

乙醇偶合制备 C4 烯烃

摘要

C4 烯烃是重要的化工产品和医药产品的原料，所以对研究 C4 烯烃的生产就具有一定的价值和现实意义。本文对不同催化剂组合和温度对乙醇转化率、C4 烯烃的选择性和 C4 烯烃的收率的相关性进行了建模分析。

问题 1: 为分析附件 1 中每种催化剂组合对乙醇转化率、C4 烯烃选择性与温度的关系，对附件 1 和附件 2 中的数据使用 Matlab 对它构建可视化模型，画出了不同的催化剂组合，乙醇转化率和 C4 烯烃选择性与温度的二维折线图，最终发现随温度的增加乙醇转化率和 C4 烯烃选择性呈正相关。对附件二中的数据也建立了可视化模型，发现在该实验条件下随时间增加乙醇转化率下降，C4 烯烃选择性和其它各产物选择性大小有所波动但总体趋于平稳不受时间变化的影响。同时定义了相似度公式来计算附件 2 数据与附件 1 数据的相似度，发现 A3 催化剂组合在同等条件下与附件 2 的 20 分钟数据方差和为最小值 55.474。

问题 2: 为探讨不同催化剂组合与温度对乙醇转化率及 C4 烯烃选择性大小的影响。将具有相同实验参数的实验进行分组得到三组关键数据，如装料总量不同而其他条件相同、Co 负载量不同而其他条件相同、乙醇注入速率不同而其他条件相同。对于每组先确定需要研究的变量，建立该分组的随研究变量变化的可视化模型，利用二维折线图对变量的影响进行定性分析和通过函数拟合确定最优函数关系，用于定量的描述变化情况。分析结果表明：随装料总量的增加乙醇转化率先增加再减小，C4 烯烃选择性先增加后减少；随 Co 负载量的增加乙醇转化率先减小再增加再减小，C4 烯烃选择性先增加后减少。随乙醇注入速率的增加乙醇转化率逐渐减小，C4 烯烃选择性先增加再减少再增加。在研究温度影响时，直接将所有的数据绘成散点图，并拟合出最优函数，用于定量描述温度造成的影响，结果表明随温度增加乙醇转化率逐渐增加，C4 烯烃选择性也逐渐增大。

问题 3: 为研究选择催化剂组合能够尽可能的提升 C4 烯烃收率提高。通过分析筛选出的变量对 C4 烯烃收率的影响，对筛选的四组变量（装料总量、Co 负载量、乙醇注入速率和温度）使用可视化和拟合模型研究不同变量 C4 烯烃收率的影响。根据折线图 C4 烯烃收率的变化趋势，采用高阶多项式拟合 C4 烯烃收率和各变量之间的关系。最终拟合结果 C4 烯烃收率与温度呈二次函数关系，C4 烯烃收率与 Co 负载量呈二次函数关系，C4 烯烃收率与乙醇进气速率呈二次函数关系，C4 烯烃收率与装料总量呈二次函数关系。选择了 450 度和 350 度以下 C4 烯烃收率最高的催化剂组合。

问题 4: 通过对问题 3 的分析中当固定其他变量研究单变量对 C4 烯烃收率的影响时，发现在这些单变量区间可能存在其他值使 C4 烯烃收率更高。因此我们设计了五组实验分别是 400 度下 50mg 1wt%Co/SiO₂- 50mg HAP-乙醇浓度 0.6ml/min、60mg 1wt%Co/SiO₂- 60mg HAP-乙醇浓度 1.68ml/min、200mg 1.5wt%Co/SiO₂- 200mg HAP-乙醇浓度 1.68ml/min、200mg 2wt%Co/SiO₂- 200mg HAP-乙醇浓度 1.68ml/min、75mg 2wt%Co/SiO₂- 75mg HAP-乙醇浓度 0.3ml/min 估计他们的 C4 烯烃收率。通过我们建立多元线性回归模型，预测出 C4 烯烃收率分别为 18.52、13.22、33.3、42.4、41.6。

关键词：C4 烯烃收率，数据拟合，多元线性回归，可视化分析

1 问题重述

1.1 问题背景

C4 烯烃是生产化工产品及医药产品的重要原料，乙醇是生产制备 C4 烯烃的中重要原料。制备过程中如何选择催化剂组合和适合的反应温度将直接影响乙醇转化率、C4 烯烃选择性和 C4 烯烃收率。所以探索不同温度、不同催化剂组合成分的用料时，如何快速提高乙醇催化偶合制备 C4 烯烃，该项研究具有非常重要的价值和意义。

1.2 问题重述

乙醇是催化偶合制备 C4 烯烃的基础原料。制备 C4 烯烃需要对乙醇进行催化，再经过系列反应制成 C4 烯烃。所以我们需要找到合适的工艺条件能尽可能的提高 C4 烯烃的选择性和 C4 烯烃收率，提高制备的效率和生产率。

因此，我们需要根据条件建立数学模型和算法，解决以下问题：

1. 对于附件 1 中的各种催化剂组合，我们该如何分析和处理数据，帮助我们更加清晰，直观的找到乙醇转化率和 C4 烯烃选择性在不同催化剂组合下与温度的关系。对附件 2 中给出的数据我们能从哪些维度，分析该实验在不同时间的测试结果。

2. 为探讨不同催化剂组合对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性大小的影响，我们应该如何去设置统一对照组，探究在某一变量变化时乙醇转化率、C4 烯烃选择性大小的变化，进行定量或定性的描述。考虑通过何种方式来将温度造成的影响量化分析。

3. 通过附件 1 给出的数据可以发现不同的催化剂组合在相同温度下物质的转化率和选择性都不相同，所以如何对催化剂的各成分进行选择重新组合至关重要。各个成分之间是否存在什么关系？符合什么样的函数变化？如何对他们进行组合使得在相同的实验条件下的 C4 烯烃收率能达到最大？在上述分析的基础上，我们还应该考虑温度变化对催化剂的催化效果的影响，以及最后的乙醇转化率、C4 烯烃选择性和 C4 烯烃收率。

4. 根据以上问题的分析结果，设计五次实验条件。

2 问题分析

2.1 对问题 1 的分析

问题 1 可分为两个小问：1. 对附件 1 中的每种催化剂组合，分别研究乙醇转化率、C4 烯烃的选择性的关系。2. 分析附件 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。

针对问题 1，观察并分析附件 1 所给出的数据，附件 1 中给出 14 种装料方式为 I 和 7 种装料方式为 II 的催化剂组合，并给出在不同温度下的转化率和选择性。使用 Matlab 对数据进行处理，通过生成每种催化剂组合和不同温度下的乙醇转化率和 C4 烯烃的选择性并分别对他们使用图像表示。根据 Matlab 生成的图像对不同催化剂组合在不同温度下，乙醇转化率和 C4 烯烃的选择性的变化图像进行分析判断，最后得出乙醇转化率、C4 烯烃的选择性与温度的关系。

针对问题 2，观察并分析附件 2 所给出的数据，附件 2 数据是温度为 350 度的条件下随着时间的变化，转化率和选择性的变化的数据。通过使用 Matlab 绘制出转化率和选择性的变化趋势，再从中分析时间可能存在的与转化率和选择性的关系；并计算出什

么在什么时刻 C4 烯烃的收率达到最大；通过计算方差和找出附件 1 中与该温度下实验数据最相似的催化剂组合。

2.2 对问题 2 的分析

问题二：探讨不同催化剂组合对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性大小的影响。此处可分为子问题 1：探讨不同催化剂组合对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性大小的影响；子问题 2：探讨不同温度对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性大小的影响。

针对子问题 1，经过分析易得可以决定催化剂组合最终形态的因素有装料总量（即同装料比时 Co、 SiO_2 、HAP 的总量）、Co 负载量、乙醇注入速度、装料比。探讨不同催化剂组合对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性大小的影响。则必须对这四个决定因素逐一研究。为使分析结果科学简单，选择控制变量法进行分析。此时需要将数据进行分组，为严格遵循单一变量原则，在研究装料比时选用 A12、A13、A14 进行分析；在研究 Co 负载量时选用 A1、A2、A4、A6 进行分析；在研究乙醇注入速度时选用 A7、A8、A9、A12 进行分析；研究装料量时选用 B1、B2、B3、B4、B6 进行分析。用 Excel 读入上述数据绘制折线图，以其变量作为横坐标，乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性作为纵坐标。

针对子问题 2，在探讨单个因素变化的同时，也对这个过程中的温度造成的影响进行定性分析。与此同时将所有 21 组的内容作为样本，进行定量分析，量化温度造成的影响。

2.3 对问题 3 的分析

分析已有的附件 1 数据，催化剂的组成有 Co 负载量、Co/ SiO_2 和 HAP 装料比、乙醇注入速率。通过附件 1 给出的数据可以发现不同的催化剂组合在相同温度下物质的转化率和选择性都不相同，所以如何对催化剂的各成分进行选择重新组合至关重要。各个成分之间是否存在什么关系？符合什么样的函数变化？如何对他们进行组合使得在相同的实验条件下的 C4 烯烃收率能达到最大？

在上述分析的基础上，我们还应该考虑温度变化对催化剂的催化效果的影响，以及最后的乙醇转换率、C4 烯烃选择性和 C4 烯烃收率。

2.4 对问题 4 的分析

针对问题 3 的变量组合，从中选出 5 组数据进行分析。

3 模型假设

假定附件所给数据均为真实反应收集数据，无缺失、异常数据，不会导致分析错误和结论错误。

4 符号定义与说明

符号名	含义
λ	乙醇的转化率
δ	C4 烯烃的收率
R^2	拟合优度
P	乙醇的进气量

q	乙醇的剩余量
μ	C4 烯烃的选择性

5 模型的建立与求解

由题可设：

乙醇转化率为 λ ，乙醇进气量为 P ，乙醇的剩余量为 q ，可得公式（1）：

$$\lambda = \frac{P - q}{P} \times 100\% \quad (1)$$

设 C4 烯烃的选择性为 μ ，设 C4 烯烃的收率为 δ ，可得公式（2）：

$$\delta = \lambda \times \mu \quad (2)$$

5.1 对问题一的模型建立与求解

将问题一分为两个小问题，1）分别研究每种催化剂组合对乙醇转化率和 C4 烯烃的选择性的关系；2）在给定的数据中分析一次实验在不同时间的测试结果。

5.1.1 问题 1-1：研究每种催化剂组合分别对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性关系

1. 模型建立

使用 Matlab 读入附件 1 内数据。附件 1 内数据包括各催化剂组合在不同温度下的乙醇转化率(%)、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(%)、其他生成物的选择性(%)。本小问研究每种催化剂对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的关系。

2. 模型求解

不同催化剂组合对乙醇转化率的关系：

通过 Matlab 绘图，采用数据可视化的方法，计算在不同温度下各催化剂组合的乙醇转化率与温度之间的函数关系，描绘出变化曲线。

I 类实验装料方式乙醇转化率变化趋势如下图：

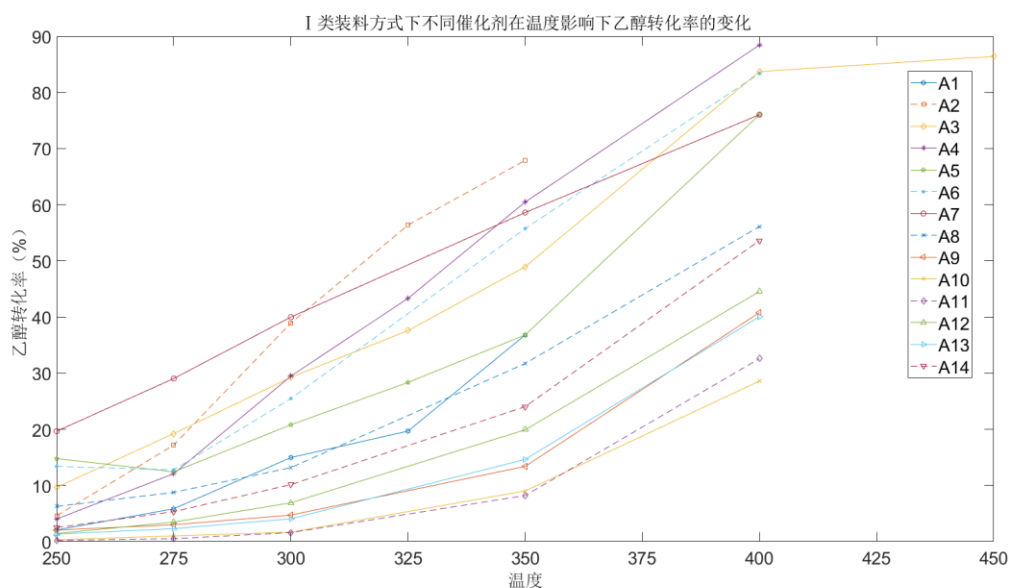


图 1-1 I 类装料方式下不同种催化剂组合随温度变化对乙醇转化率的影响

如图 1-1 所示，在装料方式相同的情况下，不同种类的催化剂组合基本都对乙醇的转化率有提升的作用。随着温度的增加，乙醇的转化率在显著的提高，催化剂的催化效果随温度增加越来越好。

由图 1-1 可观测出不同的催化剂组合，乙醇的转化率随温度的增加大致呈现增大的趋势。但有 A5、A6 两种催化剂组合在温度为 250 度到 275 度之间减少了乙醇的转化率。根据附件 1 中数据，A5 编号的催化剂组合在反应时加入乙醇的速率为 0.3ml/min，A6 编号的催化剂组合在反应时加入乙醇的速率为 1.68ml/min，二者在单位时间内加入乙醇的速率不同所以单位时间内乙醇的注入量也不相同，但是二者的乙醇转化率相差不大。由于乙醇的转化率 λ 在 250 度到 275 度之间几乎相同且 λ 只与 P 和 q 有关，所以可以得出 A5 催化剂组合和 A6 催化剂组合在温度较低时乙醇转化率随温度增加变化不大。

II 类实验装料方式乙醇转化率变化趋势如下图：

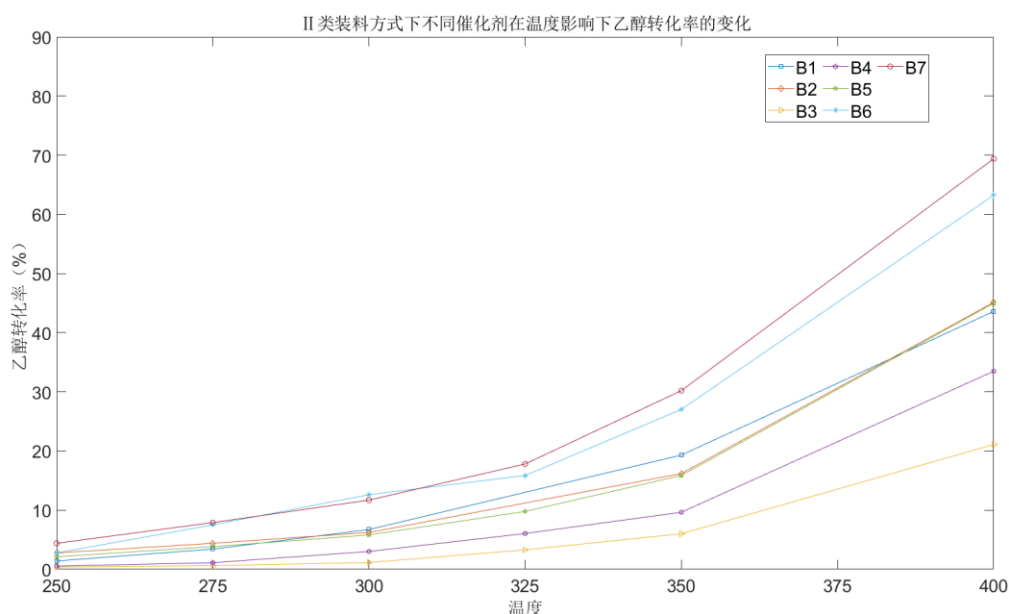


图 1-2 II 类装料方式下不同催化剂组合随温度变化对乙醇转化率的影响

由图 1-2 可观测出，以 II 类方式装料时，随温度增加不同的催化剂组合对乙醇产生 C4 烯烃的效果是好的。随温度的增加所有以 II 类实验装料方式的乙醇转化率均随温度的升高而升高呈现明显的正相关关系。

不同催化剂组合对 C4 烯烃选择性的关系：

通过使用 Matlab 绘图和数据可视化的方法，计算在不同温度下各催化剂组合的 C4 烯烃选择性与温度之间的函数关系，描绘出变化曲线。

I 类实验装料方式 C4 烯烃选择性变化趋势如下图：

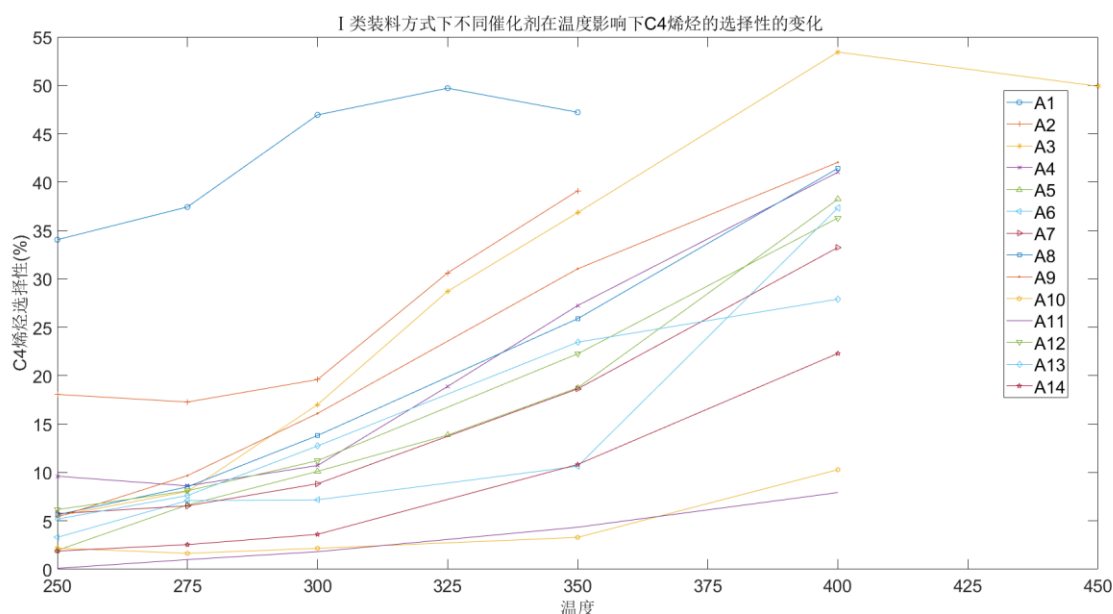


图 1-3 I 类装料方式下不同催化剂组合随温度变化对 C4 烯烃选择性的影响

由图 1-3 可明显观测出，随温度增加所有 I 类装料方式的催化剂组合均提升了 C4 烯烃的选择性。C4 烯烃选择性大体呈现增长的趋势。有个别催化剂组合随温度增加催化效果明显，也有个别催化剂组合随温度增加催化作用不够明显。总体来看各催化剂组合的 C4 烯烃选择性均与温度呈现正相关关系。

