

基于曲线拟合与方差分析的 C4 烯烃制备分析

摘要

近年来, C4 烯烃在化工及医药领域发挥着越来越重要的作用。实际生产过程中, 催化剂的特性与反应温度会对 C4 烯烃选择性及其收率造成影响, 因此, 研究 C4 烯烃的生产条件, 寻找高产出的反应环境, 对 C4 烯烃的制备有着极为重要的现实意义。

本文首先对数据进行预处理, 检查异常值并对催化剂类型进行编码。

对于问题 1, 本文对附件 1 中 21 组催化剂组合的乙醇转化率、C4 烯烃的选择性与温度数据绘制折线图, 结合趋势分别使用二次曲线、S 型曲线与倒指数曲线进行拟合, 最终选择误差最小的二次曲线, 以乙醇转化率为例, 曲线平均拟合优度为 0.9915, 平均均方根误差为 0.7730; 对附件 2 数据我们判断乙醇转化率在 250 分钟前达到平衡, 使用倒指数曲线进行拟合, 均方根误差为 2.038; 对于波动状的 C4 烯烃选择性数据, 通过检验发现线性模型的显著性低, 进一步推测其分布与时间无关, 通过正态分布检验得出 C4 烯烃选择性服从均值为 39, 方差为 1.17 的正态分布。

对于问题 2, 从所有催化剂组合中提取 5 个可能的影响因素: Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比、乙醇浓度、装料方式与温度, 建立多因素方差分析模型, 补齐 250℃~400℃的数据进行求解。单因素方面, 上述 5 项因素均对乙醇转化率与 C4 烯烃选择性有显著影响, 其中乙醇转化率影响程度排序为: 温度> Co 负载量>乙醇浓度> Co/SiO₂ 和 HAP 装料比>装料方式; 交互项方面, Co 负载量与乙醇浓度、Co 负载量与温度对乙醇转化率的交互影响显著, 乙醇浓度与装料方式对 C4 烯烃选择性交互影响显著, 并使用多重比较分析最佳实验条件。

对于问题 3, 采用多因素方差分析模型对 C4 烯烃收率的影响因素进行分析, 得到无温度限制时, 最优实验环境为: 400℃, 1wt%Co/SiO₂-HAP-乙醇浓度 0.9ml/min 且 Co/SiO₂ 和 HAP 装料比为 1: 1; 在 350℃限制下, 最优实验环境为 325℃2wt%Co/SiO₂-HAP-乙醇浓度 0.9ml/min 且 Co/SiO₂ 和 HAP 装料比为 1: 1。此外, 本文引入表示 14 个催化剂数值的 0-1 变量, 建立关于 C4 烯烃收率的多元线性回归模型, 根据回归系数确定最优实验环境, 与方差分析结果进行对比结果类似。

对于问题 4, 本文以 Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 的质量、乙醇浓度、与温度五个因素为自变量, 以 C4 烯烃收率作为因变量, 建立完全二次拟合模型, 求解得到模型表达式后, 以各因素取值为决策变量, 以烯烃收率最高为目标函数, 以各因素取值上下限为约束条件, 建立烯烃收率最高的规划模型。解得当催化剂组合为 200mg2.1wt% Co/SiO₂-98mg HAP-乙醇浓度 3.24ml/min, 反应温度为 400℃时, C4 烯烃收率取得最大值 76.25%, 并在此条件下设置实验 1 验证结果; 其次设置验证问题 2 中乙醇转化率、C4 烯烃的选择性最优组合的实验 2、3; 最后设置验证问题 3 中无温度限制与有温度限制下的最优组合的实验 4、5。结合附件 2 中 C4 烯烃收率数据, 我们认为所有实验应尽可能多地记录 70 分钟之前的数据。

最后, 本文对问题 3 中的温度限制进行灵敏度分析, 计算不同温度限制下的最佳实验条件; 总结了模型的优缺点, 提出改进方式, 并进行了一定的推广。

关键词: C4 烯烃制备 曲线拟合 方差分析模型 烯烃收率规划模型

一、问题的背景和重述

1.1 问题的背景

C4 烯烃作为一种重要的化工原料，可以合成橡胶等有机化工产品，同时它也能广泛运用于医药的生产。而生产制备该烯烃的传统方法依赖于化石能源，随着环境问题的日益严重，乙醇作为一种能够制备 C4 烯烃的绿色原料引起社会的广泛关注^[1]。在生产烯烃过程中，由 Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比以及乙醇的浓度组成的催化剂组合与温度的不同会导致烯烃的选择性、烯烃收率以及副产物的选择性的不同，同时该过程中还存在如普林斯机理等的反应机理^[2]，乙醇制备烯烃的示意图见图 1。因此如何选择和设计催化剂组合对探索 C4 烯烃的制备条件具有重要价值。

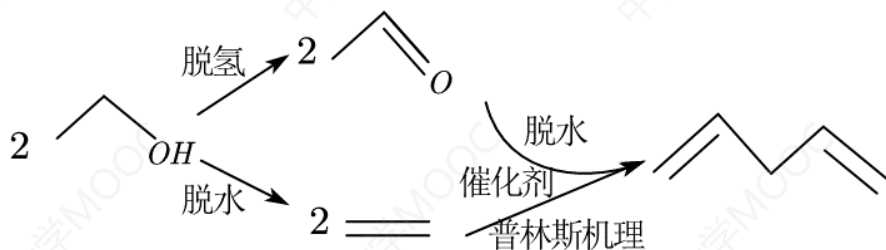


图 1 C4 烯烃制备原理示意图

1.2 问题的重述

一化工实验室为探索在催化剂组合和温度等制备条件不同的情况下，烯烃的选择性和烯烃收率的结果的影响进行了一系列实验，利用数学建模的知识解答四个问题。

问题 1: 观察附件 1 数据，研究催化剂各组合下 C4 烯烃的选择性、乙醇转化率与温度的关系。并对附件 2 中 350 度下特定催化剂组合的实验结果进行分析。

问题 2: 通过对数据的分析，探索讨论乙醇转化率与 C4 烯烃的选择性如何受催化剂组合和温度的影响。

问题 3: 为达到在其他条件相同时尽可能高的 C4 烯烃收率的目的，催化剂组合及温度应如何选择。另外温度与催化剂组合如何选择能使在温度低于 350 度时，仍保持高 C4 烯烃收率。

问题 4: 考虑各因素组合，请再设置 5 次实验，研究 C4 烯烃的制备，并给出完整恰当的理由。

二、问题的分析

本文首先拟对附件中所给的数据进行预处理，分析数据是否存在异常并计算不同实验条件下的烯烃收率以及对组成催化剂的因素进行量化处理。通过观察可知，催化剂组合、温度与时间是影响乙醇转化率、C4 烯烃选择性等实验结果的三个重要因素，故探索这三个实验条件与实验结果的关系以及如何选择催化剂组合与温度使 C4 烯烃收率尽可能大具有重要意义，下面我们对此逐一进行讨论分析。

针对问题一: 通过绘制每种催化剂组合下乙醇转化率、C4 烯烃选择性与温度的折线图来初步判断其关系可能为二次曲线、S 型曲线及倒指数曲线，比较三类曲线的拟合效果，最终分别确定乙醇转化率、C4 烯烃选择性最适用的曲线。对于分析特定温度与催化剂组合下时间对测试结果的影响，同样采用先绘制乙醇转化率、产物选择性与时间的折线图来观察变化趋势，再尝试建立拟合模型。

针对问题二: 首先对相关变量进行处理，基于处理好的数据，将由 Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比、乙醇浓度和装料方式组合而成的催化剂组合以及温度作为观测

变量，以乙醇转化率和烯烃选择性为控制变量，分别建立带有交互项的多因素方差分析模型，讨论上述五种观测变量与交互项对结果影响的显著性。并通过多重比较分析来进一步判断各因素在何种水平下实验结果最佳，对于不可用此法的装料方式因素，可利用非参数检验法来探寻其差异。

针对问题三：基于数据预处理中计算好的 C4 烯烃收率，利用多因素方差分析分别判断有无温度限制时，Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比、乙醇浓度、装料方式与温度对烯烃收率影响是否显著，再通过多重比较分析法与秩和检验法分别探寻全部温度、温度低于 350℃两种情况下烯烃收率尽可能高的最佳催化剂组合与温度。

针对问题四：为研究如何增加有价值的实验，首先以 Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 的质量、乙醇浓度、与温度五个因素为自变量，分别以 C4 烯烃收率作为因变量，建立完全二次模型，求解得到模型表达式后，以各因素取值为决策变量，以烯烃收率最高为目标函数，以各因素取值上下限为约束条件，建立烯烃收率最高的规划模型，求解烯烃收率最高时的最优值，并以此作为增加的实验 1。基于问题二中给出的对乙醇转化率、C4 烯烃选择性影响效果最佳的催化剂组合与温度，以此设计实验 2、3 来验证结果；同样基于问题三中已求得的在有无温度限制情况下，烯烃收率尽量高时的最优实验条件，并以此作为实验 3、4 进行分析，同时实验时应尽可能多采集 70 分钟前的数据。

