

## 乙醇制备 C4 烯烃催化剂组合的分析与设计

**摘 要** 本文主要讨论乙醇催化偶合制备 C4 烯烃时, 不同催化剂组合及温度对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的影响、C4 烯烃收率最高时的催化剂组合与温度最优化以及实验设计问题。

针对问题一, 分析附件 1 中每种催化剂组合数据规律, 分别建立乙醇转化率、C4 烯烃的选择性与温度之间的一元二次回归模型。基于最小二乘法, 运用 Matlab 中 Curve Fitting 工具箱的 polyfit() 函数对该模型进行求解, 得到回归系数, 进而通过分析所得曲线的变化规律得到结论: 在一定范围内随着温度升高, 乙醇的转化率与 C4 烯烃的选择性均会增高, 但若温度过高, 则 C4 烯烃的选择性可能会降低。对附件 2 中的数据进行了对比分析, 并结合化学反应机理得到结论: 碳数为 4-12 脂肪醇参与了乙醛的生成, 乙醇转化率随着时间增大逐渐减小, C4 烯烃选择性随时间变化的趋势较为平稳, 随着反应时间增加, 各产物的选择性都趋于平稳, 即化学反应达到平衡状态。

针对问题二, 需分析不同催化剂组合及温度对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性大小的影响。首先, 用控制变量的方法对附件 1 中的数据进行分类对比, 通过定性分析得到相应结论。然后, 在 350°C 下不考虑因素间的交互作用时, 结合正交试验并对附件 1 中数据进行分析, 得到: Co 负载量对 C4 烯烃选择性的影响最大, Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比对 C4 烯烃选择性的影响最小。最后, 结合实际考虑因素间交互作用, 分别建立 C4 烯烃选择性、乙醇转化率与各因素及其交互作用的多元多项式回归模型, 并利用 Matlab 中 stepwise() 函数求解得到: Co 负载量与 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比共同作用对乙醇转化率影响最大, 温度对 C4 烯烃的选择性影响最大。

针对问题三, 首先在问题二多元回归模型的基础上, 给出 C4 烯烃收率的函数表达式。其次以温度、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和、乙醇浓度、Co 负载量作为决策变量, 以最高 C4 烯烃收率作为目标函数, 以各个影响因素的取值范围作为约束条件, 建立 C4 烯烃收率最高的优化模型。然后基于最小二乘法, 利用 Matlab 中的 quadprog() 函数对该模型求解, 得到: C4 烯烃最优收率为 56.3%。再改变温度约束条件, 使得最高温度不超过 350 度, 得到此时 C4 烯烃最优收率为 29.8%。

针对问题四, 结合前三问的分析结论, 为更好探究催化剂等因素对反应的影响, 可增加五次实验设计: 第一次进行 A1 组在 400°C 时的实验; 第二次进行 A4 组在 450°C 时的实验; 第三、四次分别选取问题二中正交试验的最优因素组合进行实验; 第四次选取问题三中最优解时的因素组合进行实验, 并说明了其合理性。

**关键词:** 乙醇制备 C4 烯烃; 催化剂组合; 多元多项式回归; 优化模型

## 一、问题重述

随着当前化工产业的不断发展，烯烃的需求量逐年增大，因此 C4 烯烃的制备也备受人们关注。相比于传统的化石能源，乙醇是一种能够生产制备 C4 烯烃的优良原料。在用乙醇制备 C4 烯烃过程中，C4 烯烃的选择性和 C4 烯烃收率受催化剂组合和温度的影响，其中催化剂由 Co 负载量、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比、乙醇浓度等组合而成。由于不同的催化剂对反应的影响效果不同，因此通过设计分析催化剂组合，探索乙醇催化偶合制备 C4 烯烃的工艺条件具有实用价值和现实意义<sup>[1]</sup>。

某化工实验室针对不同催化剂在不同温度下做了一系列实验，并将结果记录在附件 1、2 中，名词解释与附件说明如表 1 所示。

表 1 名词解释与附件说明

温度	反应温度。
选择性	某一个产物在所有产物中的占比。
时间	催化剂在乙醇氛围下的反应时间，单位分钟（min）。
Co 负载量	Co 与 SiO <sub>2</sub> 的重量之比。
HAP	一种催化剂载体，中文名称羟基磷灰石。
Co/SiO <sub>2</sub> 和 HAP 装料比	Co/SiO <sub>2</sub> 和 HAP 的质量比。
乙醇浓度	乙醇按每分钟某毫升加入。
乙醇转化率	单位时间内乙醇的单程转化率，其值为 $100\% \times (\text{乙醇进气量} - \text{乙醇剩余量}) / \text{乙醇进气量}$ 。
C4 烯烃收率	其值为乙醇转化率 $\times$ C4 烯烃的选择性。
附件 1	性能数据表。
附件 2	350 度时给定的某种催化剂组合的测试数据。

通过数学建模完成以下问题：

问题一：对附件 1 中的每种催化剂组合，分别研究乙醇转化率、C4 烯烃的选择性与温度的关系，并对附件 2 中 350 度时给定的催化剂组合在一次实验不同时间的测试结果进行分析。

问题二：探讨不同催化剂组合及温度对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性大小的影响。

问题三：如何选择催化剂组合与温度，使得在相同实验条件下 C4 烯烃收率尽可能高。若使温度低于 350 度，又如何选择催化剂组合与温度，使得 C4 烯烃收率尽可能高。

问题四：如果允许再增加 5 次实验，应如何设计，并给出详细理由。



## 二、问题分析

### 2.1 问题一的分析

针对问题一，对附件 1 中每种催化剂组合，分别对乙醇转化率与温度、C4 烯烃的选择性与温度之间的关系进行分析。通过对每个实验组中不同温度下的乙醇转化率以及 C4 烯烃的选择性的数值变化趋势判断可知数值大致趋势为递增，但是某些数值在增加到某个温度后会下降，因此一元线性回归方程不能对数据进行很好的拟合。又由于自变量的幂次越高对回归系数的解释越难，且回归函数可能不稳定，因此为了能够对数据的变化趋势进行更加准确地描述，此处将选择建立一元二次多项式回归模型<sup>[2]</sup>。基于最小二乘法，运用 Matlab 中 Curve Fitting 工具箱的 polyfit() 函数对该模型进行求解，得到回归系数，进而通过分析所得曲线的变化规律得到乙醇转化率、C4 烯烃的选择性与温度之间的关系。

对附件 2 中 350 度时乙醇的转化率与选择性在不同时间时的测试结果进行分析。通过对给定数据进行观察，并结合乙醇制备烯烃简要的反应机理如图 1<sup>[3]</sup>，可以看出，C4 烯烃和碳数为 4-12 的脂肪醇在所有产物中的占比较高，因此考虑将 C4 烯烃和碳数为 4-12 脂肪醇分别作为一类，将其余的所有产物作为一类。又由于本文主要探索乙醇偶合制备 C4 烯烃的工艺，因此乙醇转化率和 C4 烯烃收率也是一个重要的考察量，将乙醇转化率和 C4 烯烃收率分别作为一类。对五类数据进行拟合，并对测试结果与反应时间的关系进行分析。

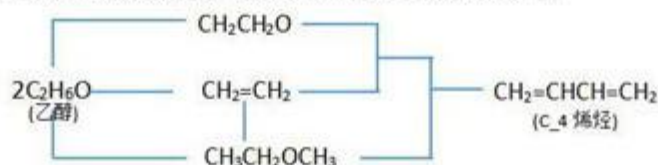


图1 乙醇制备 C4 烯烃简要反应机理

### 2.2 问题二的分析

针对问题二，用多种方法进行分析。首先，通过控制变量的方法，每次控制 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量之和、Co 负载量、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比、HAP 使用与否、装料方式、乙醇浓度中的一个因素变化，对附件 1 中的 21 组试验数据进行分类组合对比，定性分析不同催化剂组合及温度对反应的影响。

其次，不考虑因素间的交互作用，对 6 种影响因素进行定量分析。由于试验因素较多，全面试验方法受限制，因此考虑结合正交试验设计，减少试验次数、提高试验效率，对多因素试验进行分析<sup>[4]</sup>。试验结果分析流程如图 2 所示。

最后，由于实际试验中，各因素间会互相影响，所以考虑交互作用，分别建立 C4 烯烃选择性与乙醇转化率的多元多项式回归模型。首先，将催化剂组合中的 6 种影响因素及温度作为回归因子。然后，对各因素间的相互影响进行考虑，由实际情况出发，考虑温度与乙醇浓度、Co 负载量，Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量之

和与乙醇浓度、Co 负载量、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比，乙醇浓度与 Co 负载量、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比，Co 负载量与 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比之间的交互作用。由于各因素量纲及数量级相差较大，因此对数据进行标准化处理，列出标准化多元二次多项式回归方程。最后利用变量代换，将多项式方程化为线性回归方程，再利用 Matlab 中 stepwise 函数逐步回归，对标准回归系数进行求解，并对回归方程进行显著性检验，确定最佳的回归模型。分析不同催化剂组合及温度对反应的影响。

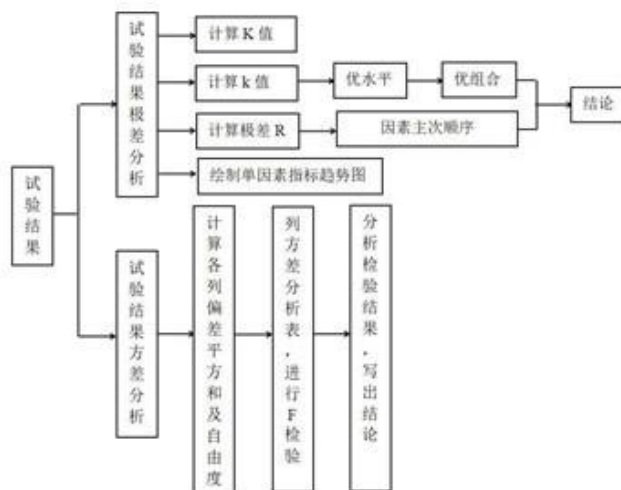


图2 正交试验结果分析流程

### 2.3 问题三的分析

针对问题三，由于需要通过选择催化剂组合与温度求解使得 C4 烯烃收率尽可能高时的最佳方案，因此考虑建立优化模型。在问题二模型的基础上将响应变量换为 C4 烯烃收率，建立标准多项式回归方程并进行求解，求解过程与问题二中回归模型求解步骤相同。得到 C4 烯烃选择性的最优标准回归方程，其中回归因子即为决定 C4 烯烃收率的决策变量；由于最终目标是要使得 C4 烯烃收率最高，因此将所求标准化回归系数转化为普通最小二乘回归系数，得到 C4 烯烃实际收率的普通多元多项式回归方程，并将其作为目标函数；根据已有数据，对 C4 烯烃收率较高时的各个决策变量的取值范围进行确定，以各个决策变量的取值范围作为约束条件。

