

基于回归分析和模拟退火算法探究温度与催化剂对乙醇偶合制备 C_4 烯烃的影响

2021 年 9 月 12 日

摘要

C_4 烯烃是一种用途广泛化工原料。这也使得乙醇偶合制备 C_4 烯烃的化学工艺具有很高的研究价值。在温度、催化剂组合等参量可调的前提下，如何选取合适的参数组合，使乙醇的转化率和 C_4 烯烃的选择性**最优化**是本文探讨的主要问题。

对于第一问第一部分，我们首先通过图像折线走势大致判断温度和乙醇转化率、 C_4 烯烃选择性之间的关系，然后利用**线性相关系数**对其进行相关性分析以检验三者之间的强相关性。再利用**线性回归模型**对折线图进行曲线拟合。而对于第二部分，仍将通过折线图观察转化率、选择性随时间的变化走势，并分析两者关于时间的稳定性强弱。

对于第二问，将尝试构建转化率和选择性关于温度和催化剂组合 (Co 负载量、Co/ SiO_2 和 HAP 装料比、乙醇浓度) 的函数关系。通过数据表，可以大致的判断因变量随着自变量变化的走势。并通过**线性回归分析**和**阿伦尼乌斯公式**进行拟合，得到的曲线经过 R^2 检验，拟合效果尚佳。

对于第三问，可以先使用第二问的两个关系式，推导出 C_4 收率关于几个参量的关系。再通过**模拟退火算法**寻找最优解。

对于第四问，我们认为为了提高乙醇转化率和 C_4 选择性，应当在第三问的基础上继续进行实验。第三问中已经得到了最优解，为了进一步验证，应当在最优解的附近区间寻找五个点继续进行五次实验。

关键字：线性回归分析、多元非线性回归、阿伦尼乌斯公式、模拟退火算法

1 问题背景与重述

C₄ 烯烃是十分重要的化工原料，利用乙醇的偶合反应生产 C₄ 烯烃是常见的制备手段。在生产过程中，C₄ 烯烃的收率受到催化剂的组合（即 Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比、乙醇浓度的组合）和温度的影响。为最大化乙醇偶合反应制造 C₄ 烯烃的收率，我们要结合化工实验室的一系列实验数据，构建合理的数学模型进行定量分析、得出最优的催化剂和温度方案，以期指导生产。

我们要解决的具体问题有：

1. 对于附件 1 中的 21 种催化剂组合，分别研究使用每种组合时乙醇转化率、C₄ 烯烃的选择性与温度的关系。
2. 对于附件 2 中的 350 度恒定温度下，分析在同一次实验中不同时间点的乙醇转化率、C₄ 烯烃和其他副产物的选择性与催化剂组合的关系。
3. 综合考虑催化剂组合与温度，研究它们对乙醇转化率、C₄ 烯烃选择性的影响。
4. 在乙醇浓度、反应时间不变的限制条件下，寻找合适的催化剂组合与温度，使得 C₄ 烯烃的收率最大化。
5. 在温度低于 350 度的限制条件下，寻找合适的催化剂组合与温度，使得 C₄ 烯烃的收率最大化。
6. 在前几问的基础上，再设计 5 次实验，以进一步找出催化剂组合与温度的最优解。

2 模型假设

1. 假设乙醇偶合制备 C₄ 烯烃过程中的反应均为一级反应或伪一级反应。
2. 假设所有反应适用阿伦尼乌斯公式 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 。

3 符号说明

符号	意义
a	Co/SiO ₂ 的质量
b	HAP 的质量
s	催化剂总质量 (s=a+b)
$\frac{a}{b}$	Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比
w	Co 负载量 (Co 与 SiO ₂ 的重量之比)
c	乙醇浓度 (ml/min)
T	反应温度
α_x	物质 x 的转化率
β_x	物质 x 的选择性
$\alpha_x\beta_x$	物质 x 的收率

