

# 基于统计回归模型的乙醇制备 C4 烯烃工艺研究

## 摘要

C4 烯烃作为被广泛地应用于医药与化工产品生产领域的化工原料，其具很好的应用前景与经济效益。本文基于特定的题目背景及相关资料，通过探究不同组合的催化剂设计研究用乙醇制配 C4 烯烃的工艺条件。

针对问题 1，本文首先基于已知数据利用统计回归得出了乙醇的转化率与温度在指定区间内大致服从指数函数，C4 烯烃选择性与温度服从二次函数。由于实验情况限制使得因变量范围限制在 0~100%，因此对模型进行修正。对于附件 2 结果分析，一方面通过回归分析建立了各产物的选择性与时间的关系模型，其中通过随机变量分布检验得出 C4 烯烃选择性近似服从正态分布。另一方面通过图表相关分析法得出乙醇转化率与乙烯选择性、脂肪醇在一些时间段内存在相关性。最后分析出乙醇转化率保持在 29.9%时反应基本平衡。

针对问题 2，本问从两个方面进行分析：将多个催化剂因素看做一个变量、将多个催化剂因素看作多个变量。一方面结合问题 1 中所建回归方程进行缺少值的填充，使得数据维数相同，其次通过方差分析得出显著影响因素：温度、催化剂组合，进而得出温度与题设催化剂组合的最优搭配。另一方面进行多元回归分析通过建立规划模型遍历求解，可得到 385℃、58.5mg 1.5wt%Co/SiO<sub>2</sub>-75mg HAP-乙醇浓 1.84ml/min 等四种组合下搭配最优且利用多元回归得到的组合效果更好。

针对问题 3，本问利用多元回归分析建立模型，通过遍历求得：385℃、83.5mg 3.5wt%Co/SiO<sub>2</sub>-25mgHAP-乙醇浓度 1.91ml/min 时 C4 烯烃收率最高。接着，通过约束：温度小于 350℃，可求得 260℃、33.5mg 1wt%Co/SiO<sub>2</sub>-乙醇浓度 0.4ml/min 时 C4 烯烃收率最高。此外，本文还探究了温度高于 350℃的情况，并与低于 350℃的情况进行对比分析，及对有无 HAP 对实验反应的影响探究。

针对问题 4，本文采用附近寻优、正交实验的方法设计增加实验。针对附近寻优，从已有催化剂、温度组合与根据拟合得到的最佳催化剂、温度组合两个角度出发设计实验例如在 A2 催化剂组合下，温度在 320-340℃之间增加实验寻找最优值。针对正交实验，根据正交实验设计表选取未进行的实验如增加 300℃、100mg 0.5wt%Co/SiO<sub>2</sub>-100mg HAP-乙醇浓度 0.3ml/min 等五个组合完善正交实验。

最后本文对 Co 质量，HAP 质量，乙醇浓度，温度等 5 个主要因素进行了灵敏度分析，分析得出，改变 HAP 或温度对 C4 烯烃收率起积极影响，SiO<sub>2</sub> 相反。

**关键词** 回归拟合 方差分析 统计分析

## 一、问题背景与问题重述

### 1.1 问题背景

C4烯烃作为被广泛地应用于医药与化工产品生产领域的化工原料，其具很好的应用前景与经济效益，因此对于其工艺条件的探究具有极其重要的意义。乙醇是制备C4烯烃的重要原料，且在利用乙醇制备C4的过程中，温度与催化剂的组合会对C4烯烃的生产产生影响，因此可通过探究不同组合的催化剂设计，研究用乙醇制配C4烯烃的工艺条件。

### 1.2 问题提出

某化工实验室为探究利用乙醇制备C4烯烃的过程中催化剂组合与温度对C4烯烃收率与C4烯烃选择性产生的影响，其通过一系列实验，得到了各催化剂在不同的温度下的不同结果。现要求基于上述背景资料，根据附件信息及相关要求，利用数学建模知识解决下列问题：

**问题1. 探究C4烯烃选择性及乙醇转化率与温度的关系**

**问题1. a**，基于附件1数据，研究不同催化剂组合下温度对乙醇的转化率与C4烯烃选择性的影响。

**问题1. b**，基于问题1. a的探究分析附件2所给测试结果。

**问题2. 探究催化剂与温度对C4烯烃选择性与乙醇转化率的影响**

通过已知数据与文献分析探讨不同的温度与催化剂组合对C4烯烃选择性与乙醇转化率的影响。

**问题3. 以使C4烯烃收率高为目标，探究合适的温度与催化剂选择**

分别探究在同等实验条件与温度低于350度的两种情况下，使得C4烯烃收率愈高的合适温度与催化剂选择。

**问题4. 基于已有思路及成果，设计5次实验**

结合已有成果，通过设计增加的5次实验，分析现有成果的合理性。

## 二、问题分析

**针对问题1. a：探究C4烯烃选择性及乙醇转化率与温度的关系**

本文首先基于附件1所给数据，通过统计回归的方法探究不同催化剂组合下乙醇的转化率与温度关系及C4烯烃选择性与温度的关系，并通过R2、P值、F值等参数进行统计检验。

**针对问题1. b：分析附件2所给测试结果**

对于附件2所给测试结果的分析，本文将从三个方面进行分析，一方面通过回归分析分别对各产物的选择性、乙醇转化率与时间的关系进行分析；另一方

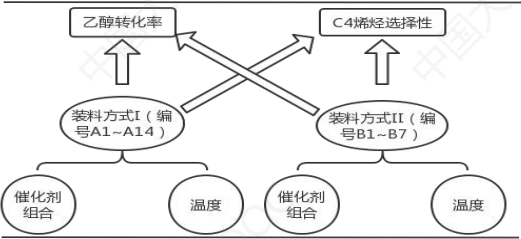
面通过图表相关分析法分析在不同时间段内各生成物之间的相关性；最后针对乙醇转化率保持在29.9%时实验的反应状况进行分析。

**针对问题2：探究催化剂与温度对C4烯烃选择性与乙醇转化率的影响**

对于催化剂与温度对C4烯烃选择性与乙醇转化率的影响探究，本文将从两个方面进行探讨：一方面将催化剂组合看作一个变量进行分析，用编号代表催化剂组合种类；另一方面将催化剂看成Co负载量等多个因素，各个因素看作一个自变量考虑分析。最后对两个方法进行对比分析。

**(1) 将催化剂组合看作单变量分析**

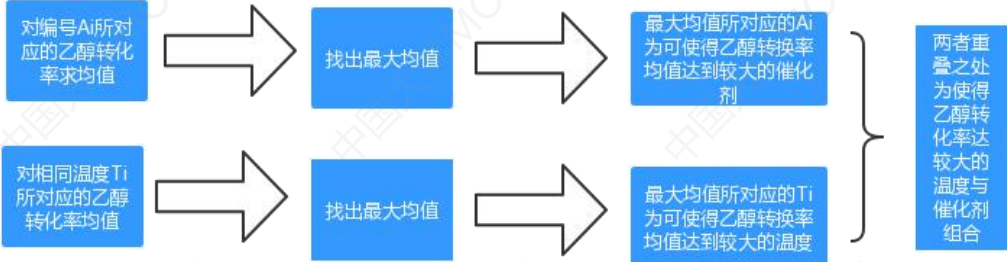
首先，本文以催化剂组合与温度作为影响因素，其中用编号代表催化剂组合种类。以装料方式不同为依据将总体数据分为两组，编号A1~A14的数据属于一类，编号为B1~B7的数据属于第二类，通过多因素方差分析法分别探讨不同类别的这些影响因素对C4烯烃选择性与乙醇转化率的影响，分组详情如下：



图一 数据分组图

由于已知数据维数不一致，对方差分析产生影响，因此需先对缺失值进行填充使得维数相同。在相同编号内的各影响因素值相同，以此推测出缺失的各影响因素值。而对于乙醇转化率与C4烯烃选择性可根据问题1中所建立的乙醇的转化率与温度的关系模型与C4烯烃选择性与温度的关系模型进行预测填充。

其次，基于已填充的数据进行多因素方差分析，得到显著影响因素。



图二 通过乙醇转化率均值找较优条件组合

接着，通过求编号A1~A14中各组所对应的乙醇转化率均值，该均值可表现出在所对应的催化剂组合条件下平均转化乙醇的能力，再找到各组均值中的最大均值所对应的编号，该编号则表示为可使得乙醇转化率均值达到较大值的催化剂组合。通过求相同温度下，各温度所对应的乙醇转化率均值，再找到各组均值中的最大均值所对应的温度，该温度即为可使得乙醇转化率均值达到较大值的温度。而两者重叠时所对应的乙醇转化率为最优催化剂组合与温度的条件

组合，可使得乙醇转化率达较大的稳定值。具体步骤如上图（二）。对于编号B1~B7的分析同上述方法。

### （2）将催化剂组成成分看作多个变量

本文将以Co负载量、Co/SiO<sub>2</sub>、HAP、乙醇浓度与温度作为自变量，将乙醇转化率与C<sub>4</sub>烯烃收率选择性看作因变量，建立多元回归方程，通过回归分析探讨各因变量与自变量之间的影响关系。再以因变量最大为目标建立规划模型，通过遍历寻找当自变量为何种组合时可以使得因变量达到最大值。

### 针对问题3：以使C<sub>4</sub>烯烃收率高为目标，探究合适的温度与催化剂选择

由于该问题本质上与问题2相同，因此可基于问题2中较优的方法探讨温度与催化剂组合对C<sub>4</sub>烯烃收率的影响，进而分析可以使得C<sub>4</sub>烯烃收率尽量高的条件组合。接着以温度低于350度为限制条件再用同样的方法进行分析。此外，本文将继续探究当温度高于350度时，可使得C<sub>4</sub>烯烃收率尽量高的条件组合，最终将探究结果与温度低于350度时的结果进行对比分析。

### 针对问题4：基于已有思路及成果，设计5次实验

一方面，由于实验具有离散取值特征，因此根据题目中给出的不同催化剂与温度组合，我们并不能以此为据判断出实验的最优方案。本文以尝试寻找最优值为出发点，分别采用附近寻优、正交实验的方法设计增加的5次实验。对于附近寻优，本文从已有的催化剂、温度组合与根据拟合得到的最佳催化剂、温度组合两个角度出发进行实验设计，结合已知数据与上述问题所建立的回归拟合模型进行分析。另一方面，由正交实验可以在降低试验次数的同时找到较优或最优方案的优点，我们可利用该优点进行实验设计。

## 三、模型假设

- （1）、假设用于多因素方差分析的各个样本之间为相互独立的随机样本
- （2）、假设方差分析中各影响因素均符合正态分布
- （3）、结合实际情况及工艺需求假定温度变化范围保持在200℃~600℃

## 四、符号说明

定义	描述
$y_1$	表示乙醇转化率
$y_2$	表示C <sub>4</sub> 烯烃选择性
$m$	表示影响因素个数
$n$	表示影响因素的水平个数
$x_i$	表示第 <i>i</i> 个影响因素

$W_i$	表示乙醇转化率与各产物的选择性
$a_i$	表示催化剂水平的效应
$c_j$	表示温度水平的效应
$c_{ij}$	表示随机误差
$y_2$	表示C4烯烃收率

## 五、模型准备

### 5.1 数据归一化

由于附件所给数据量纲不同,在进行方差分析时,需要事先对数据进行归一化,消除量纲的影响,下述为数据归一化过程:

设现有  $m$  个因素,每个因素有  $n$  个水平,这些数据构成数据矩阵:

$$x_{ij} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ x_{m1} & x_{m2} & \cdots & x_{mn} \end{bmatrix}$$

其中  $x_{ij}$  表第  $i$  个因素的第  $j$  个水平的数值 ( $i=1,\dots,m; j=1,\dots,n$ )。数据归一化公式为:

$$x_{ij}^* = \frac{x_{ij} - \min(x_j)}{\max(x_j) - \min(x_j)}, i=1,\dots,m; j=1,\dots,n \quad (1)$$