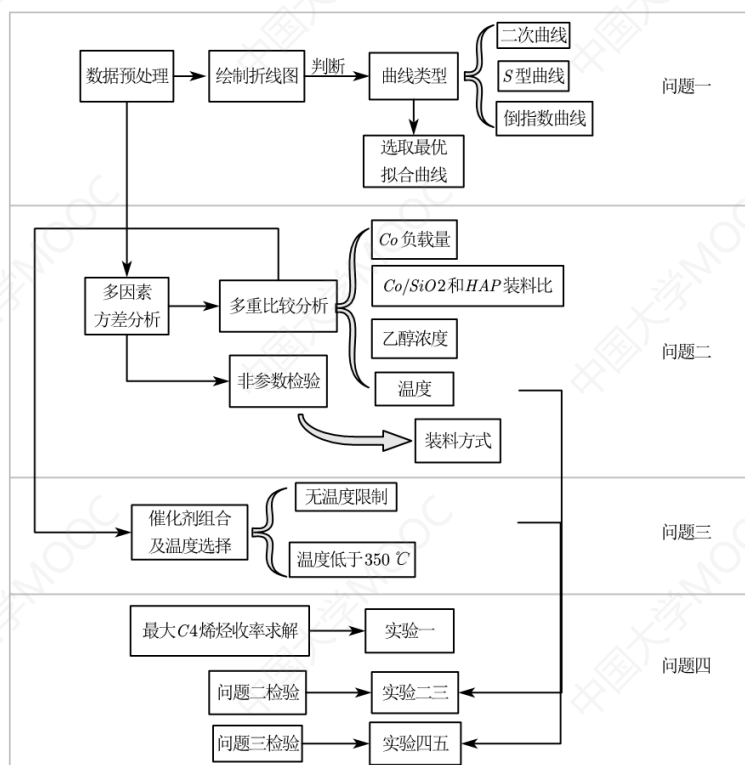


图 2 问题分析流程图

三、模型假设

- 1、除催化剂组合、温度以及时间外，其他因素对实验结果造成影响忽略不计；
- 2、假设实验室进行的每次实验均相互独立；
- 3、假设附件 1 中测得数据均为对应实验相对稳定后的观测值。

四、符号及变量说明

符号	说明	单位
T	实验温度	$^{\circ}\text{C}$
ε	随机误差	/
a, b, c	拟合系数	/
y_i	C4 烯烃的收率	/
$(\alpha\gamma)_{ik}$	第 <i>i</i> 种因子与第 <i>k</i> 种因子的交互效应	/
t	测量时刻	分钟

五、模型的建立和求解

5.1 数据的预处理

附件 1 和附件 2 分别给出了性能数据表与固定温度下给定的测试数据，包括催化剂组合、温度、转化率与选择性。我们对数据进行如下处理：

(1) 检验选择率之和为 100%

选择率为某产物在总产物中的占比，因此在某催化剂组合、某温度与其他条件不变的情况下，各个物质的选择率之和为 100%，计算题目附件中各个催化剂组合、各个温度下选择性之和，结果均为 100%，故认为题目中无异常数据。

(2) 计算 C4 烯烃收率

题目给出 C4 烯烃收率计算公式为乙醇转化率乘以 C4 烯烃的选择性，故我们计算出各个催化剂组合、各个温度下的 C4 烯烃收率，举例如下表所示：

表 1 C4 烯烃收率计算

催化剂组合编号	催化剂组合	温度	C4 烯烃收率
A1	200mg 1wt%Co/SiO ₂ - 200mg HAP-乙醇浓 度 1.68ml/min	250	70.39
		275	219.03
		300	702.64
		325	978.16
		350	1737.38
...
B7	100mg 1wt%Co/SiO ₂ - 100mg HAP-乙醇浓 度 0.9ml/min	250	17.952
		275	52.298
		300	150.462
		325	328.41
		350	756.51
		400	2648.998

(3) 数据转换

对于问题二中研究各类催化剂组合和温度对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的影响，我们首先对催化剂组合中包含的 Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比以及乙醇浓度的数据进行提取并对两种装料方式进行数据转换，结果如下：

表 2 数据转换

Co 负载量	Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	乙醇浓度	装料方式
1wt%→1	1: 1→1	0.3ml/min→0.3	A→1
2wt%→2	1: 2→0.5	0.9ml/min→0.9	
5wt%→5	2: 1→2	1.68ml/min→1.68	B→2
0.5wt%→0.5	5: 9→5/9	2.1ml/min→2.1	

5.2 问题一模型的建立与求解

对于附件 1 数据，我们首先绘制折线图观察随乙醇转化率与 C4 烯烃选择性随温度的变化趋势，根据趋势并结合催化剂条件下化学反应的一般规律对曲线进行拟合；对于附件 2 数据，同样基于化学反应规律对乙醇及烯烃进行分析。

5.2.1 附件 1 乙醇转化率与 C4 烯烃选择性的初步分析

为探寻乙醇转化率、C4 烯烃选择性与温度的关系，首先我们根据 21 组实验数据，以温度为自变量，以乙醇转化率、C4 烯烃选择性为因变量分别绘制折线图，如下所示：

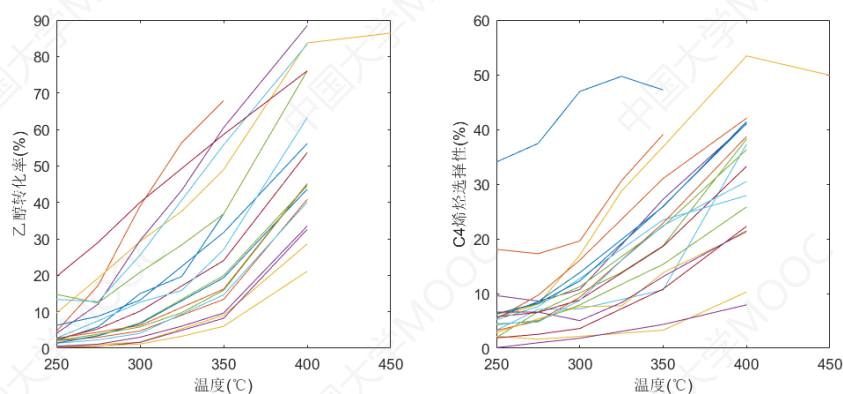


图 3 乙醇转化率、C4 烯烃选择性折线图

可以看出，在 250℃~400℃左右的温度区间内，随着温度不断升高，乙醇转化率和 C4 烯烃选择性呈现上升的趋势，且上升速率不定。结合曲线上升幅度，我们推测在该温度区间内可能为二次曲线、S 型曲线或者倒指数曲线，曲线特征与表达式如下所示：

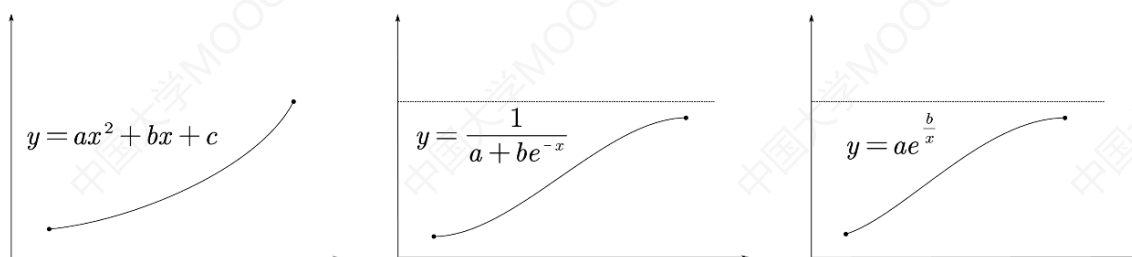


图 4 曲线模型

鉴于未知具体曲线形状，下面我们对这三类曲线分别拟合，根据拟合效果确定拟合曲线。

5.2.2 曲线拟合模型的建立与求解

(1) 二次曲线

我们对乙醇转化率、C4 烯烃选择性与温度建立二次曲线拟合模型：

$$y = ax^2 + bx + c + \varepsilon \quad (1)$$

其中 $\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$ 为随机误差。

使用 matlab 内置的 regress 命令求解，得到模型表达式以及拟合优度等信息如下所示（完整拟合相关数据见附件——问题 1 拟合相关数据）：

表 3 二次拟合相关数据

	催化剂组合编号	拟合方程	拟合优度	P 值	RMSE
乙醇转化率	A1	$y = 0.0025x^2 - 1.19x + 141.75$	0.9797	0.0203	0.8472
	A2	$y = -0.0007x^2 + 1.11x - 227.39$	0.9911	0.0089	1.0856

	B7	$y = 0.0033x^2 - 1.71x + 228.71$	0.9966	0.0002	0.6891
C4 烯烃选择性	A1	$y = -0.0021x^2 + 1.42x - 190.78$	0.9160	0.0840	0.8703
	A2	$y = 0.0031x^2 - 1.64x + 234.75$	0.9803	0.0197	0.5871

	B7	$y = 0.0005x^2 - 0.06x - 9.85$	0.9971	0.0002	0.3309

其中乙醇转化率平均拟合优度为 0.9915，平均均方根误差为 0.7730；C4 烯烃的选择性平均拟合优度为 0.9822，平均均方根误差为 0.5436，仅有一组曲线拟合模型显著性略大于 0.05。拟合值与真实值举例实验如下所示：

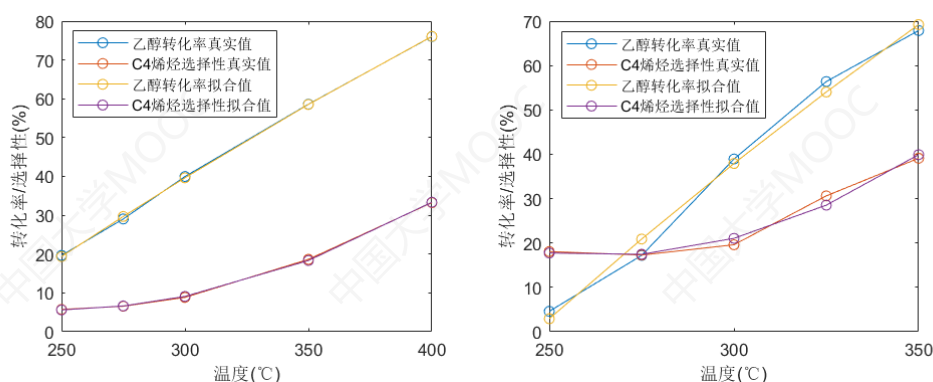


图 5 二次曲线拟合结果

(2) S 型曲线

常用 S 型曲线对应的数学模型为：

$$y = \frac{1}{a + be^{-x}} \quad (2)$$

使用 matlab 中的 nlinfit 命令进行拟合，发现在曲线的拟合过程中，jacobian 矩阵秩亏严重，我们推测可能是样本数据点过少，造成估计的模型不准确，因此不采用 S 型曲线作为拟合模型。