4 问题分析

4.1 问题一分析

为了研究温度与乙醇转化率、C₄ 烯烃选择性的关系，首先需要利用附件一中的实验数据进行初步定性分析。通过图像，可以观察到乙醇转化率、C₄ 烯烃选择性和温度大致呈正相关，A、B 两种装料方式对结果的影响无明显差异。然后，利用 Pearson 系数验证相关程度。由于没有资料表明温度与反应物的转化率、产物的选择性具有直接数量上的关系，故通过对每种催化剂组合的数据进行线性回归分析得到大致的数量关系。

对于附件二中在 350 度时某种催化剂作用下的实验数据，将通过产物选择性的时间图像重点分析和评价乙醇转化率和 C₄ 烯烃选择性，并通过产物成分初步推断反应机理。

4.2 问题二分析

问题二要求我们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，催化剂组合的变量有 Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 的装料比、乙醇的浓度。用多元线性回归分析这些变量与乙醇转化率和 C₄ 烯烃选择性之间的定量关系，并使得决定系数 R^2 尽可能大（至少大于等于 0.8）。同时，也可运用阿伦尼乌斯公式进行更为精确的多元非线性回归分析。

4.3 问题三分析

根据题目，C₄ 烯烃收率由乙醇转化率与 C₄ 烯烃选择性的乘积决定。要找到最佳的催化剂组合和反应温度条件，需要先找到 C₄ 烯烃收率和 Co 负载量 (w)、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比 (ab)、乙醇浓度 (c) 和温度 (T) 之间的数量关系。在第二问中，已经通过建立在阿伦尼乌斯公式之上的多元非线性回归分析建立乙醇转化率和 C₄ 烯烃选择性关于温度 and 不同催化剂组合的模型。因此，可以在此基础上推导出 C₄ 烯烃收率关于温度、负载量、装料比和乙醇浓度的数量关系。而要寻找温度和催化剂的最优组合，本质上是 C₄ 烯烃收率关于温度和催化剂组合的最优化问题。因此，可以采用模拟退火算法寻找此最优解。应用相同的方法可以解决 350 度以下的最优解问题。

4.4 问题四分析

在第三问中我们已经得到了使得 C₄ 烯烃收率尽可能高的催化剂组合与温度，在极值点附近的区间，进一步取催化剂组合与温度的五种情况，分别测出乙醇转化率、C₄ 烯烃选择性，与预测模型的预测结果进行对比，进一步改良优化预测模型，使之更符合实际情况。

5 模型建立与求解

5.1 问题一的求解

5.1.1 问题一数据可视化及分析

乙醇偶合制备 C₄ 烯烃的过程主要受温度和催化剂组合的影响。而催化剂组合中有涉及三个参量:Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比、乙醇浓度。由于装料比通常写作二者的实际质量比，因此装料比中又有两个参量，即 Co/SiO₂ 的质量和 HAP 的质量。因此，整个反应过程的原料转化率和产物选择性这两个指标应该和五个参量相关，即：

$$\alpha_{C_2H_5OH} = \alpha(T, w, c, a, b) \quad (1)$$

$$\beta_{C_4} = \beta(T, w, c, a, b) \quad (2)$$

第一问需要求解温度和乙醇转化率以及 C_4 选择性的关系，应该控制在同一种催化剂组合内进行定性和定量的分析。因此，可以利用附件一中的数据对 21 种催化剂组合所在组别依次进行分析。将附件一中的数据可视化，可以得到如下两个图表：