利用 Matlab 中的 quadprog() 函数对此优化模型进行求解，得到 C4 烯烃最高收率和对应的因素取值。再改变温度的约束条件，使得温度不超过 350℃，并对此时最佳催化剂组合与温度进行求解，得到温度不超过 350℃时 C4 烯烃最高收率和对应的因素取值。

### 2.4 问题四的分析

针对问题四，综合考虑问题一、二、三，对于附件中没有的改变某个实验条件可能使得实验结果更优的进行实验，对于因缺少数据而使得某个结论说服力弱的进行实验。

### 三、模型假设

为了便于模型建立与求解，现作如下假设：

1. 假设附件 1 中数据已经达到化学平衡；
2. 假设反应温度保持恒定，忽略化学反应放热吸热；
3. 假设问题四中设计的实验条件均能达到。

### 四、符号说明

符号	说明	单位
$\alpha_0$	乙醇转化率(%)	/
$\alpha_1$	C4 烯烃的选择性(%)	/
$\varphi$	C4 烯烃收率(%)	/
$T$	温度	°C
$X_1$	Co/SiO <sub>2</sub> 和 HAP 的质量和	mg
$X_2$	乙醇浓度	ml/min
$X_3$	Co 负载量(%)	wt
$X_4$	Co/SiO <sub>2</sub> 和 HAP 装料比	/
$X_5$	HAP 使用(1 或 0)	/
$X_6$	装料方式(I或II)	/

### 五、模型建立及求解

#### 5.1 问题一模型建立与求解

对附件 1 中每种催化剂组合，分别建立乙醇转化率、C4 烯烃的选择性与温度之间的一元二次多项式回归模型，并对拟合后所得曲线进行分析。对附件 2 中给定的 350°C 时乙醇的转化率与 C4 烯烃的选择性在不同时间的实验结果，将数据进行分类并对实验结果拟合并分析。

##### 5.1.1 附件 1 中乙醇转化率、C4 烯烃的选择性与温度的关系

由问题一分析，为了进行较好的拟合，且自变量的幂次越高对回归系数的解释越难且回归函数不稳定，因此建立一元二次多项式回归模型。

#### 1. 一元二次多项式回归模型建立

乙醇转化率 $\alpha_0$ 与温度 $T$ 之间存在相关关系

$$\alpha_0 = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2$$

其中 $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ 是未知参数，称为回归系数或回归参数； $T$ 表示温度，是可以测量并可控的变量，称为回归因子或预测变量； $\alpha_0$ 为响应变量。若其 $n$ 次观测值为 $T_i, i=1,2,\dots,n$ 则这 $n$ 个观测值可以写为如下形式



$$\begin{cases} \alpha_{01} = \beta_0 + \beta_1 T_1^2 + \beta_2 T_1, \\ \alpha_{02} = \beta_0 + \beta_1 T_2^2 + \beta_2 T_2, \\ \dots\dots\dots \\ \alpha_{0n} = \beta_0 + \beta_1 T_n^2 + \beta_2 T_n, \end{cases} \quad (1)$$

同理可得 C4 烯烃的选择性 $\alpha_1$ 与温度 $T$ 之间的一元多项式回归模型,即只需将 $\alpha_0$ 与 $T$ 模型中的 $\alpha_0$ 与相应的分量 $\alpha_{01}, \alpha_{02}, \dots, \alpha_{0n}$ 换为 $\alpha_1, \alpha_{11}, \alpha_{12}, \dots, \alpha_{1n}$ ,将未知参数由 $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ 换为 $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2$ 。

综上所述,分别建立乙醇转化率 $\alpha_0$ 与温度 $T$ 之间的一元多项式回归模型以及 C4 烯烃的选择性 $\alpha_1$ 与温度 $T$ 之间的一元多项式回归模型

$$\begin{aligned} \alpha_{0i} &= \beta_0 + \beta_1 T_i^2 + \beta_2 T_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \\ \alpha_{1i} &= \gamma_0 + \gamma_1 T_i^2 + \gamma_2 T_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $\alpha_{0i}$ 为第 $i$ 个温度下乙醇转化率; $\alpha_{1i}$ 为第 $i$ 个温度下 C4 烯烃的选择性; $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \gamma_0, \gamma_1, \gamma_2$ 是未知参数; $T_i$ 是第 $i$ 个温度。

## 2. 一元多项式回归模型求解

利用 Matlab 中 Curve Fitting 工具箱对一元多项式回归方程进行求解,得到每个催化剂组合中的乙醇转化率与温度之间的一元多项式回归模型,以及 C4 烯烃的选择性与温度之间的一元多项式回归模型,程序见附录 1。由于篇幅限制,表 2、3 仅展示前两个个催化剂组合和后两个催化剂组合中的回归系数,具体结果见附录 2、3。

表 2 乙醇转化率与温度的回归模型系数

催化剂组数	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$R^2$
1	141.8	0.0025	-1.194	0.9797
2	-227.4	-0.0007	1.106	0.9911
20	190.1	0.0028	-1.445	0.9902
21	228.7	0.0033	-1.711	0.9966

表 3 C4 烯烃的选择性与温度的回归模型系数

催化剂组数	$\gamma_0$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$R^2$
1	-190.8	-0.0021	1.422	0.916
2	234.7	0.0031	-1.646	0.9803
20	-12.13	0.0003	-0.02167	0.9709
21	-9.858	0.0005	-0.06002	0.9971

从表 2 及表 3 中可知,决定系数 $R^2$ 都大于 0.9,即回归可以减少因变量 90% 以上变异,因此从决定系数可以看出回归方程高度显著,回归效果较好。选择其中的四个催化剂组合 A1, A3, A8, B2 画出其回归函数图像如图 3,程序见附录 4。

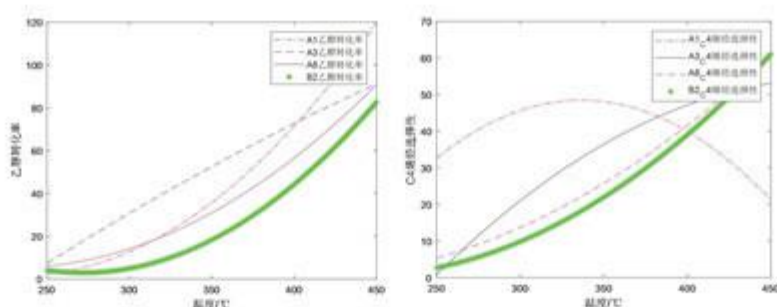


图 3(a)  $\alpha_0$ - $T$  变化曲线

图 3(b)  $\alpha_1$ - $T$  变化曲线

图 3 乙醇的转化率 $\alpha_0$ 与 C4 烯烃的选择性 $\alpha_1$ 随温度  $T$  变化曲线

由图 3 可知，在一定范围内随着温度升高，乙醇的转化率与 C4 烯烃的选择性均会增高，但是由 A1 和 A3 催化组合的图像可知若温度过高，则 C4 烯烃的选择性可能会降低。

### 5.1.2 附件 2 中在一次实验不同时间的测试结果分析

结合实际化学反应和附件 2 中数据，将计算出的 C4 烯烃收率与 C4 烯烃选择性、碳数为 4-12 脂肪醇的选择性、乙醛选择性、乙醇转化率作为考虑的五大类，它们随时间变化的具体数据如表 4 所示。其中 C4 烯烃收率为乙醇转化率与 C4 烯烃的选择性的乘积。

表 4 350°C 时给定的某种催化剂组合的数据

时间 (min)	乙醇转 化率(%)	C4 烯烃选 择性(%)	碳数为 4-12 脂肪 醇选择性 (%)	乙醛选择 性(%)	C4 烯烃 收率(%)
20	43.5	39.9	39.7	5.17	17.37540804
70	37.8	38.55	37.36	5.6	14.56733047
110	36.6	36.72	32.39	6.37	13.42349545
163	32.7	39.53	31.29	7.82	12.93495022
197	31.7	38.96	31.49	8.19	12.35425379
240	29.9	40.32	32.36	8.42	12.03722565
273	29.9	39.04	30.86	8.79	11.67530575

再将表 4 中的 C4 烯烃选择性、碳数为 4-12 脂肪醇的选择性、乙醇转化率、乙醛选择性、C4 烯烃收率五类数据绘制到同一张图上，如图 4 所示。



图 4 五类数据随时间变化图

通过图 4 可以看出随着时间增加, 碳数为 4-12 脂肪醇选择性减小的同时, 乙醛的选择性在增加, 说明碳数为 4-12 脂肪醇参与了乙醛的生成。乙醇转化率先增大然后逐渐减小; C4 烯烃选择性随时间变化的趋势较为平稳且值在 39%; C4 烯烃收率随时间的增大在不断减少。综上, 随着反应时间增加, 各产物的选择性都趋于平稳, 即化学反应达到平衡状态。

## 5.2 问题二模型建立与求解

首先通过控制变量的方法, 对 21 组试验数据进行组合对照, 进行直观定量分析。然后结合用水平正交试验的方法, 不考虑因素间的交互作用, 对 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和、乙醇浓度、Co 负载量、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比、HAP 使用与否和装料方式 6 种影响因素进行分析。最后结合实际, 考虑各因素间相互影响, 分别建立 C4 烯烃选择性、乙醇转化率与各因素的多元多项式回归模型。

### 5.2.1 控制变量组合对照

实际试验中, 各因素间会互相影响产生交互作用, 所以通过控制变量的方法, 对 21 组试验数据进行组合对照, 分析不同催化剂组合及温度对反应的影响。用 Matlab 进行图像绘制, 程序见附录 5。