(3) 倒指数曲线

倒指数曲线对应的数学模型为：

$$y = ae^{\frac{b}{x}} \quad (3)$$

使用均方根误差 (RMSE) 作为评判模型拟合效果的依据，以乙醇转化率为例，拟合方程和 RMSE 值汇总如下所示

表 4 倒指数曲线相关数据

	催化剂组合编号	拟合方程	RMSE
乙醇转化率	A1	$y = 22662.11e^{\frac{-2254.29}{x}}$	0.7977
	A2	$y = 7070.29e^{\frac{-1604.48}{x}}$	2.5702

	B7	$y = 17174.03e^{\frac{-2207.61}{x}}$	0.7892

21 组催化剂条件下乙醇转化率拟合曲线平均均方根误差为 0.9112，C4 烯烃选择性拟合曲线平均均方根误差为 0.8232。绘制拟合值与真实值对比图像，如下所示：

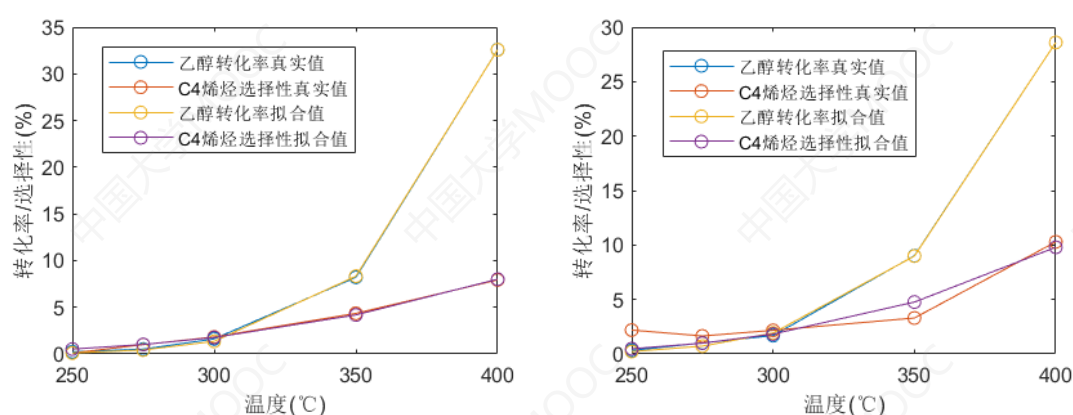


图 6 S 型曲线拟合结果

可以看出，乙醇转化率拟合曲线贴合效果较好，C4 烯烃选择性拟合曲线贴合效果一般。基于上述三类曲线拟合，由于二次曲线均方根误差更小，因此我们使用二次拟合曲线反应乙醇转化率和 C4 烯烃选择性随时间的变化规律。

5.2.3 附件 2 特定环境下实验结果的分析

对于题述特定条件下的测试结果，我们首先绘制乙醇转化率、C4 烯烃的选择性与时间的折线图观察变化趋势：

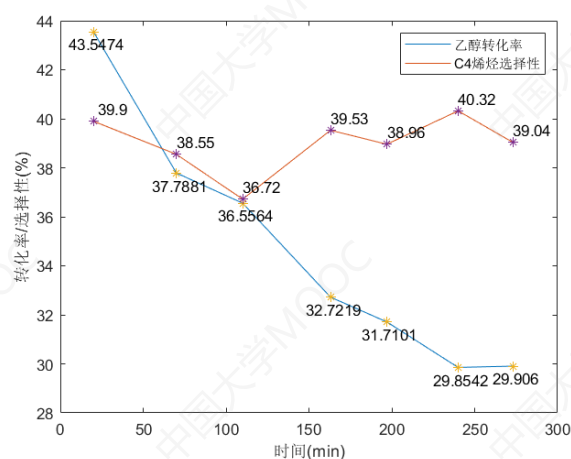


图 7 附件 2 乙醇转化率、C4 烯烃的选择性折线图

可以看出：

1. 随着实验时长的增加，乙醇转化率呈下降趋势，且在 250~300 分钟内变化平缓，可以推测该时段内乙醇的转化可能已经达到化学反应的平衡；
2. C4 烯烃的选择性在 36%~40%之间波动，变化幅度不大。

由于乙醇转化率与 C4 烯烃的选择性变化趋势不同，下面我们分别进行讨论。

(1) 乙醇转化率实验结果分析与模型构建

控制反应温度时，乙醇转化率随时间先呈现先上升后下降的态势^[3]：

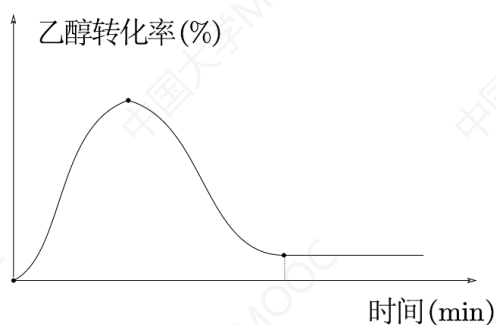


图 8 乙醇转化反应一般规律

考虑到 240 分钟时乙醇转化率可能已经趋于稳定，对于该特定环境下的乙醇转化率，我们采用倒指数模型进行拟合：

$$y = ae^{\frac{b}{x}} \quad (4)$$

拟合相关参数以及平均误差如下表所示：

表 5 附件 2 乙醇转化率拟合数据

乙醇转化率倒指数模型			误差平均值		1.72		
温度	20	70	110	163	197	240	273
拟合值	43.5	37.8	36.6	32.7	31.7	29.9	29.9
真实值	44.5	34.9	33.5	32.7	32.3	32.1	32.0

模型均方根误差为 2.038，模型表达式为：

$$y = 31.3782e^{\frac{6.9204}{x}} \quad (5)$$

拟合曲线如下所示：

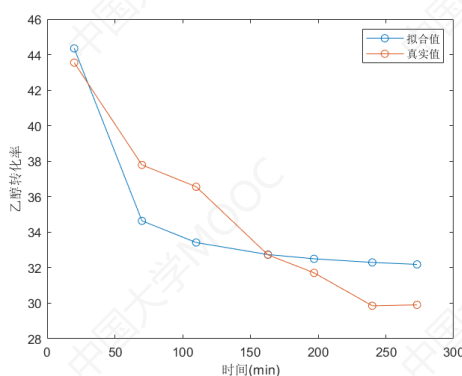


图 9 附件 2 乙醇转化率拟合

该拟合曲线最终会稳定在 31℃ 附近，与原数据的误差在 2℃ 左右。

(2) C4 烯烃选择性实验结果分析与模型构建

我们首先尝试使用线性回归模型进行拟合：

$$y = ax + b$$

(6)

拟合曲线如下左图所示：

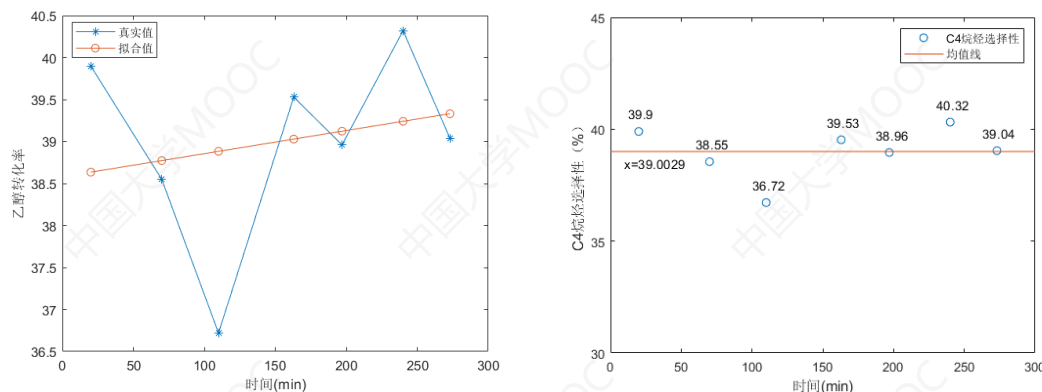


图 10 附件 2C4 烯烃选择性规律探究

模型拟合优度为 0.0464，F 值为 0.2434，p 值为 0.6427，不具有显著性，故线性回归模型不成立。考虑到实验数据在 36%~40%之间波动，我们认为 C4 烯烃选择性与时间无关，是一组在 38℃左右波动的随机变量，可能服从正态分布等，我们首先对其进行正态分布检验，得到相关数据如下：

表 6 正态分布检验结果

h 值	P 值
0	0.4938

$h=0$ ， $p>0.05$ ，满足数据服从正态分布的原假设。我们对其进行参数估计得到均值估计值为 39.0029，标准差估计值为 1.1717。均值线示意图如上右图所示。即我们认为 C4 烯烃选择性比例近似服从

$$N \sim (39, 1.17^2)$$

5.3 问题二模型的建立与求解

根据题述，乙醇转化率、C4 烯烃转化率与催化剂组合与温度有关，催化剂组合可进一步细分为 Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比、乙醇浓度以及装料方式，示意图如下：