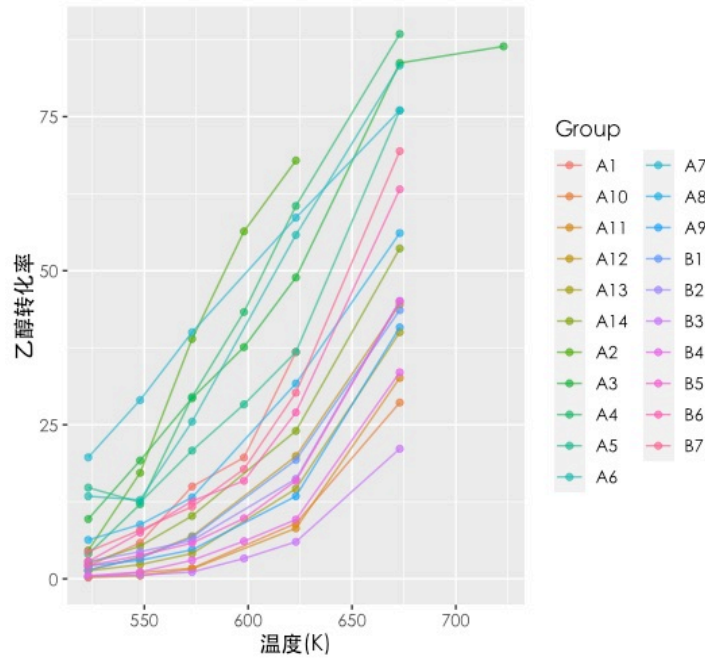


图 1: 乙醇转化率与温度的关系

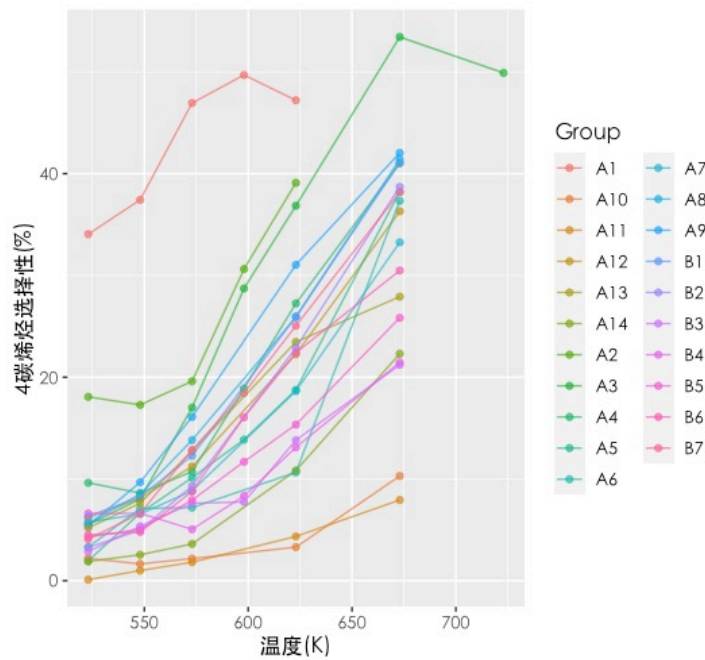


图 2: C_4 烯烃选择性与温度的关系

通过观察上面两图，大部分组别的数据表明乙醇的转化率和 C_4 烯烃选择性在研究区间内随着温度的上升而提高。为验证因变量和自变量之间的相关性，可以通过线性相关系数加以验证。

5.1.2 皮尔逊相关系数的应用

皮尔逊相关系数 r (Pearson correlation coefficient) 可用于度量两个变量之间的相关程度。 r 反映了变量之间的线性关系，其值介于-1 到 1。根据定义，皮尔逊相关系数 $\rho_{X,Y}$ 的表达式为：

$$\rho_{X,Y} = \frac{Cov(X,Y)}{\sigma_X \sigma_Y} \quad (3)$$

对协方差 $Cov(X,Y)$ 和标准差 σ_x 、 σ_y 采用估计值，可以得到皮尔逊相关系数 r 的另一种表达形式：

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (4)$$

利用此公式，计算附件一中温度和乙醇转化率以及温度和 C_4 烯烃选择性的相关系数。相关系数的绝对值 $|r|$ 满足 $0.8 \leq |r| \leq 1.0$ 时，两变量具有强相关性。计算得到的数据如图 3 相关系数一列所示。