A1 催化剂组合和 A2 催化剂组合在温度低时有相对较高的 C4 烯烃选择性，且相比于其他的催化剂组合在同种温度下有更好的 C4 烯烃选择性。A1 催化剂组合在 325 度后 C4 烯烃选择性呈现下降的趋势无法确定再更高的温度下 A1 催化剂组合是否仍具有良好的催化效果。

A3 催化剂组合在温度较低时 C4 烯烃选择性不高，但随着温度的增高 C4 烯烃选择性增加速率较快。在 250 度到 400 度期间 C4 烯烃选择性几乎呈直线型增加，在 400 度后 C4 烯烃选择性有所降低。

A7 催化剂组合、A8 催化剂组合、A9 催化剂组合、A12 催化剂组合在温度较低时 C4 烯烃选择性均为 5% 左右，随温度的增加几乎呈直线型增长最后在 400 度时 C4 烯烃选择性能达到 30%-35% 左右。

A10 催化剂组合和 A11 催化剂组合相较于其他催化剂组合在温度较低时 C4 烯烃选择性比较低，对温度增加 C4 烯烃选择性增长速率不大，故该种催化剂组合可能不适用于乙醇催化偶合制备 C4 烯烃。

A13 催化剂组合在低于 350 度时 C4 烯烃选择性增长速率较高，但在 350 度后增长速率明显下降。

II 类实验装料方式 C4 烯烃选择性变化趋势如下图：

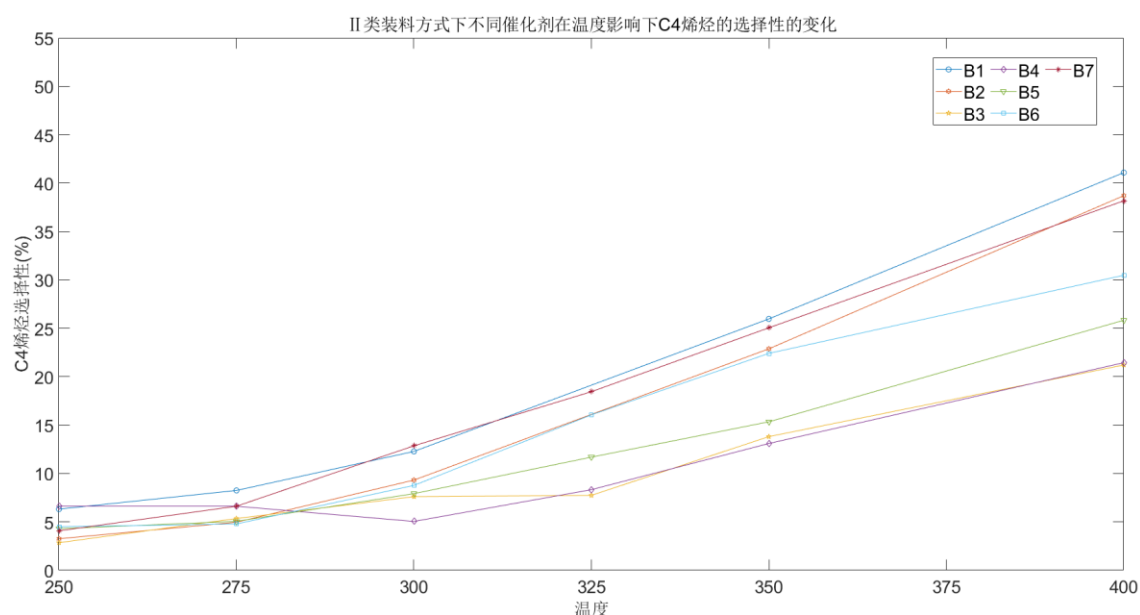


图 1-4 II 类装料方式下不同催化剂组合随温度变化对 C4 烯烃选择性的影响

由图 1-4 可以观测出不同催化剂组合使用 II 类实验装料方式，在低温时 C4 烯烃选择性相差不大均在 5% 左右。随温度的增加 C4 烯烃选择性均明显的增加大致呈现正相关的关系。

B1 催化剂组合、B2 催化剂组合、B7 催化剂组合在温度的增加下，C4 烯烃选择性增长速率较快最终在 400 度时 C4 烯烃选择性能达到 40% 左右。

B5 催化剂组合、B6 催化剂组合随温度的增加 C4 烯烃选择性几乎呈直线型增加。B5 催化剂组合最终在 400 度时 C4 烯烃选择性能达到 20% 左右，B6 催化剂组合最终能在 400 度时 C4 烯烃选择性能达到 25% 左右。

B3 催化剂组合、B4 催化剂组合在 250 度到 325 度之间 C4 烯烃选择性随温度变化不大，在 325 度之后 C4 烯烃选择性增长较快最终在 400 度时能达到 15% 左右。

总结：

在两种实验装料方式下，不同的催化剂组合在不同温度下与乙醇转化率呈正相关的关系。乙醇转化率的增长有 3 种形式。

1) 在低温度时乙醇转化率几乎相同，随温度增加，各催化剂组合对乙醇转化率的提升速率不同最后在较高温度的乙醇转化率具有梯度，如图 1-2。

2) 在低温度时乙醇转化率随温度的增加增长速率不大，在达到一定的温度后增长速率显著高于低温度时增长速率，且最后的乙醇转化率相对较高，如图 1-1 中 A4 催化剂组合和 A6 催化剂组合。

3) 在低温度时乙醇转化率不高，但随温度增加乙醇转化率几乎呈线性关系增加但斜率各不相同最终在高温下乙醇转化率也不相同，如图 1-1。

在两种实验装料方式下，不同催化剂组合在不同温度下与 C4 烯烃选择性呈正相关的关系。C4 烯烃选择性的有 4 种增长形式。

1) 在低温度时 C4 烯烃选择性不高，随温度的增加 C4 烯烃选择性增长不明显但也有一定的增加，如图 1-3 中 A10 催化剂组合、A11 催化剂组合。

2) 在低温度时具有较高的 C4 烯烃选择性随温度增加在同温度下显著高于其他催化剂组合，如图 1-3 中的 A1 催化剂组合、A2 催化剂组合。

3) 在低温度时 C4 烯烃选择性不高且几乎相同，但随温度的增加不同的催化剂组合下 C4 烯烃选择性几乎呈线性增加，各自斜率不同最终的 C4 烯烃选择性具有梯度，如图 1-4。

4) 在低温度时具有较低的 C4 烯烃选择性，随温度增加 C4 烯烃选择性增长速率较快，但到一定的高温后 C4 烯烃选择性有所下降，如图 1-3 中的 A3 催化剂组合。

在附件 1 数据中，只有 A11 催化剂组合使用石英砂作为催化剂的载体，其余各催化剂组合均使用 HAP 作为催化剂载体，实验参照数据少，仅以这一次的实验数据做参考不严谨。同时也可以观察 A11 催化剂组合实验数据，发现该种催化剂组合对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性影响不大，反而对乙醛选择性大小的影响非常明显，如上表表 1。据此可以我们推测使用石英砂作为催化剂载体不会对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性产生较大影响，故在处理后续问题时不再考虑 A11 催化剂组合。

同时对于 A13 催化剂组合和 A14 催化剂组合，他们的装料比分别为 67mg: 33mg 和 33mg: 67mg，观察到其余各组催化剂组合均为相同质量的装料质量，无法与其他催化剂组合进行对照，故在此后的数据分析中也不讨论 A13 催化剂组合和 A14 催化剂组合。

5.1.2 问题 1-2：分析在 350 度时给定催化剂组合在一次实验不同时间的测试结果

1. 模型建立

对于结果分析，我们拟定从三个方面分析催化剂组合的测试结果。

随着时间的变化各个属性数值的变化。

随着时间的变化在该温度下 C4 烯烃收率的变化。

根据方差和公式，计算附件 1 中哪个催化剂组合在 350 度下与该实验结果的催化剂近似并指出具体是哪个。

设 x_i 为表 1 中各个属性，如 x_1 为乙醇转化率、 x_2 为乙烯选择性、 x_3 为 C4 烯烃选择性等， M_i 代表附件 1 中的各个属性，如 M_1 为乙醇转化率、 M_2 为乙烯选择性、 M_3 为 C4 烯烃选择性等。通过计算附件 2 和附件 1 各时间和各催化剂组合的方差和，拟根据方差和从附件 1 的催化剂组合中选出与附件 2 实验数据相近的催化剂组合。现定义方差和公式 (3)：

$$S = \sum_{i=1}^n (x_i - M_i)^2 \quad (3)$$

2. 模型求解

根据公式 (2) 我们计算了该温度下 δ 各时间下的数值，在 Matlab 中将其变化趋势通过折线图的方式表示出来，如下图：

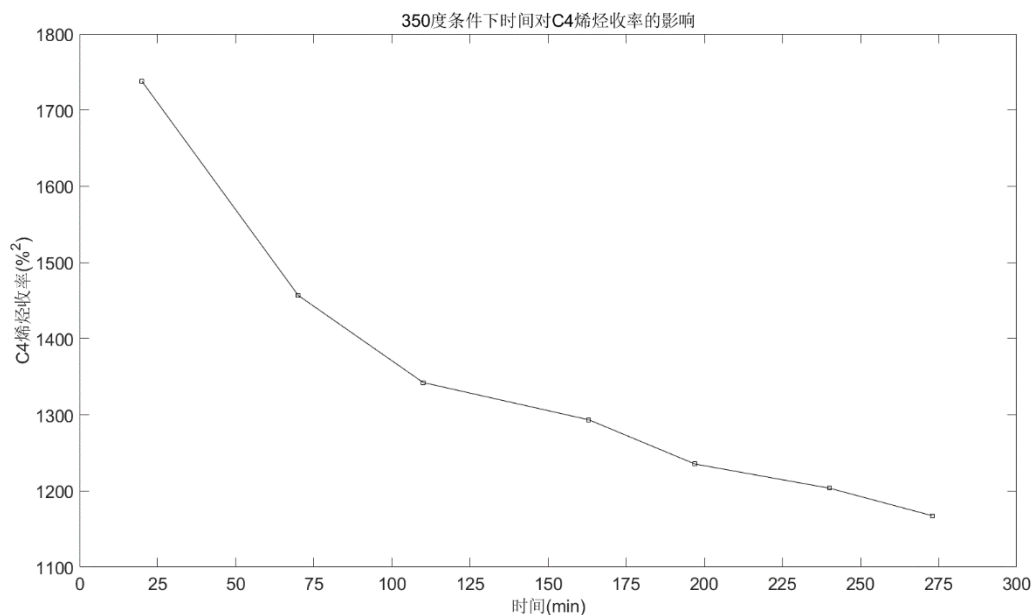


图 1-5 350 度实验 C4 烯烃收率折线图

在上图中可以清晰观察到 350 度条件下 C4 烯烃收率随时间的变化趋势，C4 烯烃收率随时间的增长收率也在不断地下降。

通过使用 Matlab 绘图，得到随时间变化，该次实验结果随时间变化的折线图：

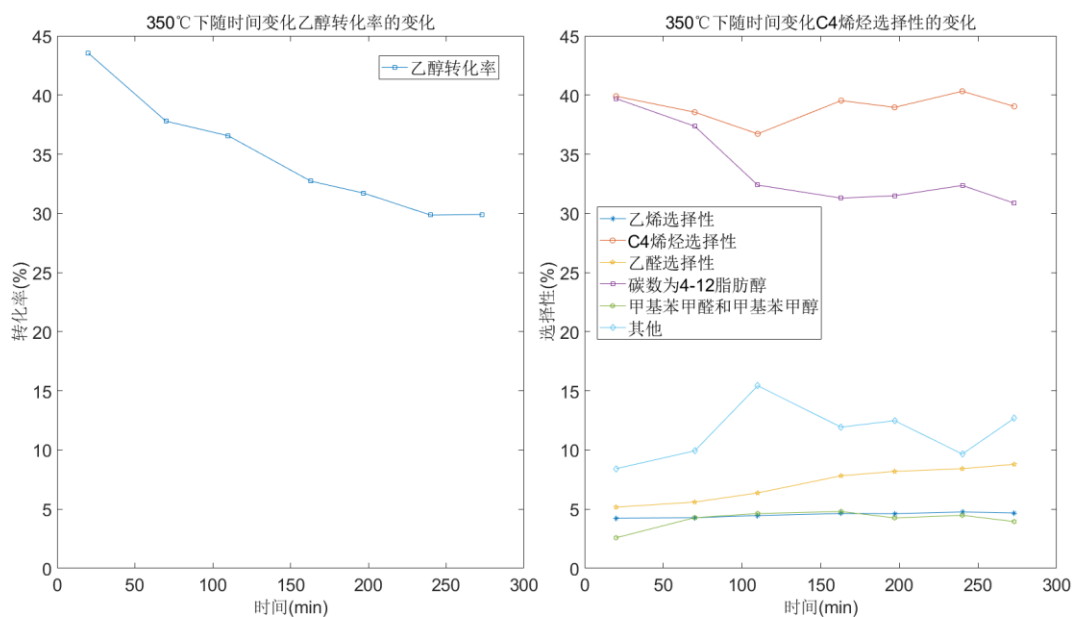


图 1-6 350 度实验结果各属性变化折线图

结合图 1-6 发现随时间的增加乙醇转化率越来越小，C4 烯烃选择性大小几乎不变。反应的其他产物的选择性少数有所下降，如碳素为 4-12 脂肪醇，大部分产物的选择性区域平稳。

根据公式 (2) 收率的变化只与 λ (乙醇转化率) 和 μ (C4 烯烃选择性) 有关，在图 1-5 和图 1-6 中可以清楚的观测到 μ (C4 烯烃选择性) 几乎不随时间的变化而变化，整个过程总值趋于平稳，而 λ (乙醇转化率) 在整个过程中随时间的增加其值越来越小。根据公式 (1)， λ (乙醇转化率) 与乙醇的进气量和乙醇的剩余量相关，在反应过程中乙醇

始终以固定的速率加入反应但乙醇转化率却在下降，表明反应所消耗的乙醇少于加入的乙醇所以乙醇的剩余量过大导致乙醇转化率低，进而导致 C4 烯烃收率低。

通过分析尝试把给定的未知催化剂组合的实验数据与附件 1 中各种催化剂组合计算方差和得到结果，并经过筛选得出最优结果如下表：

表 1-1 三个与实验数据相似度最高的催化剂组合

	20min	70min	110min	163min	197min	240min	273min	平均值
A3	55.474	135.143	210.000	324.731	353.541	419.957	430.146	275.570
A8	509.684	396.864	425.839	547.765	518.924	572.302	548.547	502.846
B7	540.358	423.664	554.913	580.546	558.468	544.412	583.030	540.770

通过表 1-1 可以发现，A3 催化剂组合的方差和非常接近附件 2 数据的特征，尤其在 20 分钟时最为接近。

5.2 对问题二的模型建立与求解

1. 模型建立

由于 A12、A13、A14 组催化剂组合 Co/SiO_2+HAP 均为 100mg、装料方式 1，唯一变量装料比。所以选用 A12、A13、A14 组催化剂组合的数据作为一个统一对照组研究装料比对乙醇转化率及 C4 烯烃选择性大小的影响。使用 Excel 读入此三组数据并分别以化简后的装料比作为横坐标、乙醇转化率作为纵坐标、C4 烯烃选择性作为纵坐标绘制两折线图，如图 2-1、图 2-2 所示。

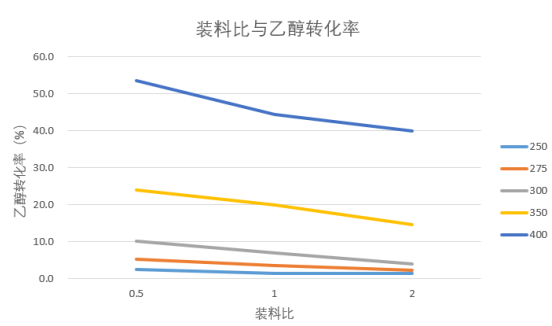


图 2-1 装料比和乙醇转化率

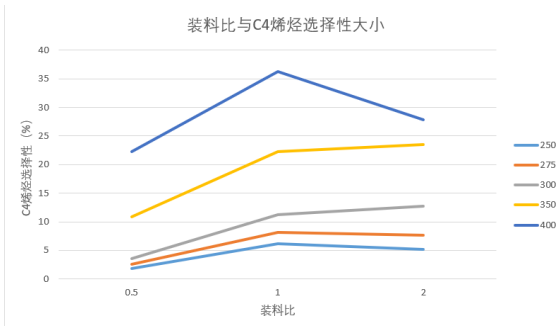


图 2-2 装料比和 C4 烯烃选择性

由图 2-1 可得：

- a. 整体上来看不同温度下乙醇转化率随装料比的增大而减小。
- b. 且乙醇转化率减小的速率几乎不变，呈现线性趋势。
- c. 随温度提高，乙醇转化率显著提高。