#### 1. 乙醇浓度

当 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量之和相同、Co 负载量相同、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比相同、都使用 HAP 催化剂和同种装料方式, 只改变乙醇浓度时, 分别将 A1-A3、A2-A5、A7-A8-A9-A12、B1-B5、B2-B7 组试验进行对照, 得到乙醇转化率及 C4 烯烃选择性随温度变化趋势如图 5、图 6 所示。

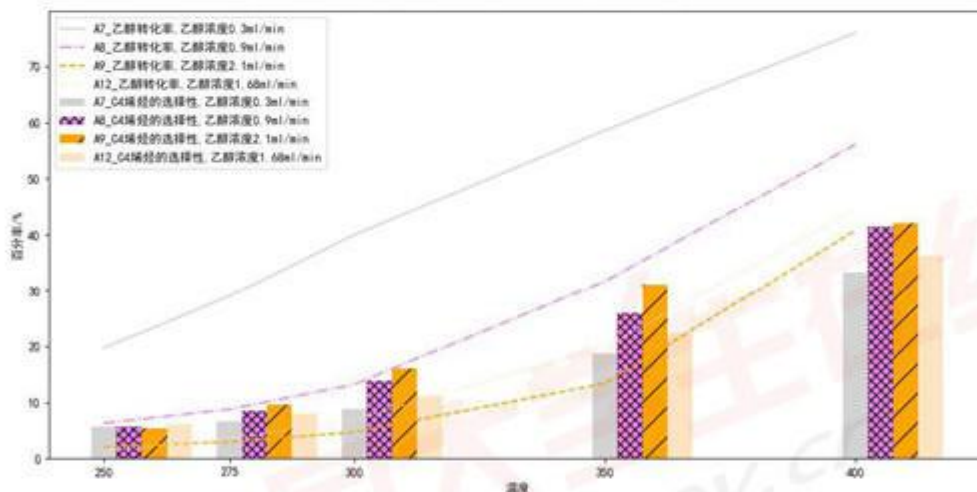


图 5 只改变乙醇浓度时 A7-A8-A9-A12 组  $\alpha_0$  及  $\alpha_1$  随 T 变化趋势

由图 5 可以看出, 在 A7-A8-A9-A12 组中乙醇浓度越高乙醇转化率越低, 且乙醇转化率随温度升高逐渐增大。同一温度下, C4 烯烃选择性在乙醇浓度为 2.1 ml/min 时最高, 0.3 ml/min 时最低, 且随着温度升高 C4 烯烃选择性会逐渐增大, 但由于同一温度下的柱状图的高度较为相近, 可以认为此时乙醇浓度对 C4



烯烃选择性的影响较小。

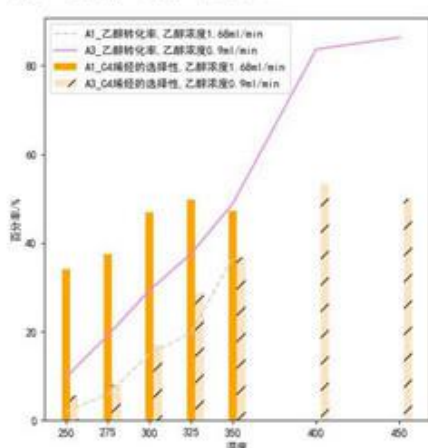


图 6(a) A1-A3 组

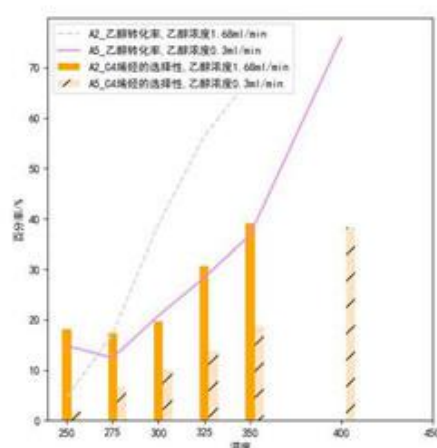


图 6(b) A2-A5 组

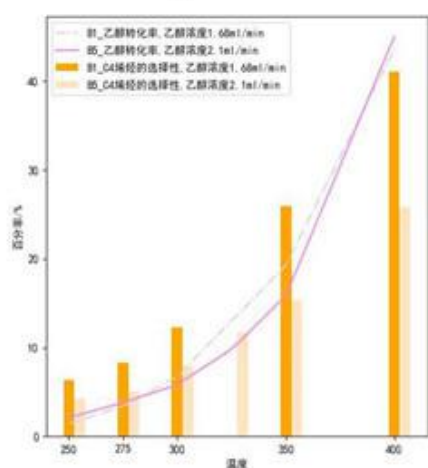


图 6(c) B1-B5 组

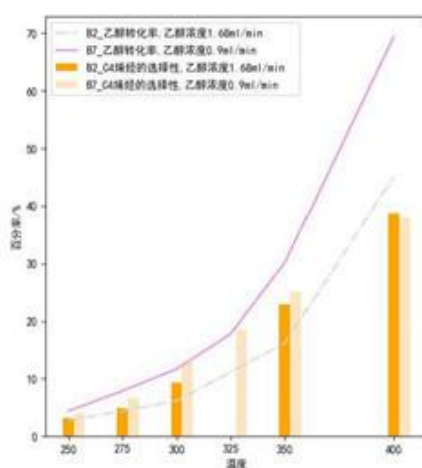


图 6(d) B2-B7 组

图 6 只改变乙醇浓度时不同组  $\alpha_0$  及  $\alpha_1$  随 T 变化趋势

由图 6(a)、(b)可以看出，在 A1-A3、A2-A5 组中 C4 烯烃选择性随着温度的升高先增大后减小，且乙醇浓度越高 C4 烯烃选择性反应初期的值越大，并能够在较低温度时达到最大值。

由图 6(c)可以看出，在 B1-B5 组乙醇浓度为 1.68 ml/min 时的 C4 烯烃选择性高于浓度为 2.1 ml/min 时的 C4 烯烃选择性。由图 5(d)可以看出，在 B2-B7 组乙醇浓度为 1.68 ml/min 时乙醇的转化率低于 0.9 ml/min 时乙醇的转化率。并且可以看出在第 I 种装料方式下，乙醇浓度对乙醇转化率及 C4 烯烃选择性影响较小。

## 2. Co 负载量

当 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量之和相同、乙醇浓度相同、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比相同、都使用 HAP 催化剂和同种装料方式，只改变 Co 负载量时，将 A1-A2-A4-A6 组试验进行对照，得到乙醇转化率及 C4 烯烃选择性随温度变化趋势如图 7 所示。

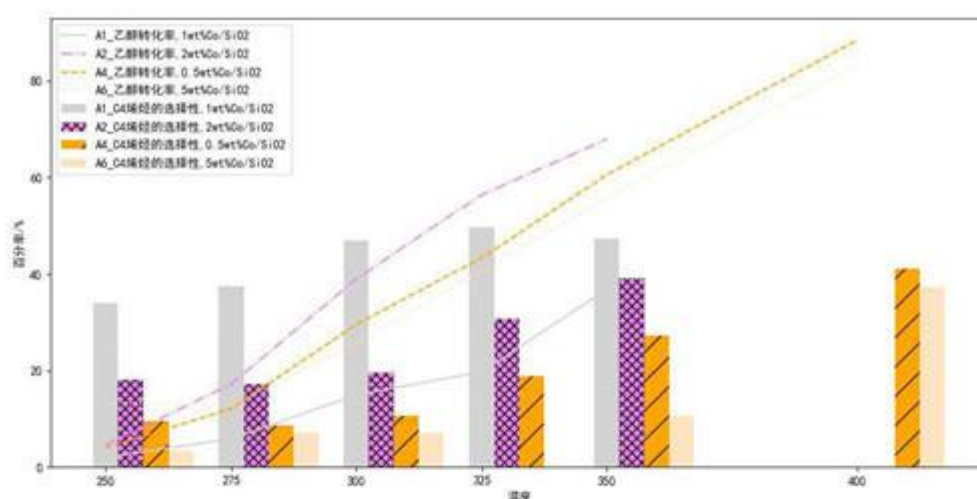


图7 只改变 Co 负载量时 A1-A2-A4-A6 组  $\alpha_0$  及  $\alpha_1$  随 T 变化趋势

由图7可以看出,在同一温度时乙醇转化率在 Co 负载量为 2wt% 时最高,且乙醇转化率随温度的升高逐渐增大。在同一温度时 C4 烯烃选择性在 Co 负载量为 1wt% 时最高, Co 负载量为 2wt%, 0.5wt%, 5wt% 时 C4 烯烃选择性随温度的升高逐渐增大,在 Co 负载量为 1wt% 时 C4 烯烃选择性在 325°C 前逐渐升高,在 325°C 后有下降趋势。从整体来看, Co 负载量对乙醇转化率影响较小,对 C4 烯烃选择性影响较大。

### 3. Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比

当 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量之和相同、乙醇浓度相同、Co 负载量相同、都使用 HAP 催化剂和同种装料方式,只改变 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比时,将 A12-A13-A14 组试验进行对照,得到乙醇转化率及 C4 烯烃选择性随温度变化趋势如图8所示。

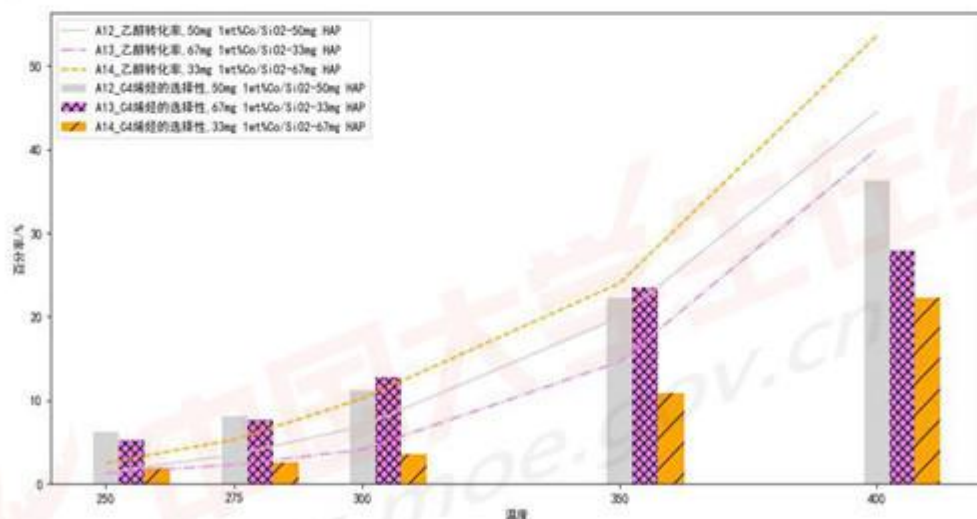


图8 只改变 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比时 A12-A13-A14 组  $\alpha_0$  及  $\alpha_1$  随 T 变化趋势