催化剂组合	回归系数b	回归系数a	相关系数
A1	-175.0267	0.33316	0.96547
A2	-342.8801	0.66296	0.995001
A3	-210.3241	0.4194012	0.981976
A4	-303.3168	0.5816	0.997514
A5	-208.8989	0.4077143	0.934361
A6	-256.5699	0.5012414	0.983635
A7	-177.1782	0.3772759	0.999374
A8	-176.2337	0.3392069	0.977067
A9	-133.5917	0.2489655	0.920593
A10	-99.78814	0.1835172	0.922958
A11	-113.0757	0.2069655	0.903225
A12	-152.8266	0.2858276	0.963226
A13	-136.4865	0.2533103	0.936574
A14	-178.3061	0.3357586	0.963874
B1	-149.5167	0.2795862	0.961987
B2	-145.219	0.2723793	0.929152
B3	-72.04869	0.1313714	0.889939
B4	-113.684	0.208	0.899571
B5	-146.656	0.272	0.912873
B6	-204.5277	0.3833143	0.939922
B7	-223.9249	0.4197143	0.936121

(a) 乙醇转化率和温度的变化

催化剂组合	回归系数b	回归系数a	相关系数
A1	-45.38228	0.15436	0.887083
A2	-102.0428	0.2216	0.914291
A3	-130.5019	0.2611976	0.955413
A4	-114.2786	0.2266229	0.957758
A5	-120.5232	0.2297086	0.969583
A6	-106.0938	0.202731	0.885413
A7	-95.28312	0.1868897	0.968183
A8	-123.3941	0.2422621	0.99158
A9	-128.3824	0.2538	0.9974
A10	-26.46338	0.0516724	0.861458
A11	-27.47517	0.0518966	0.989048
A12	-103.6611	0.2048862	0.983165
A13	-80.32618	0.1627724	0.988319
A14	-72.68699	0.1376241	0.95915
B1	-122.1677	0.2397069	0.985782
B2	-127.719	0.2441241	0.984782
B3	-61.10279	0.1201771	0.970968
B4	-50.14306	0.1023257	0.895002
B5	-74.50579	0.1461771	0.977619
B6	-97.70685	0.1902914	0.982118
B7	-120.2381	0.2336514	0.994397

(b) C_4 烯烃选择性和温度的变化

图 3: 相关性分析和线性回归分析数据

从得到的数据中可以看出，无论是乙醇转化率还是 C_4 选择性，关于温度的相关系数都很大，且大部分达到 0.9 以上，充分说明了这两项指标和温度有着较强的线性相关性。因此，对各组催化剂数据进行 $\hat{y} = ax + b$ 型一元线性回归分析，并计算出回归系数从而得到拟合直线。计算得到的回归系数如图 3 所示。

