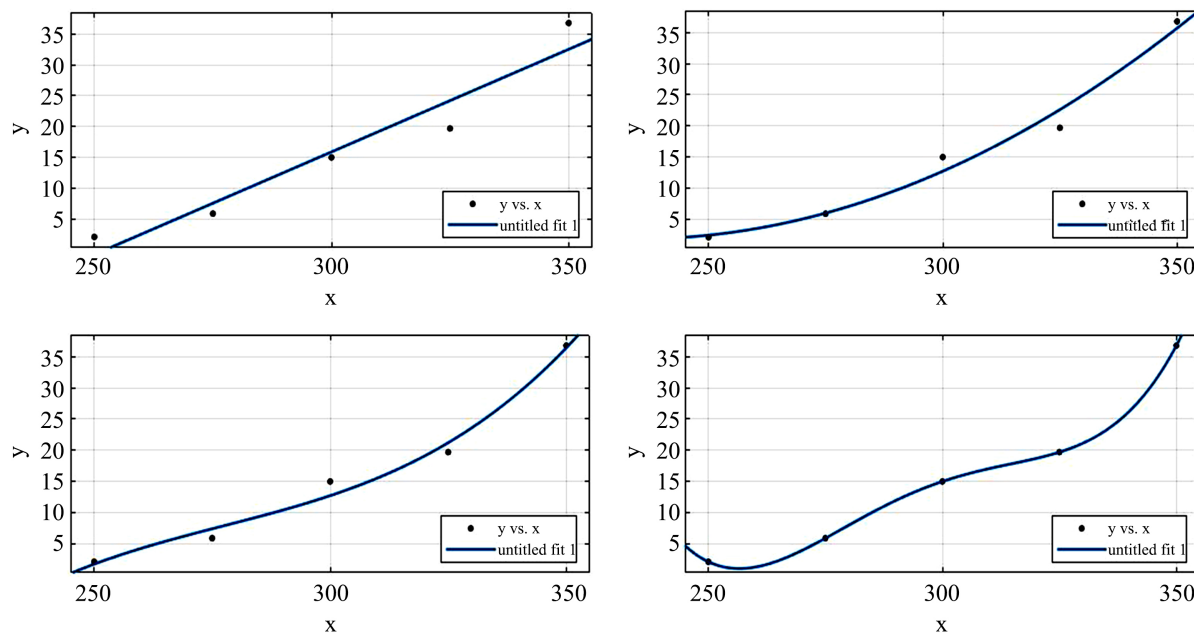


Figure 1. A group of experimental data fitting process

图 1. 某组实验数据拟合过程

3. 置信带

3.1. 置信带的确定

对可以回归表达为 $\hat{y} = \hat{b} + \hat{k}x^3$ 的实验数据, 可以求出变量 y 在置信度为 $1-T$ 时的置信带 $(y_1(x), y_2(x))$ [15] [16]。

$$\begin{cases} y_1(x) = y(x) + W(x) \\ y_2(x) = y(x) - W(x) \end{cases} \quad (1)$$

对给定的两条回归直线, 如果它们无显著差异, 则它们的置信带相互重合部分必然较大。反之, 则置信带重合部分较小。为了精确刻画两条回归直线的置信带重合程度, 可定义两回归直线的置信带的重合度。可得两条回归直线置信带的方程。

$$\begin{cases} y_{11}(x) = y_1(x) + W_1(x) \\ y_{12}(x) = y_1(x) - W_1(x) \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} y_{21}(x) = y_2(x) + W_2(x) \\ y_{22}(x) = y_2(x) - W_2(x) \end{cases} \quad (3)$$