由图8可以看出,在同一温度下 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比越小乙醇转化率越

高，且乙醇转化率随温度的升高逐渐增大。在同一温度下 C4 烯烃选择性在装料比为 1 和 2 时的相差不大且大于装料比为 0.5 时的选择性，且 C4 烯烃选择性随温度升高逐渐增大。

### 3. Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量之和

当乙醇浓度相同、Co 负载量相同、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比相同、都使用 HAP 催化剂和同种装料方式，只改变 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量之和时，分别将 A1-A12、B1-B2-B3-B4-B6 组试验进行对照，得到乙醇转化率及 C4 烯烃选择性随温度变化趋势如图 9、10 所示。

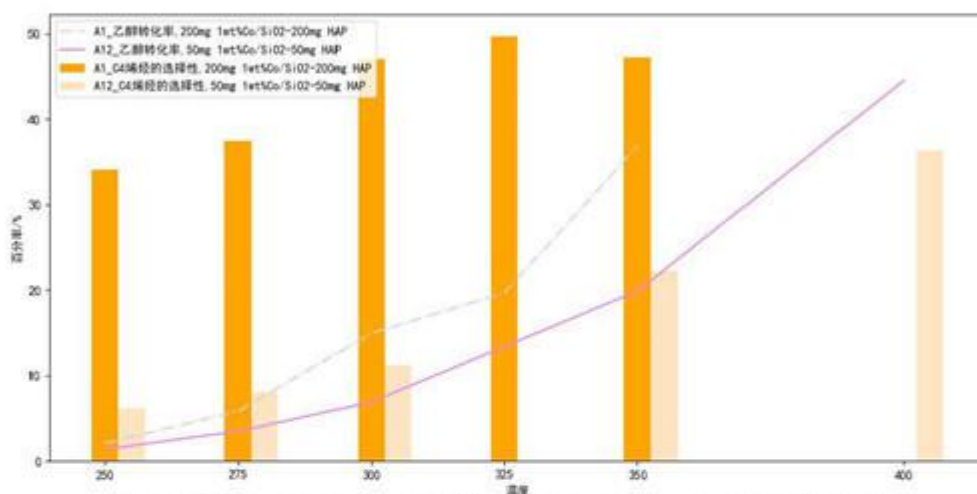


图 9 只改变 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和时 A1-A12 组  $\alpha_0$  及  $\alpha_1$  随 T 变化趋势

由图 9 可以看出，同一温度下 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和越高乙醇转化率和 C4 烯烃选择性均越大，故此时质量和的影响效果较大。

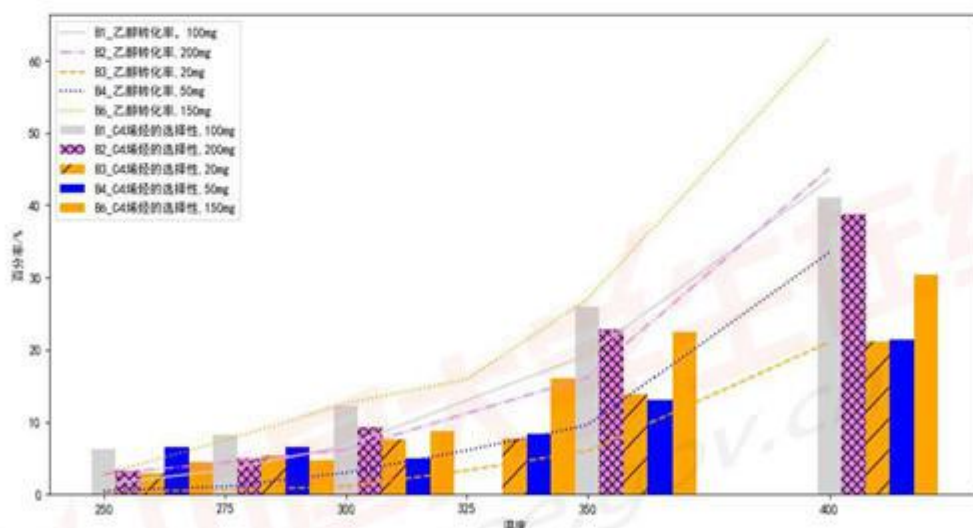


图 10 只改变 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和时 B1-B2-B3-B4-B6 组  $\alpha_0$  及  $\alpha_1$  随 T 变化趋势

由图 10 可以看出，同一温度下 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和为 150mg 时乙醇转化率最高，质量和为 20mg 时乙醇转化率最低。质量和为 100mg 和 200mg 时



C4 烯烃选择性较大, 质量和为 20mg 和 50mg 时 C4 烯烃选择性较小。

#### 4. 催化剂使用石英砂或 HAP

当 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量之和相同、乙醇浓度相同、Co 负载量相同、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比相同、使用同种装料方式, 只考虑催化剂使用石英砂或 HAP 时, 将 A11-A12 组试验进行对照, 得到乙醇转化率及 C4 烯烃选择性随温度变化趋势如图 11 所示。

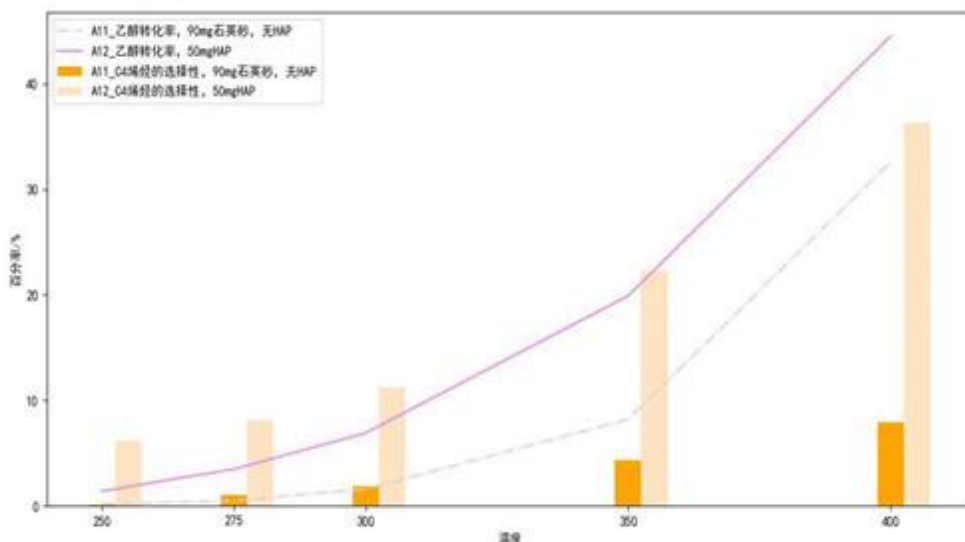


图 11 只考虑催化剂使用石英砂或 HAP 时 A11-A12 组  $\alpha_0$  及  $\alpha_1$  随 T 变化趋势

由图 11 可以看出, 有 HAP 时乙醇转化率及 C4 烯烃选择性均优于无 HAP 时的, 故 HAP 的使用对于催化效果的影响较为显著。

#### 5. 装料方式

当 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量之和、乙醇浓度、Co 负载量、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比相同、都使用 HAP, 只改变装料方式时, 分别将 A9-B5、A12-B1 组试验进行对照, 得到乙醇转化率及 C4 烯烃选择性随温度变化趋势如图 12 所示。

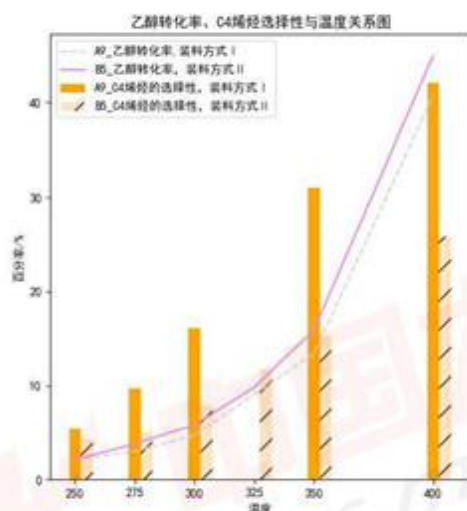


图 12(a) A9-B5 组

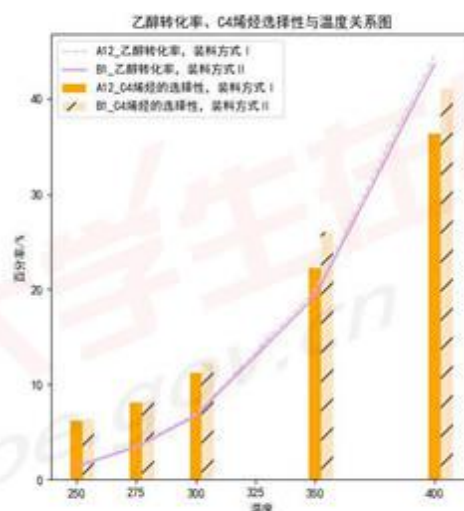


图 12(b) A12-B1 组

图 12 只改变装料方式时不同组  $\alpha_0$  及  $\alpha_1$  随 T 变化趋势

由图 12 可以看出,装料方式对乙醇转化率的影响较小。由图 12(a)可以看出装料方式 I 比装料方式 II 下的 C4 烯烃选择性高。

### 5.2.2 正交试验

观察附件 1 中 21 组催化剂组合,用水平正交的方法,不考虑因素间的交互作用,对 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和、乙醇浓度、Co 负载量、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比、HAP 使用与否和装料方式 6 种影响因素进行分析。混合正交试验因素及水平见表 5。