5.1.3 对 350°C 时某催化剂组合实验数据的分析

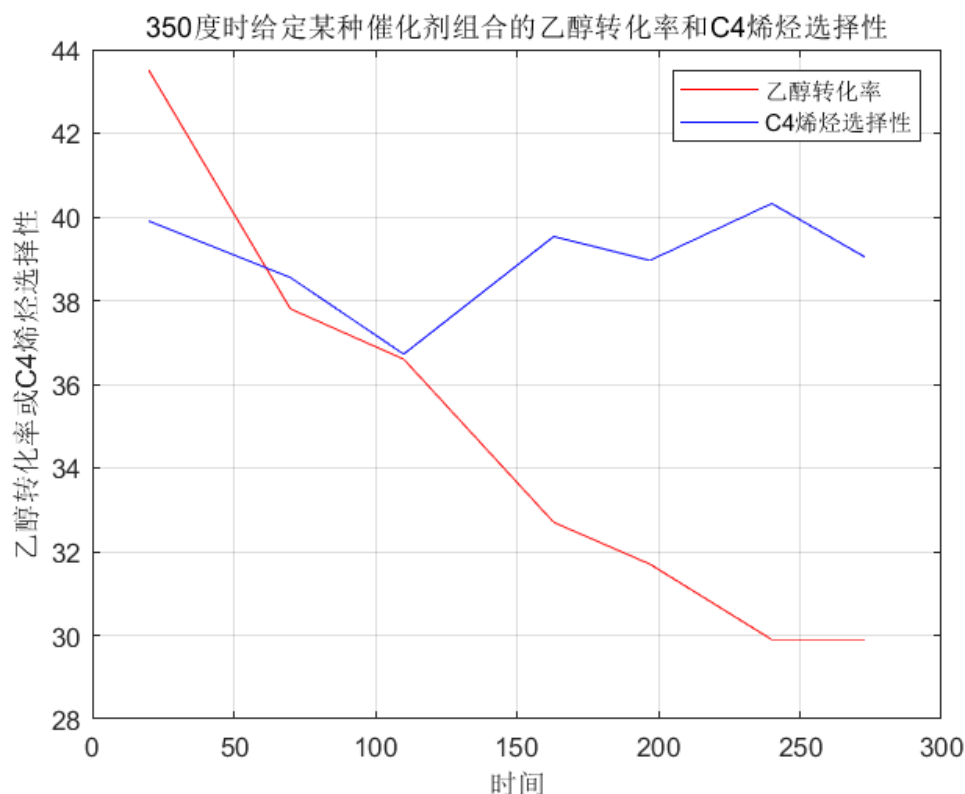


图 4: 350°C 时相应指标随时间的变化

从图中可以看出乙醇转化率和 C_4 随着时间变化的大致走势。乙醇转化率随着时间的推移不断降低，而 C_4 烯烃选择性则在前 150min 内先上升后下降，随后基本保持稳定。因此，可以得出 C_4 烯烃选择性比乙醇转化率更加稳定的结论。

5.2 问题二的求解

5.2.1 通过数据可视化手段的定性分析

在问题一中，由图 1 和图 2 我们已初步知晓了不同的温度对乙醇转化率及 C_4 烯烃选择性大小的影响趋势。在此基础上，我们通过图表的形式进一步探究不同催化剂组合中 Co:SiO₂ 和 HAP 装料比（它们各自的质量）、Co 负载量、乙醇浓度的具体变量对转化率和选择性的影响。我们可以大致得出以下结论：随着 Co:SiO₂ 和 HAP 质量的增加，乙醇的转化率和 C_4 烯烃的选择性均增大（图 3,(a)）；随着 Co 负载量的增大， C_4 的选择性呈先增大后减小的趋势，乙醇的转化率则呈现先减小后增大的趋势，而 C_4 烯烃的收率则呈整体略微上升的趋势。（图 5,(b)）

5.2.2 基于多元线性回归模型的定量分析

将 Co 负载量 w 、Co/SiO₂ 质量 a 、HAP 质量 b 、乙醇浓度 c 、反应温度 T 作为五大自变量，利用 MATLAB_R2021a 中的 regress 函数，得到乙醇转化率和 C_4 烯烃选择性关于这五大自变量的线性回归函数。如下：

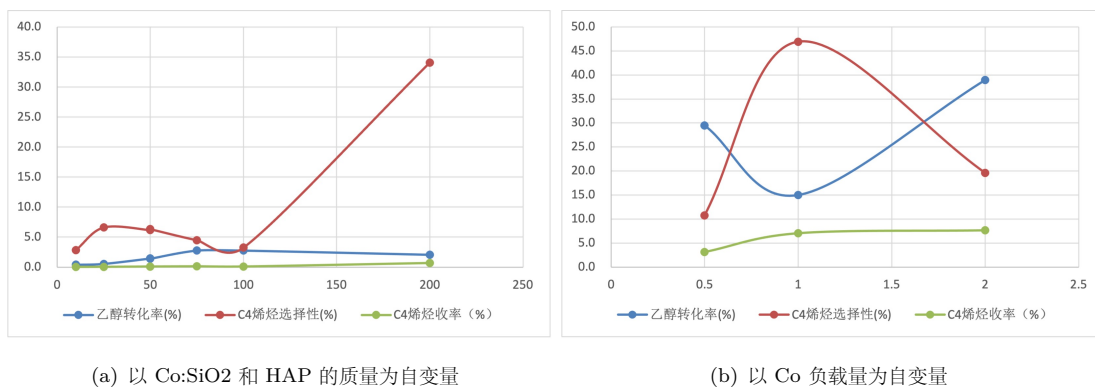


图 5: 由控制变量法探究催化剂组合对乙醇转化率以及 C₄ 烯烃选择性大小影响的曲线图

$$\alpha_{C_2H_5OH} = -94.1421 - 1.7420w + 0.0715a + 0.0535b + 0.0493c + 0.3361T \quad (5)$$

$$\beta_{C_4} = -44.5492 - 2.60772w + 0.00941a + 0.0743b - 0.0139c + 0.1803T \quad (6)$$