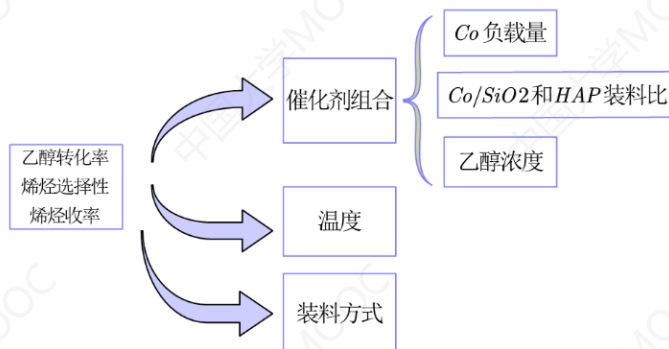


图 11 影响因素提取

下面对上述五种因素的影响显著性建立多因素方差分析模型分析。

5.3.1 基于多因素方差分析模型的影响因素分析

通过相关资料可知，方差分析^[4]可用于研究控制变量是否会对观测变量产生显著影响，它利用方差比较和假设检验来判断产生的影响显著性。其中多因素方差分析不仅能

够分析多个因素对观测变量的独立影响，还能够分析多个控制变量的交互作用带来的影响。由于数据观察值各异，下面我们首先对数据进行补齐再建立模型分析。

1) 数据补齐处理

通过对比附件 1 各催化剂组合数据，发现不同催化剂组合下实验的温度不同，我们对各组合进行的各温度下实验次数进行统计，如下表所示：

表 7 不同温度下实验次数统计

温度	250	275	300	325	350	400	450
实验次数	21	21	21	10	21	19	1

由表中所给出的数据，我们得到如下结论：

1、共有 21 组催化剂组合与装料方式的实验数据，有 3 组温度水平实验结果的缺失。450℃下仅进行一次实验，样本数据过少，若进行填补会对结果造成较大误差，故不考虑该温度下的情形。

2、325℃的温度下，有 10 组实验数据，我们利用问题 1 建立的拟合模型对 11 组缺失的乙醇转化率和 C4 烯烃选择性数据进行补齐；400℃时，共有 19 组实验数据，同样对缺失的 2 组数据进行填充。

部分填充后的结果见下表。

表 8 数据补齐

温度	催化剂组合编码	乙醇转化率 (%)	C4 烯烃选择性 (%)
325℃	A6	38.2	8.49
	A7	47.4	12.9954

	B1	11.8	18.38
	B2	10.3	15.27
400℃	A1	80.91	40.01
	A2	100.00	74.33

2) 因变量正态处理

对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性进行正态分布检验，发现均不服从正态分布，为确保方差分析的准确性，我们使用 spss 中的个案排秩操作对其正态化，具体数据见附件——问题 2、3 数据。

3) 多因素方差分析模型的建立

由题意可知，催化剂的相关指标 (Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比、乙醇浓度)、装料方式以及反应温度均可能会对实验结果产生影响，故我们使用多因素方差分析模型分析其影响的显著性。方差分析试验因子等数据如下表所示：

表 9 因素及水平表示

因素名称	因子表示	水平个数
Co 负载量	A	4
Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	B	4
乙醇浓度	C	4
装料方式	D	2
温度	E	6

交互项数据量未满足考虑各因子本身以及交互效应，建立如下模型：

$$\left\{ \begin{array}{l} y_{ijklmn} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + \theta_l + \vartheta_m + (\alpha\gamma)_{ik} + (\alpha\vartheta)_{im} \\ \quad + (\beta\vartheta)_{jm} + (\gamma\theta)_{kl} + (\gamma\vartheta)_{km} + (\theta\vartheta)_{lm} + \varepsilon_{ijklmn}, \\ \varepsilon_{ijklmn} \sim N(0, \sigma^2) \text{ 且诸 } \varepsilon_{ijklmn} \text{ 相互独立} \\ \sum_{i=1}^4 \alpha_i = 0, \sum_{j=1}^4 \beta_j = 0, \sum_{k=1}^4 \gamma_k = 0, \sum_{l=1}^2 \theta_l = 0, \sum_{m=1}^6 \vartheta_m = 0 \\ \sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^4 (\alpha\gamma)_{ik} = 0, \sum_{i=1}^4 \sum_{m=1}^6 (\alpha\vartheta)_{im} = 0, \sum_{j=1}^4 \sum_{m=1}^6 (\beta\vartheta)_{jm} = 0, \\ \sum_{k=1}^4 \sum_{l=1}^2 (\gamma\theta)_{kl} = 0, \sum_{k=1}^4 \sum_{m=1}^6 (\gamma\vartheta)_{km} = 0, \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^6 (\theta\vartheta)_{lm} = 0 \end{array} \right. \quad (7)$$

其中 α_i 、 β_j 、 γ_k 、 θ_l 、 ϑ_m 表示选取的观测变量， $(\alpha\gamma)_{ik}$ 、 $(\alpha\vartheta)_{im}$ 、 $(\beta\vartheta)_{jm}$ 、 $(\gamma\theta)_{kl}$ 、 $(\gamma\vartheta)_{km}$ 、 $(\theta\vartheta)_{lm}$ 为观测变量交互项。 ε_{ijklmn} 表示模型残差。

以 AB 两个因子为例， μ_{ij} 表示在 (A_i, B_j) 水平组合下的实验结果，则：

$$\mu = \frac{1}{rs} \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s \mu_{ij} \quad (8)$$

$$\mu_i = \frac{1}{s} \sum_{j=1}^s \mu_{ij}, \alpha_i = \mu_i - \mu, i = 1, 2, \dots, r \quad (9)$$

$$\mu_j = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \mu_{ij}, \beta_j = \mu_j - \mu, j = 1, 2, \dots, s \quad (10)$$

其中 α_i 为因子 A 的第 i 水平的效应， β_j 为因子 B 的第 j 水平的效应。

则对应的两组原假设与备择假设为：

$$H_0^{(1)}: \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_i = 0 \text{ vs } H_1^{(1)}: \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i \neq 0 \quad (11)$$

$$H_0^{(2)}: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_j = 0 \text{ vs } H_1^{(2)}: \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_j \neq 0 \quad (12)$$

下面按照上述显著性假设检验过程，取显著水平 $\alpha = 0.05$ 求解。

4) 多因素方差分析模型的求解

根据上述建立的有交互项的多因素方差分析模型，我们利用 SPSS 进行求解，分析 5 个观测变量以及 6 个交互项分别对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性影响的显著性。

• 乙醇转化率方差分析模型的求解与分析

以催化剂组合、装料方式和温度作为观测变量，乙醇转化率作为控制变量，建立的带交互项的多因素方差分析模型。设显著性水平为 0.05，将不显著的因素逐步剔除（具体过程见附件——spss 分析过程），最终得到结果如下：

表 10 乙醇转化率方差分析
主体间效应检验

因变量: 乙醇转化率(%)

源	III 类平方和	自由度	均方	F	显著性
修正模型	60275.619 ^a	32	1883.613	27.574	.000
截距	4466.155	1	4466.155	65.379	.000
Co负载量 * 乙醇浓度	1661.527	1	1661.527	24.323	.000
Co负载量	2223.884	3	741.295	10.852	.000
CoSi00.5和HAP装料比	737.272	3	245.757	3.598	.016
乙醇浓度	7015.002	4	1753.751	25.673	.000
装料方式	517.603	1	517.603	7.577	.007
温度	22394.168	5	4478.834	65.565	.000
Co负载量 * 温度	2273.801	15	151.587	2.219	.011

根据上表可以得到如下结论:

1、从单因素的影响来看, Co 负载量、Co/SiO₂和 HAP 装料比、乙醇浓度、装料方式以及温度均对乙醇转化率有显著影响; 从交互项来看, Co 负载量与乙醇浓度、Co 负载量与温度的交互影响显著, 推测应是提高接触面积、加快分子速率来增加乙醇转化率。

2、从平方和和均方来看, 单因素对乙醇转化率的影响中, 温度对乙醇转化率的影响最大; 五个因素对实验结果的影响显著性排名如下:

温度> Co 负载量>乙醇浓度> Co/SiO₂ 和 HAP 装料比>装料方式

• C4 烯烃选择性方差分析模型的求解与分析

与研究乙醇转化率类似, 同样对 C4 烯烃选择性建立多因素方差分析模型。同样将其剔除显著性大于 0.05 的项, 最终得到如下结果:

表 11 C4 烯烃选择性方差分析

主体间效应检验

因变量: C4烯烃选择性(%)

源	III 类平方和	自由度	均方	F	显著性
修正模型	18667.153 ^a	18	1037.064	20.469	.000
截距	182.011	1	182.011	3.592	.061
Co负载量	2737.419	3	912.473	18.010	.000
CoSi00.5和HAP装料比	3882.992	3	1294.331	25.547	.000
乙醇浓度	1493.506	4	373.376	7.369	.000
装料方式	1292.956	1	1292.956	25.519	.000
温度	11354.389	5	2270.878	44.821	.000
乙醇浓度 * 装料方式	412.785	2	206.393	4.074	.020

同理, 对所得结果进行分析可以得到下列结果:

1、从单因素的影响来看, Co 负载量、Co/SiO₂和 HAP 装料比、乙醇浓度、装料方式以及温度均对乙醇转化率有显著影响; 从交互项的影响来看, 乙醇浓度与装料方式的交互项影响显著, 推测本质上是由于乙醇分解以及接触面积造成的结果。

2、从平方和与均方来看, 温度对 C4 烯烃选择性的大小影响最大。五个观测变量对烯烃选择性的影响显著性排名如下:

温度> Co/SiO₂ 和 HAP 装料比>Co 负载量>乙醇浓度>装料方式

5.3.2 多重比较分析最佳的实验条件

通过上述多因素方差分析可以初步判断 Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比、乙醇浓度、装料方式以及温度这五个因素均对乙醇转化率、C₄ 烯烃选择性有显著影响。为探寻各因素最佳取值，我们利用多重比较分析来说明。下面给出了利用 SPSS 对乙醇转化率与 C₄ 烯烃选择性这一控制变量做多重比较检验的部分输出结果，其余见附件。