上式(2)、(3)中置信带的边界曲线为 L_{11} , L_{12} 和 L_{21} , L_{22} , 取

$$x_{i1} = \min_{1 \leq j \leq n_i} (x_{ij}) \quad (4)$$

$$L_{i2} = \max_{1 \leq j \leq n_i} (x_{ij}) \quad (5)$$

则 $x_{i1} \leq x \leq x_{i2}$, $i = 1, 2$; 构成一条置信带的区间。再取 $x_{11} \leq x \leq x_{12}$ 与 $x_{21} \leq x \leq x_{22}$ 的公共部分, 记为 $x' \leq x \leq x''$, 则为两条置信带的公共区间, 求由 L_{11} , L_{12} , L_{21} , L_{22} 条曲线在 $x' \leq x \leq x''$, 范围内所围成的总面

积, 记为 A_T 。再求出由 L_{11} , L_{12} 在 $x' \leq x \leq x''$ 范围内所围的面积 A_1 和由 L_{21} , L_{22} 在 $x' \leq x \leq x''$ 范围内所围的面积 A_2 的重合部分的面积 A_C 。则定义 $r = \frac{A_C}{A_T}$, 为两回归直线置信带的重合度。再将 r 与临界值 r_0 比

较, 根据实际经验, r_0 取 0.6, 若 $r \geq r_0$, 则这两组催化剂对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性大小的影响相近, 若 $r < r_0$, 则这两组催化剂对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性大小的影响相差甚远。

3.2. 运用重合度法求各个变量与乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的关系

根据单一变量原理, 首先将实验所得组数据分成三大组, 分别为除 Co 负载量不同外, 其他变量相同; 除 Co/SiO₂ 与 HAP 装料比不同外, 其他变量相同和除乙醇浓度不同外, 其他变量相同。

在第一大组中, 本文将其中两组的温度与乙醇转化率的图像做对比, 如图 2 所示。

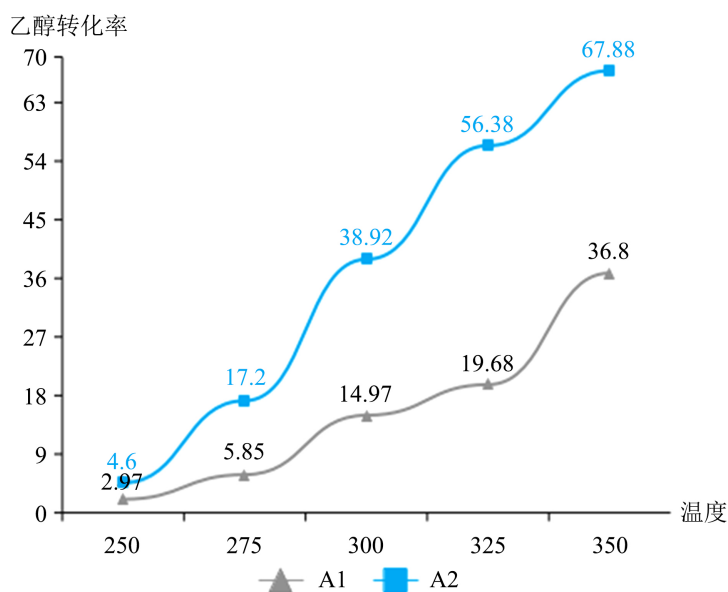


Figure 2. The relationship between temperature and ethanol conversion

图 2. 温度与乙醇转化率的关系

第一组数据对应曲线 y_1 , 第二组数据对应曲线为 y_2 , 用 Python 可求出对于曲线 y_1 , $W_1(x) = 47.174$, 置信带为:

$$\begin{cases} y_{11}(x) = y_1(x) + W_1(x) \\ y_{12}(x) = y_1(x) - W_1(x) \end{cases} \quad (6)$$

对于 y_2 曲线, $W_2(x) = 21.6543$, 置信带为:

$$\begin{cases} y_{21}(x) = y_2(x) + W_2(x) \\ y_{22}(x) = y_2(x) - W_2(x) \end{cases} \quad (7)$$

通过重合度法结合图像可求得 $A_C = 104,000$, $A_T = 95,000$; $r = 1.0947$ 。 $r > r_0 = 1.8$, 所以这两组催化剂对乙醇转化率的影响接近, 所以当其他变量不变时, 在一定范围内随着 Co 负载量的增加, 乙醇转化率逐渐变大; 在同一种催化剂组合中随着温度的升高, 乙醇转化率也变大。