其中  $\min(x_j)$  是各个因素水平的值中的最小值,  $\max(x_j)$  为各个因素水平的值中的最大值。

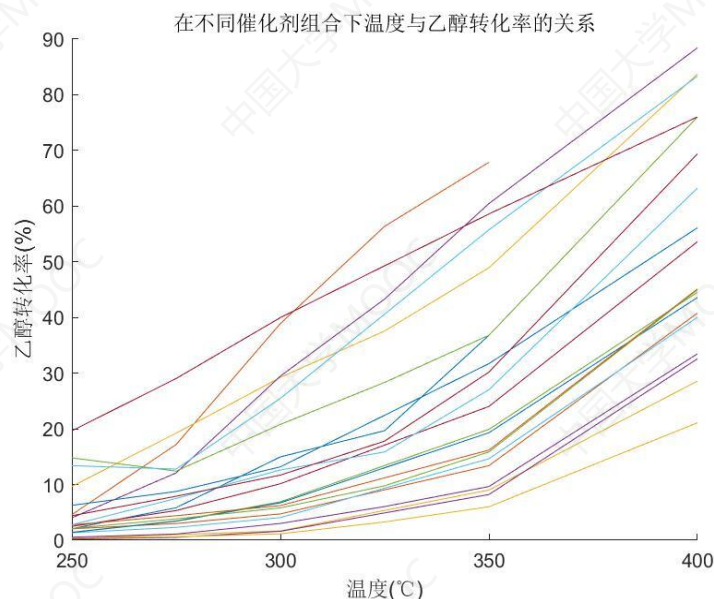
## 六、模型的建立与求解

### 6.1 基于回归模型探讨C4烯烃选择性及乙醇转化率与温度的关系

通过观察所给数据,易知C4烯烃选择性及乙醇转化率与温度有明显的线性与非线性的关系,因此可通过已知数据,分别建立关于乙醇的转化率与温度及C4烯烃选择性与温度的统计回归模型,通过使用合理的统计回归模型进行探讨不同催化剂组合下乙醇的转化率与温度关系及C4烯烃选择性与温度的关系。

#### (1) 建立乙醇的转化率与温度及C4烯烃选择性与温度的数据关系图像

根据已知数据可画出关于乙醇的转化率与温度及C4烯烃选择性与温度的散点图,通过图像分析它们之间可能存在的关系,建立图像如下:



图三 在不同催化剂组合下温度与乙醇转化率的关系图

由上图可得出：易知 C4 烯烃选择性及乙醇转化率与温度有明显的线性与非线性的关系。为进一步探究两者之间的关系，本文接下来将通过统计回归模型进行分析。

## (2) 探究乙醇的转化率与温度的关系回归模型

本文首先通过线性拟合，探究乙醇转化率  $y_1$  与温度  $x$  的关系模型，线性拟合模型为：

$$y_1 = a_i x + b_i \quad (2)$$

通过已知数据拟合可得到在不同催化剂下乙醇转化率与温度的数据拟合结果，为从整体上分析线性拟合模型的合理性，本文通过各拟合模型的  $R^2$ 、F 值与 P 值的均值进行统计检验。

可得到平均  $R^2$  为 0.9003，平均 p 值为 0.0109，平均  $R^2$  值较小，p 值大于 0.05，线性拟合效果较差，接下来本文将进行二次曲线拟合，拟合模型如下：

$$y_1 = a_i x^2 + b_i x + c_i \quad (3)$$

通过已知数据拟合可得到，在不同催化剂下 C4 烯烃选择性及乙醇转化率与温度的拟合结果，再通各拟合模型的  $R^2$  与 P 值的均值进行统计检验。

可得到，平均  $R^2$  为 0.9916，平均 p 值为 0.0045，平均  $R^2$  值较大，拟合过度，该模型不适用于样本外预测。接下来本文将通过指数函数拟合，拟合模型如下：

$$y_1 = a_i e^{b_i x} \quad (4)$$

通过已知数据拟合可得到，在不同催化剂下 C4 烯烃选择性及乙醇转化率与温度的拟合结果，再通各拟合模型的  $R^2$  与 P 值的均值进行统计检验。



可得到，平均 $R^2$ 为0.9809，平均p值为0.0019，平均 $R^2$ 值适中，且p值小于0.05，说明该模型合理，因此本文将确定其为乙醇的转化率与温度的关系模型。拟合所得部分参数如下：

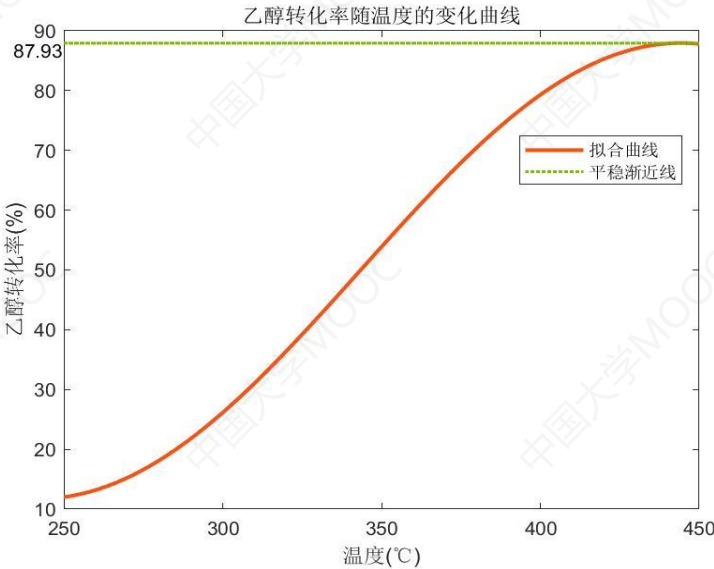
表一 对应指数模型参数	
$a_i$	$b_i$
0.0139	0.0225
0.0163	0.0198
$\vdots$	$\vdots$
3.0910	0.0076
0.0585	0.0174

### (3) 乙醇的转化率与温度的关系模型的修正

由于乙醇转化率指乙醇转化的百分率或分率，该值的范围在0 ~100%，且当温度逐渐升高时，会在一定程度上促进反应物的转化，进而提高转化率，但转化率低于最高上限；但当温度过低时可能会使得反应物无法反应，因此要使得反应物发生反应得有一个温度的最低临界值。综上所述需对上述所确定的关系模型进行修正。

基于上述分析，可判断乙醇的转化率与温度的关系图像大致呈“S”型，基于此判断，本文通过尝试多种函数进行拟合，最终可得到较适合的修正。

通过上述得到乙醇随时间变化的曲线如下：



图四 乙醇转化率随时间的变化曲线

由上图可得，乙醇转化率随时间的变化总体呈现上升趋势，但它不会一直上升而是逐渐趋近最大临界值87.93%，图像下方趋近最低临界值10%，图像整体呈“S”曲线。

### (4) 探究C4烯烃选择性与温度的关系回归模型

同理对于温度与C4烯烃选择性的关系模型探究方法同上，通过依次对可能

的模型进行拟合，最终可确定较适合的温度  $x$  与C4烯烃选择性关系  $y_2$  模型为：

$$y_2 = a_i x^2 + b_i x + c_i \quad (5)$$

该模型对的拟合结果为：平均  $R^2$  为0.9823，平均p值为0.0110，平均  $R^2$  值适中，且p值小于0.05，说明该模型合理。拟合所得部分参数如下：

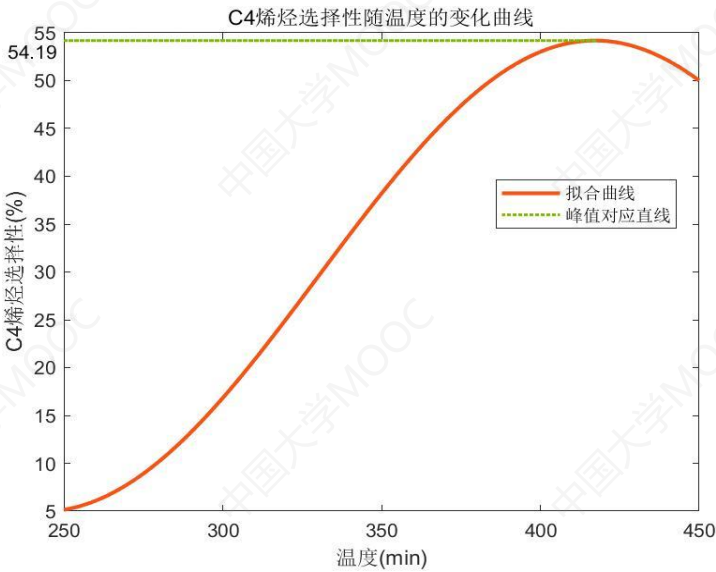
表二 对应模型此参数

$a_i$	$b_i$	$c_i$
0.00254	-1.19358	141.75311
0.00220	-1.23355	176.61575
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
0.00244	-1.34255	186.28709
0.00099	-0.40276	41.32949

### (5) C4烯烃选择性与温度的关系模型的修正

同上所述，C4烯烃选择性为所生产的C4烯烃在生产物种的比重，其该值的范围在0 ~100%，因此该值不可能随着温度的变化而一直增加或减少，因此需对上述所确定的温度与C4烯烃选择性关系模型进行修正。

基于上述分析，可判断C4烯烃选择性与温度的关系图像大致呈“S”型，基于此判断，本文通过尝试多种函数进行拟合。得到C4烯烃选择性随温度变化的曲线如下：



图五 C4烯烃选择性随温度的变化曲线

由上图可得，C4烯烃选择性随温度的变化总体呈现上升趋势，但它不会一直上升而是逐渐趋近最大临界值54.19%，图像下方亦有一个最低临界值5%，图像整体呈“S”曲线。

## 6.2 基于回归分析的附件2结果分析

通过观察已给的附件2数据可得，乙醇转化率、乙醛选择性随时间的增加而



大致呈上升的线性趋势，除其他选择性外乙烯选择性、C4烯烃选择性等数据随时间的增加大致呈曲线变化趋势，因此本文首先采用通过回归分析对分别对各产物的选择性、乙醇转化率与时间的关系进行分析，其中对于其他选择性，由于其包括多种物质且其数据呈现无规律性，本文对其将不予以回归分析讨论。

### (1) 探究各产物的选择性、乙醇转化率与时间的关系回归模型

基于上述分析及为避免拟合方程阶数过高而导致过拟合的影响，本文分别采用线性回归模型、二次曲线拟合模型、三次曲线拟合模型分别对各产物的选择性、乙醇转化率与时间 $t$ 的关系进行探究，依次拟合模型分别为：

①线性回归模型：

$$W_i = c_i t^1 + d_i \quad (6)$$

②二次曲线拟合模型：

$$W_i = c_i t^2 + d_i t + e_i \quad (7)$$

③三次曲线拟合模型：

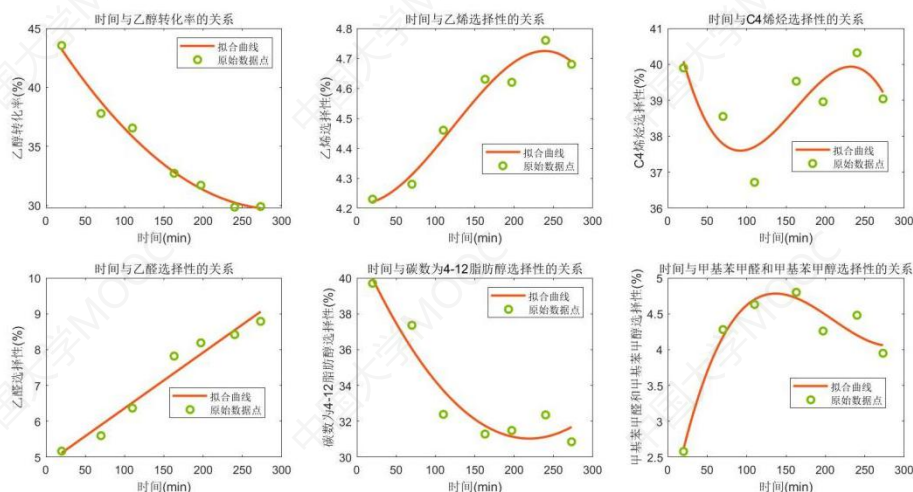
$$W_i = c_i t^3 + d_i t^2 + e_i t + f_i \quad (8)$$

通过已知数据拟合可得到各产物的选择性、乙醇转化率与时间关系的不同拟合模型，根据各模型所对应的 $R^2$ 值选择各组对应的较适合模型如下：

表三 各产物的选择性、乙醇转化率与时间的关系模型表

	模型	$R^2$
乙醇转化率与时间	$W_i = c_i t^2 + d_i t + e_i$	0.9878
乙烯选择性与时间	$W_i = c_i t^3 + d_i t^2 + e_i t + f_i$	0.9681
C4烯烃选择性与时间	$W_i = c_i t^3 + d_i t + e_i$	0.6726
乙醛选择性与时间	$W_i = c_i t^1 + d_i$	0.9588
碳数为4-12脂肪醇与时间	$W_i = c_i t^2 + d_i t + e_i$	0.9151
甲基苯甲醛和甲基苯甲醇与时间	$W_i = c_i t^3 + d_i t^2 + e_i t + f_i$	0.9468