值得一提的是，由于装料方式仅两种，无法进行逐对比较，即装料方式无法利用多重比较分析来确定运用何种装料方式最佳，将在本部分末处分析装料方式。

• 乙醇转化率影响因素最佳取值分析

以 Co 负载量为例，下表为 Co 负载量均值进行两两比较后的结果：

表 12 乙醇转化率多重比较分析

(I) Co负载量	(J) Co负载量	平均值差值 (I-J)	标准误差	显著性	置信区间下限	置信区间上限
1	2	-19.3983775*	3.687002654	.000	-26.7232518	-12.07350319
	3	-3.908808797	3.687002654	.292	-11.2336831	3.416065507
	4	-19.67054882*	5.067300461	.000	-29.73762564	-9.603472007
2	1	19.3983775*	3.687002654	.000	12.07350319	26.7232518
	3	15.4895687*	4.916003538	.002	5.723069627	25.25606777
	4	-.272171327	6.020850121	.964	-12.23364098	11.68929832
3	1	3.908808797	3.687002654	.292	-3.416065507	11.2336831
	2	-15.4895687*	4.916003538	.002	-25.25606777	-5.723069627
	4	-15.76174003*	6.020850121	.010	-27.72320968	-3.800270377
4	1	19.67054882*	5.067300461	.000	9.603472007	29.73762564
	2	.272171327	6.020850121	.964	-11.68929832	12.23364098
	3	15.76174003*	6.020850121	.010	3.800270377	27.72320968

由此表可看出，Co 负载量为 0.5wt% 时对应的均值均大于其它水平，说明 Co 负载量为 0.5wt% 对乙醇转化率的影响效果最大。下面是其余各因素的最佳取值：

表 13 乙醇转化率最佳实验环境

Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	1: 1
乙醇浓度	0.3ml/min
温度	400℃

• C₄ 烯烃选择性

为 Co 负载量为例，探寻观测变量中对 C₄ 烯烃选择性影响最显著的具体值，完整表格见附件。

表 14 c₄ 烯烃选择性多重比较分析

(I) Co负载量	(J) Co负载量	平均值差值 (I-J)	标准误差	显著性	下限	上限
1	2	-8.04325*	2.506475	.002	-13.02280	-3.06370
	3	7.85015*	2.506475	.002	2.87060	12.82970
	4	-3.07985	3.444820	.374	-9.92359	3.76389
...		
4	1	3.07985	3.444820	.374	-3.76389	9.92359
	2	-4.96340	4.093056	.228	-13.09497	3.16817
	3	10.93000*	4.093056	.009	2.79843	19.06157

对比各组显著性与均值差可知，Co 负载量为 2wt%时对烯烃选择性影响最为显著。以下是其余各因素的最佳取值：

表 15 c4 烯烃选择性最佳实验环境

Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	1: 1
乙醇浓度	0.9ml/min
温度	400℃

• 装料方式差异的探讨

为比较装料方式的不同是否会对乙醇转化率与 C4 烯烃选择性产生影响，我们利用秩和检验法来检验效果。

设装料方式 I 这个总体的分布函数为 $F(x - \theta_1)$, x_1, x_2, \dots, x_m 为来自该总体的样本，装料方式 II 的分布函数为 $F(x - \theta_2)$, y_1, y_2, \dots, y_n 为此总体样本，我们提出以下假设：

$$H_0: \theta_1 = \theta_2 \text{ vs } H_1: \theta_1 \neq \theta_2 \quad (13)$$

对此，建立如下的秩和检验：将 $x_1, x_2, \dots, x_m, y_1, y_2, \dots, y_n$ 共 $m + n$ 个观测值一起排序，产生对应的秩

$$R = (Q_1, Q_2, \dots, Q_m, R_1, R_2, \dots, R_n) \quad (14)$$

定义检验统计量即 y_1, y_2, \dots, y_n 在混合样本中的秩的和为：

$$W = \sum_{i=1}^n R_i \quad (15)$$

假设的拒绝域为：

$$W_H = \left\{ W \leq W_{\frac{\alpha}{2}}(m, n) \text{ 或 } W \geq W_{1-\frac{\alpha}{2}}(m, n) \right\} \quad (16)$$

使用SPSS进行假设检验，结果如下：

表 16 spss 假设检验结果

检验统计^a

	乙醇转化率 (%)	C4烯烃选择性 (%)
曼-惠特尼 U	914.000	1109.000
威尔科克森 W	1544.000	1739.000
Z	-2.114	-.789
渐近显著性（双尾）	.035	.430

由上表可知，对于乙醇转化率而言，拒绝原假设，即认为不同的装料方式对乙醇转化率影响显著；对于C4烯烃选择性而言，接受原假设，即认为改变装料方式对C4烯烃选择性的差异不大。

另外通过比较秩平均值可知装料方式对乙醇转化率影响显著性排序，过程如下：

表 17 显著性检验

秩

	装料方式	个案数	秩平均值	秩的总和
乙醇转化率 (%)	1	70	57.44	4021.00
	2	35	44.11	1544.00
	总计	105		
C4烯烃选择性 (%)	1	70	54.66	3826.00

2	35	49.69	1739.00
总计	105		

对于乙醇转化率而言，装料方式 I 的秩平均值为 57.44，大于装料方式 II 的秩平均值，即装料方式 I 对实验结果的影响比装料方式 II 更显著。

5.3.3 问题二结论汇总及分析

由上述分析，得出乙醇转化率与 C4 烯烃选择性的影响因素显著性排序与最优方案，如下图所示：

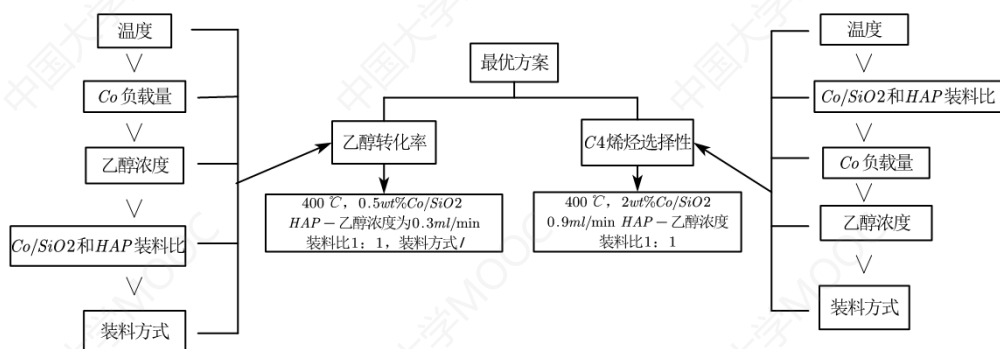


图 12 问题 2 结果汇总

此外，通过分析可以得出，这些影响因素本质上通过温度及反应物的接触面积影响了乙醇转化率和 C4 烯烃选择性，温度越高（250~400℃之内），反应物接触面积（体现为装料方式、Co 负载量等）越大，乙醇转化率以及 C4 烯烃的选择性越高。

5.4 问题三模型的建立与求解

基于数据预处理中计算得到的 C4 烯烃收率，分别探讨不同催化剂组合与温度对 C4 烯烃收率影响，并根据影响效果对其进行排序。

5.4.1 多因素方差分析各因素对烯烃收率的影响

• 无温度限制

在无温度限制的条件下，建立以催化剂组合、装料方式和温度为观测变量，C4 烯烃收率为控制变量的多因素方差分析模型。设置 0.05 的显著性水平，将不显著的因素逐步剔除，最终得到结果如下：

表 18 无温度限制方差分析表
主体间效应检验

因变量： C4烯烃收率

源	III 类平方和	自由度	均方	F	显著性
修正模型	126688568.267 ^a	51	2484089.574	13.328	.000
截距	405834.337	1	405834.337	2.177	.144
Co负载量	10869745.298	3	3623248.433	19.440	.000
乙醇浓度	8856715.665	4	2214178.916	11.880	.000
装料方式	2285991.249	1	2285991.249	12.265	.001
温度	35123256.064	5	7024651.213	37.690	.000
Co负载量 * 温度	23736376.616	15	1582425.108	8.490	.000
乙醇浓度 * 温度	12952957.558	20	647647.878	3.475	.000
CoSi00.5和HAP装料比	2904320.320	3	968106.773	5.194	.003

由上表可得以下结论：

- 1、从单因素的影响来看，Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比、乙醇浓度、装料方式以及温度均对 C4 烯烃收率有显著影响。
- 2、从平方和和均方来看，温度对乙醇转化率的影响最大。五个因素对实验结果的影响显著性排名如下：

温度>乙醇浓度> Co 负载量> Co/SiO₂ 和 HAP 装料比>装料方式

• 350℃温度限制

在给定温度限制为低于 350℃时，将 350℃及 400℃数据删除，建立多因素方差分析模型，并剔除显著性大于 0.05 的项，得到的最终结果如下：

表 19 350℃温度限制方差分析表

主体间效应检验

因变量： C4烯烃收率

源	III 类平方和	自由度	均方	F	显著性
修正模型	5389372.582 ^a	35	153982.074	6.244	.000
截距	5.674	1	5.674	.000	.988
Co负载量	869388.495	3	289796.165	11.752	.000
CoSiO _{0.5} 和HAP装料比	296857.364	3	98952.455	4.013	.013
乙醇浓度	764489.137	4	191122.284	7.751	.000
装料方式	332963.293	1	332963.293	13.503	.001
温度	964451.140	3	321483.713	13.037	.000
Co负载量 * 温度	1236152.568	9	137350.285	5.570	.000
乙醇浓度 * 温度	746897.029	12	62241.419	2.524	.012

同理，对温度低于 350℃下得到的结果如下：

- 1、从单因素的影响来看，Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比、乙醇浓度、装料方式以及温度仍均对 C4 烯烃收率有显著影响。
- 2、从平方和与均方来看，同样是温度对烯烃收率影响最大，五个观测变量的影响显著性如下：

温度> Co 负载量>乙醇浓度>装料方式> Co/SiO₂ 和 HAP 装料比

5.4.2 C4 烯烃收率影响因素最佳取值分析

经过上述分析可知，五个观测变量对 C4 烯烃收率均有显著影响，故利用多重比较分析法对其进一步分析，探寻各因素内对实验结果影响最为显著的值。

以三样本之间均数差异比较为例，其公式为：

$$S_c^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2 + (n_3 - 1)S_3^2}{n_1 + n_2 + n_3 - 3} \quad (17)$$