在第二大组中, 抽取两组数据, 将其温度与 C4 烯烃选择性的图像做对比, 如图 3 所示。

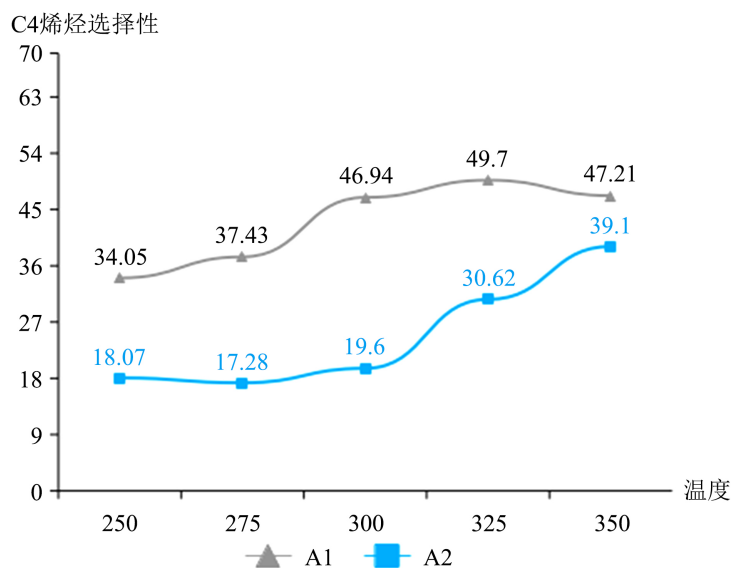


Figure 3. Relationship between temperature and C4 olefins selectivity

图 3. 温度与 C4 烯烃选择性的关系

方法同上，通过重合度法求得 $A_C = 5920$, $A_T = 9340$, $r = 0.6338$, $r > r_0$, 所以这两组催化剂对 C4 烯烃选择性大小的影响接近，所以当其他变量不变时，一定范围内随着 Co 负载量的增加，C4 烯烃选择性逐渐减小；在同一种催化剂组合中随着温度的升高，C4 烯烃选择性会先升高后降低。

在第三大组中，本文抽取两组数据，将其温度与乙醇转化率的图像做对比，如图 4 所示。

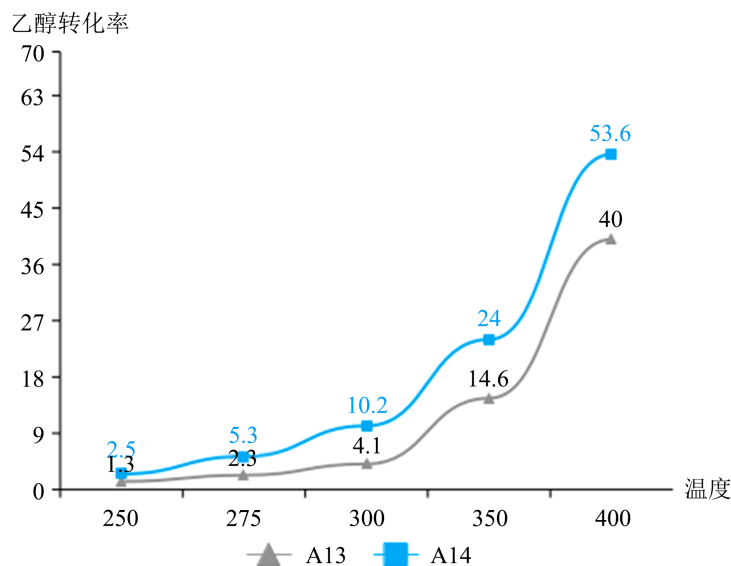


Figure 4. The relationship between temperature and ethanol conversion

图 4. 温度与乙醇转化率的关系

方法同上，通过重合度法求得 $A_C = 97,350$, $A_T = 75,684$, $r = 1.286$, $r > r_0$, 所以这两组催化剂对乙醇转化率大小的影响接近，所以当其他变量不变时，一定范围内随着 Co/SiO₂ 与 HAP 装料比的增加，乙醇转化率逐渐减小；在同一种催化剂组合中随着温度的升高，乙醇转化率逐渐升高。