由上表可得除C4烯烃选择性与时间外各组所对应的回归模型 $R^2$ 值适中，说明所对应的模型具有一定合理性。作出上表各组对应的拟合图像如下：

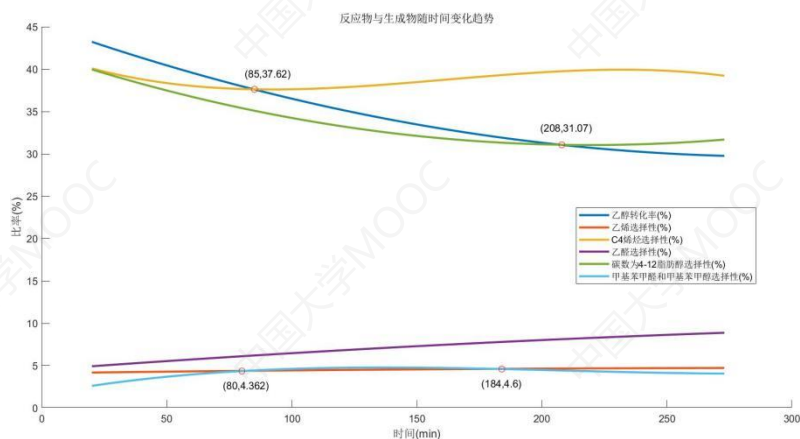


图六 各产物的选择性、乙醇转化率与时间数据拟合图

由上图可得：随机着时间的增加，乙醛、乙烯与甲基苯甲醛和与基苯甲醇的选择性总体呈上升趋势，其中乙醛与时间基本呈线性关系，而乙烯与甲基苯甲醛和与基苯甲醇的选择性随时间变化增加到一定峰值后呈下降趋势；乙醇转化率与4-12碳数的脂肪醇选择性随时间的变化总体呈下降趋势；C4烯烃选择性关系随时间的关系上下波动，没有明显的线性或非线性关系。

## (2) 通过图表相关分析法分析在不同时间段内各生成物之间的相关性

接着本文通过作出各产物的选择性、乙醇转化率与时间数据拟合结果综合图，探讨分析随着时间的增加，各生成物之间，及反应物与生成物之间可能存在的相互影响关系，作图如下：



图七 各产物的选择性、乙醇转化率与时间数据拟合结果综合图

从图中可看出，随着时间的增加，乙醇转化率与4-12碳数的脂肪醇选择性的变化趋势大致相同，从整体的大趋势来看，两组数据都呈现下降趋势。经过这些对比，我们可以粗略认为乙醇转化率与4-12碳数的脂肪醇选择性之间存在相关性。同理，在时间为80min到184min的时间段内乙醇转化率与乙烯选择性变化趋势相同可认为这两组数据之间存在相关性。

### (3) C4烯烃选择性与时间关系的进一步探究

由上述描述可知，C4烯烃选择性关系随时间的变化上下波动，没有明显的线性或非线性关系，因此可猜测C4烯烃选是关于时间的随机变量，通过随机变量分布检验，首先计算出该组数据的均值和方差，依据均值与方差计算出正态分布的函数值，通过K—S检验得出接受原假设的结论，即该分布满足正态分布。

最终可确定不同时间的C4烯烃选择率近似服从正态分布，正态分布函数为：

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{(t-\mu)^2}{2\sigma^2}} dt \quad (9)$$

### (4) 乙醇转换率保持在29.9%时实验的反应状况分析

结合图（六）与下表数据可得：乙醇转化率随时间的增加逐渐增加，后趋于稳定值29.9%，说明反应不能一直进行，随着时间的增加，反应逐渐停止。而通过观察下表数据可得，当反应停止时，乙醛选择性与其他选择性任在增加，剩余产物选择性均在减少，说明此时发生了某种逆反应。

表四 乙醇转换率保持在29.9%时反应物与生成物状况

350度时给定的某种催化剂组合的测试数据							
时间 (min)	乙醇转化率(%)	选择性(%)					
		乙烯选择性	C4烯烃选择性	乙醛选择性	碳数为4-12脂肪醇	甲基苯甲醛和甲基苯甲醇	其他
240	29.9	4.76	40.32	8.42	32.36	4.48	9.66
273	29.9	4.68	39.04	8.79	30.86	3.95	12.68

## 6.3 探究催化剂与温度对C4烯烃选择性与乙醇转化率的影响

### (1) 基于回归方程进行缺失值的填充

进行方差分析前须通过对缺值填充使得数据维数相同。以在相同编号内的各影响因素值相同推测缺失的各影响因素值。根据问题1中所建立的乙醇的转化率与温度的关系模型与C4烯烃选择性与温度的关系模型对乙醇转化率与C4烯烃选择性进行预测填充。填充的部分结果如下（注：详情见支撑材料）：

表五 缺失值填充结果

编号	Co质量	比率	HAP质量	乙醇浓度	温度	乙醇转化率	C4选择性
A1	1	1	200	1.68	400	76.02	40.71
A2	2	1	200	1.68	400	88.44	74.33
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
B2	1	1	100	1.68	325	10.21	15.27

## (2) 基于多因素方差分析法找显著影响因素

### ①构建无重复实验双因素方差分析模型及检验假设

根据问题的实际的背景经验可认为催化剂组合和温度的交互作用不显著，因此不需要考虑他们的交互效应，由此建立无重复实验双因素方差分析模型如下：

$$\begin{cases} w_{ij} = \mu + a_i + b_j + c_{ij} & (i = 1, 2, \dots, r, j = 1, 2, \dots, s) \\ c_{ij} \sim N(0, \sigma^2) \text{ 且诸 } c_{ij} \text{ 相互独立} \\ \sum_{i=1}^r a_i = 0, \quad \sum_{j=1}^s b_j = 0 \end{cases} \quad (10)$$

检验假设：

$$\begin{cases} H_{0A}: a_1 = a_2 = \dots = a_r = 0 \\ H_{1A}: a_1, a_2, \dots, a_r \text{ 不全为 } 0 \end{cases} \quad (11)$$

$$\begin{cases} H_{0B}: b_1 = b_2 = \dots = b_r = 0 \\ H_{1B}: b_1, b_2, \dots, b_r \text{ 不全为 } 0 \end{cases} \quad (12)$$

$a_i$ ：催化剂水平的效应

$c_j$ ：温度水平的效应

$c_{ij}$ ：随机误差

$\mu$ ：总平均

若  $H_{0A}$ （或  $H_{0B}$ ）成立，则可认为催化剂组合（或温度）的影响不显著，否则影响显著。

### ②筛选主要显著影响因素

基于上述方差分析理论，利用常用的SPSS进行方差分析，可得到不同类别的温度与催化剂组合对C4烯烃选择性与乙醇转化率的影响显著性情况如下：

表六 方差分析结果

不同装料方式	结果指标	显著性影响因素	F值	P值
装料方式I	乙醇转化率	不同催化剂组合	17.470	0.000
		温度	90.464	0.000
	C4烯烃选择性	不同催化剂组合	17.343	0.000
		温度	39.730	0.000
装料方式II	乙醇转化率	不同催化剂组合	7.878	0.015
		温度	59.963	0.000
	C4烯烃选择性	不同催化剂组合	3.211	0.000
		温度	22.145	0.000

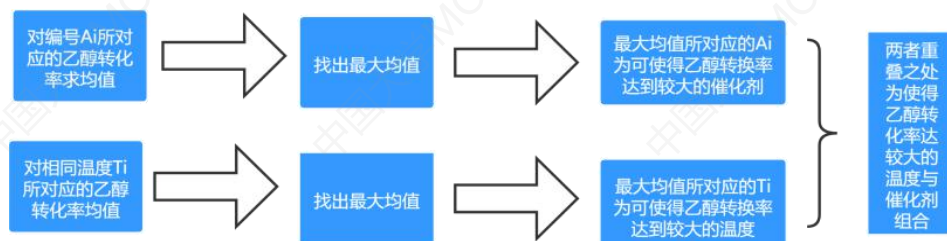
由上表可得，在装料方式I类别里，温度与催化剂组合对乙醇的转化率及C4烯烃选择性均有显著影响；在装料方式II类别里，温度与催化剂组合对乙醇的

转化率及C4烯烃选择性亦均有显著影响。

综上所述，可得温度与催化剂组合均为显著影响因素。

### (3) 基于乙醇转化率均值变化探讨温度与催化剂对其影响

当将催化剂作为单一变量分析时，本文首先按照下图思想步骤，探究温度与催化剂组合对C4选择性大小及乙醇转化率之间的影响关系。



图八 通过乙醇转化率均值找较优条件组合步骤

根据已知数据运用上述方法所得结果如下：

表九 通过乙醇转化率均值找较优条件组合

乙醇转化率	编号	A2	B7	乙醇转化率	编号	A10	B3
	最大均值	45.57	23.57		最小均值	7.44	5.43
C4烯烃选择性	编号	A1	B1	C4烯烃选择性	编号	A11	B3
	最大均值	42.68	18.711		最小均值	3.03	9.76
乙醇转化率	温度	400	400	乙醇转化率	温度	250	250
	最大均值	62.02	34.21		最小均值	5.88	7.49
C4烯烃选择性	温度	400	400	C4烯烃选择性	温度	250	250
	最大均值	45.85	30.99		最小均值	2.06	4.56

由上表可得，对于第一类数据，当催化剂为A2且温度为400℃时，可使乙醇转化率达到较高值，而当催化剂为A10且温度为250℃时，可使乙醇转化率达到较低值，其他组数据同理。

### (4) 建立多元回归分析模型

将催化剂组成成分Co负载量等看成多个变量作为自变量，将乙醇转化率与C4烯烃收率选择性作为因变量，建立多元回归方程如下：

$$y_s = \sum_{i=1}^{n=5} x_i^2 + \sum_{i=1}^{m=5} x_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, i \neq j}^m x_i x_j + c \quad (13)$$

根据已知数据进行拟合，可得到装料方式为I时，乙醇转换率的与各个影响因素表达式为：

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = -0.1890x_1^2 - 0.0365x_2^2 + 0.0303x_3^2 + 13.0233x_4^2 + 0.0018x_5^2 - 29.1403x_1 + 4.4008x_2 - 64.5004x_4 - 0.9115x_5 + 0.0567x_1x_3 + 15.1890x_1x_4 - 0.0184x_1x_5 - 0.0133x_2x_3 + 0.9095x_2x_4 - 4.6446 \times 10^{-4}x_2x_5 - 0.8361x_3x_4 + 0.0019x_3x_5 - 0.0090x_4x_5$$

f: 乙醇转化率    x1: Co负载量质量  
x2: SiO2质量    x3: HAP质量

x4:乙醇浓度 x5:温度

同理可得到不同装料方式类别里，烯烃选择性与各因素表达式及乙醇转化率与各因素得表达式与各个表达式的 $R^2$ ，其中 $R^2$ 如下表：

表十 乙醇转化率与各个因素表达式

表达式	$R^2$
(A1) 乙醇转化率与各个因素表达式对应 $R^2$	0.9483
(B1) 乙醇转化率与各个因素表达式对应 $R^2$	0.9550
(A2) C4烯烃选择性与各个因素表达式对应 $R^2$	0.8043
(B2) C4烯烃选择性与各个因素表达式对应 $R^2$	0.9399

由上述结果可得，上所述 $R^2$ 均适合，因此所建立的模型均具有合理性。

为进一步探究自变量与因变量之间的关系，基于上述模型建立以因变量最大为目标的规划模型，通过求解该模型进行分析当因变量为最大值时的所对应的自变量条件，该模型如下：

$$\begin{aligned} \max &= y_s \\ \text{s.t.} &\begin{cases} 0.5 \leq x_1 \leq 5 \\ 33 \leq x_2 \leq 200 \\ 0 \leq x_3 \leq 200 \\ 0.3 \leq x_4 \leq 1.68 \\ 250 \leq x_5 \leq 400 \\ 0 \leq y_s \leq 100 \end{cases} \end{aligned} \quad (14)$$

通过matlab遍历求解上述模型，可得在装料方式I类别里，不同自变量组合所对应的乙醇转化率结果如下：

表十一 (A) 乙醇转化率

(A) 乙醇转化率					
x1	x2	x3	x4	x5	y
1.5	58.5	75	1.84	385	99.98
1	83	60	1.53	320	31.01
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
3.3	141	133	1.7	305	73.59

由上表可得，当自变量Co负载量为1.5wt%，Co/SiO<sub>2</sub>与HAP质量比为58.5mg：75mg，乙醇浓度为1.84ml/min与温度为385度时，所对应的乙醇转换率为最大值，最大值为99.98%。