经决定系数检验，两预测函数的 R^2 分别为 0.7567、0.7001，在样本范围内拟合的效果尚可，各自残差个案次序图见下：

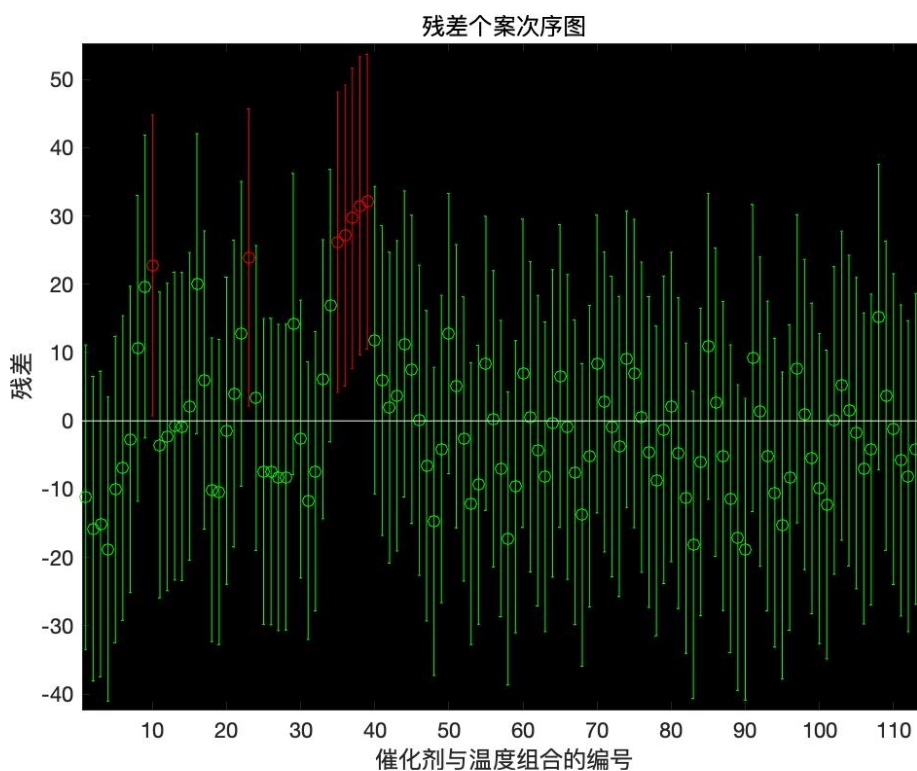


图 6: 乙醇转化率实际观察值与拟合值的残差分布图

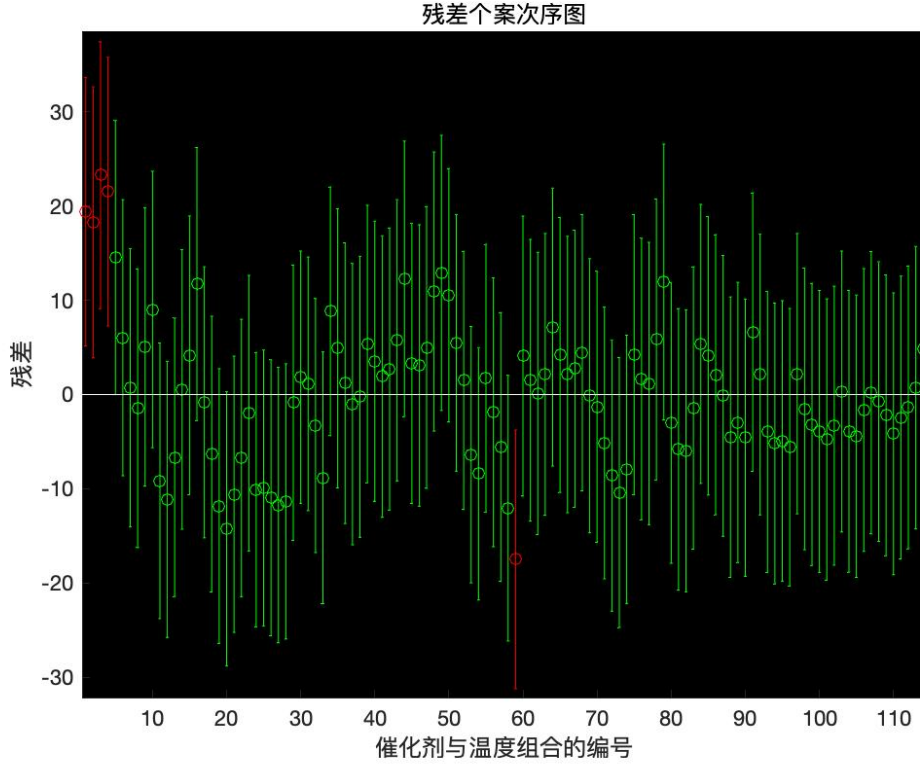


图 7: C₄ 烯烃选择性实际观察值与拟合值的残差分布图

5.2.3 问题二模型的改进

为了更加贴近反应机理，我们使用阿伦尼乌斯公式对反应过程进行分析。阿伦尼乌斯公式：

$$k = -Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

式中 k 为反应速率系数， A, e 为常数， E_a 为反应的活化能， R 为理想气体常数， T 为温度。根据化学反应速率方程，对于一级反应，有：

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad (8)$$

式中 k 为反应速率系数， t 为时间， c, c_0 为反应物浓度和反应物起始浓度。考虑乙醇转化后耦合等的一级反应，有：

$$\ln \alpha = -kt \quad (9)$$

$$\beta_{C_4} = \frac{k}{\sum k_i} = \frac{e^{\frac{E_a C_4}{RT}}}{\sum e^{\frac{E_{a_i}}{RT}}} = \frac{e^{E_a C_4}}{\sum e^{E_{a_i}}} \quad (10)$$

已知催化剂主要改变反应的活化能，取对数得：

$$\ln \beta_{C_4} = e^{E_a C_4} - \ln(\sum e^{E_{a_i}}) = f_{\text{催化剂}} + C \quad (11)$$