将两组的温度与 C4 烯烃选择性的图像做对比，如图 5 所示。

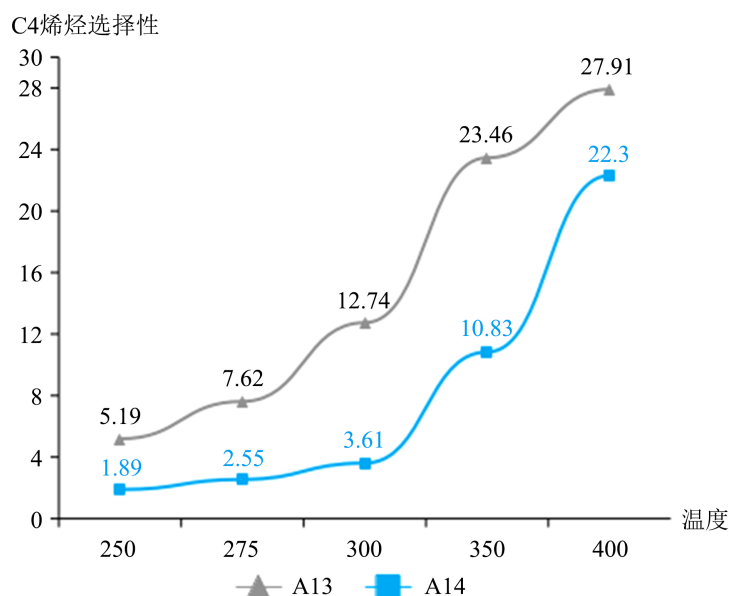


Figure 5. Relationship between temperature and C4 olefins selectivity
图 5. 温度与 C4 烯烃选择性的关系

方法同上，通过重合度法求得 $A_C = 9.588 \times 10^4$ ， $A_T = 9.600 \times 10^4$ ， $r = 0.9988$ ， $r > r_0$ ，所以这两组催化剂对 C4 烯烃选择性大小的影响接近，所以当其他变量不变时，一定范围内随着 Co/SiO₂ 与 HAP 装料比的增加，C4 烯烃选择性逐渐增加；在同一种催化剂组合中随着温度的升高，C4 烯烃选择性逐渐增加。

同理，运用重合度法对第三大类进行研究，可以得出当其他变量不变时，一定范围内随着乙醇浓度的增加，乙醇转化率逐渐降低；在同一种催化剂组合中随着温度的升高，乙醇转化率逐渐升高。当其他变量不变时，一定范围内随着乙醇浓度的增加，C4 烯烃选择性逐渐减小；在同一种催化剂组合中随着温度的升高，C4 烯烃选择性逐渐变大。

4. 多重控制变量法探究最优催化剂组合

利用多重控制变量的方法，通过前文分析，只有温度与催化剂组合方式对乙醇转换率和 C4 烯烃选择性大小影响最大，因此，实验利用这一结论分析温度和催化剂组合在何种条件下可以得到最优转化率，建立以下模型。

4.1. 装料方式不同

本文首先考虑到装料方式的不同是否会对 C4 收率产生影响。选取只有装料方式不同其余变量相同的两组催化剂组合，即 A12 和 B1 组数据。

通过对两组催化剂组合做出 origin 图像可以清楚的看出，两组装料方式不同的催化剂组合对 C4 烯烃收率的影响是可以忽略不计的，如图 6 所示，所以本文得出对此总结为：装料方式的不同不影响 C4 烯烃的收率。