此图像可以采用多项式回归方程拟合，假设 400 摄氏度时的线性拟合方程为：

$$Y = aX + b \tag{4}$$

由于根据整体趋势来看，乙醇转化率在均匀减小，且恒大于 0，因此考虑使用指数拟合：

$$Y = ae^{bx} \tag{5}$$

由图 2-2 右侧图可得：

- a. 不同温度下 C4 烯烃选择性随装料比增大而先增大后减小或不变。
- 考虑此图像可用二阶回归方程拟合。假设其在 400℃时的拟合方程为

$$Y = aX^2 + bX + c \tag{6}$$

2. 模型求解

a. 经过计算后得出乙醇加入速率与乙醇转化率的最终拟合方程如下：

温度	拟合方程	拟合优度
400℃	$Y = 61.221e^{-0.146X}$	$R^2 = 0.9774$
350℃	$Y = 31.411e^{-0.248X}$	$R^2 = 0.98$
300℃	$Y = 16.437e^{-0.457X}$	$R^2 = 0.9915$
275℃	$Y = 8.0894e^{-0.419X}$	$R^2 = 0.9998$
250℃	$Y = 3.1305e^{-0.308X}$	$R^2 = 0.8752$

b. 经过计算后得出乙醇加入速率与 C4 烯烃选择性大小的最终拟合方程如下：

温度	拟合方程	拟合优度
400℃	$y = -11.195x^2 + 47.585x - 14.09$	$R^2 = 1$
350℃	$y = -5.115x^2 + 26.775x - 10.83$	$R^2 = 1$
300℃	$y = -3.045x^2 + 16.745x - 10.09$	$R^2 = 1$
275℃	$y = -3.025x^2 + 14.635x - 9.06$	$R^2 = 1$
250℃	$y = -2.63x^2 + 12.17x - 7.65$	$R^2 = 1$

3. 问题小结

a. 定性分析：

对以上折线图研究可发现，在不同温度时随装料比改变，乙醇转化率为线性变化，C4 烯烃为指数变化。不考虑温度与装料比、温度与 C4 烯烃选择性之间的相关性。乙醇转化率随装料比增大而降低。C4 烯烃选择性大小随装料比增大而先升高后降低，可推测 C4 烯烃转化率的第一个极大值点对应处于 1 左右不远处。

b. 定量分析：在使用线性拟合时，乙醇转化率在不同温度下的拟合优度 R^2 均已接近 1，在使用指数拟合时，C4 烯烃在不同温度下的拟合优度均为 1。由此可见拟合性能较好。

乙醇转化率：通过对拟合方程求导，可得到斜率方程。通过分析发现随着装料比的增大，乙醇转化率的斜率不断增大，但始终小于 0。

C4 烯烃选择性：随着装料比增大，先增大后减小，拟合曲线为开口向下的二次函数，通过求导发现其对称轴位于 1.32 左右，即当投料比在 1.32 左右时可以使 C 烯烃选择性达到最高。在 1.32 之前 C4 烯烃选择性随装料比增大而增大，在 1.32 之后随装料比增大而减小。

5.2.2 问题 2-2 探究 Co 负载量对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性大小的影响

1. 模型建立

由于 A1、A2、A4、A6 组其他数据相同，唯一变量为 Co 负载量。所以选用 A1、A2、A4、A6 组催化剂组合的数据作为一个统一对照组，研究 Co 负载量对乙醇转化率及 C4 烯烃选择性大小的影响。使用 Excel 读入此四组数据并分别以化简后的 Co 负载量作为横坐标、乙醇转化率作为纵坐标、C4 烯烃选择性作为纵坐标绘制两折线图，如图 2-3、图 2-4 所示。

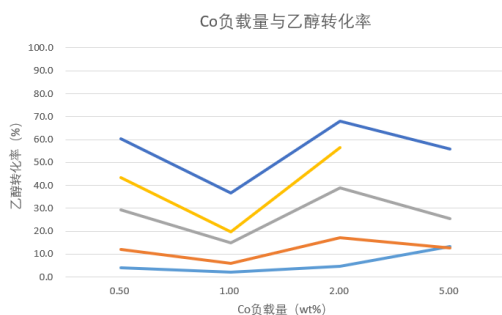


图 2-3 Co 负载量和乙醇转化率
由图 2-3 可得：

- a. 整体上来看不同温度下乙醇转化率随 Co 负载量的增大而先减小后增大。考虑三阶多项式拟合，假设 350℃时的线性拟合方程为：

$$Y = aX^3 + bX^2 + cX + d \quad (7)$$

由图 2-4 右侧图可得：

- a. 不同温度下 C4 烯烃选择性随 Co 负载量增大而先增大后减小。考虑此图像可用三阶多项式拟合。假设其在 350℃时的拟合方程为

$$Y = aX^3 + bX^2 + cX + d \quad (8)$$

2. 模型求解

- a. 经过计算后得出 Co 负载量与乙醇转化率的最终拟合方程为

温度	拟合方程	拟合优度
350℃	$Y = -16.325X^3 + 125.32X^2 - 285.36X + 236.83$	$R^2 = 1$
300℃	$Y = -12.643X^3 + 95.088X^2 - 211.27X + 158.3$	$R^2 = 1$
275℃	$Y = -5.558X^3 + 42.143X^2 - 93.769X + 69.282$	$R^2 = 1$
250℃	$Y = 0.2938X^3 + 0.4815X^2 - 5.453X + 8.6971$	$R^2 = 1$

- b. 经过计算后得出 Co 负载量与 C4 烯烃选择性大小的最终拟合方程为

温度	拟合方程	拟合优度
350℃	$Y = 1.2883X^3 - 21.765X^2 + 76.237X - 28.51$	$R^2 = 1$
300℃	$Y = 13.08X^3 - 110.26X^2 + 275.44X - 167.54$	$R^2 = 1$
275℃	$Y = 9.8217X^3 - 83.41X^2 + 210.29X - 128.08$	$R^2 = 1$
250℃	$Y = 6.9367X^3 - 61.825X^2 + 161.35X - 96.84$	$R^2 = 1$

3. 问题小结

- a. 定性分析：

对以上折线图研究可发现，在不同温度时随 Co 负载量改变，乙醇转化率为先增后减再增，C4 烯烃为先增后减。不考虑温度与 Co 负载量、温度与 C4 烯烃选择性之间的相关性。C4 烯烃选择性大小随 Co 负载量增大而先升高后降低，可推测 C4 烯烃转化率的第一个极大值点对应处于 1wt% 左右不远处。

b. 定量分析：在使用线性拟合时，乙醇转化率在不同温度下的拟合优度 R^2 均已为 1，在使用指数拟合时，C4 烯烃在不同温度下的拟合优度均为 1。由此可见拟合性能较好。

乙醇转化率：通过对拟合方程求导，可得到斜率方程。通过分析发现随着 Co 负载量的增大，乙醇转化率的斜率先增大后减小，通过计算可得乙醇转化率的两个极值点分别在 0.8、3.6 左右，即在 Co 负载量到达 0.8wt% 之前乙醇转化率单调递减，在 0.8wt%-3.6wt% 乙醇转化率单调递增，在 3.6wt% 之后乙醇转化率单调递减。

C4 烯烃选择性：随着 Co 负载量增大，先增大后减小，拟合曲线为三次函数。通过

求导发现其第一极值点在 0.9-1.1 左右，取平均值 1wt%。第二极值点在 4wt%左右。即在 Co 负载量到达 1wt%之前 C4 烯烃选择性单调递增，在 0.8wt%-3.6wt%C4 烯烃选择性单调递减，在 3.6wt%-之后 C4 烯烃选择性单调递增。

5.2.3 问题 2-3 探究乙醇注入速度对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性大小的影响

1. 模型建立

由于 A7、A8、A9、A12 组催化剂组合均为 50mg 1wt%Co/*SiO*₂、50mg HAP、装料方式 1，唯一变量为乙醇注入速度。所以选用 A7、A8、A9、A12 组催化剂组合的数据作为一个统一对照组研究乙醇注入速度对乙醇转化率及 C4 烯烃选择性大小的影响。使用 Excel 读入此四组数据并分别以乙醇注入速度作为横坐标、乙醇转化率作为纵坐标、C4 烯烃选择性作为纵坐标绘制两折线图，如图 2-5、图 2-6 所示。

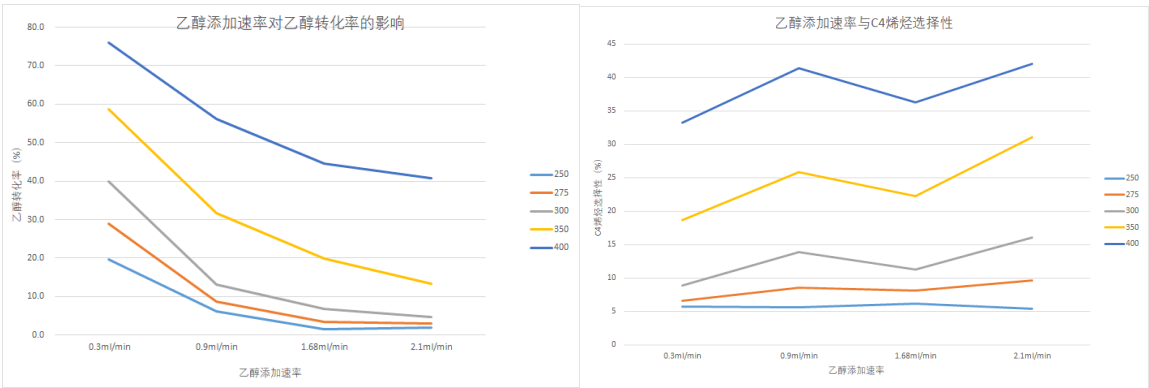


图 2-5 乙醇输入速率和乙醇转化率 图 2-6 乙醇输入速率和 C4 烯烃选择性
由图 2-5 可得：

- 不同温度下乙醇转化率随乙醇输入速率增大而减小。
- 且乙醇转化率减小的速率也在不断减小。
- 但在较低温度时（如 250℃时）却并非是单调递减，而是在乙醇注入速度达到 1.68ml/min 时达到最低。

考虑可用多项式回归方程拟合。

假设图 2-5 中折线 400 摄氏度时的四阶拟合方程为：

$$Y = aX^4 + bX^3 + cX^2 + dX + e \tag{9}$$

三阶拟合方程为：

$$Y = bX^3 + cX^2 + dX + e \tag{10}$$

同理，其他温度情况时的也如此假设，拟合完成后比较三阶与四阶方差，优先选择拟合优度较小的方程。

由图 2-6 可得：

- 不同温度下 C4 烯烃选择性随乙醇输入速率增大而先增大后减小。
- 但在较低温度下却并不遵循此规律，表现为先减小后增大再减小，其中在乙醇输入速率等于 1.68ml/min 时达到最大。

考虑可用三阶回归方程拟合。假设其在 400℃时的拟合方程为

$$Y = bX^3 + cX^2 + dX + e \tag{11}$$

2. 模型求解

a. 经过计算后得出乙醇加入速率与乙醇转化率的最终拟合方程为

温度	拟合方程	拟合优度
400℃	$Y = -0.081X^3 + 4.6508X^2 - 33.296X + 104.75$	$R^2 = 1$
350℃	$Y = -1.6312X^3 + 17.325X^2 - 67.441X + 110.35$	$R^2 = 1$
300℃	$Y = -2.7435X^3 + 26.732X^2 - 87.795X + 103.79$	$R^2 = 1$
275℃	$Y = -1.6964X^3 + 17.676X^2 - 61.437X + 74.502$	$R^2 = 1$
250℃	$Y = -0.5218X^3 + 7.4143X^2 - 31.981X + 44.744$	$R^2 = 1$

c. 经过计算后得出乙醇加入速率与 C4 烯烃选择性大小的最终拟合方程为

温度	拟合方程	拟合优度
400℃	$Y = 4.025X^3 - 30.795X^2 + 72.38X - 12.36$	$R^2 = 1$
350℃	$Y = 3.8817X^3 - 28.73X^2 + 66.268X - 22.78$	$R^2 = 1$
300℃	$Y = 2.51X^3 - 18.85X^2 + 43.96X - 18.78$	$R^2 = 1$
275℃	$Y = 0.725X^3 - 5.535X^2 + 13.49X - 2.12$	$R^2 = 1$
250℃	$Y = -0.3283X^3 + 2.3X^2 - 4.7217X + 8.5$	$R^2 = 1$

3. 问题小结

a. 定性分析：

对以上折线图研究可发现，在不同温度时随乙醇速率改变，乙醇转化率及 C4 烯烃选择性大小改变趋势大致一样，温度与乙醇加入速率之间的相关性可以忽略。乙醇转化率随乙醇加入速率升高而降低，C4 烯烃选择性大小随乙醇加入速率升高而先升高后降低。推测第一个极大值点对应的乙醇加入速率处于 0.3ml/min-0.9ml/min 范围内且靠近 0.9ml/min 处。

b. 定量分析：在多项式阶数达到三阶时，上述所有的拟合优度 R^2 均已为 1，由此可见三阶多项式足以定量的表示此关系。

乙醇转化率：通过对拟合函数求导，可得到斜率方程。通过分析可以发现斜率方程均为先增大后减小的二次方程，且对称轴分布在 3.24ml/min-3.54ml/min 范围内，因此可推断，随着乙醇添加速率的增大，在乙醇添加速率达到 3.24ml/min 之前，K 值增大但始终不大于 0。

C4 烯烃的选择性：通过求导其拟合函数三次方程曲线，求导后寻得第一个零点在 0.8ml/min 左右，第二个零点在 1.82ml/min 左右。即在 0.8ml/min 之前单调递增，在此后且在 1.82ml/min 之前时单调递减，1.82ml/min 之后单调递增。

5.2.6 问题 2-4 探究装料量对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性大小的影响

1. 模型建立

由于 B1、B2、B3、B4、B6 组包括装料比在内的其他数据相同，唯一变量为总装料量发生改变。所以选用 B1、B2、B3、B4、B6 组催化剂组合的数据作为一个统一对照组研究总装料量对乙醇转化率及 C4 烯烃选择性大小的影响。使用 Excel 读入此四组数据并分别以化简后的装料量作为横坐标、乙醇转化率作为纵坐标、C4 烯烃选择性作为纵坐标绘制两折线图，如图 2-7、图 2-8 所示。

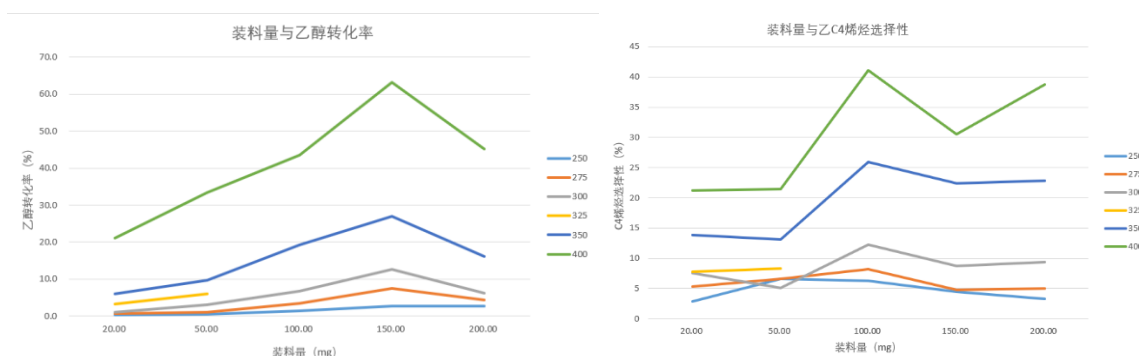


图 2-7 装料量和乙醇转化率 图 2-8 装料量和 C4 烯烃选择性

由图 2-7 可得：

- 整体上来看不同温度下乙醇转化率随装料量的增大而先增大后减小。
- 且在上升阶段斜率逐渐增大后逐渐减小

考虑三阶多项式拟合，假设 400℃时的线性拟合方程为：

$$Y = aX^3 + bX^2 + cX + d \quad (12)$$

由图 2-8 可得：

- 不同温度下 C4 烯烃选择性随装料比增大而先增大后减小。

考虑此图像比较复杂，尝试三阶多项式拟合，若其拟合效果不理想，则改用四阶多项式拟合。假设其在 400℃时的拟合方程为

$$Y = aX^3 + bX^2 + cX + d \quad (13)$$

$$Y = aX^4 + bX^3 + cX^2 + dX + e \quad (14)$$

2. 模型求解

- 经过计算后得出装料量与乙醇转化率的最终拟合方程为

温度	拟合方程	拟合优度
400℃	$Y = -2.9563X^3 + 22.932X^2 - 39.935X + 41.905$	$R^2 = 0.9485$
350℃	$Y = -2.0499X^3 + 16.242X^2 - 31.361X + 23.303$	$R^2 = 0.9961$
300℃	$Y = -1.1778X^3 + 9.5764X^2 - 19.677X + 12.639$	$R^2 = 0.9591$
275℃	$Y = -0.7506X^3 + 6.3677X^2 - 13.992X + 9.1179$	$R^2 = 0.9628$
250℃	$Y = -0.1733X^3 + 1.5735X^2 - 3.475X + 2.4931$	$R^2 = 0.9928$

- 经过计算后得出装料量与 C4 烯烃选择性大小的最终拟合方程为

温度	拟合方程	拟合优度
400℃	$y = 4.1113x^4 - 49.383x^3 + 203.21x^2 - 325.38x + 188.65$	$R^2 = 1$
350℃	$y = 2.1029x^4 - 26.031x^3 + 110.4x^2 - 181.24x + 108.58$	$R^2 = 1$
300℃	$y = 1.4721x^4 - 18.143x^3 + 76.948x^2 - 128.49x + 75.82$	$R^2 = 1$
275℃	$y = 0.5908x^4 - 6.8167x^3 + 26.309x^2 - 38.803x + 24.07$	$R^2 = 1$
250℃	$y = -0.0188x^4 + 0.6125x^3 - 5.2413x^2 + 15.488x - 7.99$	$R^2 = 1$