考虑到在实际情况下该反应不一定是一级反应，在对其进行拟合的时候加入了其它变量以提高回归方程的准确度。使用 RStudio 进行计算，得到了对乙醇转化率 $\ln(\alpha_{C_2H_5OH})$ 以及 C₄ 烯烃选择性 $\ln(\beta_{C_4})$ 分别进行拟合的非线性模型，Adjusted R^2 分别为 0.8962 和 0.8467。在此展示乙醇转化率

$\ln(\alpha_{C_2H_5OH})$ 的回归方程：

$$\begin{aligned}
\ln(\alpha_{C_2H_5OH}) = & -1.672 \times 10^4 - 6.214 \times 10^{-1} \cdot ab \\
& + 8.186 \times 10^{-2} \cdot ab^2 + 1.978 \times 10^{-3} \cdot wt \cdot T \\
& - 2.738 \times 10^{-7} \cdot wt^2 \cdot T^2 + 3.668 \times 10^3 \ln(T) \\
& - 1.843 \times 10^1 \cdot T + 1.547 \times 10^{-2} \cdot T^2 \\
& - 5.768 \times 10^{-6} \cdot T^3 - 5.14 \times 10^{-1} \cdot \frac{ml}{wt} \\
& - 1.502 \times 10^2 \cdot \frac{ml}{s} + 1.302 \times 10^2 \cdot \frac{ml}{s \cdot wt} \\
& - 6.147 \times \exp(-\frac{s}{T}) + 4.567 \times \exp(-\frac{wt \cdot s}{T})
\end{aligned} \tag{12}$$