同理可得到，在不同装料方式类别里，不同自变量组合所对应的乙醇转化率及C4烯烃选择性结果如下：

表十二 不同自变量组合所对应的乙醇转化率

(A) C4烯烃选择性						(B) C4烯烃选择性					
x1	x2	x3	x4	x5	y	x1	x2	x3	x4	x5	y



1	133.5	150	1.07	385	98.99	1	108.5	0	1.09	360	99.46
(B) 乙醇转化率											
x1	x2	x3	x4	x5	y						
1	183.5	0	0.3	360	99.03						

### (5) 两种方法进行对比分析

对于探究催化剂与温度对C4烯烃选择性与乙醇转化率的影响，上述（3）、（4）分别采用两种分析方法，但两种方法的核心皆在于找到最优的条件组合使得乙醇转化率达到最优值，因此可通过比较两种方法所得到的最优乙醇转换率大小来对比分析两种方法。对比情况如下：

表十三 两种方法结果对比表

方法一	乙醛转化率	76.02 (A2/400)	69.4 (B7/400)
	C4烯烃	40.71 (A1/400)	41.0 (B1/400)
方法二	乙醛转化率	99.98 (A/1.5wt%Co 负载量, Co/SiO2与HAP质量比为58.5mg: 75mg, 乙醇浓度为1.84ml/min, 温度为385度)	99.03 (B/1wt%Co负载量, 183.5Co/SiO2, 无HAP质量, 乙醇浓度0.3ml/min, 温度为360度)
	C4烯烃转化率	98.99 (A/1.5wt%Co 负载量, Co/SiO2 与 HAP 质量 比 为 133.5mg: 150mg, 乙醇浓度为 1.07ml/min, 温度为385度)	99.46 (B/1wt%Co负载量, 108.5Co/SiO2, 无HAP质量, 乙醇浓度 1.09ml/min, 温度为360度)

由上表可得，方法二能找到更优的条件组合使得乙醇转化率达到更优值，因此较方法二好。且从上可得，当组合条件满足在装料方式I中，且满足1.5wt%Co负载量，Co/SiO2与HAP质量比为133.5mg: 150mg，乙醇浓度为1.07ml/min，温度为385度时，能得到最优的C4烯烃转化率；组合条件满足在装料方式I中，且满足1.5wt%Co负载量，Co/SiO2与HAP质量比为58.5mg: 75mg，乙醇浓度为1.84ml/min，温度为385度时，能得到最优的乙醛转化率。

## 6.4 以使C4烯烃收率高为目标，探究合适的温度与催化剂选择

### (1) 建立以C4烯烃收率最大为目标的规划模型

由于该问题本质上与问题2相同，因此可基于问题2中较优的方法探讨温度与催化剂组合对C4烯烃收率的影响，进而分析可以使得C4烯烃收率尽量高的条件组合。

首先根据已知数据基于问题2中模型（14），进行数据拟合，可得到装料方式为I时，C4烯烃收率的与各个影响因素表达式为：

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = -184.2319x_1^2 - 3.1900x_2^2 + 2.1177x_3^2 + 169.5684x_4^2 + 0.1424x_5^2 \\ - 476.6628x_1 + 342.0947x_2 - 1.6856 \times 10^3x_4 - 86.6135x_5 + 2.1971x_1x_3 \\ + 917.8615x_1x_4 - 1.7085x_1x_5 - 0.4243x_2x_3 + 68.9129x_2x_4 - 0.0018x_2x_5 \\ - 67.7020x_3x_4 + 0.1091x_3x_5 - 0.0370x_4x_5$$

同理可得到装料方式II，C4烯烃收率与各因素表达式及表达式对应的  $R^2$ ，其中装料方式I表达式对应的  $R^2$  为0.8705，装料方式II表达式对应的  $R^2$  为0.9364，模型具有合理性。

本问题与问题2的问题区别在于因变量的改变，而其他约束条件一样，因此可在基于问题2中的规划模型，建立以C4烯烃收率最大为目标的规划模型，通过求解该模型进行分析当它们所对应的因变量为最大值时的自变量条件，该模型如下：

$$\begin{aligned} \max &= y_z \\ \text{s.t.} &\begin{cases} 0.5 \leq x_1 \leq 5 \\ 33 \leq x_2 \leq 200 \\ 0 \leq x_3 \leq 200 \\ 0.3 \leq x_4 \leq 1.68 \\ 250 \leq x_5 \leq 400 \\ 0 \leq y_z \leq 100 \end{cases} \end{aligned} \quad (15)$$

通过matlab遍历求解上述模型，可得在不同装料方式类别里，不同自变量组合所对应的C4烯烃收率结果如下：

表十四 不同自变量组合所对应的C4烯烃收率结果

(A) C4烯烃收率						(B) C4烯烃收率					
x1	x2	x3	x4	x5	y	x1	x2	x3	x4	x5	y
3.5	83.5	25	1.91	330	99.91	1	83.5	0	0.48	350	99.69

由上表可得，在装料方式I中，当自变量Co负载量为3.5wt%，Co/SiO<sub>2</sub>与HAP质量比为83.5mg：25mg，乙醇浓度为1.91ml/min与温度为330度时，所对应的C4烯烃收率为99.91%；在装料方式I中当自变量Co负载量为1wt%，Co/SiO<sub>2</sub>为83.5mg，无HAP，乙醇浓度为0.48ml/min与温度为350度时，所对应的C4烯烃收率为99.96%。

### (3) 温度低于350时探究合适的温度与催化剂组合选择

与上述问题相比，该题的主要区别在于不考虑高于350度的部分的数据，可通过剔除温度高于350度的数据，用剩余数据探究合适的温度与催化剂组合选择使得C4烯烃收率尽量高，因此方法与上述方法相同。

首先根据已知数据基于问题2中模型（14），进行数据拟合，可得到装料方式为I时，C4烯烃收率的与各个影响因素表达式为：

$$\begin{aligned} f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = & -99.0055x_1^2 - 0.0849x_2^2 - 0.0727x_3^2 + 197.8690x_4^2 - 0.0297x_5^2 - 164.758x_1 \\ & - 29.8972x_3 - 1.8848 \times 10^3 x_4 + 15.0940x_5 + 1.1163x_1x_3 + 524.5372x_1x_4 \\ & - 1.4645x_1x_5 + 0.0390x_2x_3 - 12.0145x_2x_4 - 0.0252x_2x_5 + 13.0739x_3x_4 \\ & + 0.0351x_3x_5 - 1.9335x_4x_5 \end{aligned}$$

同理可得到装料方式II，C4烯烃收率与各因素表达式及表达式对应的  $R^2$ ，其中装料方式I表达式对应的  $R^2$  为0.7578，装料方式II表达式对应的  $R^2$  为0.9148，模型具有一定合理性。

本问题与问题2的问题区别在于约束条件 $x_5$ 取值范围的改变，而其他约束条件一样，因此可在基于问题2中的规划模型，建立以C4烯烃收率最大为目标的规划模型，通过求解该模型进行分析当它们所对应的因变量为最大值时的自变量条件，该模型如下：

$$\begin{aligned} \max &= y_z \\ \text{s.t.} &\begin{cases} 0.5 \leq x_1 \leq 5 \\ 33 \leq x_2 \leq 200 \\ 0 \leq x_3 \leq 200 \\ 0.3 \leq x_4 \leq 1.68 \\ 250 \leq x_5 \leq 350 \\ 0 \leq y_z \leq 100 \end{cases} \end{aligned} \quad (16)$$

通过matlab遍历求解上述模型，可得在不同装料方式类别里，不同自变量组合所对应的C4烯烃收率结果如下：

表十五 不同自变量组合所对应的C4烯烃收率结果

(A) C4烯烃收率						(B) C4烯烃收率					
x1	x2	x3	x4	x5	y	x1	x2	x3	x4	x5	y
1	33.5	0	0.4	260	98.89	1	58.5	0	0.33	385	98.94

由上表可得，在装料方式I中，当自变量Co负载量为1wt%，Co/SiO<sub>2</sub>与HAP质量比为33.5，乙醇浓度为0.4ml/min与温度为260度时，所对应的C4烯烃收率为98.89%；在装料方式I中当自变量Co负载量为1wt%，Co/SiO<sub>2</sub>为58.5mg，无HAP，乙醇浓度为0.33ml/min与温度为385度时，所对应的C4烯烃收率为98.94%。

#### (4) 温度低于350时探究合适的温度与催化剂组合选择

与上述问题道理相同，该题的主要区别在于不考虑低于350度的部分的数据，可通过剔除温度低于350度的数据，用剩余数据探究合适的温度与催化剂组合选择使得C4烯烃收率尽量高，因此方法与上述方法相同。

首先根据已知数据基于问题2中模型（14），进行数据拟合，可得到装料方式为I时，C4烯烃收率的与各个影响因素表达式为：

$$\begin{aligned} f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = & -354.6848x_1^2 - 1.0814x_2^2 + 0.127x_3^2 + 112.9673x_4^2 + 0.0315x_5^2 - 1.6419 \\ & \times 10^3x_1 - 1.7151 \times 10^3x_4 - 9.7910x_5 + 4.3587x_1x_3 + 1.7045x_1x_4 - 0.6388x_1x_5 \\ & + 0.6056x_2x_3 + 69.3324x_2x_4 - 0.0252x_2x_5 - 67.8183x_3x_4 + 0.2414x_3x_5 \\ & - 2.1301x_4x_5 \end{aligned}$$

同理可得到装料方式II，C4烯烃收率与各因素表达式及表达式对应的 $R^2$ ，其中装料方式I表达式对应的 $R^2$ 为0.9069，装料方式II表达式对应的 $R^2$ 为0.9775，模型具有合理性。

本问题与问题2的问题区别在于约束条件 $x_5$ 取值范围的改变，而其他约束条件一样，因此可在基于问题2中的规划模型，建立以C4烯烃收率最大为目标的规划模型，通过求解该模型进行分析当它们所对应的因变量为最大值时的自变

量条件，该模型如下：

$$\begin{aligned} \max &= y_z \\ \text{s.t.} &\begin{cases} 0.5 \leq x_1 \leq 5 \\ 33 \leq x_2 \leq 200 \\ 0 \leq x_3 \leq 200 \\ 0.3 \leq x_4 \leq 1.68 \\ 350 \leq x_5 \leq 400 \\ 0 \leq y_z \leq 100 \end{cases} \end{aligned} \quad (17)$$

通过matlab遍历求解上述模型，可得在不同装料方式类别里，不同自变量组合所对应的C4烯烃收率结果如下：

表十六 不同自变量组合所对应的C4烯烃收率结果

(A) C4烯烃收率						(B) C4烯烃收率					
x1	x2	x3	x4	x5	y	x1	x2	x3	x4	x5	y
2.5	33.5	25	1.87	360	99.83	1	108.5	0	1.75	350	99.52

由上表可得，在装料方式I中，当自变量Co负载量为2.5wt%，Co/SiO<sub>2</sub>与HAP质量比为33.5mg:25mg，乙醇浓度为1.87ml/min与温度为360度时，所对应的C4烯烃收率为99.83%；在装料方式I中当自变量Co负载量为1wt%，Co/SiO<sub>2</sub>为108.5mg，无HAP，乙醇浓度为1.75ml/min与温度为350度时，所对应的C4烯烃收率为99.52%。

#### (5) 温度低于350度与高于350度的结果进行对比分析

综上所述，低于350与高于350的综合结果如下：

表十七 低于350与高于350的综合结果

	(A) C4烯烃收率						(B) C4烯烃收率					
	x1	x2	x3	x4	x5	y	x1	x2	x3	x4	x5	y
低于350	1	33.5	0	0.4	260	98.89	1	58.5	0	0.33	385	98.94
高于350	2.5	33.5	25	1.87	360	99.83	1	108.5	0	1.75	350	99.52

由上表可得，温度小于350度时C4烯烃收率小于高于350度时的C4烯烃收率，可说明温度的升高可促进C4烯烃收率的增加。乙醇浓度在低温时的浓度普遍低于高温的乙醇浓度，说明乙醇浓度与温度亦有一定的关系。由上可观察到在装料方式I中装料方式I中，低于350时，HAP为0，而在高于350时，HAP为25，为此我们可深入探究有无HAP对实验的影响。