3. 问题小结

- 定性分析：

对以上折线图研究发现，在不同温度时随装料量改变，乙醇转化率为先增后减，C4 烯烃选择性为先减后增再减再增。不考虑温度与装料比、温度与 C4 烯烃选择性之间的相关性。C4 烯烃选择性大小随装料比增大而先升高后降低。

- 定量分析：在使用线性拟合时，乙醇转化率在不同温度下的拟合优度 R^2 均已为 1，在使用四阶多项式拟合时，C4 烯烃在不同温度下的拟合优度均为 1。由此可见拟合

性能较好。

乙醇转化率：通过对拟合方程求导，可得到斜率方程。通过分析发现随着装料比的增大，乙醇转化率的斜率先增大后减小，通过计算可得乙醇转化率的两个极值点分别在 30mg、160mg 左右，即在装料量到达 30mg 之前乙醇转化率单调递减，在 30mg-160mg 之间时乙醇转化率单调递增，在 160mg 之后乙醇转化率单调递减。

C4 烯烃选择性：随着装料量增大，拟合曲线斜率，先减小后增大。拟合曲线为四次函数。通过求导发现其第一极值点在 35mg 左右，取平均值 35mg。第二极值点在 110mg 左右，第三极值点在 180mg 左右。即在装料量到达 35mg 之前 C4 烯烃选择性单调递减；在 35mg-110mg 之间 C4 烯烃选择性单调递增；在 110mg-180mg 之间时 C4 烯烃选择性单调递减；在 180mg 之后，C4 烯烃选择性单调递增。

5.2.6 问题 2-5 探究温度对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性大小的影响

1. 模型建立

考虑到样本充足，于是选用所有数据绘制温度与乙醇转化率的散点图，以温度为横坐标，乙醇转化率为纵坐标。如图 2-9 所示；选用所有数据绘制温度与 C4 烯烃选择性大小的散点图，以温度为横坐标，C4 烯烃选择性大小为纵坐标。如图 2-10 所示；

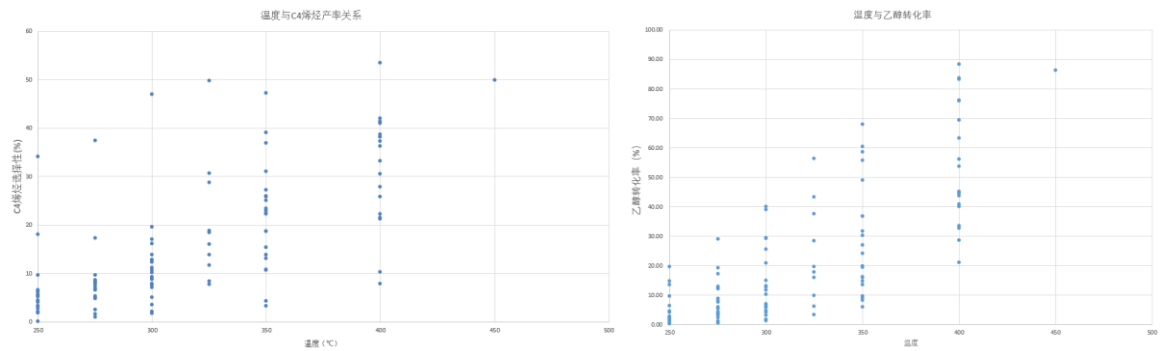


图 2-9 温度对乙醇转化率影响的散点图 图 2-10 温度对 C4 烯烃选择性影响的散点图

2. 模型求解

分别对模型进行线性拟合、指数拟合、多项式拟合，判断其拟合优度，选择较优的方案即可。

对图 2-9 进行线性拟合的结果：

$$Y = 0.3363X - 84.141$$
$$R^2 = 0.5938$$

对图 2-9 进行指数拟合的结果

$$Y = 0.02E^{0.0199X}$$
$$R^2 = 0.5633$$

对图 2-9 进行多项式拟合结果：

$$Y = 0.0015X^2 - 0.6165X + 67.697$$
$$R^2 = 0.621$$

分析可得，多项式拟合的拟合优度最大，于是选择多项式拟合，拟合函数为：

$$Y = 0.0015X^2 - 0.6165X + 67.697$$
$$R^2 = 0.621$$

对图 2-10 进行线性拟合的结果：

$$Y = 0.181X - 40.677$$

$$R^2 = 0.4898$$

对图 2-10 进行指数拟合的结果：

$$Y = 0.1803E^{0.013X}$$

$$R^2 = 0.4734$$

对图 2-10 进行多项式拟合结果：

$$Y = 0.0004X^2 - 0.094X + 3.1478$$

$$R^2 = 0.4962$$

分析可得，多项式拟合的拟合优度最大，于是选择多项式拟合，拟合函数为：

$$Y = 0.0004X^2 - 0.094X + 3.1478$$

$$R^2 = 0.4962$$

3. 问题小结

通过对散点进行处理，得出温度对乙醇转化率的影响可表示为以下拟合函数：

$$Y = 0.0015X^2 - 0.6165X + 67.697$$

温度对 C4 烯烃选择性大小影响为以下拟合函数：

$$Y = 0.0004X^2 - 0.094X + 3.1478$$

5.3 对问题三的模型建立与求解

问题三可拆分为两个小问题，1) 如何选取合适的催化剂组合和温度，使得在相同实验条件下的 C4 烯烃收率尽可能的高。2) 若温度低于 350 度时，该如何选择催化剂组合和温度，使得 C4 烯烃收率尽可能高。

1. 模型建立

由题中所给的信息，我们使用控制变量法进行数据研究，控制相同的实验条件，在催化剂的组成成分中，我们筛选出了四个变量用于分析 C4 烯烃收率，他们分别是 Co 负载量、装料总量、乙醇注入速率和温度。确定变量后我们从附件 1 中筛选出满足控制一个变量不等其他变量相等一系列组合，最终筛选结果如下表：

表 3-1 在其他相同的条件下控制某一变量不同的筛选结果

	筛选结果					控制相同条件
Co 负载量(wt%)	A1	A2	A4	A6		200mg wt%Co/SiO ₂ -200mg HAP-乙醇浓度 1.68ml/min
装料质量(mg)	B1	B2	B3	B4	B6	mg 1wt%Co/SiO ₂ -mg HAP-乙醇浓度 1.68ml/min
乙醇进气速率(ml/min)	A7	A8	A9	A12		50mg 1wt%Co/SiO ₂ -50mg HAP-乙醇浓度 ml/min
温度(度)	每组催化剂组合组内横向对比					同一组催化剂组合各条件均相同

2. 模型求解

通过 Matlab 拟合函数，我们将绘制出每个变量在已知取值范围内的趋势变化图。假设各变量与乙醇转化率、C4 烯烃选择性和 C4 烯烃收率存在高阶多项式的关系。我们假设各变量可能与乙醇转化率、C4 烯烃选择性和 C4 烯烃收率存在二次函数关系，如下公式：

$$Y = ax^2 + bx + c \quad (14)$$

同时再假设各变量与乙醇转化率、C4 烯烃选择性和 C4 烯烃收率存在三次函数的关系，如下公式：

$$Y = ax^3 + bx^2 + cx + d \quad (15)$$

同时再假设各变量与乙醇转化率、C4 烯烃选择性和 C4 烯烃收率存在 4 次函数关系，如下公式：

$$Y = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e \quad (16)$$

2.1 Co 负载量的影响

Co 负载量为Co和SiO₂的重量之比，它的值有 0.5wt%、1wt%、2wt%、5wt%。根据表中筛选出的结果，我们得到下图：

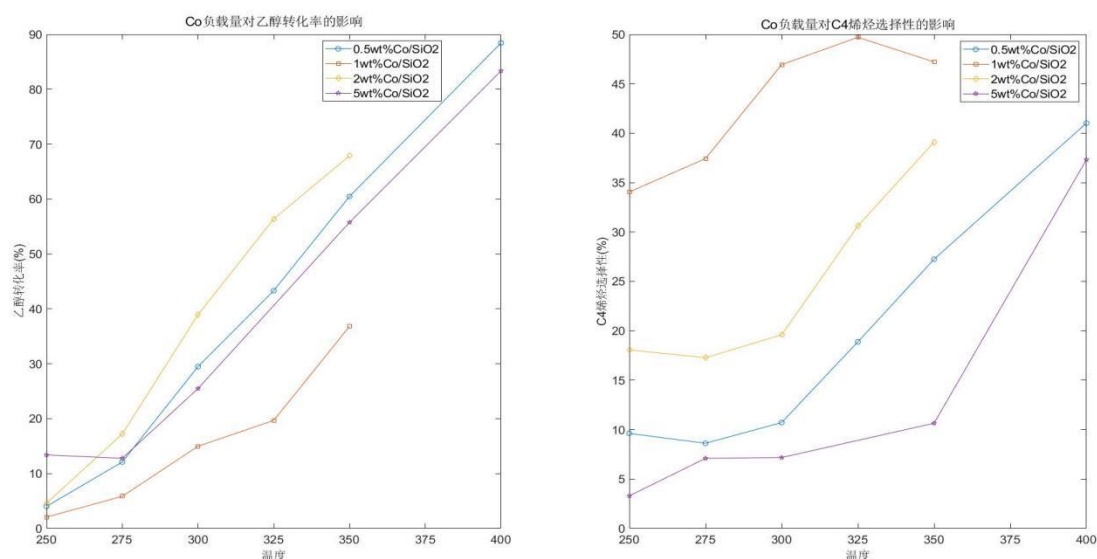


图 3-1 随温度增加不同 Co 负载量对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性变化趋势折线图

从图 3-1 左图中分析出随着温度的增加 Co 负载量提高了乙醇的转化率，从图 3-1 右图可以看到随温度的增加 Co 负载量提高了 C4 烯烃的选择性。

观察图 3-1 左图中每一条折线发现在温度高于 350 度时 0.5wt%Co 负载量能增加乙醇的转换率，在温度低于或等于 350 度时 2wt%Co 负载量能更大增加乙醇的转化率。根据图 3-1 左图分析得出，在温度大于 350 度时，0.5wt%Co 负载量能使乙醇转化率达到相对较大的程度，而在温度小于或等于 350 度时，2wt%Co 负载量能使乙醇转化率达到最大。

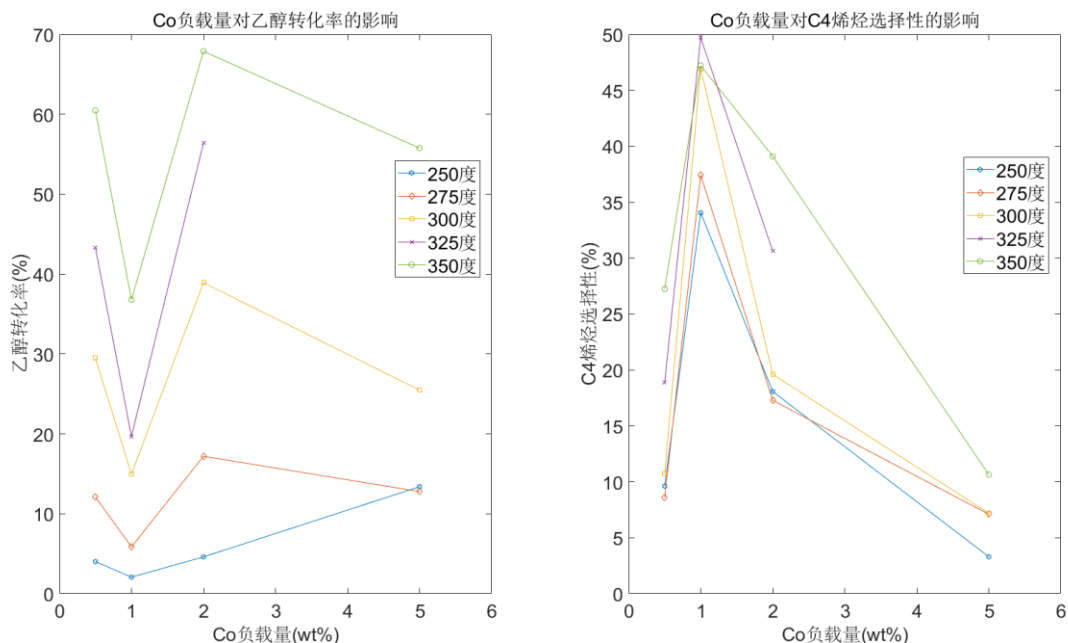


图 3-2 再各相同温度下 Co 负载量对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的变化趋势折线图

从图 3-2 左图中我们可以观察到乙醇转化率随着 Co 负载量的增大先减小后增大在 Co 负载量为 2 时乙醇转化率达到最大之后又再度减小，其函数图像与三阶函数相似，之后我们将使用数据拟合公式 (15)。由图 3-2 右图我们可以观察到，C4 烯烃选择性随 Co 负载量的增大先增大后减小。其函数图像与二次函数相似，之后我们拟使用数据拟合公式 (14)。

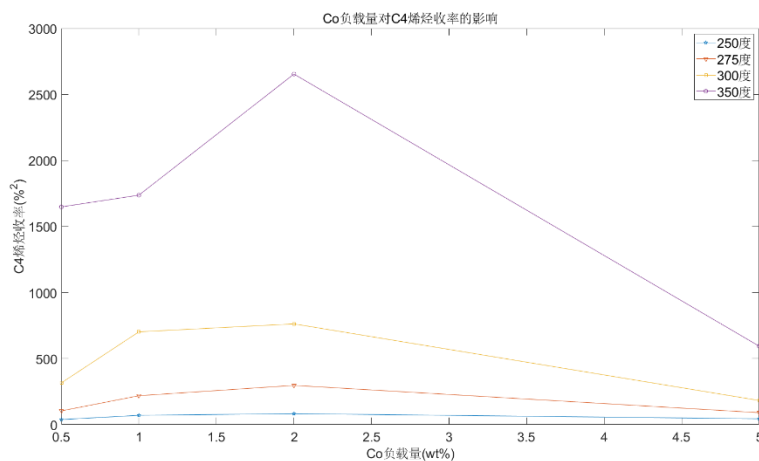


图 3-3 不同 Co 负载量的 C4 烯烃收率图

从图 3-3 中观察到，在不同温度下随 Co 负载量的增大 C4 烯烃收率先增大，在 Co 负载量达到 2wt% 时 C4 烯烃收率达到最大，且温度为 350 度折线所表示的 C4 烯烃收率远大于其他温度下同等 Co 负载量下的 C4 烯烃收率。

此时我们将采用上述分析结果验证我们的猜想（代码见附录一），如下图：

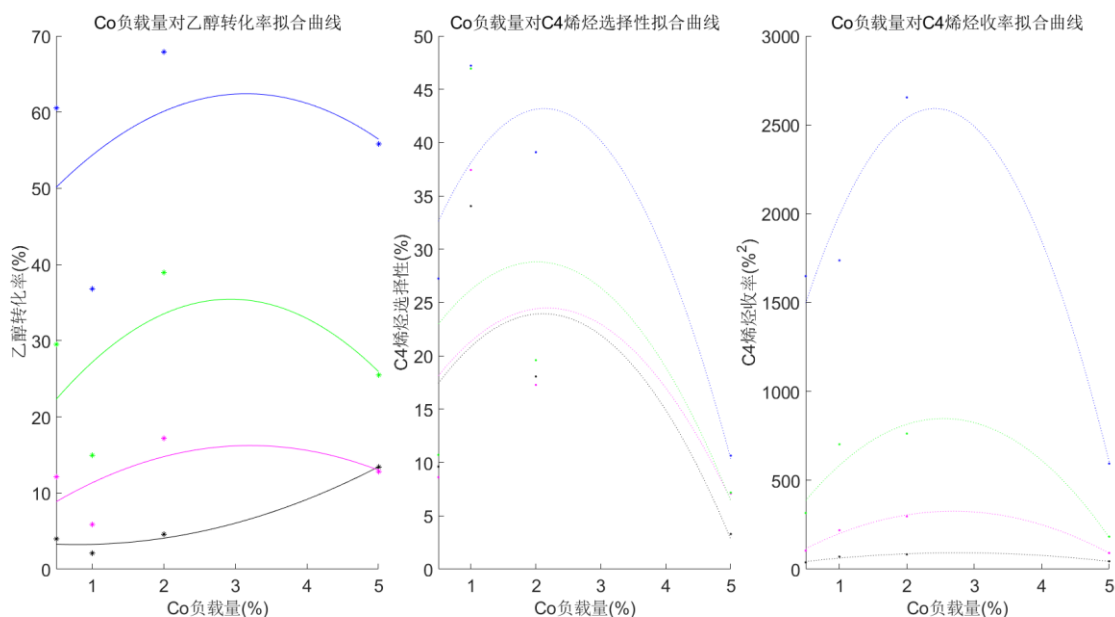


图 3-4 Co 负载量对乙醇转化率、C4 烯烃选择性、C4 烯烃收率的二次函数拟合曲线图

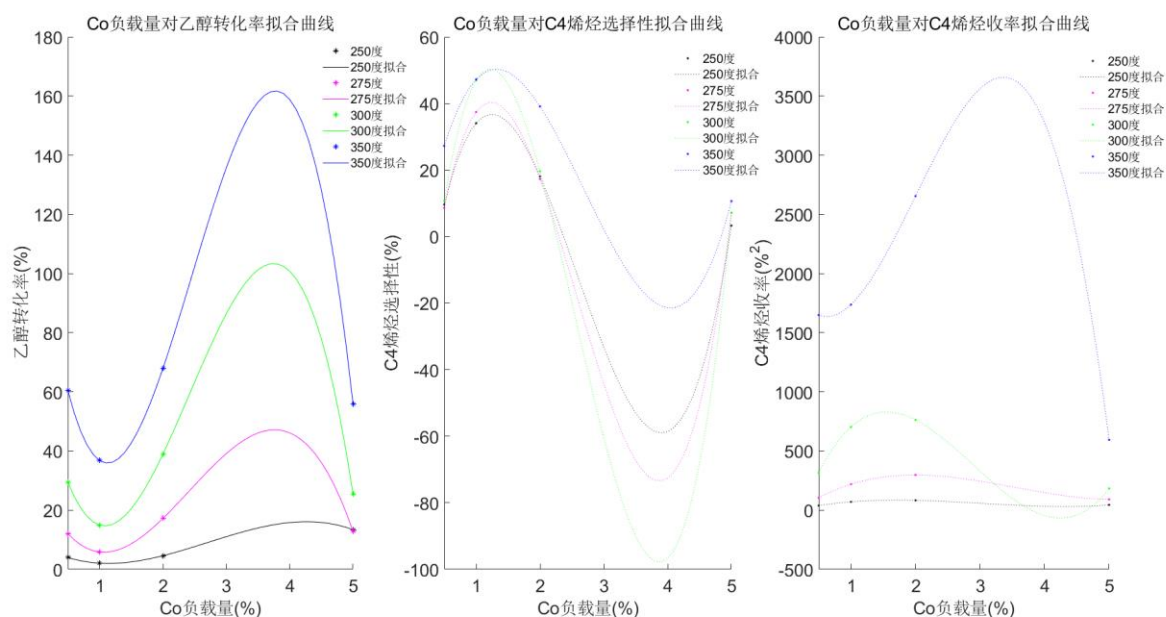


图 3-5 Co 负载量对乙醇转化率、C4 烯烃选择性、C4 烯烃收率的三次函数拟合曲线图

在图 3-4 中，我们使用均使用二次函数来拟合曲线发现除了 C4 烯烃收率外结果不好，因此我们继续使用三次函数来拟合曲线发现数据与三次函数拟合的比较，但是从图 3-5 我们可以看到在 Co 达到 2wt% 后乙醇转化率异常升高达到了 160%，C4 烯烃选择性异常降低跌到 -80% 左右，按常识我们的转化率和选择性均介于 0%-100% 之间，所以三次函数拟合的结果也是失败的。同理，那么更高阶的函数关系拟合都是失败的。但是观察图 3-4 发现，C4 烯烃收率虽然与拟合曲线有所误差但是大致非常接近拟合的二次函数。所以我们可以推断出 Co 负载量与 C4 烯烃收率是呈二次函数关系，根据 Matlab 拟合，我们得出不同温度下拟合的二次函数如下表：