4.2. 温度作为单一变量

当温度作为单一自变量时，本文从所得数据中随机抽取三组催化剂组合进行分析，选取的是 A3、A4、

A9 催化剂组合, 之后做出温度与 C4 收率的 origin 图, 结合三个图像进行分析, 找到当温度为多少时会使得 C4 收率达到最大。

本文通过随机从催化剂组中抽取的三组数据, 通过 origin 做出图像之后很清楚的发现随着温度的升高 C4 烯烃的收率呈一个先上升后下降的趋势, 当温度为 400℃时, C4 烯烃收率达到最大, 所以温度的最优解为 400℃。如图 7 所示。

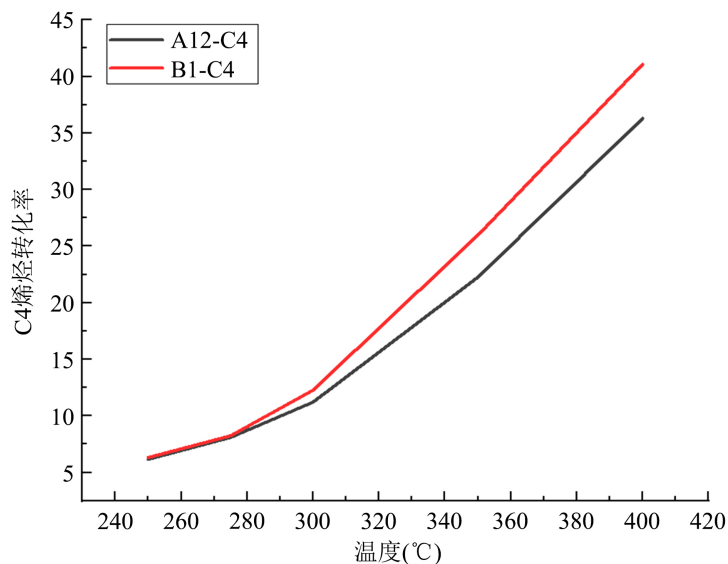


Figure 6. Relation image of different charging methods

图 6. 装料方式不同时的关系图像

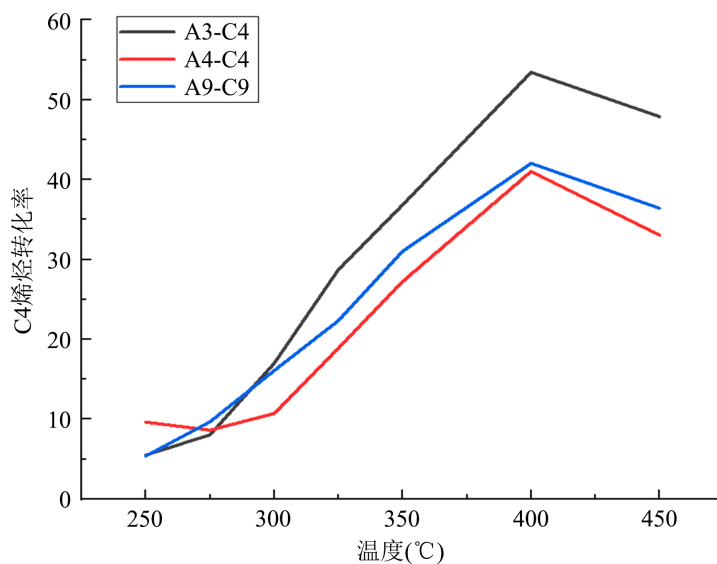


Figure 7. Relationship of C4 olefin with temperature

图 7. C4 烯烃随温度变化的关系

4.3. Co 负载量作为单一自变量

当 Co 负载量作为单一自变量时, 本文选取的是 A1 (1 wt%)、A2 (2 wt%)、A4 (0.5 wt%)、A6 (5 wt%)

四组，这四组变量包含了全部数据组的自变量种类，之后通过 origin 分别做出在温度为 250 度、300 度、350 度时对应的 origin 图像，综合图像找到当 Co 负载量为多少时，可以使 C4 回收率最高。