表 5 正交试验因素及水平

水平	因素					
	Co/SiO <sub>2</sub> 和 HAP 的质量和 X <sub>1</sub>	乙醇浓度 X <sub>2</sub>	Co 负载量 X <sub>3</sub>	Co/SiO <sub>2</sub> 和 HAP 装料比 X <sub>4</sub>	HAP 使用 X <sub>5</sub>	装料方式 X <sub>6</sub>
1	400mg	2.1ml/min	5wt%Co/SiO <sub>2</sub>	1:1	是	A
2	200mg	1.68ml/min	2wt%Co/SiO <sub>2</sub>	33:67	否	B
3	150mg	0.9ml/min	1wt%Co/SiO <sub>2</sub>	67:33	\	\
4	100mg	0.3ml/min	0.5wt%Co/SiO <sub>2</sub>	\	\	\
5	50mg	\	\	\	\	\
6	20mg	\	\	\	\	\

将附件 1 中每一组试验分别用水平正交试验因素及其水平表示,得到混合正交试验结果如表 6,由于篇幅限制仅展示前三及后三组试验,完整表格见附录 6。

表 6 正交试验结果

实验编号	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	350°C时乙醇转化率(%)	350°C时 C4 烯烃选择性(%)
A1	1	2	3	1	1	1	36.80	47.21
A2	1	2	2	1	1	1	67.88	39.1
A3	1	3	3	1	1	1	48.9	36.85
B5	4	1	3	1	1	2	15.9	15.34
B6	3	2	3	1	1	2	27.0	22.41
B7	2	3	3	1	1	2	30.2	25.05

根据表 6 中的数据,令  $K_{1i}$  表示任意列上水平号为  $i$  时所对应的乙醇转化率的试验结果之和,  $K_{2i}$  表示任意列上水平号为  $i$  时所对应的 C4 烯烃选择性的试验结果之和,分别计算  $K_{1i}$ 、 $K_{2i}$  的值。令  $k_{1i}=K_{1i}/$  对应水平号为  $i$  的个数,表示  $K_{1i}$  的均值; $k_{2i}$  同理,令其表示  $K_{2i}$  的均值,并计算  $X_i$  因素下的极差  $R = k_{i\max} - k_{i\min}$ 。分别得到乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的计算结果如表 7 和表 8,受篇幅限制,完整表格见附录 7、8。

表 7 正交试验乙醇转化率的结果分析

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$
$K_{11}$	306.68	38.3	64.8	563.48	602.08	486.08
$K_{12}$	46.4	365.78	104.68	24	8.2	124.2
$K_{13}$	27	110.8	380.3	14.6	\	\
$K_{14}$	206.4	95.4	60.5	\	\	\
$K_{15}$	9.6	\	\	\	\	\
$K_{16}$	6	\	\	\	\	\
$k_{11}$	51.1	12.8	32.4	31.3	30.1	34.72
$k_{12}$	23.2	28.14	52.34	24	8.2	17.7
$k_{13}$	27	36.9	23.77	14.6	\	\
$k_{14}$	22.9	47.7	60.5	\	\	\
$k_{15}$	9.6	\	\	\	\	\
$k_{16}$	6	\	\	\	\	\
极差 R	45.1	34.9	36.7	16.7	21.9	16.98
主次顺序	$X_1 > X_3 > X_2 > X_5 > X_6 > X_4$					

由表 7 可以看出  $X_1$  因素下极差 R 的大小  $45.1 > 36.7 > 34.9 > 21.9 > 16.98 > 16.7$ , 因此, 对应的因素主次顺序为  $X_1 > X_3 > X_2 > X_5 > X_6 > X_4$ , 即  $350^\circ\text{C}$  下不考虑因素间交互作用时, Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量之和对乙醇转化率的影响最大, Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比对乙醇转化率的影响最小。

表 8 正交试验 C4 烯烃选择性的结果分析

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$
极差 R	16.87	12.7	21.95	12.63	18.34	12.9
主次顺序	$X_3 > X_5 > X_1 > X_6 > X_2 > X_4$					

由表 8 可以看出  $X_1$  因素下极差 R 的大小  $21.95 > 18.34 > 16.87 > 12.9 > 12.7 > 12.63$ , 因此, 对应的因素主次顺序为  $X_3 > X_5 > X_1 > X_6 > X_2 > X_4$ , 即  $350^\circ\text{C}$  下不考虑因素间交互作用时, Co 负载量对 C4 烯烃选择性的影响最大, Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比对 C4 烯烃选择性的影响最小。

### 5.2.3 多元二次回归方程模型

#### 1. 模型建立

由于实验数据不够全面, 为了定量分析因素间相互作用的影响, 考虑以温度、乙醇浓度、Co 负载量等 7 个因素和两两间相互作用作为回归因子, 分别以乙醇转化率和 C4 烯烃选择性为响应变量建立多元二次回归模型

$$y = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 x_1 + \cdots + \beta_8 T \times x_2 + \beta_9 T \times x_3 + \cdots + \beta_{15} x_3 \times x_4 \quad (3)$$

其中  $x_i$  为对应的影响因素  $X_i$  的数值,  $\beta_0$  为常数项,  $\beta_0 \sim \beta_8$  为七个自变量的线型项系数,  $\beta_9 \sim \beta_{15}$  为交叉乘积项系数, 即交互影响系数。

由于多元回归涉及多个自变量  $T, x_1, \dots, x_6$  各自变量单位不同, 且大小差异较



大,若利用普通最小二乘估计建立回归方程,其回归系数不具有可比性,不利于在统一标准上进行比较分析。因此为了消除量纲不同和数量级差异对回归分析带来的影响,首先对附件 1 中数据进行标准化处理<sup>[5]</sup>。

$$\begin{aligned}x_{ij}^* &= \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sqrt{L_j}}, i=1,2,\dots,114; j=1,2,\dots,7 \\ y_i^* &= \frac{y_i - \bar{y}}{\sqrt{L_y}}, i=1,2,\dots,114\end{aligned}\quad (4)$$

其中,  $x_{ij}$  为第  $i$  次实验数据中第  $j$  个因素,  $y_i$  为第  $i$  次实验数据中对应响应变量的值,  $L_j$  为自变量  $x_j (j=1,2,\dots,7)$  的离差平方和,  $L_j = \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2$ 。

对标准化处理后的数据进行回归拟合,建立标准七元二次回归模型

$$y^* = \beta_0^* + \beta_1^* T^* + \beta_2^* x_1^* + \dots + \beta_8^* T^* \times x_2^* + \beta_9^* T^* \times x_3^* + \dots + \beta_{15}^* x_3^* \times x_4^* \quad (5)$$

## 2.模型求解

首先将多项式回归方程中的交叉项用  $x_i (i=7,8,\dots,14)$  代替,将多元二次方程化为多元线性方程,即  $y^* = \beta_0^* + \beta_1^* T^* + \beta_2^* x_1^* + \dots + \beta_8^* x_7^* + \beta_9^* x_8^* + \dots + \beta_{15}^* x_{14}^*$ 。

再将附件 1 中 114 次实验数据等距抽样,按 4:1 的比例分为样本集和验证集。

然后利用 Matlab 中 stepwise 函数逐步回归,对标准回归系数  $\beta_0^* \sim \beta_{15}^*$  进行求解,并对回归方程进行显著性检验,从而确定最佳的回归模型,程序见附录 9。

得到乙醇转化率的初步标准回归方程为

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= 0.0008 + 0.7537T + 0.344x_1 - 0.195x_2 - 0.071x_3 + 0.126x_5 \\ &+ 0.081x_6 - 0.98x_7 + 1.024x_8 + 1.838x_9 + 1.177x_{11} + 0.724x_{12}\end{aligned}$$

回归方程的有关数据如图 13 所示。

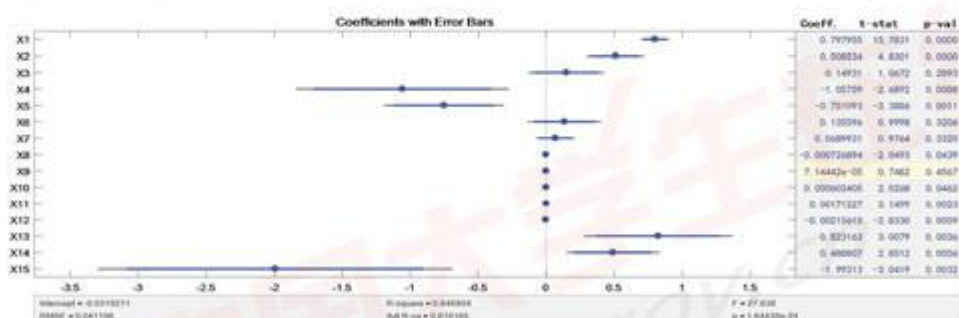


图 13 乙醇转化率的初步标准回归方程数据

由图 13 可以看出由于自变量较多,自变量之间存在多重共线性,回归方程显著性较低,回归效果较差。因此进行逐步回归,剔除一些不重要的解释变量,得到乙醇转化率最优的标准回归方程为

$$\alpha_0 = -0.0235 + 0.767T + 0.455x_1 - 0.686x_3 - 0.389x_4 + 0.0007x_9 + 0.001x_{10} - 0.002x_{11} + 0.473x_{12} + 0.237x_{13} - 1.113x_{14} \quad (6)$$

回归方程的有关数据如图 14 所示。

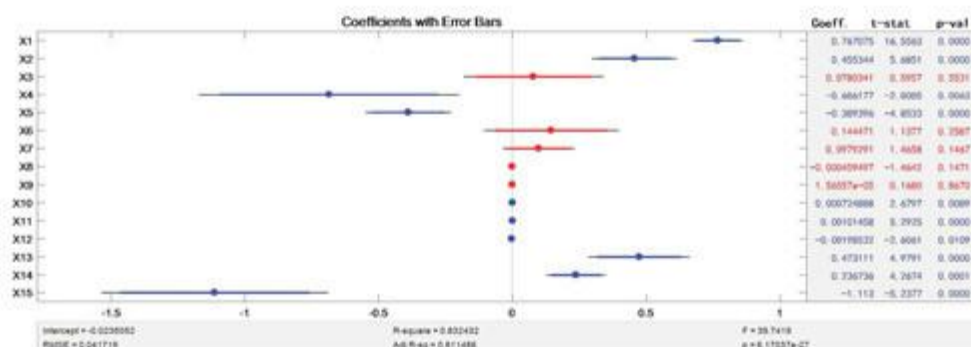


图 14 乙醇转化率的最优标准回归方程数据

根据图 14 对所求得模型进行回归拟合优度诊断。从回归的相对效果看，复相关系数  $R=0.91$ ，决定系数  $R^2=0.832$ ，即回归可以减少因变量 83.2% 的变异，因此从决定系数可以看出回归方程高度显著；从回归的绝对效果看，均方根误差  $RMSE=0.0417$  较小，说明回归效果很好；从方差分析方面看， $F=39.74$ ， $p=6.17 \times 10^{-27}$ ，表明回归方程高度显著，且回归系数都通过显著性检验<sup>[5]</sup>。