表 3-2 不同温度下拟合 Co 负载量与 C4 烯烃收率的二次函数表

温度(度)	拟合方程
250 度	$Y = -9.6048x^2 + 52.9848x + 19.1199$
275 度	$Y = -44.1156x^2 + 237.0870x + 7.6550$
300 度	$Y = -110.7254x^2 + 562.8791x + 132.4562$
350 度	$Y = -298x^2 + 1440.7x + 850.9$

2.2 装料总量的影响

装料总量为在同等 Co 负载量、乙醇加入速率、温度相同下，装料质量的大小对乙醇转化率、C4 烯烃选择性和 C4 烯烃收率的影响。我们使用 Matlab 进行了绘图：

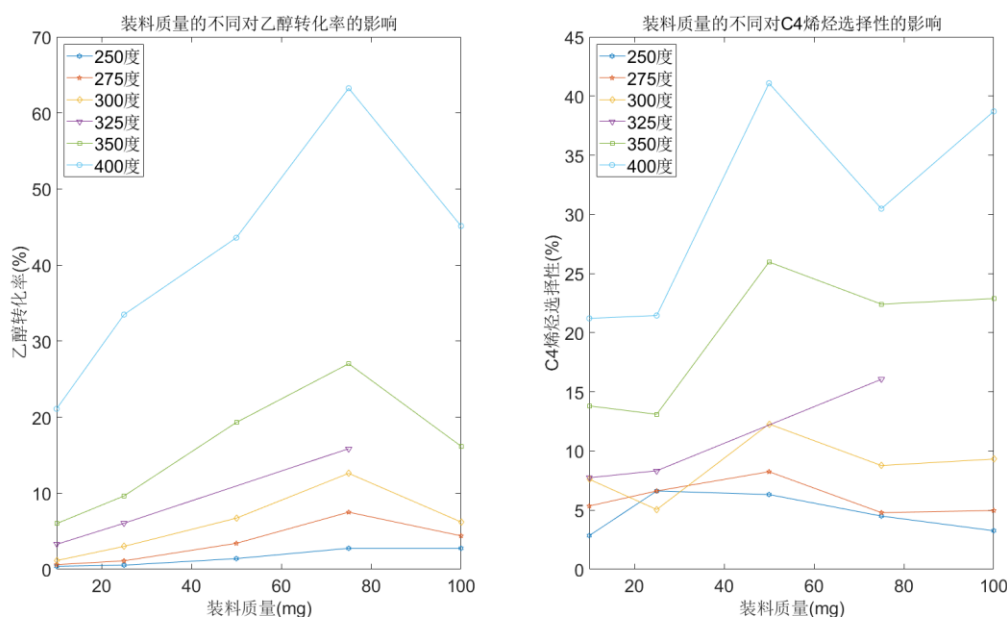


图 3-6 不同装料总量的大小对乙醇转化率与 C4 烯烃选择性的图

由图 3-6 可以判断出温度越高乙醇转化率和 C4 烯烃选择性也越大。在图 3-6 左图可以分析出在相同温度下随着装料总量的增加乙醇转化率先增大在 75mg 时达到最大值，之后乙醇转化率下降。在图 3-6 右图分析出随装料总量的增加 C4 烯烃的选择性大部分是先增大后减小再增大，除少数催化剂组合（C4 烯烃选择性过低不予考虑）与该结论不一样，大致在 50mg 左右 C4 烯烃选择性达到最大。

这里同样使用 2.1 中高阶函数拟合方法（代码见附录二），得到下图：

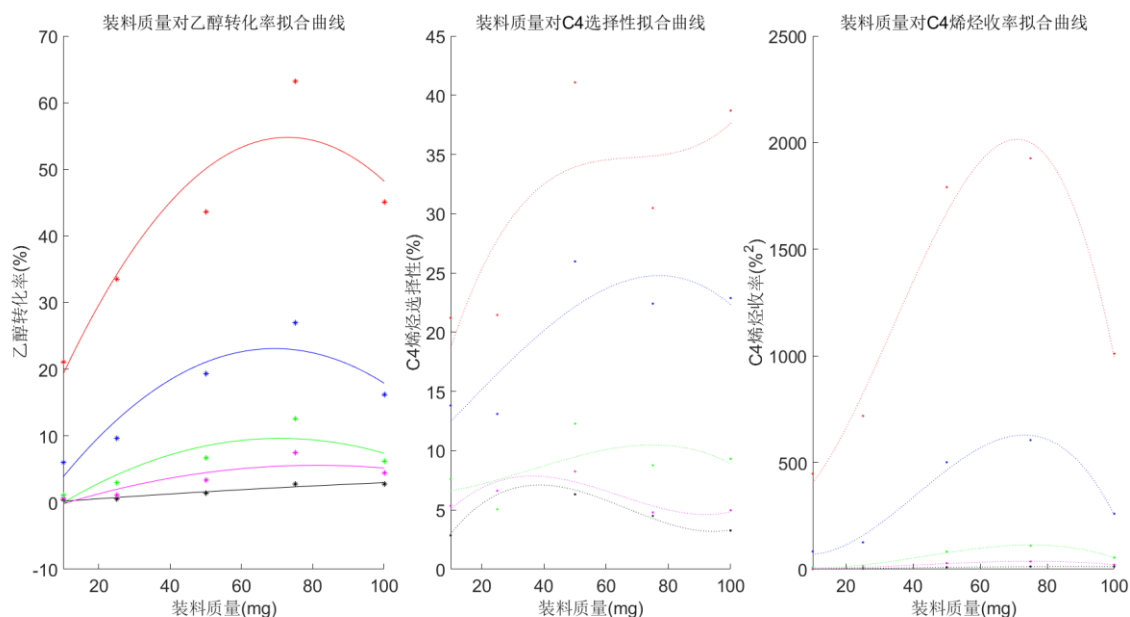


图 3-7 装料总量对乙醇转化率二次、C4 烯烃选择性三次、C4 烯烃收率三次的函数拟合曲线图

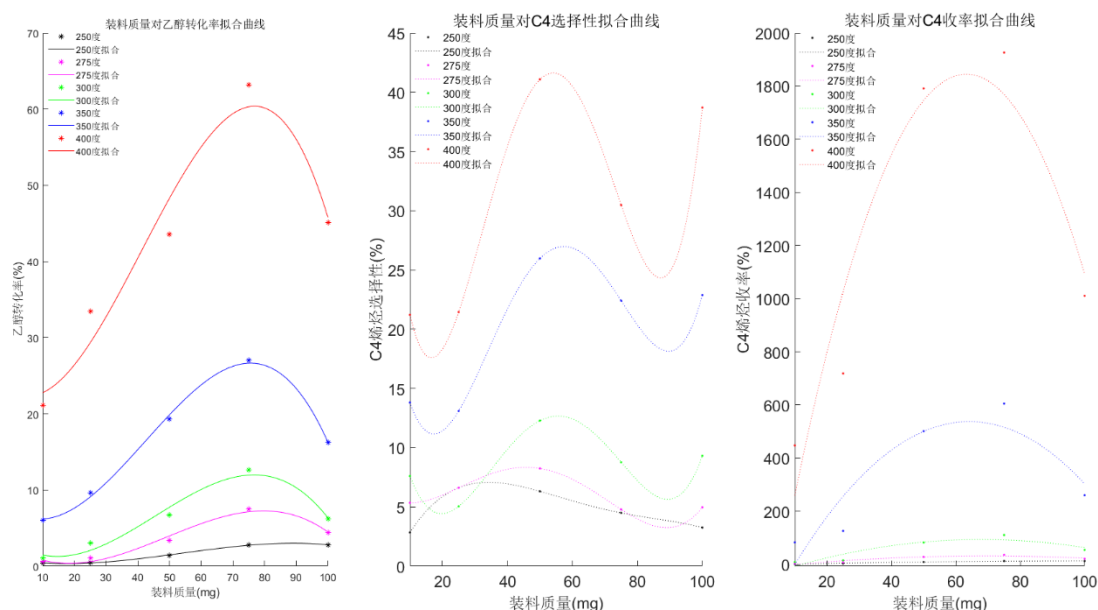


图 3-8 装料总量对乙醇转化率三次、C4 烯烃选择性四次、C4 烯烃收率二次函数拟合曲线图

通过分析图 3-7 和图 3-8 得出随装料总量的增加乙醇转化率、C4 烯烃选择性和 C4 烯烃收率都是先增大到达高点后减小。由此发现装料总量与乙醇转化率拟合结果为三次函数，C4 烯烃选择性拟合结果为四次函数，C4 烯烃收率拟合结果为 3 次函数，其表达式见下表：

表 3-3 装料质量对 C4 烯烃收率的拟合结果表

温度(度)	拟合方程
250	$Y = -0.0000x^3 + 0.0040x^2 + 0.0531x + 0.1807$
275	$Y = -0.0002x^3 + 0.0251x^2 - 0.2725x + 3.0571$

300	$Y = -0.0008x^3 + 0.1040x^2 - 1.9799x + 16.7514$
350	$Y = -0.0042x^3 + 0.5149x^2 - 8.0225x + 102.7083$
400	$Y = -0.0087x^3 + 0.8870x^2 + 5.3795x + 271.3091$

2.3 乙醇加入速率的影响

乙醇加入速率为单位时间内乙醇加入的体积，可供参考的数值大概从 0.3ml/min 到 2.1ml/min。通过筛选出的结果，我们使用 Matlab 进行绘图：

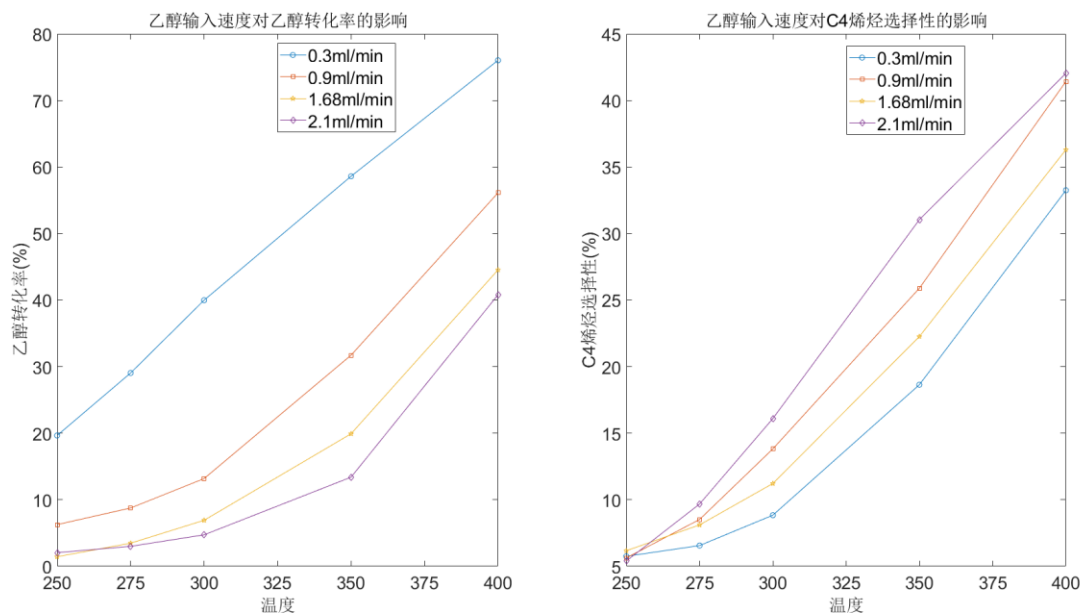


图 3-9 乙醇输入速率对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的影响

从图 3-9 中我们发现随温度的增加乙醇转化率和 C4 烯烃选择性均增加，图 3-9 右图观察增加的速率与二次函数非常相似。

从图 3-9 中可以分析出在同一温度下乙醇输入速度为 0.3ml/min 时乙醇转化率最大，C4 烯烃选择性最小；同一温度下乙醇输入速度为 2.1ml/min 时乙醇转化率最小，C4 烯烃选择性最大；同一温度下乙醇输入速度为 0.9ml/min 时乙醇转化率、C4 烯烃选择性均处于第二大的位置，估计乙醇输入速度为 0.9ml/min 时 C4 烯烃收率最大。

同样使用高阶函数来拟合乙醇注入速率对乙醇转换率、C4 烯烃选择性和 C4 烯烃收率的函数关系。（代码见附录三）

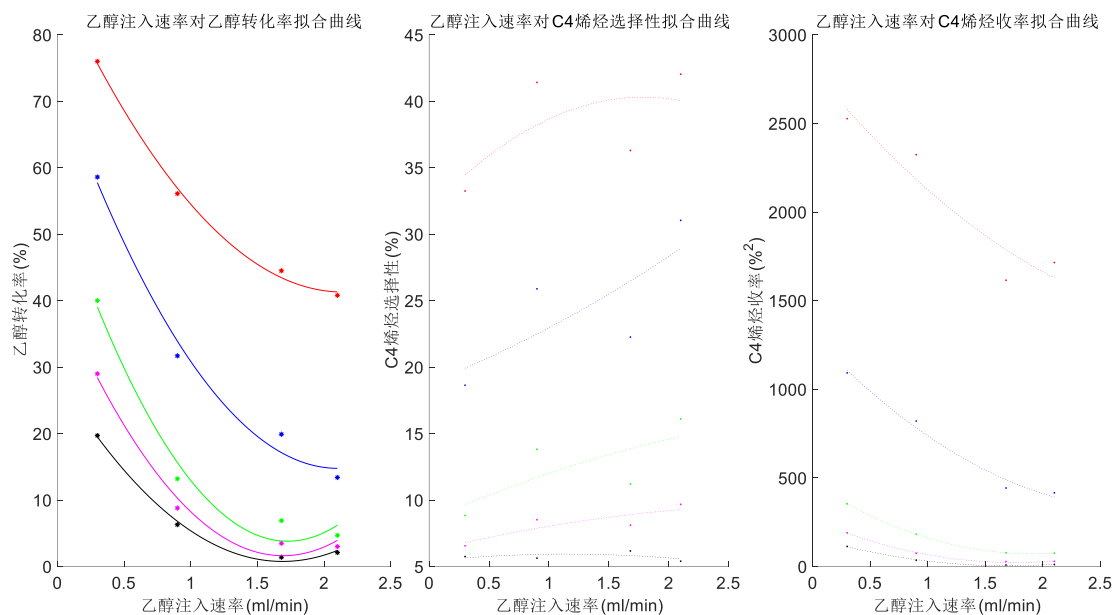


图 3-10 乙醇注入速率对乙醇转化率、C4 烯烃选择性、C4 烯烃收率的二次函数拟合图

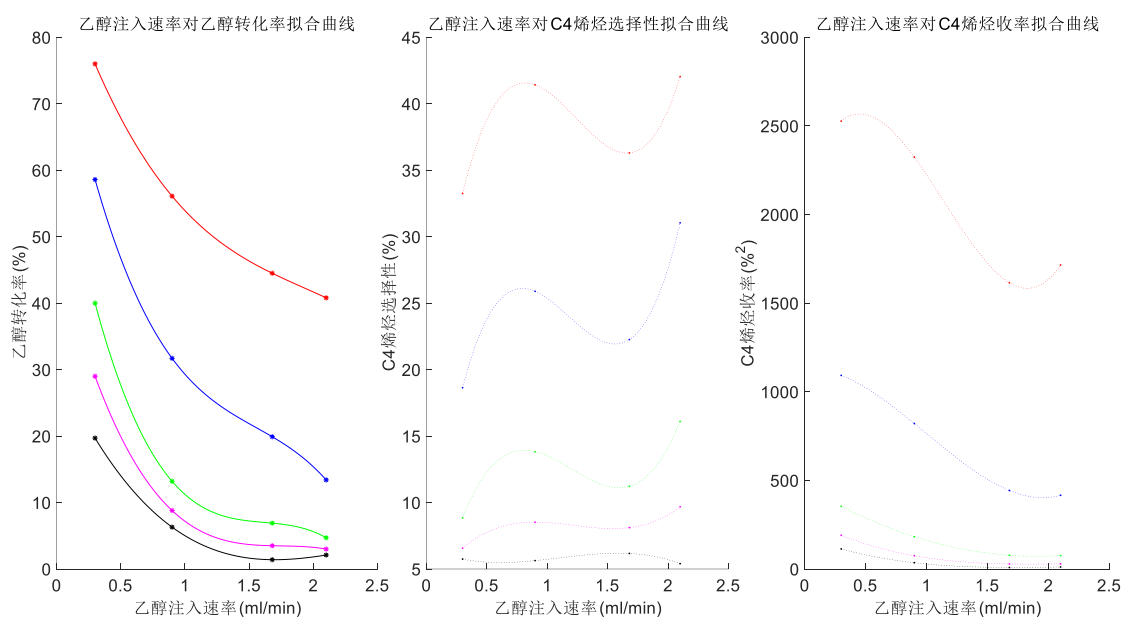


图 3-11 乙醇注入速率对乙醇转化率、C4 烯烃选择性、C4 烯烃收率的三次函数拟合图

从图 3-11 里左边两幅图比较得出乙醇注入速率与乙醇转化率使用三次函数关系拟合结果最好；乙醇注入速率与 C4 烯烃选择性使用三次函数关系拟合结果最好；乙醇注入速率与 C4 烯烃收率使用二次函数关系拟合结果最好。