通过 origin 本文建立出以 Co 负载量作为自变量，各个催化剂组所对应的三个温度，发现在除 Co 负载量外其他变量都相同的情况下，不管在哪个温度，C4 烯烃的收率都呈一个先上升再下降的趋势，并且当 Co 负载量 = 1 wt% 时，C4 烯烃收率达到最大，所以 Co 负载量的最优解为 1 wt%。如图 8 所示。

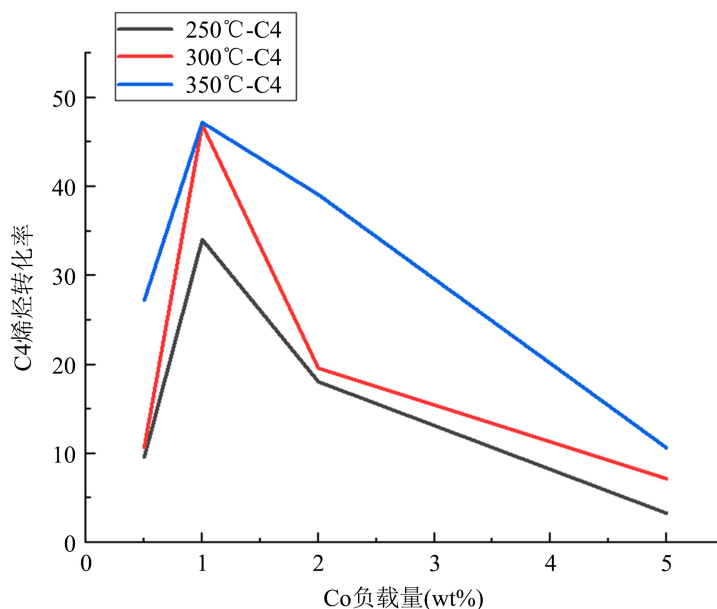


Figure 8. Relation image of Co load as single independent variable
图 8. Co 负载量作为单一自变量时关系图象

4.4. Co/SiO₂ 和 HAP 装料比作为单一变量

当 Co/SiO₂ 和 HAP 装料比作为单一变量时，本文选取的是 A13 (67:33 mg)、A14 (33:67 mg)、A1 (1:1 mg) 三组，这三组变量包含了全部数据组的自变量种类，之后通过 origin 分别做出在温度为 250 度、300 度、350 度时对应的 origin 图像，根据图像分析当 Co/SiO₂ 为何值时对 C4 收率影响最大。

通过分析 origin 图，不管再哪个温度里面变化，随着 Co/SiO₂ 和 HAP 装料比的增加，都呈现一个逐渐上升的趋势，因此得出总结为：当控制住其他自变量时，观察到随着 Co/SiO₂ 和 HAP 装料比的增加 C4 烯烃收率逐渐增大，所以当 Co/SiO₂ 和 HAP 装料比 = 1:1 时，为 C4 烯烃收率的最优解。如图 9 所示。

4.5. 乙醇加入速率作为单一变量

当乙醇加入速率作为单一变量时，本文选取的是 A1 (1.68 ml/min)、A3 (0.9 ml/min)、A7 (0.3 ml/min)、A9 (2.1 ml/min) 四组，这四组变量包含了全部数据组的自变量种类，之后通过 origin 分别做出在温度为 250 度、300 度、350 度时对应的 origin 图像，分析出加入速率为多大时，可以使 C4 收率最高。

由实验数据可知，催化剂组合中，乙醇的加入速率有 0.3 ml/min、0.9 ml/min、1.68 ml/min、2.1 ml/min 四种，通过控制变量法对其他变量进行控制，使 C4 烯烃收率只受乙醇加入速率的影响，通过分析 origin 图，可以看出，C4 烯烃收率随乙醇加入速率的升高呈现先升高后下降的趋势，当乙醇加入速率为 1.68 ml/min 时，不同温度组都达到 C4 烯烃收率最高。所以，乙醇加入速率的最优解为 1.68 ml/min。如图 10 所示。