因此温度、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和、乙醇浓度、Co 负载量、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比这五个因素，以及除温度外的四个因素两两之间的交互作用整体上都对乙醇转化率有显著影响。并且通过对回归系数绝对值的比较可以看出，其中 Co 负载量与 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比共同作用对乙醇转化率影响最大。

同理可得 C4 烯烃的选择性最优的标准回归方程为

$$\alpha_1 = -0.0379 + 0.777T + 0.351x_1 + 0.163x_6 - 0.0008x_7 + 0.0009x_9 + 0.0003x_{10} - 0.002x_{11} + 0.183x_{12} - 0.59x_{14} \quad (7)$$

回归方程的有关数据如图 15 所示。

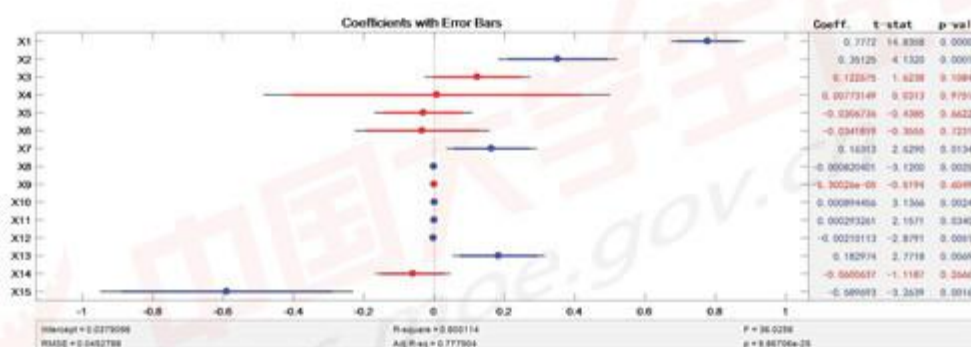


图 15 C4 烯烃的选择性的初步标准回归方程数据

根据图 15 对所求得模型进行回归拟合优度诊断。从回归的相对效果看，复

相关系数  $R=0.89$ ，决定系数  $R^2=0.8$ ，即回归可以减少因变量 80% 的变异，因此从决定系数可以看出回归方程高度显著；从回归的绝对效果看，均方根误差  $RMSE=0.0453$  较小，说明回归效果很好；从方差分析方面看， $F=36.03$ ， $p=1.14 \times 10^{-24}$ ，表明回归方程高度显著，且回归系数都通过显著性检验。

因此温度、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和、乙醇浓度、Co 负载量、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比、装料方式这六个因素，以及 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和分别与乙醇浓度、Co 负载量、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比交互作用，乙醇浓度分别与温度、Co 负载量交互作用，Co 负载量与 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比交互作用，整体上对 C4 烯烃的选择性有显著影响。并且通过对回归系数绝对值的比较可以看出，其中温度对 C4 烯烃的选择性影响最大。

将所求得回归方程代入验证集，用拟合所得结果于实际数据对比进行误差检验，得到结果如图 16，可以看出误差较小拟合结果很好。因此，所得结论可信度较高。

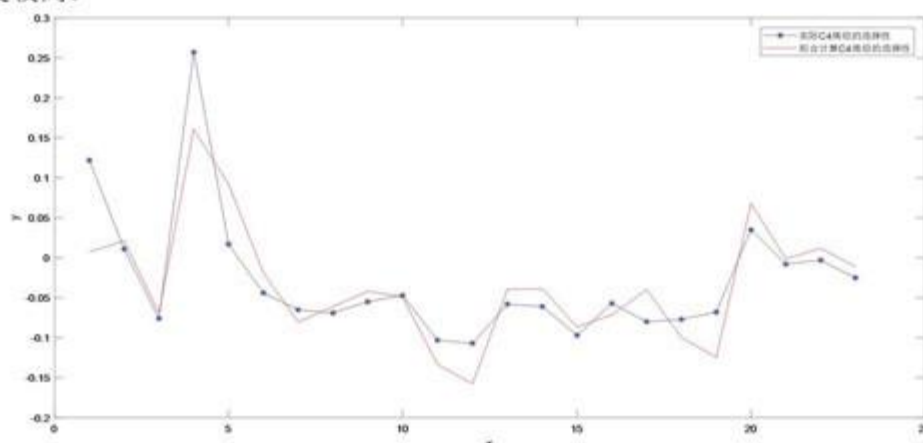


图 16 C4 烯烃选择性拟合值与实际数据对比

### 5.3 问题三模型建立与求解

由于需要通过选择催化剂组合与温度求解使得 C4 烯烃收率尽可能高时的最佳方案，因此建立最优化模型，并改变约束条件选择最佳催化剂组合与温度。

#### 5.3.1 优化模型建立

在问题二模型的基础上将响应变量换为 C4 烯烃收率，建立多项式方程并进行求解，求解过程与问题二中回归模型求解步骤相同，得到的 C4 烯烃收率的最优标准回归方程

$$\begin{aligned} \varphi^* = & -0.0146 + 0.775T^* + 0.392x_1^* - 0.693x_3^* - 0.291x_4^* - 0.0017 \cdot x_2^* \\ & + 0.001x_1^* \cdot x_3^* + 0.508x_2^* \cdot x_3^* + 0.206x_2^* \cdot x_4^* - 1.196x_3^* \cdot x_4^* \end{aligned} \quad (8)$$

其中  $T$  为温度， $x_1$  为 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和， $x_2$  为乙醇浓度， $x_3$  为 Co 负载量， $x_4$  为 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比。可以看出 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比与 Co 负载量的交互作用对 C4 烯烃收率的影响最大。



为了与实际实验数据结合,需要将标准回归方程化为普通回归方程。标准化回归系数与普通最小二乘回归系数间存在关系式

$$\beta_j = \frac{\sqrt{L_{yy}}}{\sqrt{L_{jj}}} \beta_j^*, \quad j=1,2,\dots,n$$

得到普通最小二乘回归方程

$$\begin{aligned} \varphi = & 0.138T + 0.025x_1 - 5.578x_3 - 8.503x_4 - 2.004x_2 \cdot x_3 + 2.168x_2 \cdot x_4 \\ & + 9.224x_3 \cdot x_4 - 0.000052T \cdot x_2 + 0.000022x_1 \cdot x_3 \end{aligned} \quad (9)$$

**决策变量:**

由于要通过选择催化剂组合与温度使得 C4 烯烃收率尽可能高,因此以温度、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和、乙醇浓度、Co 负载量、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比作为决策变量,即决策变量为

$$T, x_1, x_2, x_3, x_4$$

**目标函数:**

由于最终目标是要使得 C4 烯烃收率最高,因此以 C4 烯烃收率最高作为目标函数,目标函数为

$$\begin{aligned} \max \varphi = & 0.138T + 0.025x_1 - 5.578x_3 - 8.503x_4 - 2.004x_2 \cdot x_3 + 2.168x_2 \cdot x_4 \\ & + 9.224x_3 \cdot x_4 - 0.000052T \cdot x_2 + 0.000022x_1 \cdot x_3 \end{aligned}$$

**约束条件:**

根据已有数据,对 C4 烯烃收率较高时的各个影响因素的取值范围进行确定,最终得到以下约束条件。

- ①温度约束:  $300 \leq T \leq 500$
- ②Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和约束:  $20 \leq x_1 \leq 400$
- ③乙醇浓度约束:  $0.3 \leq x_2 \leq 3$
- ④Co 负载量约束:  $0.5 \leq x_3 \leq 5$
- ⑤Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比约束:  $0.3 \leq x_4 \leq 2.5$

综上所述,建立 C4 烯烃收率最高的优化模型

$$\begin{aligned} \max_{T, x_1, x_2, x_3, x_4} \varphi = & 0.138T + 0.025x_1 - 5.578x_3 - 8.503x_4 - 2.004x_2 \cdot x_3 + 2.168x_2 \cdot x_4 \\ & + 9.224x_3 \cdot x_4 - 0.000052T \cdot x_2 + 0.000022x_1 \cdot x_3 \\ \text{s.t.} \quad & \begin{cases} 300 \leq T \leq 500 \\ 20 \leq x_1 \leq 400 \\ 0.3 \leq x_2 \leq 3 \\ 0.5 \leq x_3 \leq 5 \\ 0.3 \leq x_4 \leq 2.5 \end{cases} \end{aligned} \quad (10)$$

### 5.3.2 优化模型求解

利用 Matlab 中的 `quadprog()` 函数对优化函数进行求解，程序代码见附录 10。得到：温度为 406.9℃、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和为 400mg、乙醇浓度为 2ml/min、Co 负载量为 1.4wt%、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比为 1.4 时，C<sub>4</sub> 烯烃收率最高，最高值为 56.3%。

求解温度低于 350℃时的最佳方案，改变温度的约束条件为  $50 \leq T \leq 350$ ，得到：温度为 210.3℃、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和为 400mg、乙醇浓度为 2ml/min、Co 负载量为 1.9wt%、Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 装料比为 1.8 时，C<sub>4</sub> 烯烃收率最高，最高值为 29.8%。

### 5.4 问题四实验设计及理由

为了更好地探究催化剂组合与温度对乙醇制备 C<sub>4</sub> 烯烃反应的影响，考虑增加 5 次实验 D1 ~ D5，每次实验中催化剂组合与温度设计见表 9。