在筛选组合中，各温度下 C4 烯烃收率值如下表：

表 3-4 不同乙醇注入速率在各温度下的 C4 烯烃收率表

	A7	A8	A12	A9	最大值
250	113.02	35.28	8.90	11.09	113.02
275	190.53	74.65	28.17	29.06	190.53
300	353.46	182.13	77.58	76.14	353.46
350	1092.40	821.25	443.25	415.71	1092.40
400	2527.91	2324.34	1616.62	1715.11	2527.91

我们观测到表中数据，在 A7 催化剂组合中 C4 烯烃收率始终是最大的，所以我们选择 0.3ml/min 的乙醇进气量能够使得 C4 烯烃收率最大。

2.4 温度变化（代码见附录四）

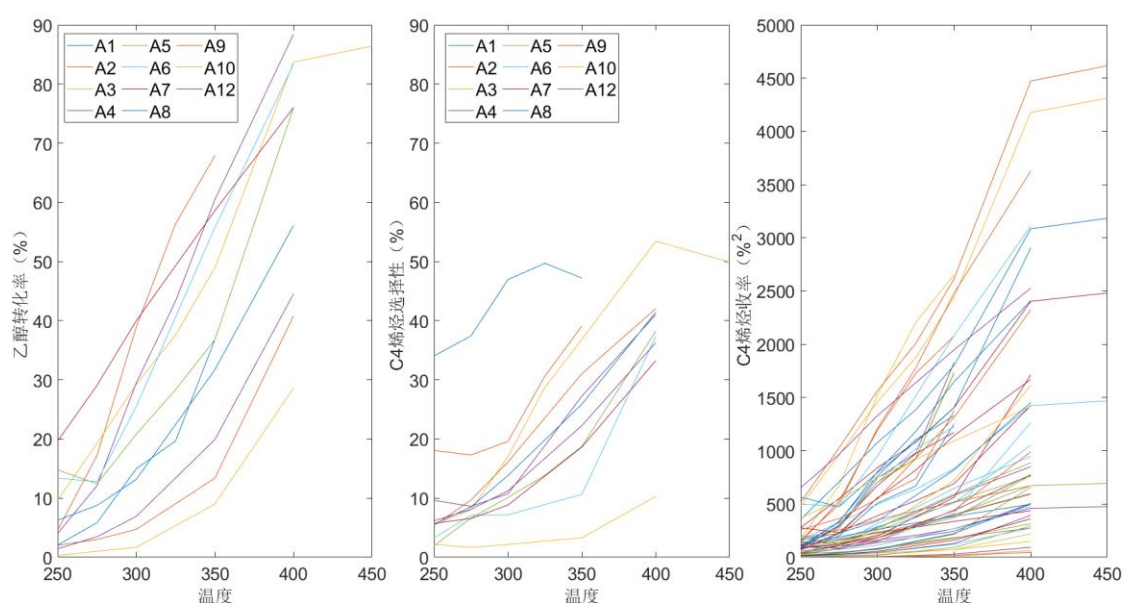


图 3-11 I 类装料方式乙醇转化率、C4 烯烃选择性、C4 烯烃收率变化折线图

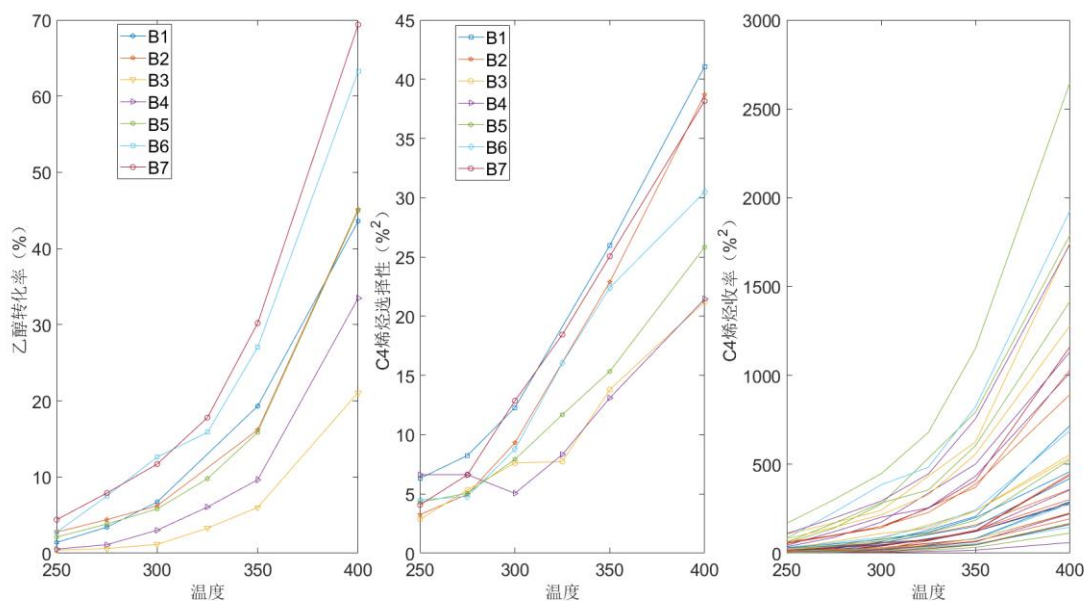


图 3-12 II 类装料方式乙醇转化率、C4 烯烃选择性、C4 烯烃收率变化折线图
 从图 3-12 中我们可以分析到随着温度的增加在不同种类的催化剂组合下的催化作用下，乙醇转化率、C4 烯烃选择性、C4 烯烃收率明显增加。

2.5 装料方式的影响

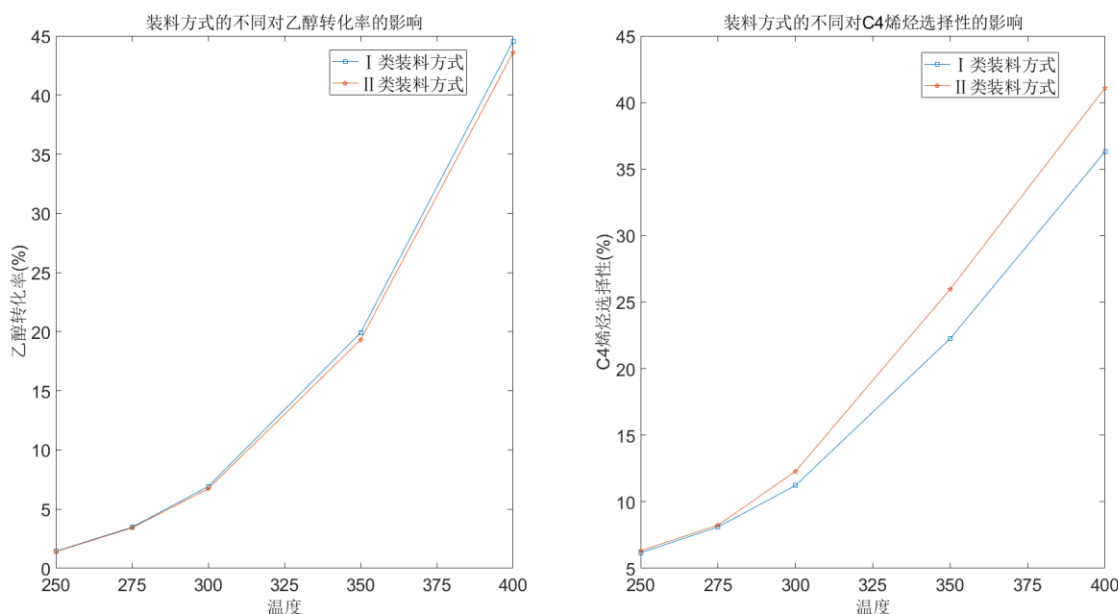


图 3-13 不同装料方式对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的影响

从图 3-13 中我们可以清晰的观察到随着温度的升高两种装料方式对于乙醇转化率影响差距不大,而对于 C4 烯烃选择性的影响 II 类装料方式就要优于 I 类装料方式。根据 C4 烯烃收率的计算公式,可知乙醇转化率几乎相等,II 类装料方式的 C4 烯烃选择性大于同温度下 I 类 C4 烯烃选择性。

所以在之后的实验设计中应该优先选择 II 号装料方式。

3. 结果分析

通过上述求解过程,通过观察并分析图像,在温度的变化中我们发现随着温度的升

高 C4 烯烃的收率是增加的，所以对于温度变量来说越高的温度对应着相对较高的 C4 烯烃收率；通过观察并分析图像，在 Co 负载量的变化中，它随 Co 负载量增加先升高再降低在 Co 负载量为 2wt% 时，Co 负载量能使 C4 烯烃收率达到最大；通过观察并分析图像，在乙醇注入速率的变化中，发现随着乙醇注入速率的增加 C4 烯烃收率是逐渐减小的，所以应该选择尽可能低的乙醇注入速率；通过观察并分析图像，在装料质量的变化中，发现随着装料质量的增加，C4 烯烃的收率先快速增加到达一个顶点后快速下降，且顶点位置所对应的装料质量约为 75mg。

综上所述：在温度尽可能大的情况下我们选择 Co 装料量为 2wt%，装料质量为 75mg，使用 HAP 作为催化剂载体，乙醇加入的速率为 0.3ml/min。所以最好的实验条件应该是：

450 度 75mg 2wt%Co/xSiO₂- 75mg HAP-乙醇浓度 0.3ml/min II 号装料方式

若在温度低于 350 度时根据图进行分析，在同等条件下温度越大对应的 C4 烯烃收率也越大，所以在若在温度小于 350 度进行选择时温度应该越靠近 350 度结果越好；对于 Co 负载量，由于 Co 负载量随温度变化趋势大致相同，在温度低于 350 度时仍应选择 2wt%；对于乙醇注入速率，由上表可知在不同温度下乙醇注入速率为 0.3ml/min 时 C4 烯烃收率时最大的，所以在 350 度下应选择 0.3ml/min；对于装料量，根据上图可观测到变化趋势基本相同，所以计算 350 度时各点的 C4 烯烃收率发现装料量在 50mg 的 C4 烯烃收率为 5.01%，在装料量为 75mg 时 C4 烯烃收率为 6.05% 所以应选择 75mg。

综上所述，在温度低于 350 度时我们应选择尽可能大的温度，所以温度低于 350 度时可能达到最高 C4 烯烃收率的条件为：

325 度 75mg 2wt%Co/xSiO₂- 75mg HAP-乙醇浓度 0.3ml/min II 号装料方式

5.4 对问题 4 的模型建立与求解

1. 模型建立

C4 烯烃收率可以作为评价该催化剂组合催化效果是否优异，所以 C4 烯烃收率可以作为一个定量的标准对催化剂组合进行评价。需要建立一个模型，通过计算能直接估计 C4 烯烃收率。这里拟采用多元线性回归进行模型的建立，由前三问，我们已经分析出 C4 烯烃收率与装料总量(mg)、Co 负载量(%)、乙醇注入速率(ml/min)和温度大小(度)有关。设装料质量为 m ，Co 负载量为 w ，乙醇注入速率为 v ，温度为 t ，由此我们可以假设 C4 烯烃收率的回归模型：

$$f(m, w, v, t) = e \cdot G(m) \cdot H(w) \cdot I(v) \cdot J(t) \quad (17)$$

其中：

$$G(m) = a_1 m^3 + a_2 m^2 + a_3 m + a_4 \quad (18)$$

$$H(w) = b_1 w^2 + b_2 w + b_3 \quad (19)$$

$$I(v) = c_1 v^2 + c_2 v + c_3 \quad (20)$$

$$J(t) = d_1 t^2 + d_2 t + d_3 \quad (21)$$

设计好 C4 烯烃收率模型后，将对 C4 烯烃收率回归模型的参数进行求解。均方差公式：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (22)$$

\bar{x} 为实验值， x_i 为模型估计值， n 为样本数， σ 为均方差。

2. 模型求解

C4 烯烃收率回归模型的求解离不开数据的支持，所以我们采用附件 1 中的数据 A1-A10, A12 和 B1-B7 的原始数据进行多元线性回归。最后计算得到模型对两种装填方式估值和实验值的均方差。

1. 针对实验数据 A 装填方式 1：

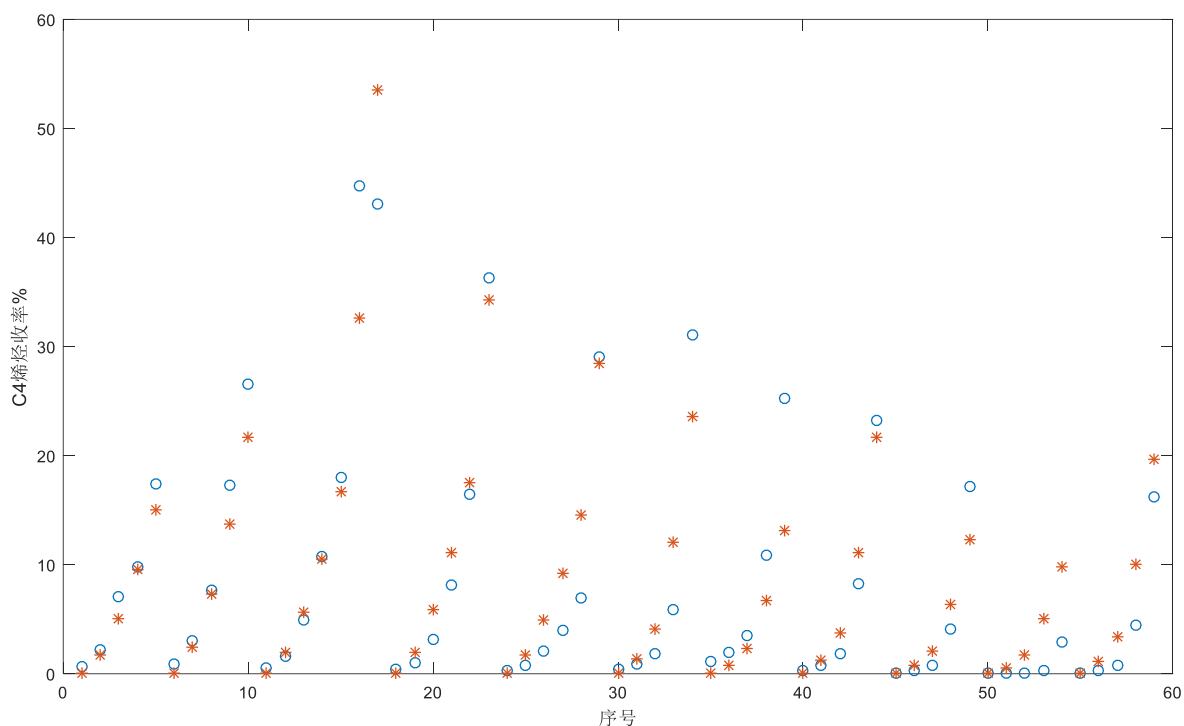


图 4-1 装填方式 1 模型估值与原始实验值的误差对比
获得的模型参数如下表：

a1 = 0.5639	a2 = -79.1841	a3 = -9841.0187	a4 = 614169.1950
b1 = 0.0024	b2 = -0.0105	b3 = -0.0425	
c1 = -0.0005	c2 = 0.0012	c3 = 0.0008	
d1 = 0.0629	d2 = -24.3187	d3 = 2082.8209	
e = 0.0188			