#### (5) 有无HAP对实验反应的影响探究

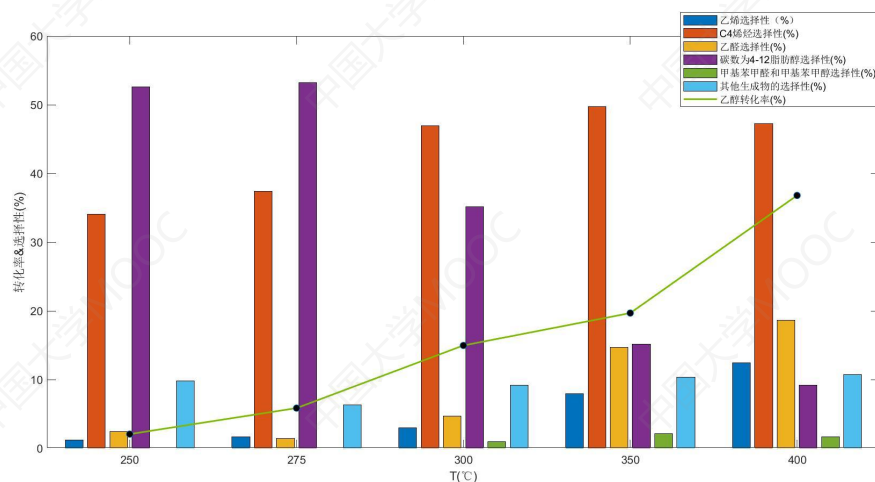
表十八 有无HAP对实验反应结果

50mg 1wt%Co/SiO <sub>2</sub> 乙醇浓度 1.68ml/min								
有无 HAP	温度	乙醇转化率 (%)	乙烯选择性 (%)	C4 烯烃选择性 (%)	乙醛选择性 (%)	脂肪醇选择性 (%)	甲基苯甲醛、醇选择性 (%)	其他生成物的选择性 (%)
90mg 石英砂, 无 HAP	250	0.2	2.14	0.1	97.76	0	0	0
	275	0.5	2.83	1	94.75	0	0	1.42
	300	1.6	3.24	1.82	93.76	0	0	1.18
	350	8.2	7.61	4.35	85.83	0	0	2.21
	400	32.6	13.35	7.93	75.03	0	0	3.69
50mg HAP	250	1.4	0.14	6.17	3.48	81.43	7.45	1.33
	275	3.5	0.18	8.11	4.2	80	5.3	2.21
	300	6.9	0.43	11.22	8.83	71.28	5.34	2.9
	350	19.9	1.17	22.26	13.48	46.5	5.66	10.93
	400	44.5	3.63	36.3	16.25	25.79	5.32	12.71

在相同实验条件下, 将有无催化成分HAP作为单一变量对试验产物的影响进行观察, 通过上表1可以发现: 随着温度的增加, 有HAP参与的反应乙醛选择性从零附近逐渐增加, 而没有HAP参与的反应乙醛选择性则从100%附近逐渐减小, 这说明HAP的引入能够在一定程度上促进产物乙醛转化为碳链更高的产物。

同时有HAP参与的反应高碳脂肪醇、甲基苯甲醇和甲基苯甲醛的选择性均随着反应温度的升高呈不同程度的下降; 而没有HAP参与的反应, 脂肪醇、甲基苯甲醛和甲基苯甲醇的含量始终为零, 这主要是由于HAP属于具有碱活性位的催化剂, 能够促进乙醇脱氢及中间产物的偶合、而石英砂属于二氧化硅化合物, 是具有酸活性位的催化剂, 不仅催化乙醇脱水转化为乙醛而且抑制了高碳产物及甲基苯甲醇、甲基苯甲醛的生成。

根据已知数据作出反应温度对转换率与选择性的趋势关系图如下:



图九 反应温度对转换率与选择性的趋势关系图

综上所述，结合上图可分析出，乙醇转化率随温度的上升，总体呈上升趋势，可说明随着温度的升高可在一定程度上提高乙醇转化率，易见乙醛选择性总体亦为上升趋势。而随着温度的升高，碳数为4-12脂肪醇的选择性在降低。

### 6.5 基于附近取优与正交实验法进行实验设计

#### (1) 基于附近取优方法的实验设计

由于实验具有离散取值特征，因此根据题目中给出的不同催化剂与温度组合，我们并不能以此为据判断出实验的最优方案。因此本文首先选择在目前催化剂与温度组合最优方案的基础上，进行影响因素的微调，通过临近取值找出更优的组合方案。

##### ①根据题设已有的催化剂、温度组合进行实验设计

题设中给出了固定的催化剂与温度的实验结果，但由于是离散取值进行实验，因此并不一定能够找出最优的实验方案，故本文将在题设固定的催化剂组合条件下继续深入研究，在目前已有的催化剂、温度组合中最优方案临近选取不同的温度进行实验，便可逼近出最优的组合方案。根据问题一分析可知，因变量（乙醇转化率、C4烯烃选择性）与温度的变化有以下两种情况（以装料方式I为例）：

##### 情况1：因变量与温度关系呈二次函数变化（C4烯烃选择性与温度关系）

由问题二可知，装料方式I中使C4烯烃选择性最好的催化剂组合为A1，因此需要深入分析A1催化剂组合下，C4烯烃选择性的最佳取值。

A1催化剂组合下，C4烯烃选择性与温度的函数表达式为：

$$y = -0.00211x^2 + 1.422x - 190.783 \tag{18}$$

拟合曲线如图11所示：

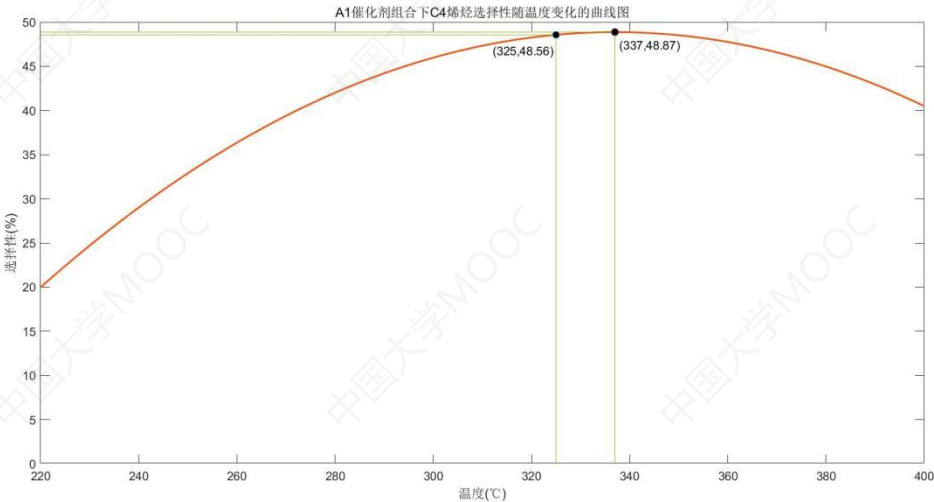


图11 拟合曲线图

由图11可知，在A1催化剂条件下，随着温度的增加，在理论情况下在337℃时C4选择性达到最高，而题设实验只实验了温度为325℃时的情况，因此需要增加实验继续深入探寻C4烯烃选择性的最优值以最佳温度。

因此设计补充实验如下：

表十九 补充实验

影响因素	补充实验1	补充实验2	补充实验3	补充实验4	补充实验5
催化剂组合	A1组合	A1组合	A1组合	A1组合	A1组合



温度	327	329	331	333	335
注：A1催化剂组合为200mg 1wt%Co/SiO <sub>2</sub> - 200mg HAP-乙醇浓度1.68ml/min					

### 情况2：因变量与温度关系呈指数函数变化（乙醇转化率与温度关系）

由问题二可知，装料方式I中使乙醇转化率最好的催化剂组合为A2，因此需要深入分析A2催化剂组合下，乙醇转化率的最佳取值。

A2催化剂组合下，乙醇转化率与温度的函数表达式为：

$$y = 0.238e^{0.0164x} \quad (19)$$

拟合曲线如图11所示：

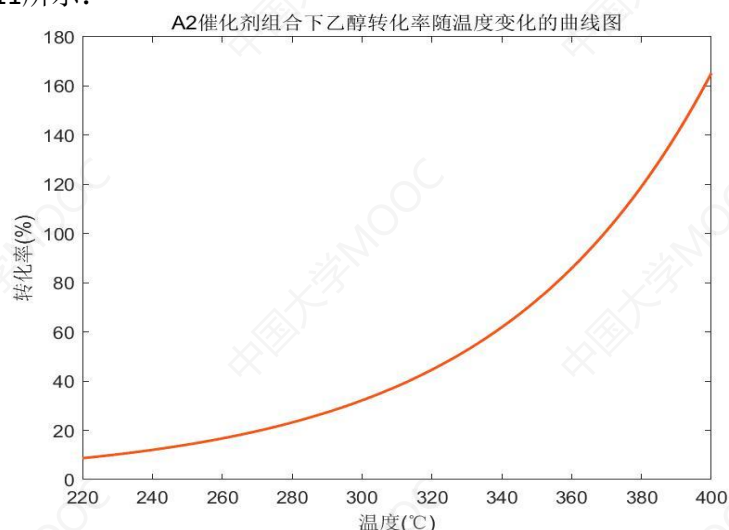


图12 拟合曲线图

由图11可知，在A2催化剂条件下，随着温度的增加，乙醇转化率一直增加至实验温度的最大范围，由此可以合理推断当温度继续增加，乙醇的转化率也将继续增加。

因此设计补充实验如下：

表二十 补充实验

影响因素	补充实验1	补充实验2	补充实验3	补充实验4	补充实验5
催化剂组合	A2组合	A2组合	A2组合	A2组合	A2组合
温度	420	440	460	480	500
注：A2催化剂组合为200mg 2wt%Co/SiO <sub>2</sub> - 200mg HAP-乙醇浓度1.68ml/min					

### ②根据拟合得到的最佳催化剂、温度组合进行实验设计

除了利用题设中已经给出的催化剂组合与温度进行最佳方案的探寻，还可以利用在第二问中拟合出的多元函数对实际的最优方案进行寻找（以装料方式I中最优C4烯烃选择性为例进行探寻）。

在第二问中，求得当Co负载量为1wt%、Co/SiO<sub>2</sub>与HAP质量比为133.5mg:150mg、乙醇浓度为1.07ml/min、温度为385℃时C3烯烃选择性最高，但由于实际情况与理论计算存在差异，因此需要对最佳催化剂、温度组合进行临近取优分析。我们可以对任一影响因素进行微调，通过比对C4烯烃选择性大小确定实际最优催化剂、温度组合。

因此设计补充方案如下：

表二十一 补充实验

影响因素	补充实验1	补充实验2	补充实验3	补充实验4	补充实验5
其余4个因素	相同	相同	相同	相同	相同
乙醇浓度	1.03	1.05	1.07	1.09	1.11

注：“相同”指Co负载量为1wt%、Co/SiO<sub>2</sub>与HAP质量比为133.5mg:150mg、乙醇浓度为1.07ml/min、温度为385℃

## (2) 基于正交实验设计的实验设计

正交实验可以在降低试验次数的同时找到较优或最优的方案，因此本文可以依据正交试验的思想进行实验设计，寻找最优方案。本文以装料方式I为例，探究主要影响因素温度、乙醇浓度与Co负载量各处于何值时可使得乙醛转换率或C<sub>4</sub>烯烃收率尽量高，因做全实验需要做的次数过多，因此本文采用正交实验设计法进行实验设计，根据正交试验原则提取出的正交矩阵如下：

$$\begin{pmatrix} A_1B_1C_1 & A_2B_1C_2 & A_3B_1C_3 & A_4B_1C_4 \\ A_1B_2C_2 & A_2B_2C_3 & A_3B_2C_4 & A_4B_2C_1 \\ A_1B_3C_3 & A_2B_3C_4 & A_3B_3C_1 & A_4B_3C_2 \\ A_1B_4C_4 & A_2B_4C_1 & A_3B_4C_2 & A_4B_4C_3 \end{pmatrix}$$

$A_i$ ：温度的因素水平， $i=1, \dots, 4$

$B_i$ ：乙醇浓度的因素水平， $i=1, \dots, 4$

$C_i$ ：Co负载量的因素水平 $i=1, \dots, 4$

其中，温度的因素水平分别去、取300℃、325℃、350℃、400℃；乙醇浓度的因素水平分别取0.3ml/min、0.9ml/min、1.68ml/min、2.1ml/min；Co负载量的因素水平分别取0.5wt%、1wt%、2wt%、5wt%。

通过观察现有实验中的催化剂与温度组合，可得现有实验缺少的正交实验如下表，因此将下列正交实验数据加入现有实验数据，可得到较优或最优的方案。因此也可说当主要因素为下列组合时，可寻找到使得乙醛转换率或C<sub>4</sub>烯烃收率尽量高的方案，详情如下：