表 9 新增实验组合

实验编号	Co/SiO <sub>2</sub> 和 HAP 的质量和 (mg)	乙醇浓度 (ml/min)	Co 负载量 (wt)	Co/SiO <sub>2</sub> 和 HAP 装料比	HAP 使用	装料方式	温度 (°C)
D1	400	1.68	1%	1:1	是	I	400
D2	400	1.68	0.5%	1:1	是	I	450
D3	400	0.3	0.5%	1:1	是	I	350
D4	400	0.9	2%	67:33	是	I	350
D5	400	2	1.4%	7:5	是	I	407

5 次实验组合设计理由如下：

1. 400℃时对 A1 组进行实验。由附件 1 中 A1 组数据可知，在 325℃以前 C<sub>4</sub> 烯烃的选择性随温度的升高逐渐增大，在 350℃时 C<sub>4</sub> 烯烃的选择性降低，通过对 A1 组 C<sub>4</sub> 烯烃的选择性与温度的数据进行拟合可知 325℃后 C<sub>4</sub> 烯烃的选择性呈下降趋势。为了避免 350 度时 C<sub>4</sub> 烯烃选择性降低是偶然现象，在温度达到 400℃时对 A1 组进行实验，若 400℃时烯烃的选择性小于 350℃时烯烃的选择性，则说明通过拟合得到的结论正确，具体因素取值见表 9 中 D1。

2. 450℃时对 A4 组进行实验。由附件 1 可以看出 A3 组 C<sub>4</sub> 烯烃选择性在 400℃前随温度升高在不断增大，但在 450℃时 C<sub>4</sub> 烯烃选择性下降，A4 组中 C<sub>4</sub> 烯烃选择性在 400℃前也随着温度的升高而不断增大，但是由于没有后续数据记录不能确定温度超过 400℃后 C<sub>4</sub> 烯烃选择性继续增大还是减小，若实验结果表明 450℃后 C<sub>4</sub> 烯烃选择性减小，则可大致说明 C<sub>4</sub> 烯烃选择性在温度过高时会减

小的结论具有普适性，具体因素取值见表 9 中 D2。

3. 考虑在因素间无交互作用的假设下，分别选取各因素对乙醇转化率最优时的值作为实验条件，观察无交互作用时各因素分别最优情况下得到的乙醇转化率情况。因此在问题二 5.2.2 中正交试验结果的基础上，选取 350°C 时乙醇转化率最高的情况下各因素的最优水平作为第二组实验设计，即优组合  $X_{1,1}X_{2,4}X_{3,4}X_{4,1}X_{5,1}X_{6,1}$ ，具体因素取值见表 9 中 D3。

4. 与 C2 组类似，考虑在因素间无交互作用的假设下，分别选取各因素对 C4 烯烃选择性的最优时的值作为实验条件，观察无交互作用时各因素分别最优情况下得到的 C4 烯烃的选择性情况。因此在问题二 5.2.2 中正交试验结果的基础上，选取 350°C 时 C4 烯烃选择性最高的情况下各因素的最优水平作为第三组实验设计，即优组合  $X_{1,1}X_{2,3}X_{3,2}X_{4,3}X_{5,1}X_{6,1}$ ，具体因素取值见表 9 中 D4。

5. 考虑在问题三优化模型所得结果的基础上，选取 C4 烯烃收率最高时最优解所对应温度及催化剂组合在使用 HAP 和第 I 种装料方式作为第四组的实验条件，通过实验获得的乙醇转化率与 C4 烯烃的选择性数据对 C4 烯烃收率进行计算，通过 C4 烯烃实际值与理论值的对比说明问题三优化模型的合理性，具体因素取值见表 9 中 D5。

## 六、模型评价及推广

### 模型优点

1. 采用多项式回归可以对复杂的函数进行拟合并对非线性数据进行预测，并且回归拟合时首先对数据进行标准化，求得标准回归系数，避免了单位与量纲不同造成的误差，有利于比较各因素对响应变量的影响大小；
2. 在问题二中用定性、定量等多种方法对问题进行分析，采用逐层递进的思路，使得结果有较强的可信性；
3. 问题四实验设计结合了前三问的求解结果，有较好的说服力。

### 模型缺点

1. 本文主要使用多元多项式优化模型，考虑的因素较多，容易产生多重共线性，拟合曲线可能存在误差。
2. 使用 `quadprog()` 函数求全局最优解，会存在一定的误差，可以考虑使用优化智能算法进行求解。

### 模型推广

1. 多元回归模型还可以用于预测天气状况、地震、洪涝灾害等；
2. 多元多项式优化模型的求解还可以使用遗传算法、模拟退火算法以及粒子群



优化算法等智能算法进行求解。

粒子群优化算法求全局最优解伪代码如下

---

```
//功能：粒子群优化算法伪代码
//说明：本例以求解问题最大值为目标
//参数：N 为群体规模

procedure PSO
  for each particle  $i$ 
    Initialize velocity  $V_i$  and position  $X_i$  for particle  $i$ 
    Evaluate particle  $i$  and set  $pBest_i = X_i$ 
  end for
   $gBest = \min \{pBest_i\}$ 
  while not stop
    for  $i=1$  to  $N$ 
      Update the velocity and position of particle  $i$ 
      Evaluate particle  $i$ 
      if  $\text{fit}(X_i) > \text{fit}(pBest_i)$ 
         $pBest_i = X_i$ ;
      if  $\text{fit}(pBest_i) > \text{fit}(gBest)$ 
         $gBest = pBest_i$ ;
      end if
    end for
  end while
  print  $gBest$ 
end procedure
```

---

## 参考文献

- [1] 刘嘉. 炼厂混合 C4 与乙醇制丙烯反应研究[D]. 西北大学, 2011.
- [2] 鲁洋, 王霜, 李法社, 隋猛, 王文超. 拟合系数定常回归法分析生物柴油酯化反应影响因素的数学模型[J]. 中国油脂, 2019, 44(10): 66-70.
- [3] 吕绍沛. 乙醇偶合制备丁醇及 C<sub>4</sub> 烯烃[D]. 大连理工大学, 2018.
- [4] 王碧灿, 李法社, 倪梓皓, 王霜, 隋猛. 棕榈酸异戊酯的制备及酯化反应复合影响因素的数学模型[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(11): 67-71.
- [5] 何晓群, 刘文卿. 应用回归分析[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2019: 71-73, 207-208.

## 附录

附录 1: 问题一: Matlab 中数据读入程序(完整程序见支撑材料)

```
%1
y1_1 = xlsread('附件 1.xlsx','性能数据表','D2:D6');
x1_1 = xlsread('附件 1.xlsx','性能数据表','C2:C6');
y1_2 = xlsread('附件 1.xlsx','性能数据表','F2:F6');
x1_2 = xlsread('附件 1.xlsx','性能数据表','C2:C6');
%2
y2_1 = xlsread('附件 1.xlsx','性能数据表','D7:D11');
x2_1 = xlsread('附件 1.xlsx','性能数据表','C7:C11');
y2_2 = xlsread('附件 1.xlsx','性能数据表','F7:F11');
x2_2 = xlsread('附件 1.xlsx','性能数据表','C7:C11');
... ..
```

附录 2: 乙醇转化率与温度的回归模型系数表

催化剂组数	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$R^2$
1	141.8	0.0025	-1.194	0.9797
2	-227.4	-0.0007	1.106	0.9911
3	-134.3	-0.0003	0.6476	0.9663
4	-106.9	0.0004	0.3445	0.9959
5	231.9	0.0032	-1.669	0.994
6	51.95	0.0017	-0.5836	0.986
7	-102.6	-0.0003	0.5565	0.9997
8	96.86	0.0018	-0.8015	0.999
9	186.3	0.0024	-1.343	0.9903
10	135.7	0.0018	-0.9871	0.994
11	177.9	0.0023	-1.274	0.9871
12	121.5	0.0019	-0.9544	0.9991
13	164.3	0.0022	-1.21	0.9965
14	138	0.0022	-1.083	0.9972
15	121.2	0.0019	-0.9485	0.9989
16	188.3	0.0025	-1.365	0.9913
17	107	0.0014	-0.7707	0.9915
18	155.3	0.0021	-1.129	0.987
19	185.7	0.0025	-1.355	0.9914
20	190.1	0.0028	-1.445	0.9902
21	228.7	0.0033	-1.711	0.9966

附录 3: 乙醇转化率与温度的回归模型系数表

催化剂组数	$\gamma_0$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$R^2$
1	-190.8	-0.0021	1.422	0.916
2	234.7	0.0031	-1.646	0.9803
3	-171.1	-0.0009	0.9244	0.9551
4	72.77	0.0012	-0.5624	0.9765
5	57.88	0.0011	-0.4995	0.9905
6	176.6	0.0022	-1.234	0.9454
7	74.78	0.0011	-0.5651	0.9997
8	19.82	0.0007	-0.2446	0.9995
9	-53.43	1.00E-04	0.218	0.9949
10	59.71	0.0007	-0.4036	0.9785
11	5.586	0.0002	-0.06745	0.9994
12	45.32	0.0009	-0.3829	0.9993
13	-64.33	-0.0003	0.3425	0.9817
14	64.86	0.0010	-0.494	0.9995
15	39.07	0.0009	-0.3654	0.9972
16	41.33	0.0010	-0.4028	0.9977
17	20.97	0.0005	-0.1903	0.9763
18	81.07	0.0010	-0.5487	0.9737
19	32.4	0.0006	-0.2761	0.9982
20	-12.13	0.0003	-0.02167	0.9709
21	-9.858	0.0005	-0.06002	0.9971