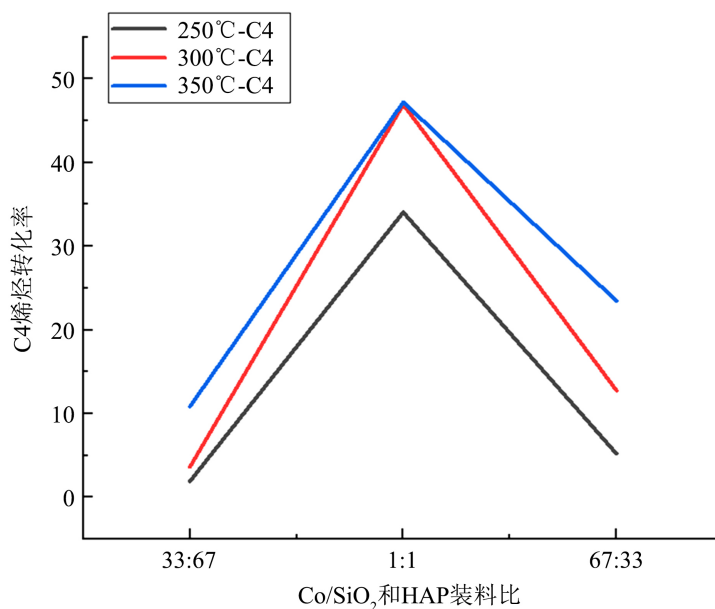


Figure 9. Co/SiO₂ and HAP loading ratio as single variable relationship graphs

图 9. Co/SiO₂ 和 HAP 装料比作为单一变量关系图象

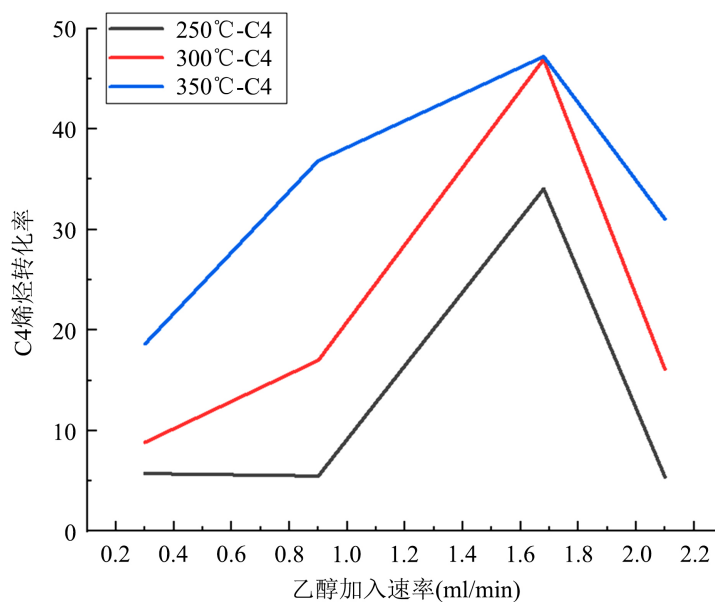


Figure 10. Relation diagram with alcohol addition rate as a single variable

图 10. 醇加入速率作为单一变量时关系图像

4.6. 针对多重控制变量法分析问题的综述

通过上述模型已经分析出了温度在 250~400 之间呈上升趋势, 当大于 400 度的时候开始下降, 所以在 400 度之前, 温度越高, C4 烯烃收率越高, 由于本题采用多重控制变量的方法, 所以催化剂的最优解组合变化不受温度的变化而有所改变, 因此催化剂最优解组合与上述分析得出的结果相同。

综上所述, 通过控制变量的方法, 分别找出了四个自变量的最优解: 温度的最优解为 400°C、Co 负载量的最优解为 1 wt%、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比 = 1:1 时, 为 C4 烯烃收率的最优解、乙醇加入速率的最