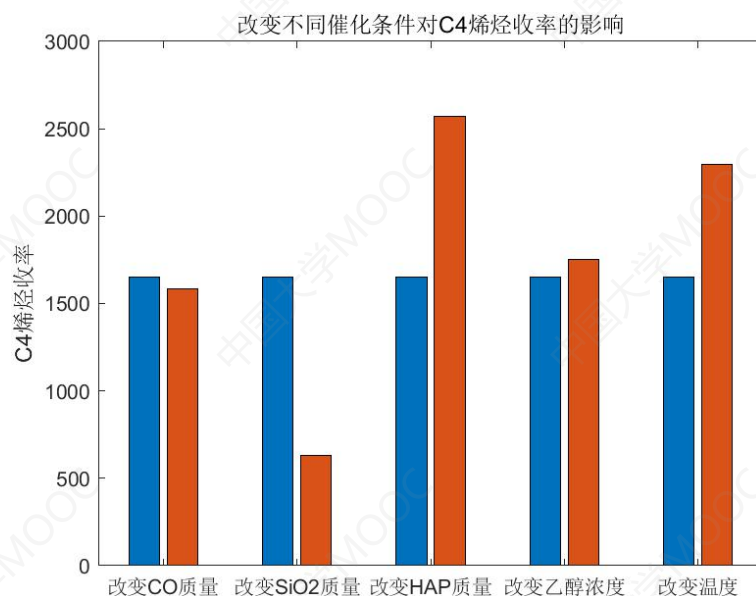
表二十二 补充实验

影响因素	补充实验1	补充实验2	补充实验3	补充实验4	补充实验5
温度	300	325	325	400	400
乙醇浓度	0.3	0.9	2.1	0.3	0.9
Co负载量	0.5	2	0.5	5	0.5

## 七、灵敏度分析

依据已建立的五元二次曲线可以得出，C<sub>4</sub>烯烃收率与不同的催化剂及催化条件存

在不同的关系，在保证其它因素不变的情况下，改变催化剂或催化条件用于探究对C4烯烃收率的影响大小。



图十三 改变不同催化条件对C4烯烃收率的影响

将CO质量、 $\text{SiO}_2$ 质量，HAP质量，乙醇浓度，温度分别提高5%，观察条件改变后C4烯烃收率的变化情况。CO质量与乙醇浓度改变后对C4烯烃收率的影响较弱，改变HAP或温度对C4烯烃收率起较大的积极影响，而提高 $\text{SiO}_2$ 质量后C4烯烃收率反而下降。

## 八、模型的评价与改进

### 8.1 模型的优缺点

#### 8.1.1 模型的优点

- (1) 对于问题一中拟合得到的乙醇转化率、C4烯烃选择性与温度的关系结合实际意义进行曲线修正，使得拟合结果在定义范围内更加真实可靠。
- (2) 对于问题二利用非重复性试验下多因素方差分析判断两个因素是否对结果影响显著，去除影响不显著因素，使结果更能反映实际试验结果。
- (3) 问题四基于寻找最优点策略提出了两种寻找最佳实验结果的方案。

#### 8.1.2 模型的缺点及改进方向

##### 1、缺点

- (1) 在第一问修正拟合曲线时，由于尝试函数模型有限，修正函数不一定是最优拟合曲线，实际曲线可能会存在更好的函数表达关系式。
- (2) 在第四问设计正交试验时，考虑到因素个数与因素水平不要过高，因此只选取了五个影响因素中的三个较重要的因素设计进正交试验。

## 2、改进

(1) 在第二、三问利用规划模型进行遍历求解时，各个因素步长的取值可以更加精确，使得计算出的因变量最大时的催化剂组合与温度更加准确。

(2) 在进行规划模型求解最优催化剂组合与温度时，由于各个影响因素与因变量（乙醇转化率、C4烯烃选择性）之间会出现存在正或负相关的情况，因此在综合遍历求解时，可以根据因变量变大的方向有方向性的缩小影响因素的取值范围，使得结果更为精确、求解效率更高（例如根据分析可知，温度越高乙醇转化率、C4烯烃选择性越高，因此在规划模型中X5的取值范围可以由200℃-400℃缩至300℃-400℃）。

## 8.2 模型的扩展

本文通过对不同催化剂与温度进行组合研究最优乙醇转化率、C4烯烃选择性与C4烯烃收率，其求解思路可以应用于很多实际场景中：

(1) 根据给出的催化剂组合，寻找使得反应物转化率、某种生成产物选择性最高的温度最优方案。

(2) 在给定温度、催化剂组合条件下，分析反应物转化率、产物选择性随实验进程的变化规律。

(3) 寻找设计最优的催化剂组合与温度方案。

(4) 如何设计实验方案可以找到最优组合方案。

## 参考文献

[1] 梅长林，范金城. 数据分析方法. 北京：高等教育出版社，2018.

[2] 五种常用相关分析方法. CSDN博客. <https://blog.csdn.net/xiwan0902/article/details/72280352>

[3] 多因素方差分析(无重复试验双因素). CSDN博客. [https://blog.csdn.net/liuyuan\\_jq/article/details/52267256](https://blog.csdn.net/liuyuan_jq/article/details/52267256)

# 附录

附件一：问题一拟合曲线系数

乙醇转化率与温度拟合曲线（指数函数形式）	
$y_1 = a_i e^{b_i x}$	
$a_i$	$b_i$
0.0139	0.02251
0.2377	0.01636
3.091	0.007643
0.7263	0.01213
0.3951	0.01312
0.7285	0.01193
3.723	0.007627
0.2286	0.0138
0.006919	0.0217
0.001492	0.02466
0.0003826	0.02838
0.03128	0.01818
0.007853	0.02135
0.05628	0.01716
0.02952	0.01827
0.01638	0.0198
0.0007123	0.02574
0.002003	0.02431
0.01255	0.02046
0.0585	0.01747
0.06174	0.01757
0.0139	0.02251

C4烯烃选择性与温度拟合曲线（二次函数形式）

$y_i = a_i x^2 + b_i x + c_i$		
$a_i$	$b_i$	$c_i$
-0.00211	1.42225	-190.78343
0.00311	-1.64629	234.74543
-0.00095	0.92442	-171.07588
0.00121	-0.56242	72.77336
0.00112	-0.49953	57.88371
0.00220	-1.23355	176.61575
0.00115	-0.56512	74.78099
0.00075	-0.24463	19.81904
0.00056	0.21801	-53.43021
0.00070	-0.40359	59.71128
0.00018	-0.06745	5.58577
0.00090	-0.38293	45.32475
-0.00028	0.34245	-64.33291
0.00097	-0.49395	64.86287
0.00093	-0.36544	39.06776
0.00099	-0.40276	41.32949
0.00048	-0.19034	20.96986
0.00100	-0.54866	81.07400
0.00065	-0.27614	32.40236
0.00033	-0.02167	-12.12871
0.00045	-0.06002	-9.85843
-0.00211	1.42225	-190.78343

## 附件二：问题二、三多元函数表达式

T2

## A1 乙醇转化率与各个因素表达式

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = -0.1890x_1^2 - 0.0365x_2^2 + 0.0303x_3^2 + 13.0233x_4^2 + 0.0018x_5^2 - 29.1403x_1 \\ + 4.4008x_2 - 64.5004x_4 - 0.9115x_5 + 0.0567x_1x_3 + 15.1890x_1x_4 - 0.0184x_1x_5 \\ - 0.0133x_2x_3 + 0.9095x_2x_4 - 6.4446 \times 10^{-4}x_2x_5 - 0.8361x_3x_4 + 0.0019x_3x_5 \\ - 0.0090x_4x_5$$

## A2 C4 烯烃选择性与各个因素表达式

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = -3.3625x_1^2 - 0.0186x_2^2 + 0.0029x_3^2 - 0.4547x_4^2 + 7.4196x_5^2 - 4.5694x_1 \\ + 1.5266x_2 - 1.4788x_4 - 0.3861x_5 + 0.0198x_1x_3 + 8.4007x_1x_4 - 0.0215x_1x_5 \\ + 0.008x_2x_3 + 0.4543x_2x_4 - 6.359 \times 10^{-4}x_2x_5 - 0.4311x_3x_4 + 0.0013x_3x_5 \\ - 0.0142x_4x_5$$

## B1 乙醇转化率与各个因素表达式

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = -0.0036x_1^2 - 30.3695x_4^2 + 0.0024x_5^2 + 1.2363x_2 + 165.4677x_4 - 1.2861x_5 \\ - 0.8114x_2x_4 - 0.0020x_2x_5 - 0.0510x_4x_5$$

## B2 C4 烯烃选择性与各个因素表达式



$$f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = -0.0020x_2^2 - 12.2635x_4^2 + 6.8980 \times 10^{-4}x_5^2 + 0.1311x_2 + 47.4547x_4 \\ - 0.3323x_5 - 0.1631x_2x_4 + 0.0014x_2x_5 - 0.0085x_4x_5$$

T3

**A 方式大于 350**

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = -354.6848x_1^2 - 1.0814x_2^2 + 0.127x_3^2 + 112.9673x_4^2 + 0.0315x_5^2 - 1.6419 \\ \times 10^3x_1 - 1.7151 \times 10^3x_4 - 9.7910x_5 + 4.3587x_1x_3 + 1.7045x_1x_4 - 0.6388x_1x_5 \\ + 0.6056x_2x_3 + 69.3324x_2x_4 - 0.0252x_2x_5 - 67.8183x_3x_4 + 0.2414x_3x_5 \\ - 2.1301x_4x_5$$

**A 方式小于 350**

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = -99.0055x_1^2 - 0.0849x_2^2 - 0.0727x_3^2 + 197.8690x_4^2 - 0.0297x_5^2 - 164.758x_1 \\ - 29.8972x_3 - 1.8848 \times 10^3x_4 + 15.0940x_5 + 1.1163x_1x_3 + 524.5372x_1x_4 \\ - 1.4645x_1x_5 + 0.0390x_2x_3 - 12.0145x_2x_4 - 0.0252x_2x_5 + 13.0739x_3x_4 \\ + 0.0351x_3x_5 - 1.9335x_4x_5$$

**B 方式大于 350**

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = -0.2488x_2^2 + 312.3198x_4^2 + 0.0282x_5^2 - 68.5474x_2 - 2.1335x_5 + 9.2650x_2x_4 \\ + 0.2414x_2x_5 - 6.7343x_4x_5$$

**B 方式小于 350**

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = -0.0262x_2^2 - 347.4684x_4^2 + 0.0318x_5^2 + 10.6772x_2 + 2.0345 \times 10^3x_4 \\ - 15.6490x_5 - 8.5260x_2x_4 + 0.0254x_2x_5 - 1.3046x_4x_5$$

**A 所有温度**

**B 所有温度**

### 附件三：程序代码

T1

MATLAB 程序

```
clc,clear
data = xlsread('附件 1.xlsx');
%data1 = data(1:5,1:2);
%plot(data1(:,1),data1(:,2))
%x = data1(:,1);y = data1(:,2);
%t = polyfit(x,y,2);
%plot(x,y,'*',x,polyval(t,x))
cut_size = [5,5,7,6,6,5,5,5,5,5,5,5,5,5,5,6,6,6,6,6];
count = 1;
%data_x = [];
num1 = [];
num2 = [];
hold on
r2_1 = []; % 拟合一次函数的平均 r2
r2_2 = []; % 拟合二次函数的平均 r2
for i=1:size(cut_size,2)
```

```

%data_x = [data_x;data(count:count+cut_size(i)-1,1:2)];
x = data(count:count+cut_size(i)-1,1); % 温度
y = data(count:count+cut_size(i)-1,2); %
count = count+cut_size(i);
[~,S2,~]=polyfit(x,y,2);
t2 = polyfit(x,y,2);
num2 = [num2;t2];
R2_2 = 1-S2.normr^2/norm(y-mean(y))^2;
r2_2 = [r2_2;R2_2];
[~,S1,~]=polyfit(x,y,1);
t1 = polyfit(x,y,1);
num1 = [num1;t1];
R2_1 = 1-S1.normr^2/norm(y-mean(y))^2;
r2_1 = [r2_1;R2_1];
% num1 = [num1;polyfit(x,y,1)];
% num2 = [num2;polyfit(x,y,2)];
plot(x,y) % 画出大致图像
end
r2_1 = sum(r2_1)/21;
r2_2 = sum(r2_2)/21;

set(gca,'XLim',[250 400]);%X 轴的数据显示范围
xlabel('温度(°C)')
ylabel('乙醇转化率(%)')
title('在不同催化剂组合下温度与乙醇转化率的关系')
%% 第一问画图
% x = data(40:44,1);
% y = data(40:44,2);
%% cftool
% f = @(n) 0.2286*exp(0.0138*n);
% t = 250:1:400;
% subplot(1,2,1)
% plot(x,y,'o-','LineWidth',2,'Color',[246,83,20]/255)
% hold on
% plot(t,f(t),'-','LineWidth',2,'Color',[124,187,0]/255)
% legend('实际数据','拟合数据')
% xlabel('温度(°C)')
% ylabel('乙醇转化率(%)')
%
% subplot(1,2,2)
% x = data(45:49,1);
% y = data(45:49,2);
%% cftool
% f = @(n) 0.006919*exp(0.0217*n);
% t = 250:1:400;
% plot(x,y,'o-','LineWidth',2,'Color',[246,83,20]/255)
% hold on
% plot(t,f(t),'-','LineWidth',2,'Color',[124,187,0]/255)
% legend('实际数据','拟合数据')
% xlabel('温度(°C)')
% ylabel('乙醇转化率(%)')

clc,clear
data = xlsread('附件 1.xlsx');
cut_size = [5,5,7,6,6,5,5,5,5,5,5,5,5,5,5,6,6,6,6];
count = 1;