LSD 法则计算最小显著差异，即：

$$LSD = t_{\alpha/2} \sqrt{S_c^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} \quad (18)$$

在两组均数差大于 LSD 时，说明差异达到显著水平。

下面我们分别对是否给定低于 350℃的温度限制就影响 C4 烯烃收率因素的最佳取值进行分析。

• 无温度限制

以 Co 负载量为例进行解释说明，Co 负载量均值进行两两比较后的结果如下：

表 20 无温度限制下事后检验

(I) Co负载量	(J) Co负载量	平均值差值 (I-J)	标准误差	显著性	95% 置信区间	
					下限	上限
.5	1.0	601.0412*	274.3100	.031	57.4231	1144.6593
	2.0	-346.9040	325.9289	0.289	-992.8185	299.0105
	5.0	701.5160*	325.9289	0.034	55.6015	1347.4305
1.0	.5	-601.0412*	274.3100	0.031	-1144.6593	-57.4231
	2.0	-947.9452*	199.5899	0.000	-1343.4854	-552.4049
	5.0	100.4748	199.5899	0.616	-295.0654	496.0151
2.0	.5	346.9040	325.9289	0.289	-299.0105	992.8185
	1.0	947.9452*	199.5899	0.000	552.4049	1343.4854
	5.0	1048.4200*	266.1198	0.000	521.0330	1575.8070
5.0	.5	-701.5160*	325.9289	0.034	-1347.4305	-55.6015
	1.0	-100.4748	199.5899	0.616	-496.0151	295.0654
	2.0	-1048.4200*	266.1198	0.000	-1575.8070	-521.0330

由表可见, 2wt%的 Co 负载量对应的均值大于其他水平, 即可说明 Co 负载量为 2wt% 对烯烃收率影响最大。其余各因素的最佳取值见下表:

表 21 无温度限制下因素最佳取值

Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	1: 1
乙醇浓度	0.9ml/min
温度	400℃

针对无法使用多重比较分析法来判断最佳取值的装料方式, 通过秩和检验对因素进行检验, 结果如下:

表 22 无限制温度下装料方式检验 ‘
检验统计^a

C4烯烃收率	
曼-惠特尼 U	1397.000
威尔科克森 W	2300.000
Z	-1.899
渐近显著性 (双尾)	.058

a. 分组变量: 装料方式

由表中可见, 显著性大于0.05, 即温度无限制时, 装料方式的不同对C4烯烃收率影响不大, 我们推测是在高温的环境下装料方式起到促进反应作用较小。

• 有温度限制

温度低于 350℃时, 各组显著性与均值差比较同上, 以下是各因素的最佳取值:

表 23 350℃限制下的结果

Co 负载量	2 wt%
Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	1: 1
乙醇浓度	0.9ml/min
温度	325℃

同样利用秩和检验来判断最佳装料方式, 具体过程见附件 spss 分析过程, 发现装

料方式 I 的秩平均值大于装料方式 II，可以得到装料方式 I 更佳的结论。

5.4.3 烯烃收率影响因素的验证——基于0-1变量的收率拟合模型

由于C4烯烃收率为乙醇转化率与C4烯烃的选择性之积，影响因素较为复杂，我们建立0-1变量的收率拟合模型，求解各因素的拟合系数，根据拟合系数数值大小判断因素影响程度，并验证上述方差分析模型所得结果。

对于每个影响因素的取值，我们均设置一个0-1变量，总共有14组0-1变量，另外使用温度自身数值作为第15组自变量，以C4烯烃收率为因变量，建立C4烯烃收率拟合模型：

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{14}, T) = \sum_{i=1}^{14} a_i x_i + a_{15} T \quad (19)$$

使用Matlab求解（结果见附件——问题3相关数据），将各影响因素系数排序，提取每个因素中系数最大的一项即为最优取值，并与方差分析结果进行对比，如下表所示：

表 24 模型对比

模型对比\影响因素	最佳温度	最佳Co负载量	最佳Co/SiO ₂ 和HAP的装料比	最佳乙醇浓度	最佳装料方式
方差分析模型	400℃	2wt%	1: 1	0.9ml/min	I
C4烯烃收率拟合模型	400℃	1wt%	1: 1	0.9ml/min	I

即与方差分析模型比较，仅最佳Co负载量的最佳取值不同，可见该拟合模型也印证了方差分析模型的正确性。

5.5 问题四模型的建立与求解

针对利用乙醇来偶合制备 C4 烯烃这一制造环节，为尽可能地提高烯烃收率，需要设计实验来研究最佳催化剂组合，下面我们设计实验求解使得 C4 烯烃收率尽可能高的方案，并对问题 2、3 中的催化剂组合进行验证。结合附件 2 中 C4 烯烃收率随时间递减的现象，我们推测收率在 70 分钟内已经达到最大值，从而在所有实验中应尽可能多的记录 70 分钟前的数据。

5.5.1 实验1——基于完全二次拟合模型的C4烯烃最优催化剂方案

• 完全二次拟合模型的建立与求解

为设计研究意义较大的新实验，首先通过模型建立来分别寻求能够达到最高乙醇转化率、C4烯烃选择性、C4烯烃收率的最佳催化剂组合、装料方式以及温度，利用求解出的最优值作为实验1的参数。

以Co负载量、Co/SiO₂质量、HAP的质量、乙醇浓度与温度为自变量，以C4烯烃收率为因变量，建立如下完全二次拟合模型：

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^5 a_i x_i + \sum_{1 \leq j, k \leq 5} a_{jk} x_j x_k \quad (20)$$

使用matlab进行求解，得到回归方程为：

$$y = 129.8781 - 0.4038x_1 + \cdots - 0.7607x_5 + 0.0199x_1x_2 + \cdots + 0.0013x_5^2 \quad (21)$$

模型拟合优度为0.8715，拟合效果较好。使用得到的回归模型对C4烯烃收率的最优催化剂组合及温度进行求解。

• 最大烯烃收率规划模型的建立与求解

决策变量为五项因素的数值：：

$$x_i, i = 1, 2, \dots, 5 \quad (22)$$

目标函数为烯烃收率最大：

$$\max Z = a_0 + \sum_{i=1}^5 a_i x_i + \sum_{1 \leq j, k \leq 5} a_{jk} x_j x_k \quad (23)$$

约束条件为各影响因素的取值上下限：

$$\begin{cases} 10 \leq x_1 \leq 200 \\ 0.5 \leq x_2 \leq 5 \\ 10 \leq x_3 \leq 200 \\ 0.3 \leq x_4 \leq 2.1 \\ 250 \leq x_5 \leq 400 \end{cases} \quad (24)$$

综上，最大烯烃收率规划模型如下：

$$\begin{aligned} \max Z &= a_0 + \sum_{i=1}^5 a_i x_i + \sum_{1 \leq j, k \leq 5} a_{jk} x_j x_k \\ s. t. &\begin{cases} 10 \leq x_1 \leq 200 \\ 0.5 \leq x_2 \leq 5 \\ 10 \leq x_3 \leq 200 \\ 0.3 \leq x_4 \leq 2.1 \\ 250 \leq x_5 \leq 400 \end{cases} \end{aligned} \quad (25)$$

使用LINGO11求解出最大烯烃收率，结果如下：

表 25 最大烯烃收率相关数据

烯烃收率	76.25218%				
因素	Co/SiO ₂ 质量	Co负载量	HAP质量	乙醇浓度	温度
数值	200.000	3.242	98.103	2.100	400.000

由上表各因素数值可知，当催化剂组合为200mg 2.1wt%Co/SiO₂-98mg HAP-乙醇浓度 3.24ml/min且在反应温度为400℃时，C4烯烃收率达到最大值76.25%。

5.5.2 实验2、3——问题2乙醇转化率和C4烯烃选择性催化剂最优组合的验证

针对乙醇制备C4烯烃实验并基于问题二的结果，以提高乙醇转化率及C4烯烃占比为目标来设计实验，实验环境如下：

表 26 实验 2、3 设计

实验 2		实验 3	
Co 负载量	0.5wt%	Co 负载量	2wt%
Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	1: 1	Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	1: 1
乙醇浓度	0.3ml/min	乙醇浓度	0.9ml/min
温度	400℃	温度	400℃

下面我们为上述两项实验的设计给出理由：

1、提高乙醇利用率与主产物生成率对工业生产具有重要价值。

2、在问题二中我们利用多重比较分析求得对乙醇转化率以及C4烯烃选择性影响效果最大的催化剂组合与温度均为未出现过的实验组合，故进行该两项实验具有较强的合理性。

5.5.3 实验4、5——问题3C4烯烃收率最优催化剂的验证

基于问题三为寻求能够同时达到乙醇转化率与C4烯烃选择性均尽可能高的实验条件，我们对C4烯烃收率效果最优的催化剂组合及温度设计如下实验：

表 27 实验 4、5 设计

实验 4（无温度限制）		实验 5（有温度限制）	
Co 负载量	2wt%	Co 负载量	2wt%
Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	1: 1	Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	1: 1
乙醇浓度	0.9ml/min	乙醇浓度	0.9ml/min
温度	400℃	温度	325℃

下面给出以下实验设计理由：

1、由实验二及实验三的结果发现，乙醇转化率与C4烯烃选择性最优时的催化剂组合并不相同，故引入C4烯烃收率进行研究。

2、基于问题三可知，温度的限制将会对 C4 烯烃收率造成影响，故通过改变温度来设计实验具有一定的科学性。

3、问题三中能使 C4 烯烃收率尽可能高时的实验条件组合在有无温度限制下均为未进行过的实验，故设计的两个实验具有研究价值。

六、灵敏度分析

6.1 关于问题 3 温度限制的灵敏度分析

我们改变问题 3 中的温度，将温度限制控制为 325℃与 400℃内，继续探寻能够达到 C4 烯烃收率尽可能高这一目标的最佳催化剂组合与温度，下面给出了温度在不同限制内的最佳实验条件。