附录 4: 问题一(A1、A3、A8、B2 画图 Matlab 程序)

```
close all;
```

```
clc;
```

```
%回归方程: A1:y=0.002545*x^2-1.194*X+141.8; y=-0.002113*x^2+1.422*x-190.8
```

```
% A3: y=-0.0003256*x^2+0.6476*x-134.3; y=-0.0009471*x^2+0.9244*x-171.1
```

```
% A8:y=0.0017518x^2-0.8015*x+96.86; y=0.0007471*x^2-0.2446*x+19.82
```

```
% B2:y=0.002512*x^2-1.365*x+188.3; y=0.0009926*x^2-0.4028*x+41.33
```

```
figure(1);
```

```
x=250:1:450;
```

```
y1=0.002545*power(x,2)-1.194*x+141.8;
```

```
plot(x,y1,'r-');
```

```
hold on;
```

```
x=250:1:450;
```

```
y2=-0.0003256*power(x,2)+0.6476*x-134.3;
```

```
plot(x,y2,'b--');
```



```

hold on;
x=250:1:450;
y3=0.0017518*power(x,2)-0.8015*x+96.86;
plot(x,y3,'m-');

hold on;
x=250:1:450;
y4=0.002512*power(x,2)-1.365*x+188.3;
plot(x,y4,'g*');

legend('A1 乙醇转化率','A3 乙醇转化率','A8 乙醇转化率','B2 乙醇转化率');
xlabel('温度/°C');
ylabel('乙醇转化率');

figure(2);
x=250:1:450;
y5=-0.002113*power(x,2)+1.422*x-190.8;
plot(x,y5,'r-');

hold on;
x=250:1:450;
y6=-0.0009471*power(x,2)+0.9244*x-171.1;
plot(x,y6,'b-');

hold on;
x=250:1:450;
y7=0.0007471*power(x,2)-0.2446*x+19.82;
plot(x,y7,'m--');

hold on;
x=250:1:450;
y8=0.0009926*power(x,2)-0.4028*x+41.33;
plot(x,y8,'g*');

legend('A1_C4 烯烃选择性','A3_C4 烯烃选择性','A8_C4 烯烃选择性','B2_C4 烯烃选择性');
xlabel('温度/°C');
ylabel('C4 烯烃选择性');

```

#### 附录 5: 问题二(控制变量组合对照画图 Python 程序)

```

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

```

```

# 这两行代码解决 plt 中文显示的问题

```

```

plt.rcParams['font.sans-serif'] = ['SimHei']
plt.rcParams['axes.unicode_minus'] = False

plt.figure()
# 对比条形图
# 输入统计数据
# B1 B2 B3 B4 B6 乙醇转化率
quality1 = np.array([250,275,300,350,400]); # B1 B2
quality2 = np.array([250,275,300,325,350,400]); # B3 B4 B6
number_B1 = [1.4,3.4,6.7,19.3,43.6];
number_B2 = [2.8,4.4,6.2,16.2,45.1];
number_B3 = [0.4,0.6,1.1,3.3,6.0,21.1];
number_B4 = [0.5,1.1,3.0,6.1,9.6,33.5];
number_B6 = [2.8,7.5,12.6,15.9,27.0,63.2];

# B1 B2 B3 B4 B6 C4 烯烃选择率
number_B1_1 = [6.32,8.25,12.28,25.97,41.08];
number_B2_1 = [3.26,4.97,9.32,22.88,38.7];
number_B3_1 = [2.85,5.35,7.61,7.74,13.81,21.21];
number_B4_1 = [6.62,6.62,5.05,8.33,13.1,21.45];
number_B6_1 = [4.5,4.79,8.77,16.06,22.41,30.48];

# 使用 plot 函数绘制乙醇转化率图像
plt.plot(quality1,number_B1,color='lightgrey',linestyle='-',label='B1_乙醇转化率,100mg')
plt.plot(quality1,number_B2,color='violet',linestyle='-',label='B2_乙醇转化率,200mg')
plt.plot(quality2,number_B3,color='orange',linestyle='--',label='B3_乙醇转化率,20mg')
plt.plot(quality2,number_B4,color='b',linestyle=':',label='B4_乙醇转化率,50mg')
plt.plot(quality2,number_B6,color='orange',linestyle=':',label='B6_乙醇转化率,150mg')

# 使用 bar 函数绘制 C4 烯烃选择性图像
plt.bar(quality1,number_B1_1,width=5,color='lightgrey',label='B1_C4 烯烃的选择性,100mg')
plt.bar(quality1+5,number_B2_1,width=5,color='violet',hatch='xxx',label='B2_C4 烯烃的选择性,200mg')
plt.bar(quality2+10,number_B3_1,width=5,color='orange',hatch='/',label='B3_C4 烯烃的选择性,20mg')
plt.bar(quality2+15,number_B4_1,width=5,color='b',label='B4_C4 烯烃的选择性,50mg')
plt.bar(quality2+20,number_B6_1,width=5,color='orange',label='B6_C4 烯烃的选择性,150mg')

```

```
plt.legend() # 显示图例
plt.xticks(quality2)
plt.xlabel('温度')
plt.ylabel('百分率/%') # 纵坐标轴标题
```

```
plt.show()
```

附录 6: 正交试验结果表

实 验 编 号	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	350℃时 乙醇转化 率(%)	350℃时 C4 烯烃 选择性 (%)
A1	1	2	3	1	1	1	36.80	47.21
A2	1	2	2	1	1	1	67.88	39.1
A3	1	3	3	1	1	1	48.9	36.85
A4	1	2	4	1	1	1	60.5	27.25
A5	1	4	2	1	1	1	36.8	18.75
A6	1	2	1	1	1	1	55.8	10.65
A7	4	4	3	1	1	1	58.6	18.64
A8	4	3	3	1	1	1	31.7	25.89
A9	4	1	3	1	1	1	13.4	31.04
A10	4	1	1	1	1	1	9.0	3.3
A11	\	2	3	\	2	1	8.2	4.35
A12	4	2	3	1	1	1	19.9	22.26
A13	4	2	3	3	1	1	14.6	23.46
A14	4	2	3	2	1	1	24.0	10.83
B1	4	2	3	1	1	2	19.3	25.97
B2	2	2	3	1	1	2	16.2	22.88
B3	6	2	3	1	1	2	6.0	13.81
B4	5	2	3	1	1	2	9.6	13.1
B5	4	1	3	1	1	2	15.9	15.34
B6	3	2	3	1	1	2	27.0	22.41
B7	2	3	3	1	1	2	30.2	25.05



附录 7: 正交试验乙醇转化率的结果分析表

实验编号	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
K <sub>11</sub>	306.68	38.3	64.8	563.48	602.08	486.08
K <sub>13</sub>	27	110.8	380.3	14.6	\	\
K <sub>14</sub>	206.4	95.4	60.5	\	\	\
K <sub>15</sub>	9.6	\	\	\	\	\
K <sub>16</sub>	6	\	\	\	\	\
k <sub>11</sub>	51.1	12.8	32.4	31.3	30.1	34.72
k <sub>12</sub>	23.2	28.14	52.34	24	8.2	17.7
k <sub>13</sub>	27	36.9	23.77	14.6	\	\
k <sub>14</sub>	22.9	47.7	60.5	\	\	\
k <sub>15</sub>	9.6	\	\	\	\	\
k <sub>16</sub>	6	\	\	\	\	\
极差 R	45.1	34.9	36.7	16.7	21.9	16.98
主次顺序	X <sub>1</sub> >X <sub>3</sub> >X <sub>2</sub> >X <sub>5</sub> >X <sub>6</sub> >X <sub>4</sub>					
优水平	X <sub>1,1</sub>	X <sub>2,4</sub>	X <sub>3,4</sub>	X <sub>4,1</sub>	X <sub>5,1</sub>	X <sub>6,1</sub>

附录 8: 正交试验 C4 烯烃选择性的结果分析

实验编号	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
K <sub>21</sub>	179.81	49.68	13.95	419.5	453.79	319.58
K <sub>22</sub>	47.93	283.28	57.85	10.83	4.35	138.56
K <sub>23</sub>	22.41	87.79	359.09	23.46	\	\
K <sub>24</sub>	176.73	37.39	27.25	\	\	\
K <sub>25</sub>	13.1	\	\	\	\	\
K <sub>26</sub>	13.81	\	\	\	\	\
k <sub>21</sub>	29.97	16.56	6.98	23.31	22.69	22.83
k <sub>22</sub>	23.97	21.8	28.9	10.83	4.35	19.8
k <sub>23</sub>	22.41	29.26	22.44	23.46	\	\
k <sub>24</sub>	19.64	18.7	27.25	\	\	\
k <sub>25</sub>	13.1	\	\	\	\	\
k <sub>26</sub>	13.81	\	\	\	\	\
极差 R	16.87	12.7	21.95	12.63	18.34	3.03
主次顺序	X <sub>3</sub> >X <sub>5</sub> >X <sub>1</sub> >X <sub>2</sub> >X <sub>4</sub> >X <sub>6</sub>					
优水平	X <sub>1,1</sub>	X <sub>2,3</sub>	X <sub>3,2</sub>	X <sub>4,3</sub>	X <sub>5,1</sub>	X <sub>6,1</sub>

附录 9: 问题二(三次逐步回归 Matlab 程序)

```

close all;
clc;
x = xlsread('逐步回归原始数据.xlsx','Sheet1','A3:O93');
y = xlsread('逐步回归原始数据.xlsx','Sheet1','R3:R93');
y1 = y';
stepwise(x,y1,[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15],0.05,0.1)

```

```
close all;
clc;
x = xlsread('逐步回归原始数据.xlsx','Sheet1','A3:O93');
y = xlsread('逐步回归原始数据.xlsx','Sheet1','S3:S93');
y1 = y';
stepwise(x,y1,[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15],0.05,0.1)
```

```
close all;
clc;
x = xlsread('逐步回归原始数据.xlsx','Sheet1','A3:O93');
y = xlsread('逐步回归原始数据.xlsx','Sheet1','Q3:Q93');
y1 = y';
stepwise(x,y1,[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15],0.05,0.1)
```

#### 附录 10: 问题三(优化模型求解 Matlab 程序)

```
close all;
clc;
G=[0,0,0.000026,0,0;0,0,0,-0.000011,0;0.000026,0,0,1.002,-1.309;0,0.000011,1.002,0,-4.612;0,0,-1.309,-4.612,0];
c=[-0.138;-0.025;0;5.578;8.503];
lb=[300;20;0.3;0.4;0.3];
ub=[500;400;3;5;2.5];
[x,fval]=quadprog(G,c,[],[],[],lb,ub)
```

```
close all;
clc;
%最高温度低于 350°C
G=[0,0,0.000026,0,0;0,0,0,-0.000011,0;0.000026,0,0,1.002,-1.309;0,0.000011,1.002,0,-4.612;0,0,-1.309,-4.612,0];
c=[-0.138;-0.025;0;5.578;8.503];
lb=[50;20;0.3;0.4;0.3];
ub=[350;400;3;5;2.5];
[x,fval]=quadprog(G,c,[],[],[],lb,ub)
```