优解为 1.68 ml/min。所以在实验条件相同的情况下, 要使 C4 烯烃的收率尽可能的高, 所求出模型的最优解是温度为 400℃, (温度低于 350℃时, 温度最优解为 350℃。)催化剂组合为 Co 负载量 1 wt%、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比 1:1、乙醇加入速率 1.68 ml/min。

5. 针对置信带的检验

针对重合度方法的研究, 由于数值过大, 保留项可能不够准确, 导致结果出现偏差。在拟合过程中, 由于计算机随机给出曲线, 故可能导致结果有极小的误差。

为检验重合度方法模型的准确性, 本文将其运用于聚氨酯粘着力与法向力间的实验。用自己编写的程序计算用重合度法得到对比结果(见表 1), 有差别的实验结果重合面积几乎为零。而没有差异的实验结果重合面积为 51%。

Table 1. Comparison of the overlap of the adhesion properties of four polyurethane materials
表 1. 4 种聚氨酯材料黏着性能的重合度的对比

结果	面积比/(%)			
	S_1	S_2	S_3	S_4
S_1		0	0	51.08
S_2	Y		0.593	0
S_3	Y	Y		0
S_4	N	Y	Y	

重合度法得到的对比分析结果与实验结果的直观观察具有很好的一致性。因此根据回归直线置信带的重合度来判断对比试验结果一致性的方法可行[17]。

6. 结束语

本文通过所给实验数据对乙醇制备 C4 烯烃的研究建立模型。基于普林斯原理对乙醇转化率及 C4 烯烃选择性大小进行分析。首先利用数学软件对乙醇转化率的函数关系进行拟合: 得到乙醇转化率随温度变化关系符合四次函数; 之后再将原有数据分类后确定置信带并重合度的方法探究出各个变量与乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的关系; 当其他变量不变时, 一定范围内随着乙醇浓度的增加, C4 烯烃选择性逐渐减小; 在同一种催化剂组合中随着温度的升高, C4 烯烃选择性逐渐变大; 最后, 在乙醇转化率与 C4 选择性大小几乎只受温度与催化剂组合的影响的基础上, 选择多重控制变量的方法去逐步探究乙醇转化率与 C4 选择性最大时的最优温度与催化剂组合, 以便使乙醇利用率、C4 烯烃的生成率提高, 更有效地利用好资源。

最终, 通过本次实验得到结论: 在一定条件下, 温度的最优解为 400℃、Co 负载量的最优解为 1 wt%、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比 = 1:1 时, 为 C4 烯烃收率的最优解、乙醇加入速率的最优解为 1.68 ml/min。所以在实验条件相同的情况下, 要使 C4 烯烃的收率尽可能的高, 所求出模型的最优解是温度为 400℃, (温度低于 350℃时, 温度最优解为 350℃)。催化剂组合为 Co 负载量 1 wt%、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比 1:1、乙醇加入速率 1.68 ml/min。

参考文献

- [1] 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.

- [2] 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>
- [3] 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>
- [4] 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>
- [5] 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>
- [6] 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>
- [7] 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>
- [8] 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>
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 顾玉娣, 戴振东. 具有线性回归特征的多组实验结果对比分析方法的研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2003, 35(5): 529-533.
- [13] 王松桂. 线性模型的理论及其应用[M]. 合肥: 安徽教育出版社, 1986: 249-254, 280-283.
- [14] 何芝仙, 陈曦, 时培成. 基于动力学分析的大重合度直齿圆柱齿轮强度计算[J]. 工程设计学报, 2020, 27(6): 729-734.
- [15] Wynn, H.P. (1971) Bloom Field P. Simultaneous Confidence Bands in Regression Analysis. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B*, **33**, 202-217. <https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1971.tb00873.x>
- [16] 陈希孺, 王松桂. 近代回归分析——原理方法及其应用[M]. 合肥: 安徽教育出版社, 1987: 45-52.
- [17] 李红勋, 金晓辉, 叶鹏, 贵新成, 侯伟锋. 基于有限元法的高重合度摆线内齿轮副时变啮合特性研究[J]. 机械工程学报, 2021, 57(11): 206-219.