表 28 灵敏度分析

温度低于 400℃		温度低于 325℃	
Co 负载量	2 wt%	Co 负载量	2 wt%
Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	1: 1	Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	1: 1
乙醇浓度	0.9ml/min	乙醇浓度	0.9ml/min
温度	350℃	温度	300℃
装料方式	I	装料方式	I

可以看出, 325℃和 400℃温度下各影响因素的最佳条件变化不大, 仅最佳温度略有差异。

七、模型的评价和改进

7.1 模型的评价

7.1.1 优点

- 1、利用三类曲线拟合乙醇转化率、烯烃选择性与温度的关系, 结合实际情况, 选取效果最好的曲线来建立模型, 预测性强, 更能反应客观实际。
- 2、采用多因素方差分析分别对乙醇转化率、C4 烯烃选择性以及烯烃收率的影响因素进行探讨, 同时考虑多个自变量对因变量的影响以及同一自变量对因变量的影响, 简单直观, 较好地反映了数据情况。
- 3、选用多重比较分析法和非参数检验法对影响因素有针对性的进行分析, 较好的反应实际数据情况。

7.1.2 缺点

- 1、利用秩和检验分析符合参数检验的数据时则不能充分利用信息, 检验功效低。
- 2、回归模型可能会因现实条件, 导致自变量的取值范围有限制, 可能会对求最值产生一定的影响。

7.2 模型的改进

- 1、在单因变量回归的基础上, 可使用多自变量, 多因变量的拟合回归, 输入不变, 输出是选择性、转化率等数据, 因多个输出之间可能存在关联, 可以同时产生多个多元函数。

- 2、主要研究了乙醇与 C4 烯烃的消耗与生产, 我们可以结合副产品建立模型, 分析副产品产出的有利性与有害性, 建立综合评价模型, 选择综合最优的情况进行生产

八、模型的推广和应用

本文通过方差分析与多元回归模型, 定量计算生产 C4 烯烃效率最高的实验条件, 可以有效减少实验次数, 从而减少人力物力消耗。此方法也可推广到更为复杂的其他化学实验、工业生产之中, 通过方差分析与回归拟合分析生产数据, 达到生产目的的同时提高材料的使用效率, 此外兼具环境和经济价值, 符合可持续发展战略的要求。

九、参考文献

- [1] 吕绍沛. 乙醇偶合制备丁醇及 C₄ 烯烃[D]. 大连理工大学, 2018.
- [2] 莫凡. 基于酸性低共熔溶剂[Im:2PTSA]的苯乙烯和甲醛普林斯缩合反应性能[D]. 华东理工大学, 2020.
- [3] 毕见东. 纳米 HZSM-5 分子筛催化剂上生物乙醇制 C₂-C₄ 轻烯烃[D]. 大连理工大学, 2011.
- [4] 周布, 郭佳, 张金廷. 基于 L² 范数的高维数据双因素方差分析方法[J]. 中国科学:数学, 2020, 50(05): 729-750.

附录:

问题 1 matlab2019b 代码 q1solve.m

```
%% 问题 1 附件 1
fjldata=xlsread('C:\Users\71409\Desktop\B\附件 1.xlsx');
zunum=[5 5 7 6 6 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 6 6 6 6 6]';
zusun=cumsum(zunum);zusun=[0;zusun];
fjlcell=cell(11,1);fjlcorrcell=cell(11,1);
for i=1:size(zunum,1)
    fjlcell{i}=fjldata(zusun(i)+1:zusun(i+1),:);
    fjlcorrcell{i}=corrcoef(fjlcell{i}(:,[1,2,4]));
end
%qlrand=randperm(21,6);
% for i=1:6
%
subplot(2,3,i);plot(fjlcell{qlrand(i)}(:,1),fjlcell{qlrand(i)}(:,2));hold
on;plot(fjlcell{qlrand(i)}(:,1),fjlcell{qlrand(i)}(:,4));
%     xlabel('温度(℃)');ylabel('转化率/选择性(%)' );
% end
for i=1:20
    subplot(5,5,i);plot(fjlcell{i,1}(:,1),fjlcell{i,1}(:,2));hold
on;plot(fjlcell{i,1}(:,1),fjlcell{i,1}(:,4));
    xlabel('温度(℃)');ylabel('转化率/选择性(%)' );
end
subplot(5,5,23);plot(fjlcell{i,1}(:,1),fjlcell{i,1}(:,2));hold
on;plot(fjlcell{i,1}(:,1),fjlcell{i,1}(:,4));
xlabel('温度(℃)');ylabel('转化率/选择性(%)' );legend('乙醇转化率','C4 烯烃选
择性');
for i=1:20
    subplot(121);plot(fjlcell{i,1}(:,1),fjlcell{i,1}(:,2));
    xlabel('温度(℃)');ylabel('乙醇转化率(%)' );hold on
end
for i=1:20
    subplot(122);plot(fjlcell{i,1}(:,1),fjlcell{i,1}(:,4));
    xlabel('温度(℃)');ylabel('C4 烯烃选择性(%)' );hold on
end
legend('乙醇转化率','C4 烯烃选择性');
%% 附件 1 二次
statsch3ch2oh=[];statsc4xi=[];ercirmse=zeros(21,2);
for i=1:size(zunum,1)
    fjlcell{i,2}=[ones(zunum(i),1) fjlcell{i}(:,1) fjlcell{i}(:,1).^2];
    %fjlcell{i,3}=[ones(zunum(i),1) fjlcell{i}(:,1) fjlcell{i}(:,1).^2];
    fjlcell{i,3}=regress(fjlcell{i,1}(:,2),fjlcell{i,2});
    fjlcell{i,4}=regress(fjlcell{i,1}(:,4),fjlcell{i,2});
```

```

[b1,bint1,r1,rint1,stats1]=regress(fjlcell{i,1}(:,2),fjlcell{i,2});
[b2,bint2,r2,rint2,stats2]=regress(fjlcell{i,1}(:,4),fjlcell{i,2});
statsch3ch2oh=[statsch3ch2oh;stats1];statssc4xi=[statssc4xi;stats2];
ercilinshi1=fjlcell{i,2}*b1;ercilinshi2=fjlcell{i,2}*b2;
ercirmse(i,1)=sqrt((sum((ercilinshi1-fjlcell{i,1}(:,2)).^2))/21);
ercirmse(i,2)=sqrt((sum((ercilinshi2-fjlcell{i,1}(:,4)).^2))/21);
end
for i=1:2

subplot(1,2,i);plot(fjlcell{qlrand(i),1}(:,1),fjlcell{qlrand(i),1}(:,2),'o-
',fjlcell{qlrand(i)}(:,1),fjlcell{qlrand(i)}(:,4),'o-');

qlch3ch2ohpre=fjlcell{qlrand(i),2}*fjlcell{qlrand(i),3};ql4xipre=fjlcell{ql
rand(i),2}*fjlcell{qlrand(i),4};hold on;
    plot(fjlcell{qlrand(i)}(:,1),qlch3ch2ohpre,'o-
',fjlcell{qlrand(i)}(:,1),ql4xipre,'o-');
    xlabel(' 温度(℃)');ylabel(' 转化率/选择性(%)');legend(' 乙醇转化率真实值
','C4 烯烃选择性真实值','乙醇转化率拟合值','C4 烯烃选择性拟合值')
end
%% 附件 1S 型
swucha=zeros(21,2);
for i=1:size(zunum,1)

lsx=fjlcell{i,1}(:,1);lsy1=fjlcell{i,1}(:,2);lsy2=fjlcell{i,1}(:,4);beta0=[
0.02 0.1]';
    [beta1,r1,J1]=nlinfit(lsx,lsy1,'qlsnihe',beta0);fjlcell{i,5}=beta1;
    fjlcell{i,7}=nlpredci('qlsnihe',lsx,beta0,r1,J1);
    [beta2,r2,J2]=nlinfit(lsx,lsy2,'qlsnihe',beta0);fjlcell{i,6}=beta2;
    fjlcell{i,8}=nlpredci('qlsnihe',lsx,beta2,r2,J2);
    % [b1,bint1,r1,rint1,stats1]=regress(fjlcell{i,1}(:,2),fjlcell{i,2});
    % [b2,bint2,r2,rint2,stats2]=regress(fjlcell{i,1}(:,4),fjlcell{i,2});
    swucha(i,1)=sqrt((sum((fjlcell{i,7}-fjlcell{i,1}(:,2)).^2))/21);
    swucha(i,2)=sqrt((sum((fjlcell{i,8}-fjlcell{i,1}(:,2)).^2))/21);
end
for i=1:2

subplot(1,2,i);plot(fjlcell{qlrand(i),1}(:,1),fjlcell{qlrand(i),1}(:,2),'o-
',fjlcell{qlrand(i)}(:,1),fjlcell{qlrand(i)}(:,4),'o-');
    hold on;plot(fjlcell{qlrand(i)}(:,1),fjlcell{qlrand(i),7}(:,1),'o-
',fjlcell{qlrand(i)}(:,1),fjlcell{qlrand(i),8}(:,1),'o-');
    xlabel(' 温度(℃)');ylabel(' 转化率/选择性(%)');legend(' 乙醇转化率真实值
','C4 烯烃选择性真实值','乙醇转化率拟合值','C4 烯烃选择性拟合值')
end
%% 附件 1 倒指数