```

```

num1 = [];
num2 = [];
hold on
r2_1 = []; % 拟合一次函数的平均 r2
r2_2 = []; % 拟合二次函数的平均 r2
for i=1:size(cut_size,2)
    %data_x = [data_x;data(count:count+cut_size(i)-1,1:2)];
    x = data(count:count+cut_size(i)-1,1); % 温度
    y = data(count:count+cut_size(i)-1,4); %
    count = count+cut_size(i);
    [~,S2,~]=polyfit(x,y,2);
    t2 = polyfit(x,y,2);
    num2 = [num2;t2];
    R2_2 = 1-S2.normr^2/norm(y-mean(y))^2;
    r2_2 = [r2_2;R2_2];
    [~,S1,~]=polyfit(x,y,1);
    t1 = polyfit(x,y,1);
    num1 = [num1;t1];
    R2_1 = 1-S1.normr^2/norm(y-mean(y))^2;
    r2_1 = [r2_1;R2_1];
%    num1 = [num1;polyfit(x,y,1)];
%    num2 = [num2;polyfit(x,y,2)];
    plot(x,y) % 画出大致图像
end
r2_1 = sum(r2_1)/21;
r2_2 = sum(r2_2)/21;

set(gca,'XLim',[250 400]);%X 轴的数据显示范围
xlabel('温度(℃)')
ylabel('乙醇转化率(%)' )
title('在不同催化剂组合下温度与乙醇转化率的关系')
%% 举例说明拟合优度高
x = data(24:29,1);
y = data(24:29,4);
f = @(n) 0.001121905*n.^2-0.499529524*n+57.88371429;
t = 250:1:400;
subplot(1,2,1)
plot(x,y,'o-','LineWidth',2,'Color',[246,83,20]/255)
hold on
plot(t,f(t),'-','LineWidth',2,'Color',[124,187,0]/255)
legend('实际数据','拟合数据')
xlabel('温度(℃)')
ylabel('乙醇转化率(%)' )

subplot(1,2,2)
x = data(41:44,1);
y = data(41:44,4);
%% cftool
f = @(n) 0.000747087*n.^2-0.244632836*n+19.81904051;
t = 275:1:400;
plot(x,y,'o-','LineWidth',2,'Color',[246,83,20]/255)
hold on
plot(t,f(t),'-','LineWidth',2,'Color',[124,187,0]/255)
legend('实际数据','拟合数据')
xlabel('温度(℃)')
ylabel('乙醇转化率(%)' )

```

```

%% 拟合附件 2 数据 分开
clc,clear
data = xlsread('附件 2.xlsx');

%% 时间与乙醇转化率的关系
subplot(2,3,1)
x = data(:,1);
y = data(:,2);
% cftool
f2 = @(n) 0.0001772*n.^2-0.1051*n+45.25;
t = 20:1:273;
plot(t,f2(t),'LineWidth',2,'color',[246,83,20]/255)
hold on
plot(x,y,'o','LineWidth',2,'Color',[124,187,0]/255)
xlabel('时间(min)')
ylabel('乙醇转化率(%)' )
title('时间与乙醇转化率的关系')
legend('拟合曲线','原始数据点')

%% 时间与乙烯选择性的关系
subplot(2,3,2)
x = data(:,1);
y = data(:,3);
% cftool
f2 = @(n) -7.952e-08*n.^3+2.906e-05*n.^2-0.0002758*n+4.216;
t = 20:1:273;
plot(t,f2(t),'LineWidth',2,'color',[246,83,20]/255)
hold on
plot(x,y,'o','LineWidth',2,'Color',[124,187,0]/255)
xlabel('时间(min)')
ylabel('乙烯选择性(%)' )
title('时间与乙烯选择性的关系')
legend('拟合曲线','原始数据点')

%% 时间与 C4 烯烃选择性的关系
subplot(2,3,3)
x = data(:,1);
y = data(:,4);
% cftool
f2 = @(n) -1.7e-06*n.^3+0.0008261*n.^2-0.1088*n+41.94;
t = 20:1:273;
plot(t,f2(t),'LineWidth',2,'color',[246,83,20]/255)
hold on
plot(x,y,'o','LineWidth',2,'Color',[124,187,0]/255)
xlabel('时间(min)')
ylabel('C4 烯烃选择性(%)' )
title('时间与 C4 烯烃选择性的关系')
legend('拟合曲线','原始数据点')
%% 时间与乙醛选择性的关系
subplot(2,3,4)
x = data(:,1);
y = data(:,5);
% cftool
f2 = @(n) 0.01557*n+ 4.808;

```

```

t = 20:1:273;
plot(t,f2(t),'LineWidth',2,'color',[246,83,20]/255)
hold on
plot(x,y,'o','LineWidth',2,'Color',[124,187,0]/255)
xlabel('时间(min)')
ylabel('乙醛选择性(% )')
title('时间与乙醛选择性的关系')
legend('拟合曲线','原始数据点')

%% 时间与碳数为 4-12 脂肪醇选择性的关系
subplot(2,3,5)
x = data(:,1);
y = data(:,6);
% cftool
f2 = @(n)0.0002245*n.^2-0.09848*n+ 41.84;
t = 20:1:273;
plot(t,f2(t),'LineWidth',2,'color',[246,83,20]/255)
hold on
plot(x,y,'o','LineWidth',2,'Color',[124,187,0]/255)
xlabel('时间(min)')
ylabel('碳数为 4-12 脂肪醇选择性(% )')
title('时间与碳数为 4-12 脂肪醇选择性的关系')
legend('拟合曲线','原始数据点')

%% 时间与甲基苯甲醛和甲基苯甲醇选择性的关系
subplot(2,3,6)
x = data(:,1);
y = data(:,7);
% cftool
f2 = @(n)4.753e-07*n.^3-0.0002985*n.^2+0.05497*n+1.631 ;
t = 20:1:273;
plot(t,f2(t),'LineWidth',2,'color',[246,83,20]/255)
hold on
plot(x,y,'o','LineWidth',2,'Color',[124,187,0]/255)
xlabel('时间(min)')
ylabel('甲基苯甲醛和甲基苯甲醇选择性(% )')
title('时间与甲基苯甲醛和甲基苯甲醇选择性的关系')
legend('拟合曲线','原始数据点')

%% 绘图程序 拟合附件 2 数据 合并
clc,clear
data = xlsread('附件 2.xlsx');
t = 20:1:273;
hold on

x = data(:,1);
y = data(:,2);
f2 = @(n) 0.0001772*n.^2-0.1051*n+45.25;
plot(t,f2(t),'LineWidth',2)

x = data(:,1);
y = data(:,3);
f2 = @(n) -5.93e-06*n.^2+0.003865*n+4.112;
plot(t,f2(t),'LineWidth',2,'color',[246,83,20]/255)

x = data(:,1);

```

```

y = data(:,4);
f2 = @(n)-1.7e-06*n.^3+0.0008261*n.^2-0.1088*n+41.94;
plot(t,f2(t),'LineWidth',2);

x = data(:,1);
y = data(:,5);
f2 = @(n)-2.12e-05*n.^2+0.02183*n+4.499;
plot(t,f2(t),'LineWidth',2)

x = data(:,1);
y = data(:,6);
f2 = @(n)0.0002245*n.^2-0.09848*n+ 41.84;
plot(t,f2(t),'LineWidth',2)

x = data(:,1);
y = data(:,7);
f2 = @(n)4.753e-07*n.^3-0.0002985*n.^2+0.05497*n+1.631;
plot(t,f2(t),'LineWidth',2)

legend('乙醇转化率(%)','乙烯选择性(%)','C4 烯烃选择性(%)','乙醛选择性(%)','碳数为 4-12 脂肪醇
选择性(%)','甲基苯甲醛和甲基苯甲醇选择性(%)')
title('反应物与生成物随时间变化趋势')
xlabel('时间(min)')
ylabel('比率(%')

plot(85,37.62,'ro',208,31.07,'ro',80,4.362,'ro',184,4.6,'ro')

%% C4 烯烃正态分布检验
clc,clear
data = xlsread('附件 2.xlsx');

time = data(:,1);
c4 = data(:,4);

c4 = c4';

[mu,sigma] = normfit(c4);
p1 = normcdf(c4,mu,sigma);
[h1,s1]=kstest(c4,[c4;p1]',0.05);

%% 450℃ S 类型曲线
clc,clear;
data = xlsread('附件 1.xlsx');
x = data(11:17,1);
y = data(11:17,2);

% cftool

f = @(x) 49.84 + 31.01*cos(0.01554*x) + 22.17*sin(0.01554*x);
n = 250:450;
y_p = f(n);

plot(n,y_p,'LineWidth',2,'Color',[246,83,20]/255)

hold on

```



```
plot([250,450],[87.93,87.93],':','LineWidth',1.5,'Color',[124,187,0]/255)
```

```
xlabel('温度(°C)')
```

```
ylabel('乙醇转化率(%))')
```

```
title('乙醇转化率随温度的变化曲线')
```

```
legend('拟合曲线','平稳渐近线')
```

```
close
```

```
x = data(11:17,1);
```

```
y = data(11:17,4);
```

```
f = @(x) 29.57+7.831*cos(x*0.01805)+23.34*sin(x*0.01805);
```

```
n = 250:450;
```

```
y_p = f(n);
```

```
plot(n,y_p,'LineWidth',2,'Color',[246,83,20]/255)
```

```
hold on
```

```
plot([250,418],[54.19,54.19],':','LineWidth',1.5,'Color',[124,187,0]/255)
```

```
xlabel('温度(min)')
```

```
ylabel('C4 烯烃选择性(%))')
```

```
title('C4 烯烃选择性随温度的变化曲线')
```

```
legend('拟合曲线','峰值对应直线')
```

T2

MATLAB 程序

```
clc,clear
```

```
data = xlsread('附件 1(2).xlsx','Sheet3');
```

```
x1 = data(1:84,1); %
```

```
x2 = data(1:84,2);
```

```
x3 = data(1:84,3);
```

```
x4 = data(1:84,4);
```

```
x5 = data(1:84,5);
```

```
%% A 乙醇选择性
```

```
y = data(1:84,7);
```

```
X = [ones(size(x1)) x1.^2 x2.^2 x3.^2 x4.^2 x5.^2 x1 x2 x3 x4 x5 x1.*x2 x1.*x3 ...
```

```
    x1.*x4 x1.*x5 x2.*x3 x2.*x4 x2.*x5 x3.*x4 x3.*x5 x4.*x5];
```

```
[b,bint,r,rint,stats] = regress(y,X);
```

```
f = @(x1,x2,x3,x4,x5) -0.189*x1.^2-0.0365*x2.^2+0.0303*x3.^2+13.0233*x4.^2+0.0018*x5.^2 ...
```

```
    -29.1403*x1+4.4008*x2-64.5004*x4-0.9115*x5+0.0567*x1.*x3+15.1890*x1.*x4-0.0184*x1.*x5 ...
```

```
    -0.0133*x2.*x3+0.9095*x2.*x4-4.6446e-4*x2.*x5-0.8361*x3.*x4+0.0019*x3.*x5-0.0090*x4.*x5;
```

```
f_max = 0;
```

```
coeff = [];
```

```
for x5=250:55:400
```

```
    for x1=1:0.5:5
```

```
        for x3=0:25:200
```

```
            for x4=0.3:0.01:2.1
```

```
                for x2=33.5:25:200
```

```
                    if f(x1,x2,x3,x4,x5)>f_max && f(x1,x2,x3,x4,x5)<99
```



```
f = @(x1,x2,x3,x4,x5) -0.0020*x2.^2-12.2635*x4.^2+6.8980e-4*x5.^2+0.1311*x2+47.45469*x4-
0.3323*x5-0.1631*x2.*x4 ...
+0.0014*x2.*x5-0.0085*x4.*x5;
```