经过计算模型估值与原值间的均方差为 3.9213，模型最优值点在温度最高的 400-450 度附近，在这些温度高点模型估值准确性欠佳。

2. 针对实验数据 B 装填方式 2：

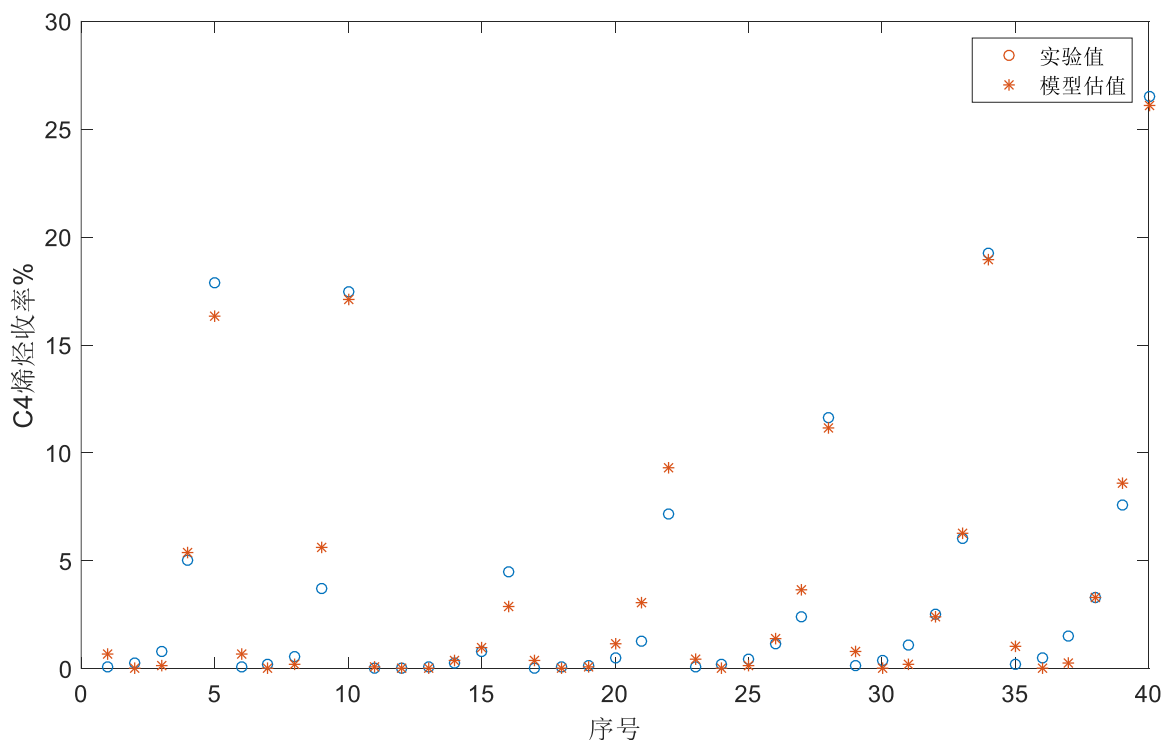


图 4-2 装填方式 2 模型估值与原始实验值的误差对比
获得的模型参数如下表：

a1 = -0.1440	a2 = 12.5931	a3 = 669.9100	a4 = 3852.0699
b1 = -0.0032	b2 = -0.0036	b3 = 0.00699	
c1 = 0.0008	c2 = -0.0044	c3 = 0.0129	
d1 = 0.06279	d2 = -35.0744	d3 = 4880.6138	
e = 0.5054			

经过计算模型估值与原值间的均方差为 0.7450，模型最优值点在温度最高的 400–450 度附近，在这些温度高点模型估值准确性欠佳。

模拟算法：（见附录五）

算法功能：计算模型估值并绘制估值与原始实验值的误差对比

Step 1: ①读入求解模型参数的数据

②进行多元线性回归

③得到模型参数

Step 2: 通过模型估值与原始实验值求解均方差

Step 3: 通过 Matlab 绘图命令绘制模型估值与原始实验值的误差对比

Step 4: 重新读入另外一组数据并重复 Step1, Step2, Step3

4. 实验设计与结果

根据问题三所做的图可以设置五组实验组合如下表：

表 4-1 实验设计与结果

序号	m	w	v	t	C4 烯烃收率估计值
①	50	1	0.3-0.9	400	17.02-21.41
②	50-75	1	1.68	400	12.43-18.36
③	200	1-2	1.68	400	31.46-35.24
④	200	2	1.68	400	38.64-45.64
⑤	75	2	0.3	400	39.44-43.11

6 模型的科学性分析

1. 本模型的假设具有一定的合理性，通过对比的方法让很多的模糊的概念条理化，在符合实际情况的同时也方便了对问题的求解。
2. 思维具有合理性，通过建立可视化模型让我们轻易的可以观测到一些在表格之间难以发现的数据关系。
3. 方法具有科学性，本文针对题目中所给出的条件的不同，用计算机算法在其不同的条件下进行模拟了各种不同的状态，使得我们对其工作过程有了更加深刻的理解，能够更加清晰的得出结果。
4. 此文所采用的模型充分利用了 Matlab ,Excel 等工具，使得得出的数据具有一定的合理性，让我们得出的结论有了一定的依据。
5. 对题中给出的数据进行了建立拟合函数的方法，利用了大量的数据，使得得出的结果更加贴近，减小了误差。

7 模型的评价与推广

优点：

我们所选择的模型是针对每一种催化剂组合进行筛选分析，得出我们的可视化数据模型，能够轻松得到我们所需要分析的数据结果。我们选择使用控制变量与建立拟合模型相结合的方式来分析各个因素，借助于实验数据可以很轻易的找到各个因素与乙醇转化率，C4 烯烃选择性大小的关系。

缺点：

不适用于数据量少，对比不明显的的数据，在采用控制变量与线性拟合的方法，虽然可以找到单个因素与乙醇转化率、C4 烯烃选择性之间的关系，但是却不能找到各因素之间的相关影响，如温度是否会影响到催化剂的活性从而造成不同温度下其他因素走势不一致的情况。

推广：

模型中采用的数据分析方法不仅仅只在化工领域使用效果良好，在其他工业领域也可使用，在方案指定与优化中可以起到良好的作用

7 参考文献

- [1] 余胜威, MATLAB 数学建模经典案例实战, 北京: 清华大学出版社, 2014
- [2] 姜启源, 谢金星, 叶俊. 数学建模, 北京: 高等教育出版社, 2003
- [3] 龚纯, 王正林, 精通 MATLAB 最优计算, 北京: 电子工业出版社, 2012
- [4] 王菊, 钟思青, 谢在库, 张成芳. 乙醇脱水制烯烃过程分析, 天然气化工, 2008, 33 (5) : 27-32

8 附录

附录一: a3_w.m

功能: 求解 Co 负载量对乙醇转化率、C4 烯烃选择性、C4 烯烃收率的影响

%Co 负载量关系 A4 A1 A2 A6

%200mg Co/SiO₂-200m HAP-1.68ml/min 300 度

```
A4=[ 4.0 0.27 9.62 1.49 79.51 6.53 2.58;
     12.1 0.36 8.62 1.66 81.44 5.18 2.74;
     29.5 0.54 10.72 2.41 76.32 5.88 4.13;
     43.3 1.02 18.89 4.42 59.65 7.64 8.38;
     60.5 2.23 27.25 6.8 45 8.73 9.99;
     88.4 3.67 41.02 10.82 16.47 10.51 17.51]; %-0.5wt%
A1=[ 2.07 1.17 34.05 2.41 52.59 0 9.78;
     5.85 1.63 37.43 1.42 53.21 0 6.31;
     14.97 3.02 46.94 4.71 35.16 1 9.17;
     19.68 7.97 49.7 14.69 15.16 2.13 10.35;
     36.80 12.46 47.21 18.66 9.22 1.69 10.76]; %-1wt%
A2=[ 4.60 0.61 18.07 0.94 72.99 0 7.39;
     17.20 0.51 17.28 1.43 72.62 0 8.16;
     38.92 0.85 19.6 2.21 67.5 0 9.84;
     56.38 1.43 30.62 3.79 51.21 0 12.95;
     67.88 2.76 39.1 4.2 36.92 1.87 15.15]; %-2wt%
A6=[ 13.4 0.2 3.3 11.59 80.23 1.04 3.64;
     12.8 0.38 7.1 26.67 55.7 2.02 8.13;
     25.5 1.46 7.18 28.51 51.07 2.12 9.66;
     55.8 14.49 10.65 42.75 19.83 3.74 8.54;
     83.3 6.18 37.33 16.08 19.48 7.61 13.32]; %-5wt%
```

```
x=[0.5 1 2 5]; % Co 负载量
```

```
xi=0.5:0.1:5;
```

%乙醇转化率

```
subplot(1,3,1);
```

```
hold on;
```

```
yyc250=[A4(1,1) A1(1,1) A2(1,1) A6(1,1)]; %乙醇转化率
```

```
ycp250=polyfit(x, yyc250, 2);
```

```

yiyc250=polyval(ycp250,xi);    %多项式求值函数
plot(x, yyc250, '*k', xi, yiyc250, 'k-');    %250
yyc275=[A4(2,1)    A1(2,1)    A2(2,1)    A6(2,1)];    %乙醇转化率
ycp275=polyfit(x, yyc275, 2);
yiyc275=polyval(ycp275,xi);    %多项式求值函数
plot(x, yyc275, '*m', xi, yiyc275, 'm-');    %275
yyc300=[A4(3,1)    A1(3,1)    A2(3,1)    A6(3,1)];    %乙醇转化率
ycp300=polyfit(x, yyc300, 2);
yiyc300=polyval(ycp300,xi);    %多项式求值函数
plot(x, yyc300, '*g', xi, yiyc300, 'g-');    %300
yyc350=[A4(5,1)    A1(5,1)    A2(5,1)    A6(4,1)];    %乙醇转化率
ycp350=polyfit(x, yyc350, 2);
yiyc350=polyval(ycp350,xi);    %多项式求值函数
plot(x, yyc350, '*b', xi, yiyc350, 'b-');    %350
% yyc400=[A7(5,1)    A8(5,1)    A12(5,1)    A9(5,1)];    %乙醇转化率
% ycp400=polyfit(x, yyc400, 2);
% yiyc400=polyval(ycp400,xi);    %多项式求值函数
% plot(x, yyc400, '*r', xi, yiyc400, 'r-');    %400
xlabel('Co 负载量(%)' );
ylabel('乙醇转化率(%)' );
title('Co 负载量对乙醇转化率拟合曲线');
hold off;

```

%C4 烯烃选择性

```

subplot(1, 3, 2);
hold on;
yc4250=[A4(1,3)    A1(1,3)    A2(1,3)    A6(1,3)];    %C4 烯烃选择性
c4p250=polyfit(x, yc4250, 2);
yic4250=polyval(c4p250,xi);    %多项式求值函数
plot(x, yc4250, '.k', xi, yic4250, 'k:');    %250
yc4275=[A4(2,3)    A1(2,3)    A2(2,3)    A6(2,3)];    %C4 烯烃选择性
c4p275=polyfit(x, yc4275, 2);
yic4275=polyval(c4p275,xi);    %多项式求值函数
plot(x, yc4275, '.m', xi, yic4275, 'm:');    %275
yc4300=[A4(3,3)    A1(3,3)    A2(3,3)    A6(3,3)];    %C4 烯烃选择性
c4p300=polyfit(x, yc4300, 2);
yic4300=polyval(c4p300,xi);    %多项式求值函数
plot(x, yc4300, '.g', xi, yic4300, 'g:');    %300
yc4350=[A4(5,3)    A1(5,3)    A2(5,3)    A6(4,3)];    %C4 烯烃选择性
c4p350=polyfit(x, yc4350, 2);
yic4350=polyval(c4p350,xi);    %多项式求值函数
plot(x, yc4350, '.b', xi, yic4350, 'b:');    %350
% yc4400=[A7(5,3)    A8(5,3)    A12(5,3)    A9(5,3)];    %C4 烯烃选择性
% c4p400=polyfit(x, yc4400, 3);

```



```

% yic4400=polyval(c4p400,xi); %多项式求值函数
% plot(x,yc4400,'.r',xi,yic4400,'r:'); %400
xlabel('Co 负载量(%)' );
ylabel('C4 烯烃选择性(%)' );
title('Co 负载量对 C4 烯烃选择性拟合曲线');
hold off;

%C4 烯烃收率
subplot(1,3,3);
hold on;
yics250=[A4(1,1)*A4(1,3) A1(1,1)*A1(1,3) A2(1,1)*A2(1,3)
A6(1,1)*A6(1,3)]; %C4 烯烃收率
csp250=polyfit(x,yics250,3);
yics250=polyval(csp250,xi); %多项式求值函数
plot(x,yics250,'.k',xi,yics250,'k:'); %250
yics275=[A4(2,1)*A4(2,3) A1(2,1)*A1(2,3) A2(2,1)*A2(2,3)
A6(2,1)*A6(2,3)]; %C4 烯烃收率
csp275=polyfit(x,yics275,3);
yics275=polyval(csp275,xi); %多项式求值函数
plot(x,yics275,'.m',xi,yics275,'m:'); %275
yics300=[A4(3,1)*A4(3,3) A1(3,1)*A1(3,3) A2(3,1)*A2(3,3)
A6(3,1)*A6(3,3)]; %C4 烯烃收率
csp300=polyfit(x,yics300,3);
yics300=polyval(csp300,xi); %多项式求值函数
plot(x,yics300,'.g',xi,yics300,'g:'); %300
yics350=[A4(4,1)*A4(4,3) A1(4,1)*A1(4,3) A2(4,1)*A2(4,3)
A6(4,1)*A6(4,3)]; %C4 烯烃收率
csp350=polyfit(x,yics350,3);
yics350=polyval(csp350,xi); %多项式求值函数
plot(x,yics350,'.b',xi,yics350,'b:'); %350
% yics400=[A7(5,1)*A7(5,3) A8(5,1)*A8(5,3) A12(5,1)*A12(5,3)
A9(5,1)*A9(5,3)]; %C4 烯烃收率
% csp400=polyfit(x,yics400,2);
% yics400=polyval(csp400,xi); %多项式求值函数
% plot(x,yics400,'.r',xi,yics400,'r:'); %400
xlabel('Co 负载量(%)' );
ylabel('C4 烯烃收率(%^2)' );
title('Co 负载量对 C4 烯烃收率拟合曲线');
hold off;

```

附录二：a3_m.m

功能：求解装料总量对乙醇转化率、C4 烯烃选择性、C4 烯烃收率的影响

%装料总量关系 B1 B2 B3 B4 B6

```

% 1wt%Co/SiO2 HAP-1.68ml/min 300 度
B3 = [0.4 0.31 2.85 18.98 76.81 0 1.05;
      0.6 0.42 5.35 19.79 73.56 0 0.88;
      1.1 0.74 7.61 19.86 70.07 0 1.72;
      3.3 1.16 7.74 16.61 67.57 3.77 3.15;
      6.0 1.81 13.81 20.27 53.38 4.64 6.09;
      21.1 3.79 21.21 19.72 39.51 4.88 10.89]; %-10mg
B4 = [0.5 0.1 6.62 6.91 82.18 4.19 0;
      1.1 0.32 6.62 2.93 83.06 1.93 5.14;
      3.0 0.31 5.05 8.47 78.11 4.04 4.02;
      6.1 0.69 8.33 12.29 70.48 3.89 4.32;
      9.6 0.76 13.1 14.26 59.75 3.89 8.24;
      33.5 2.68 21.45 15.15 43.12 5.21 12.39]; %-25mg
B1 = [1.4 0.1 6.32 5.7 83.4 0 4.48;
      3.4 0.19 8.25 4.03 81.35 0 6.18;
      6.7 0.45 12.28 4.11 73.45 0 9.71;
      19.3 1.22 25.97 4.4 48.32 2.44 17.65;
      43.6 3.77 41.08 4.13 26.79 1.95 22.28]; %-50mg
B6 = [2.8 0.23 4.5 1.97 85.16 4.87 3.27;
      7.5 0.15 4.79 2.16 86.83 3.82 2.25;
      12.6 0.5 8.77 4.81 74.9 5.05 5.97;
      15.9 1.04 16.06 7.44 57.98 6.75 10.73;
      27.0 0.99 22.41 9.95 48.26 4.44 13.95;
      63.2 4.11 30.48 11.12 34.9 4.71 14.68]; %-75mg
B2 = [2.8 0.2 3.26 2.78 89.53 0 4.23;
      4.4 0.32 4.97 3.92 83.2 0 7.59;
      6.2 0.72 9.32 5.21 71.37 3.09 10.29;
      16.2 2.11 22.88 6.07 47.39 4.74 16.81;
      45.1 8.1 38.7 7.12 24.22 4.34 17.52]; %-100mg

x=[10 25 50 75 100 ]; % 装料质量
xi=10:1:100;

```

```

%乙醇转化率
subplot(1,3,1);
hold on;
yyc250=[B3(1,1) B4(1,1) B1(1,1) B6(1,1) B2(1,1)]; %乙醇转化率
ycp250=polyfit(x, yyc250, 2);
yiyc250=polyval(ycp250, xi); %多项式求值函数
plot(x, yyc250, '*k', xi, yiyc250, 'k-'); %250
yyc275=[B3(2,1) B4(2,1) B1(2,1) B6(2,1) B2(2,1)]; %乙醇转化率
ycp275=polyfit(x, yyc275, 2);
yiyc275=polyval(ycp275, xi); %多项式求值函数
plot(x, yyc275, '*m', xi, yiyc275, 'm-'); %275