```

```

dzsrmse=zeros(21,2);
for i=1:size(zunum,1)

lsx=fjlcell{i,1}(:,1);lsy1=fjlcell{i,1}(:,2);lsy2=fjlcell{i,1}(:,4);beta0=[
2 2 2]';
[beta1,r1,J1]=nlinfit(lsx,lsy1,'qldzsnihe',beta0);fjlcell{i,5}=beta1;
fjlcell{i,7}=nlpredci('qldzsnihe',lsx,beta1,r1,J1);
[beta2,r2,J2]=nlinfit(lsx,lsy2,'qldzsnihe',beta0);fjlcell{i,6}=beta2;
fjlcell{i,8}=nlpredci('qldzsnihe',lsx,beta2,r2,J2);
%[b1,bint1,r1,rint1,stats1]=regress(fjlcell{i,1}(:,2),fjlcell{i,2});
%[b2,bint2,r2,rint2,stats2]=regress(fjlcell{i,1}(:,4),fjlcell{i,2});
dzsrmse(i,1)=sqrt((sum((fjlcell{i,7}-fjlcell{i,1}(:,2)).^2))/21);
dzsrmse(i,2)=sqrt((sum((fjlcell{i,8}-fjlcell{i,1}(:,4)).^2))/21);
end
for i=1:2

subplot(1,2,i);plot(fjlcell{qlrand(i),1}(:,1),fjlcell{qlrand(i),1}(:,2),'o-
',fjlcell{qlrand(i)}(:,1),fjlcell{qlrand(i)}(:,4),'o-');
hold on;plot(fjlcell{qlrand(i)}(:,1),fjlcell{qlrand(i),7}(:,1),'o-
',fjlcell{qlrand(i)}(:,1),fjlcell{qlrand(i),8}(:,1),'o-');
xlabel('温度(°C)');ylabel('转化率/选择性(%');legend('乙醇转化率真实值
','C4 烯烃选择性真实值','乙醇转化率拟合值','C4 烯烃选择性拟合值')
end
%% 问题 1 附件 2
fj2data=xlsread('C:\Users\71409\Desktop\B\附件 2.xlsx');
q2time=fj2data(:,1);fj2ch3ch2oh=fj2data(:,2);fj2c4xi=fj2data(:,4);
fj2sl=fj2ch3ch2oh.*fj2c4xi/100;
plot(q2time,fj2ch3ch2oh,q2time,fj2c4xi,q2time,fj2ch3ch2oh,'*',q2time,fj2c4x
i,'*')
text(q2time-15,fj2ch3ch2oh-
0.5,num2str(fj2ch3ch2oh));text(q2time,fj2c4xi+0.5,num2str(fj2c4xi));
xlabel('时间(min)');ylabel('转化率/选择性(%');legend('乙醇转化率','C4 烯烃
选择性');
plot(q2time,fj2data(:,3),q2time,fj2data(:,5),q2time,fj2data(:,6),q2time,fj2
data(:,7),q2time,fj2sl)
plot(q2time,fj2data(:,3),'*-',q2time,fj2data(:,5),'*-
',q2time,fj2data(:,6),'*-',q2time,fj2data(:,7),'*-',q2time,fj2data(:,8),'*-
',q2time,fj2sl,'*-')
xlabel('时间(min)');ylabel('产物选择性(%');legend('乙烯','乙醛','碳数为 4-
12 脂肪醇','甲基苯甲醛和甲基苯甲醇','其它产物','C4 烯烃收率');
axis([0 300 0 50])
%% 附件 2 乙醇转化率模型拟合
beta0=[30 5];
[fj2beta,fj2r,fj2J]=nlinfit(fj2data(:,1)',fj2data(:,2)', 'qldzsnihe',beta0);

```

```

[fj2xs, delta]=nlpredci('q1dzsnihe', fj2data(:, 1), fj2beta, fj2r, fj2J);
plot(fj2data(:, 1), fj2xs, 'o-', fj2data(:, 1), fj2data(:, 2), 'o-') ;xlabel(' 时间(min)'), ylabel(' 乙醇转化率')
legend(' 拟合值', ' 真实值');sqrt((sum((fj2data(:, 2)-fj2xs).^2))/7);

fj2c4wanx=[ones(7, 1) fj2data(:, 1)];fj2c4wany=fj2data(:, 4);
[wanb, wanbint, wanr, wanrint, wanstats]=regress(fj2c4wany, fj2c4wanx);
fj2c4wanpre=wanb(1)+wanb(2)*fj2data(:, 1);
plot(fj2data(:, 1), fj2c4wany, '*-', fj2data(:, 1), fj2c4wanpre, 'o-') ;
xlabel(' 时间(min)'), ylabel(' 乙醇转化率');legend(' 真实值', ' 拟合值');
lillietest(fj2data(:, 1))

```

问题 2 matlab2019b 代码 q2solve.m

```

q2data=xlsread('C:\Users\71409\Desktop\附件 1 影响因素编码.xlsx');
hightem=q2data(find(q2data(:, 6)==400), :);
%plot(hightem([ 17 18 15 20 16 ], 1), hightem([ 17 18 15 20 16 ], 7), '*-',
', hightem([ 17 18 15 20 16 ], 1), hightem([ 17 18 15 20 16 ], 8), '*-')%b11
%bar(hightem([ 17 18 15 20 16 ], 1), hightem([ 17 18 15 20 16 ], 7)); hold
on;bar(hightem([ 17 18 15 20 16 ], 1), hightem([ 17 18 15 20 16 ], 8));
bar([hightem([ 17 18 15 20 16 ], 7), hightem([ 17 18 15 20 16 ], 8)]);
text(0.5:1:4.5, hightem([ 17 18 15 20 16 ], 7)+4, num2str(hightem([ 17 18 15 20
16 ], 7)));
text(1:5, hightem([ 17 18 15 20 16 ], 8)+2, num2str(hightem([ 17 18 15 20
16 ], 8)));
xticklabels({'10', '25', '50', '75', '100'});xlabel(' 催化剂质量(g)');ylabel(' 转
化率/选择性(%)');legend(' 乙醇转化率', ' C4 烯烃选择性');
bzh=[];
for i=1:8
    bzh(:, i)=(q2data(:, i)-mean(q2data(:, i)))./std(q2data(:, i));
end
transdat = boxcox(0.5, q2data)
ztfbjy=[];transdat=[];
for i=1:8
    transdat(:, i)=boxcox(0, q2data(:, i));
    ztfbjy(i)=jbtest(transdat(:, i));
end

```

问题 3、4 matlab2019b 代码 q3q4solve.m

```

%% 问题 3 0-1 变量拟合
q3data=xlsread('C:\Users\71409\Desktop\q3data.xlsx');
[q3b, q3bint, q3r, q3rint, q3stats]=regress(q3data(:, 16), q3data(:, 1:15));
q3pre=q3data(:, 1:15)*q3b;
plot(q3data(:, 16));hold on;plot(q3pre) ;
%% 问题 4 完全二次拟合

```

```

q4data=xlsread('C:\Users\71409\Desktop\附件 3. xlsx');
erci=q4data.^2;x1=q4data(:,1);x2=q4data(:,2);x3=q4data(:,3);x4=q4data(:,4);
x5=q4data(:,5);
q4nhx=[ones(126,1) q4data(:,1:5) x1.*x2 x1.*x3 x1.*x4 x1.*x5 x2.*x3 x2.*x4
x2.*x5 x3.*x4 x3.*x5 x4.*x5 erci(:,1:5)];
%q4nhx2=[ones(126,1) q4data(:,1:5) x1.*x2 x1.*x3 x1.*x4 x1.*x5 x2.*x3 x2.*x4
x2.*x5 x3.*x4 x3.*x5 x4.*x5];
%ste=stepwise(q4nhx,q4data(:,8));ste2=stepwise(q4nhx2,q4data(:,8));
[q4b,q4bint,q4r,q4rint,q4stats]=regress(q4data(:,8),q4nhx);
[q4b2,q4bint2,q4r2,q4rint2,q4stats2]=regress(q4data(:,7),q4nhx);
[q4b3,q4bint3,q4r3,q4rint3,q4stats3]=regress(q4data(:,6),q4nhx);
fj2c4wanpre=q4nhx*q4b;
plot(q4data(:,8)) ;hold on;plot(fj2c4wanpre) ;
xlabel('时间(min)'),ylabel('乙醇转化率');legend('真实值','拟合值');

slmax=0;
for qx1=0.5:0.001:5
    for qx2=0:0.01:200
        for qx3=0.3:0.001:2.1
            for qx4=250:0.01:400
                y=960.651*qx1-36.2818*qx2-73.6155*qx4+379.525*qx1*qx3-
1.29126*qx1*qx4+4.40562*qx2*qx3+0.1132*qx2*qx4-2.7591*qx3*qx4-
229.462*qx1*qx1+0.1274*qx4*qx4;
                if y>slmax
                    slmax=y;u=qx1;i=qx2;o=qx3;p=qx4;
                end
                %slmax=max(slmax,y);
            end
        end
    end
end
end

```

问题4 lingol1 代码 q4lingo.lg4

```

model:
sets:
jihe/1..5/:up,down,x;
endsets
data:
up=200 5 200 2.1 400;
down=10 0.5 10 0.3 250;
enddata
max=129.87807071248-0.403790193142997*x(1)-2.17519894421315*x(2)-
13.7967400062228*x(4)-
0.760718690906659*x(5)+0.0199394268809934*x(1)*x(2)+0.000976604196787697*x(

```

```

1)*x(3)-
0.162968935461278*x(1)*x(4)+0.00154653197775084*x(1)*x(5)+9.50008134504794*
x(2)*x(4)-0.0136547973103248*x(2)*x(5)+0.185877528797393*x(3)*x(4)-
0.000380040356725418*x(3)*x(5)-
0.0139356915891551*x(4)*x(5)+0.00142114460972495*x(1)*x(1)-
2.51395276519584*x(2)*x(2)-
0.0022101449502056*x(3)*x(3)+1.90603725151901*x(4)*x(4)+0.00127422446936604
*x(5)*x(5);
@for(jihe(i):x(i)>down(i));
@for(jihe(i):x(i)<up(i));

```