T3

MATLAB 程序

```
%% T3
clc,clear
%% A 大于 350 情况下
data = xlsread('T3 数据.xlsx','A1 大于 350');
x1 = data(:,1);
x2 = data(:,2);
x3 = data(:,3);
x4 = data(:,4);
x5 = data(:,5);

y = data(:,6);

X = [ones(size(x1)) x1.^2 x2.^2 x3.^2 x4.^2 x5.^2 x1 x2 x3 x4 x5 x1.*x2 x1.*x3 ...
x1.*x4 x1.*x5 x2.*x3 x2.*x4 x2.*x5 x3.*x4 x3.*x5 x4.*x5];
[b,bint,r,rint,stats] = regress(y,X);

f = @(x1,x2,x3,x4,x5) -354.6848*x1.^2-1.0814*x2.^2+0.1727*x3.^2+112.9673*x4.^2+0.0315*x5.^2-
1.6419e+3*x1 ...
-1.7151e+03*x4-9.7910*x5+4.3587*x1.*x3+1.7045e+3*x1.*x4-0.6388*x1.*x5+0.6056*x2.*x3 ...
+69.3324*x2.*x4-0.0252*x2.*x5-67.8183*x3.*x4+0.2414*x3.*x5-2.1301*x4.*x5;

f_max = 0;
coeff = [];
for x5=250:50:400
    for x1=1:0.5:5
        for x3=0:25:200
            for x4=0.3:0.01:2.1
                for x2=33.5:25:200
                    if f(x1,x2,x3,x4,x5)>f_max && f(x1,x2,x3,x4,x5)<100
                        coeff = [x1,x2,x3,x4,x5];
                        f_max=f(x1,x2,x3,x4,x5);
                    end
                end
            end
        end
    end
end

%% A 小于 350
data = xlsread('T3 数据.xlsx','A1 小于 350');
x1 = data(:,1);
x2 = data(:,2);
x3 = data(:,3);
x4 = data(:,4);
x5 = data(:,5);

y = data(:,6);

X = [ones(size(x1)) x1.^2 x2.^2 x3.^2 x4.^2 x5.^2 x1 x2 x3 x4 x5 x1.*x2 x1.*x3 ...
```

```

x1.*x4 x1.*x5 x2.*x3 x2.*x4 x2.*x5 x3.*x4 x3.*x5 x4.*x5];
[b,bint,r,rint,stats] = regress(y,X);

f = @(x1,x2,x3,x4,x5) -99.0055*x1.^2-0.0849*x2.^2-0.0727*x3.^2+197.869*x4.^2-0.0297*x5.^2-
164.758*x1 ...
-29.8972*x3-1.8448e+03*x4+15.094*x5+1.1163*x1.*x3+524.5372*x1.*x4-
1.4645*x1.*x5+0.0390*x2.*x3 ...
-12.0145*x2.*x4-0.0252*x2.*x5+13.0739*x3.*x4+0.0351*x3.*x5-1.9335*x4.*x5;

%% B 小于 350
data = xlsread('T3 数据.xlsx','B 小于 350');
x1 = data(:,1);
x2 = data(:,2);
x3 = data(:,3);
x4 = data(:,4);
x5 = data(:,5);

y = data(:,6);

X = [ones(size(x1)) x1.^2 x2.^2 x3.^2 x4.^2 x5.^2 x1 x2 x3 x4 x5 x1.*x2 x1.*x3 ...
x1.*x4 x1.*x5 x2.*x3 x2.*x4 x2.*x5 x3.*x4 x3.*x5 x4.*x5];
[b,bint,r,rint,stats] = regress(y,X);

f = @(x1,x2,x3,x4,x5) -0.0262*x2.^2-347.4684*x4.^2+0.0318*x5.^2+10.6772*x2+2.0346e+3*x4 ...
-15.6490*x5-8.526*x2.*x4+0.0254*x2.*x5-1.3046*x4.*x5;

%% B 大于 350
data = xlsread('T3 数据.xlsx','B 大于 350');
x1 = data(:,1);
x2 = data(:,2);
x3 = data(:,3);
x4 = data(:,4);
x5 = data(:,5);

y = data(:,6);

X = [ones(size(x1)) x1.^2 x2.^2 x3.^2 x4.^2 x5.^2 x1 x2 x3 x4 x5 x1.*x2 x1.*x3 ...
x1.*x4 x1.*x5 x2.*x3 x2.*x4 x2.*x5 x3.*x4 x3.*x5 x4.*x5];
[b,bint,r,rint,stats] = regress(y,X);

f = @(x1,x2,x3,x4,x5) -0.2488*x2.^2+312.3198*x4.^2+0.0282*x5.^2-68.5474*x2-
2.1335*x5+9.265*x2.*x4 ...
+0.2414*x2.*x5-6.7343*x4.*x5;

%% A 所有温度
data = xlsread('T3 数据.xlsx','A');
x1 = data(:,1);
x2 = data(:,2);
x3 = data(:,3);
x4 = data(:,4);
x5 = data(:,5);

y = data(:,6);

X = [ones(size(x1)) x1.^2 x2.^2 x3.^2 x4.^2 x5.^2 x1 x2 x3 x4 x5 x1.*x2 x1.*x3 ...
x1.*x4 x1.*x5 x2.*x3 x2.*x4 x2.*x5 x3.*x4 x3.*x5 x4.*x5];

```

```
[b,bint,r,rint,stats] = regress(y,X);

f = @(x1,x2,x3,x4,x5) -184.2319*x1.^2-3.1900*x2.^2+2.1177*x3.^2+169.5684*x4.^2+0.1424*x5.^2-
476.6628*x1 ...
+342.0947*x2-1.6856e+03*x4-86.6135*x5+2.1971*x1.*x3+917.8615*x1.*x4-1.7085*x1.*x5-
0.4243*x2.*x3 ...
+68.9129*x2.*x4-0.0018*x2.*x5-67.7020*x3.*x4+0.1091*x3.*x5-0.0370*x4.*x5;

%% B 所有温度
data = xlsread('T3 数据.xlsx','B');
x1 = data(:,1);
x2 = data(:,2);
x3 = data(:,3);
x4 = data(:,4);
x5 = data(:,5);

y = data(:,6);

X = [ones(size(x1)) x1.^2 x2.^2 x3.^2 x4.^2 x5.^2 x1 x2 x3 x4 x5 x1.*x2 x1.*x3 ...
x1.*x4 x1.*x5 x2.*x3 x2.*x4 x2.*x5 x3.*x4 x3.*x5 x4.*x5];
[b,bint,r,rint,stats] = regress(y,X);

f = @(x1,x2,x3,x4,x5) -0.1004*x2.^2-1.5079*x4.^2+0.1048*x5.^2+42.0561*x2+8.3442e+3*x4-
58.6887*x5 ...
-35.20*x2.*x4+0.1039*x2.*x5-3.8063*x4.*x5;
```

```
T4
MATLAB 程序
clc,clear
%% C4 二次 A1
f = @(x) -0.00211*x.^2+1.4222*x-190.783428571429;
n=220:400;
plot(n,f(n),'LineWidth',1.5,'color',[246,83,20]/255)
hold on
plot([325,325],[0,f(325)],'Color',[124,187,0]/255)
plot([220,325],[f(325),f(325)],'Color',[124,187,0]/255)

plot([337,337],[0,f(337)],'Color',[124,187,0]/255)
plot([220,337],[f(337),f(337)],'Color',[124,187,0]/255)

plot(325,48.56,'o','MarkerFaceColor','k')
plot(337,48.87,'o','MarkerFaceColor','k')
xlabel('温度(℃)')
ylabel('选择性(%)')
title('A1 催化剂组合下 C4 烯烃选择性随温度变化的曲线图')
```

```
%% 乙醇 A2
f = @(x) 0.2377*exp(0.01636*x);
plot(n,f(n),'LineWidth',1.5,'color',[246,83,20]/255)
xlabel('温度(℃)')
ylabel('转化率(%)')
title('A2 催化剂组合下乙醇转化率随温度变化的曲线图')
```

```
%%
clc,clear
data = xlsread('附件 1(2).xlsx','Sheet1');
```

```

x = data(153:157,1);
y1 = data(153:157,2);y2 = data(153:157,3);y3 = data(153:157,4);
y4 = data(153:157,5);y5 = data(153:157,6);y6 = data(153:157,7);y7 = data(153:157,8);
hold on
% plot(x,y1)
% plot(x,y2)
% plot(x,y3)
% plot(x,y4)
% plot(x,y5)
plot(x,y6,'LineWidth',1.5)
% plot(x,y7)
y1 = data(158:162,2);y2 = data(158:162,3);y3 = data(158:162,4);
y4 = data(158:162,5);y5 = data(158:162,6);y6 = data(158:162,7);y7 = data(158:162,8);
% plot(x,y1)
% plot(x,y2)
% plot(x,y3)
% plot(x,y4)
% plot(x,y5)
plot(x,y6,'LineWidth',1.5)
% plot(x,y7)
legend('装料方式 1 甲基苯甲醛和甲基苯甲醇选择性(%)','装料方式 2 甲基苯甲醛和甲基苯甲醇选
择性(%)')
xlabel('温度(°C)')
title('不同装料方式对产物的影响')
ylabel('选择性(%)')

```

灵敏度分析代码

MATLAB 程序

%% 灵敏度分析

clc,clear

data = xlsread('T3 数据.xlsx','A1 大于 350');

x1 = data(:,1);

x2 = data(:,2);

x3 = data(:,3);

x4 = data(:,4);

x5 = data(:,5);

y = data(:,6);

X = [ones(size(x1)) x1.^2 x2.^2 x3.^2 x4.^2 x5.^2 x1 x2 x3 x4 x5 x1.\*x2 x1.\*x3 ...

x1.\*x4 x1.\*x5 x2.\*x3 x2.\*x4 x2.\*x5 x3.\*x4 x3.\*x5 x4.\*x5];

[b,bint,r,rint,stats] = regress(y,X);

f = @(x1,x2,x3,x4,x5) -354.6848\*x1.^2-1.0814\*x2.^2+0.1727\*x3.^2+112.9673\*x4.^2+0.0315\*x5.^2-  
1.6419e+3\*x1 ...

-1.7151e+03\*x4-9.7910\*x5+4.3587\*x1.\*x3+1.7045e+3\*x1.\*x4-0.6388\*x1.\*x5+0.6056\*x2.\*x3 ...

+69.3324\*x2.\*x4-0.0252\*x2.\*x5-67.8183\*x3.\*x4+0.2414\*x3.\*x5-2.1301\*x4.\*x5;

y\_f = f(x1,x2,x3,x4,x5);

a = sum(y\_f)/size(y\_f,1);

y\_f1 = f(x1\*1.05,x2,x3,x4,x5);

b = sum(y\_f1)/size(y\_f1,1);

```

y_f1 = f(x1,x2*1.05,x3,x4,x5);
c = sum(y_f1)/size(y_f1,1);

y_f1 = f(x1,x2,x3*1.05,x4,x5);
d = sum(y_f1)/size(y_f1,1);

y_f1 = f(x1,x2,x3,x4*1.05,x5);
e = sum(y_f1)/size(y_f1,1);

y_f1 = f(x1,x2,x3,x4,x5*1.05);
f = sum(y_f1)/size(y_f1,1);

y_hub = [a b;a c;a d;a e;a f];
b = bar(y_hub);
set(gca,'XTickLabel',{'改变 CO 质量','改变 SiO2 质量','改变 HAP 质量','改变乙醇浓度','改变温度'})
ylabel('C4 烯烃收率')
title('改变不同催化条件对 C4 烯烃收率的影响')

%%
%% 柱状图绘制
clc,clear
data = xlsread('附件 1.xlsx');
data = data(1:5,:);

y1 = data(:,2);
y2 = data(:,3);
y3 = data(:,4);
y4 = data(:,5);
y5 = data(:,6);
y6 = data(:,7);
y7 = data(:,8);

bar([y2,y3,y4,y5,y6,y7])
hold on;
plot(1:5,y1,'LineWidth',1.5,'Color',[124,187,0]/255);
plot(1:5,y1,'o','MarkerFaceColor','k')
legend('乙烯选择性 (%)','C4 烯烃选择性(',')','乙醛选择性(',')','碳数为 4-12 脂肪醇选择性(',')','甲
基苯甲醛和甲基苯甲醇选择性(',')','其他生成物的选择性(',')','乙醇转化率(',')')
set(gca,'XTickLabel',{'250','275','300','350','400'})
ylabel('转化率&选择性(%)')

```