```

```

yc300=[B3(3,1)    B4(3,1)    B1(3,1)    B6(3,1)    B2(3,1)]; %乙醇转化率
ycp300=polyfit(x,yc300,2);
yiyc300=polyval(ycp300,xi); %多项式求值函数
plot(x,yc300,'*g',xi,yiyc300,'g-'); %300
yc350=[B3(5,1)    B4(5,1)    B1(4,1)    B6(5,1)    B2(4,1)]; %乙醇转化率
ycp350=polyfit(x,yc350,2);
yiyc350=polyval(ycp350,xi); %多项式求值函数
plot(x,yc350,'*b',xi,yiyc350,'b-'); %350
yc400=[B3(6,1)    B4(6,1)    B1(5,1)    B6(6,1)    B2(5,1)]; %乙醇转化率
ycp400=polyfit(x,yc400,2);
yiyc400=polyval(ycp400,xi); %多项式求值函数
plot(x,yc400,'*r',xi,yiyc400,'r-'); %400
xlabel('装料质量(mg)');
ylabel('乙醇转化率(% )');
title('装料质量对乙醇转化率拟合曲线');
hold off;

%C4 烯烃选择性
subplot(1,3,2);
hold on;
yc4250=[B3(1,3)    B4(1,3)    B1(1,3)    B6(1,3)    B2(1,3)]; %C4 烯烃选择
性
c4p250=polyfit(x,yc4250,3);
yic4250=polyval(c4p250,xi); %多项式求值函数
plot(x,yc4250,'.k',xi,yic4250,'k-'); %250
yc4275=[B3(2,3)    B4(2,3)    B1(2,3)    B6(2,3)    B2(2,3)]; %C4 烯烃选择
性
c4p275=polyfit(x,yc4275,3);
yic4275=polyval(c4p275,xi); %多项式求值函数
plot(x,yc4275,'.m',xi,yic4275,'m-'); %275
yc4300=[B3(3,3)    B4(3,3)    B1(3,3)    B6(3,3)    B2(3,3)]; %C4 烯烃选择
性
c4p300=polyfit(x,yc4300,3);
yic4300=polyval(c4p300,xi); %多项式求值函数
plot(x,yc4300,'.g',xi,yic4300,'g-'); %300
yc4350=[B3(5,3)    B4(5,3)    B1(4,3)    B6(5,3)    B2(4,3)]; %C4 烯烃选择
性
c4p350=polyfit(x,yc4350,3);
yic4350=polyval(c4p350,xi); %多项式求值函数
plot(x,yc4350,'.b',xi,yic4350,'b-'); %350
yc4400=[B3(6,3)    B4(6,3)    B1(5,3)    B6(6,3)    B2(5,3)]; %C4 烯烃选择
性
c4p400=polyfit(x,yc4400,3);
yic4400=polyval(c4p400,xi); %多项式求值函数

```

```

plot(x, yc4400, 'r', xi, yic4400, 'r:'); %400
xlabel('装料质量(mg)');
ylabel('C4 烯烃选择性(%)');
title('装料质量对 C4 选择性拟合曲线');
hold off;

%C4 烯烃收率
subplot(1, 3, 3);
hold on;
yics250=[B3(1,1)*B3(1,3) B4(1,1)*B4(1,3) B1(1,1)*B1(1,3)
B6(1,1)*B6(1,3) B2(1,1)*B6(1,3)]; %C4 烯烃收率
csp250=polyfit(x, yics250, 3);
yics250=polyval(csp250, xi); %多项式求值函数
plot(x, yics250, 'k', xi, yics250, 'k:'); %250
yics275=[B3(2,1)*B3(2,3) B4(2,1)*B4(2,3) B1(2,1)*B1(2,3)
B6(2,1)*B6(2,3) B2(2,1)*B6(2,3)]; %C4 烯烃收率
csp275=polyfit(x, yics275, 3);
yics275=polyval(csp275, xi); %多项式求值函数
plot(x, yics275, 'm', xi, yics275, 'm:'); %275
yics300=[B3(3,1)*B3(3,3) B4(3,1)*B4(3,3) B1(3,1)*B1(3,3)
B6(3,1)*B6(3,3) B2(3,1)*B6(3,3)]; %C4 烯烃收率
csp300=polyfit(x, yics300, 3);
yics300=polyval(csp300, xi); %多项式求值函数
plot(x, yics300, 'g', xi, yics300, 'g:'); %300
yics350=[B3(5,1)*B3(5,3) B4(5,1)*B4(5,3) B1(4,1)*B1(4,3)
B6(5,1)*B6(5,3) B2(4,1)*B6(4,3)]; %C4 烯烃收率
csp350=polyfit(x, yics350, 3);
yics350=polyval(csp350, xi); %多项式求值函数
plot(x, yics350, 'b', xi, yics350, 'b:'); %350
yics400=[B3(6,1)*B3(6,3) B4(6,1)*B4(6,3) B1(5,1)*B1(5,3)
B6(6,1)*B6(6,3) B2(5,1)*B6(5,3)]; %C4 烯烃收率
csp400=polyfit(x, yics400, 3);
yics400=polyval(csp400, xi); %多项式求值函数
plot(x, yics400, 'r', xi, yics400, 'r:'); %400
xlabel('装料质量(mg)');
ylabel('C4 烯烃收率(%^2)');
title('装料质量对 C4 烯烃收率拟合曲线');
hold off;

```

附录三：a3_v.m

功能：求解乙醇注入速度对乙醇转化率、C4 烯烃选择性、C4 烯烃收率的影响

%速度关系 A7 A8 A12 A9

%50mg 1wt%Co/SiO2-50m HAP 300度

A7=[19.7 0.18 5.75 3.69 87.26 0 3.12;

```

29.0 0.31 6.56 3.27 84.43 0 5.43;
40.0 0.57 8.84 3.98 79.99 0 6.62;
58.6 2.28 18.64 8.23 45.04 3.24 22.57;
76.0 8.31 33.25 5.79 24.57 6.76 21.32]; %-乙醇浓度
0.3ml/min
A8=[ 6.3 0.14 5.63 1.59 86.5 0 6.14;
8.8 0.2 8.52 4.31 82.26 0 4.71;
13.2 0.52 13.82 4.6 72.79 0 8.27;
31.7 1.45 25.89 4.15 48.52 2.25 17.74;
56.1 6.4 41.42 4.32 24.15 0 23.71]; %-乙醇浓度
0.9ml/min
A12=[ 1.4 0.14 6.17 3.48 81.43 7.45 1.33;
3.5 0.18 8.11 4.2 80 5.3 2.21;
6.9 0.43 11.22 8.83 71.28 5.34 2.9;
19.9 1.17 22.26 13.48 46.5 5.66 10.93;
44.5 3.63 36.3 16.25 25.79 5.32 12.71]; %-乙醇浓度
1.68ml/min
A9=[ 2.1 0.16 5.4 4.99 81.93 0 7.52;
3.0 0.33 9.68 4.66 75.09 0 10.24;
4.7 0.53 16.1 5.08 61.02 1.57 15.7;
13.4 2.84 31.04 3.75 39.29 2.09 20.99;
40.8 6.36 42.04 4.71 27.07 0 19.82]; %-乙醇浓度
2.1ml/min

x=[0.3 0.9 1.68 2.1]; %加入速度
xi=0.3:0.01:2.1;

%乙醇转化率
subplot(1,3,1);
hold on;
yyc250=[A7(1,1) A8(1,1) A12(1,1) A9(1,1)]; %乙醇转化率
ycp250=polyfit(x, yyc250, 2);
yiyc250=polyval(ycp250, xi); %多项式求值函数
plot(x, yyc250, '*k', xi, yiyc250, 'k-'); %250
yyc275=[A7(2,1) A8(2,1) A12(2,1) A9(2,1)]; %乙醇转化率
ycp275=polyfit(x, yyc275, 2);
yiyc275=polyval(ycp275, xi); %多项式求值函数
plot(x, yyc275, '*m', xi, yiyc275, 'm-'); %275
yyc300=[A7(3,1) A8(3,1) A12(3,1) A9(3,1)]; %乙醇转化率
ycp300=polyfit(x, yyc300, 2);
yiyc300=polyval(ycp300, xi); %多项式求值函数
plot(x, yyc300, '*g', xi, yiyc300, 'g-'); %300
yyc350=[A7(4,1) A8(4,1) A12(4,1) A9(4,1)]; %乙醇转化率
ycp350=polyfit(x, yyc350, 2);

```

```

yyc350=polyval(ycp350,xi);    %多项式求值函数
plot(x,yyc350,'*b',xi,yiyc350,'b-');    %350
yyc400=[A7(5,1)    A8(5,1)    A12(5,1)    A9(5,1)];    %乙醇转化率
ycp400=polyfit(x,yyc400,2);
yiyc400=polyval(ycp400,xi);    %多项式求值函数
plot(x,yyc400,'*r',xi,yiyc400,'r-');    %400
xlabel('乙醇注入速率(ml/min)');
ylabel('乙醇转化率(% )');
title('乙醇注入速率对乙醇转化率拟合曲线');
hold off;

%C4烯烃选择性
subplot(1,3,2);
hold on;
yc4250=[A7(1,3)    A8(1,3)    A12(1,3)    A9(1,3)];    %C4烯烃选择性
c4p250=polyfit(x,yc4250,2);
yic4250=polyval(c4p250,xi);    %多项式求值函数
plot(x,yc4250,'.k',xi,yic4250,'k:');    %250
yc4275=[A7(2,3)    A8(2,3)    A12(2,3)    A9(2,3)];    %C4烯烃选择性
c4p275=polyfit(x,yc4275,2);
yic4275=polyval(c4p275,xi);    %多项式求值函数
plot(x,yc4275,'.m',xi,yic4275,'m:');    %275
yc4300=[A7(3,3)    A8(3,3)    A12(3,3)    A9(3,3)];    %C4烯烃选择性
c4p300=polyfit(x,yc4300,2);
yic4300=polyval(c4p300,xi);    %多项式求值函数
plot(x,yc4300,'.g',xi,yic4300,'g:');    %300
yc4350=[A7(4,3)    A8(4,3)    A12(4,3)    A9(4,3)];    %C4烯烃选择性
c4p350=polyfit(x,yc4350,2);
yic4350=polyval(c4p350,xi);    %多项式求值函数
plot(x,yc4350,'.b',xi,yic4350,'b:');    %350
yc4400=[A7(5,3)    A8(5,3)    A12(5,3)    A9(5,3)];    %C4烯烃选择性
c4p400=polyfit(x,yc4400,2);
yic4400=polyval(c4p400,xi);    %多项式求值函数
plot(x,yc4400,'.r',xi,yic4400,'r:');    %400
xlabel('乙醇注入速率(ml/min)');
ylabel('C4烯烃选择性(% )');
title('乙醇注入速率对C4烯烃选择性拟合曲线');
hold off;

%C4烯烃收率
subplot(1,3,3);
hold on;
yics250=[A7(1,1)*A7(1,3)    A8(1,1)*A8(1,3)    A12(1,1)*A12(1,3)
A9(1,1)*A9(1,3)];    %C4烯烃收率

```

```

csp250=polyfit(x, ycs250, 2);
yics250=polyval(csp250, xi);    %多项式求值函数
plot(x, ycs250, 'k', xi, yics250, 'k:');    %250
ycs275=[A7(2, 1)*A7(2, 3)    A8(2, 1)*A8(2, 3)    A12(2, 1)*A12(2, 3)
A9(2, 1)*A9(2, 3)];    %C4烯烃收率
csp275=polyfit(x, ycs275, 2);
yics275=polyval(csp275, xi);    %多项式求值函数
plot(x, ycs275, 'm', xi, yics275, 'm:');    %275
ycs300=[A7(3, 1)*A7(3, 3)    A8(3, 1)*A8(3, 3)    A12(3, 1)*A12(3, 3)
A9(3, 1)*A9(3, 3)];    %C4烯烃收率
csp300=polyfit(x, ycs300, 2);
yics300=polyval(csp300, xi);    %多项式求值函数
plot(x, ycs300, 'g', xi, yics300, 'g:');    %300
ycs350=[A7(4, 1)*A7(4, 3)    A8(4, 1)*A8(4, 3)    A12(4, 1)*A12(4, 3)
A9(4, 1)*A9(4, 3)];    %C4烯烃收率
csp350=polyfit(x, ycs350, 2);
yics350=polyval(csp350, xi);    %多项式求值函数
plot(x, ycs350, 'b', xi, yics350, 'b:');    %350
ycs400=[A7(5, 1)*A7(5, 3)    A8(5, 1)*A8(5, 3)    A12(5, 1)*A12(5, 3)
A9(5, 1)*A9(5, 3)];    %C4烯烃收率
csp400=polyfit(x, ycs400, 2);
yics400=polyval(csp400, xi);    %多项式求值函数
plot(x, ycs400, 'r', xi, yics400, 'r:');    %400
xlabel('乙醇注入速率(ml/min)');
ylabel('C4烯烃收率(%^2)');
title('乙醇注入速率对C4烯烃收率拟合曲线');
hold off;

```

附录四：a3_temp.m

功能：求解温度对乙醇转化率、C4 烯烃选择性、C4 烯烃收率的影响

```

function [] = a3_temp()
[Num] = xlsread('附件1.xlsx', '性能数据表');
Data1 = Num(:, 2);
Data2 = Num(:, 4);
x1 = [250, 275, 300, 325, 350];
x2 = [250, 275, 300, 325, 350];
x3 = [250, 275, 300, 325, 350, 400, 450];
x4 = [250, 275, 300, 325, 350, 400];
x5 = [250, 275, 300, 325, 350, 400];
x6 = [250, 275, 300, 350, 400];
x7 = [250, 275, 300, 350, 400];
x8 = [250, 275, 300, 350, 400];
x9 = [250, 275, 300, 350, 400];
x10 = [250, 275, 300, 350, 400];

```

```

x12 = [250, 275, 300, 350, 400];
y1 = Data1(1:5);
y2 = Data1(6:10);
y3 = Data1(11:17);
y4 = Data1(18:23);
y5 = Data1(24:29);
y6 = Data1(30:34);
y7 = Data1(35:39);
y8 = Data1(40:44);
y9 = Data1(45:49);
y10 = Data1(50:54);
y12 = Data1(60:64);
y1_1 = Data2(1:5).';
y2_1 = Data2(6:10).';
y3_1 = Data2(11:17).';
y4_1 = Data2(18:23).';
y5_1 = Data2(24:29).';
y6_1 = Data2(30:34).';
y7_1 = Data2(35:39).';
y8_1 = Data2(40:44).';
y9_1 = Data2(45:49).';
y10_1 = Data2(50:54).';
y12_1 = Data2(60:64).';
subplot(1, 3, 1)
plot(x1, y1, x2, y2, x3, y3, x4, y4, x5, y5, x6, y6, x7, y7, x8, y8, x9, y9, x10, y10, x12, y12)
;
legend('A1', 'A2', 'A3', 'A4', 'A5', 'A6', 'A7', 'A8', 'A9', 'A10', 'A12');
xlabel('温度');
ylabel('乙醇转化率 (%)');
title('I 类装料方式下不同催化剂在温度影响下乙醇转化率的变化');
axis([250 450 0 90])
subplot(1, 3, 2);
plot(x1, y1_1, x2, y2_1, x3, y3_1, x4, y4_1, x5, y5_1, x6, y6_1, x7, y7_1, x8, y8_1, x9, y9_1, x10, y10_1, x12, y12_1);
legend('A1', 'A2', 'A3', 'A4', 'A5', 'A6', 'A7', 'A8', 'A9', 'A10', 'A12');
xlabel('温度');
ylabel('C4烯烃选择性 (%)');
title('I 类装料方式下不同催化剂在温度影响下C4烯烃选择性的变化');
axis([250 450 0 90])
subplot(1, 3, 3)
plot(x1, y1*y1_1, x2, y2*y2_1, x3, y3*y3_1, x4, y4*y4_1, x5, y5*y5_1, x6, y6*y6_1, x7, y7*y7_1, x8, y8*y8_1, x9, y9*y9_1, x10, y10*y10_1, x12, y12*y12_1)
xlabel('温度');
ylabel('C4烯烃收率 (%^2)');

```



```
title(' I 类装料方式下不同催化剂在温度影响下C4烯烃收率的变化')
axis([250 450 0 5000])
```

附录五-1: b3_c4s1.m

功能: %解C4烯烃收率模型的参数多元回归计算

```
[NUM3, TXT3, Raw3] = xlsread('A.xlsx', 'S1');
D=NUM3;
nr3=size(D);
rows = nr3(1,1);
%计算C4烯烃收率 ?%
for i=1:rows
    D(i,12)=D(i,5)*D(i,7)/100;
end
m = D(:,1);    %m
w = D(:,2);    %w
v = D(:,3);    %v
t = D(:,4);    %t
X=[m w v t];
y=D(:,12);    %收率
%参数2次方的函数, 参数个数为3个
for i=1:14
    beta0(i)=1;
end
betafit = nlinfit(X,y,'mc4s1',beta0);    %多元线性回归
%用模型算分析值
Y = mc4s1(betafit, X);
%置异常点, 估计值错误的点修正
for i=1:rows
    if Y(i,1)<0
        Y(i,1)=0;
    elseif Y(i,1)>100
        Y(i,1)=100;
    end
end
end
%打实验值和模型估计值的对比图
xx=1:rows;    %实验数据标号做x
hold on;
scatter(xx,y,'o');
scatter(xx,Y,'*');
hold off;
%计算均方差
U=(y-Y).^2;
s=0;
for i=1:rows
```

```

        s=s+U(i);
    end
    ave = sqrt(s / rows)
    %供对比看
    T=[y Y];
    %模型参数 a1 a2 a3 a4  b1 b2 b3  c1 c2 c3  d1 d2 d3  e
    a = [betafit(1) betafit(2) betafit(3) betafit(4)]; %与质量 3次
    b = [betafit(5) betafit(6) betafit(7)]; %与co比 2次
    c = [betafit(8) betafit(9) betafit(10)]; %与速度 2次
    d = [betafit(11) betafit(12) betafit(13)]; %与温度 2次
    e = betafit(14);
    a,b,c,d,e

```

附录五-2: mc4sl.m

功能: %收率计算模型, 待定参数a, b, c, d, e

%收率计算模型, 待定参数a, b, c, d, e

```

function sl = mc4sl( beta0, X)
    m=X(:,1);
    w=X(:,2);
    v=X(:,3);
    t=X(:,4);
    a = [beta0(1) beta0(2) beta0(3) beta0(4)]; %与质量 3次
    b = [beta0(5) beta0(6) beta0(7)]; %与co比 2次
    c = [beta0(8) beta0(9) beta0(10)]; %与速度 2次
    d = [beta0(11) beta0(12) beta0(13)]; %与温度 2次
    e = beta0(14);
    G = dxs3(a,m);
    H = dxs2(b,w);
    I = dxs2(c,v);
    J = dxs2(d,t);
    sl = e .* G .* H .* I .* J;
end
%二次方函数 f(x)
function y = dxs2( a, x )
    %2次
    y = a(1) .* x .^ 2 + a(2) .* x + a(3);
end
%3次方函数 f(x)
function y = dxs3( a, x )
    %3次
    y = a(1) .* x .^ 3 + a(2) .* x .^ 2 + a(3) .* x + a(4);
end

```