5.3 问题三的求解

5.3.1 问题三模型的建立

在问题二中，我们建立了对乙醇转化率 $\ln(\alpha_{C_2H_5OH})$ 以及 C_4 烯烃选择性 $\ln(\beta_{C_4})$ 分别进行拟合的非线性模型。已知 C_4 烯烃收率可以由以下公式计算得到：

$$\alpha\beta_{C_4} = \alpha_{C_2H_5OH} \times \beta_{C_4} \tag{13}$$

将右边化为对数形式得到：

$$\begin{aligned}
\alpha\beta_{C_4} = \exp(\ln(\alpha_{C_2H_5OH}) + \ln(\beta_{C_4})) & \tag{14} \\
\ln(\alpha_{C_2H_5OH}) + \ln(\beta_{C_4}) = & -2.1359 \times 10^4 - 2.3726 \times 10^0 \cdot ab \\
& - 8.7994 \times 10^{-1} \cdot ab^2 - 2.3145 \times 10^{-3} \cdot wt \cdot T \\
& - 4.204 \times 10^{-7} \cdot wt^2 \cdot T^2 - 3.668 \times 10^3 \cdot \ln(T) \\
& - 1.843 \times 10^1 \cdot T - 1.547 \times 10^{-2} \cdot T^2 \\
& - 5.768 \times 10^{-6} \cdot T^3 - 5.14 \times 10^{-1} \cdot \frac{ml}{wt} \\
& - 1.9753 \times 10^2 \cdot \frac{ml}{s} - 1.7657 \times 10^2 \cdot \frac{ml}{s \cdot wt} \\
& - 6.147 \times 10^0 \cdot \exp(-\frac{s}{T}) - 4.567 \times 10^0 \cdot \exp(-\frac{wt \cdot s}{T}) \\
& - 4.408 \times 10^1 \cdot \frac{ml^2}{s^2} - 8.99 \times 10^{-4} \cdot s \\
& + 4.647 \times 10^3 \cdot \exp(-\frac{1}{T})
\end{aligned} \tag{15}$$

由此可以凭借问题二的结果粗略地估计 C_4 烯烃收率。

5.3.2 问题三模型的求解

由于非线性模型的复杂性，我们难以通过常规手段分析得出 C_4 烯烃收率 $\alpha\beta_{C_4}$ 在实验数据范围内可能的最大值。故考虑使用模拟退火算法查找最大值。由于 RStudio 中 GenSA 包的设置，该模拟退火算法只适用于查找最小值，故对回归方程取反。参数设置：迭代深度 50，退火温度 1000， $wt \in [0.5, 5]$ ， $ml \in [0.3, 2.1]$ ， $s \in [20, 400]$ ， $T \in [523, 723](K)$ ， $ab \in [0.5, 2]$ ，随机数种子指定为循环变

量。代码和具体结果见附录中的附件 6、7。除 Co 负载量 wt ，取到方程最小值和次小值时的变量均在搜索范围边界处，且预测值过高，表明方程在边界处导数过大并且存在明显的单调性。若要求温度小于 350 摄氏度，则更改算法参数为：迭代深度 50，退火温度 1000， $wt \in [0.5, 5]$ ， $ml \in [0.3, 2.1]$ ， $s \in [20, 400]$ ， $T \in [523, 673](K)$ ， $ab \in [0.5, 2]$ ，随机数种子指定为循环变量。代码和具体结果见附件。除 Co 负载量 wt ，取到方程最小值和次小值时的变量均在搜索范围边界处。

- 对于问题三的第一部分，如下表选择催化剂组合与温度：

组别	w	c	s	T	a/b
1	0.5	2.1	20	700	1.35
2	0.5	0.3	400	700	1.35
3	1	0.9	400	673	1.35

- 对于问题三的第二部分，如下表选择催化剂组合与温度：

组别	w	c	s	T	a/b
1	0.5	0.3	400	673	1.35
2	0.5	2.1	20	673	1.35
3	1	0.9	400	673	1.35

5.4 问题四的求解

另外增加的 5 组实验具体参数见下表。第 1、2 组数据来自于没有限制温度的模拟退火算法；第 3、4 组数据来自于将温度约束在 350 度以下的模拟退火算法；第 5 组数据来源于实验数据中 C_4 烯烃收率最高的情况，但是将装料比替换成了模拟退火算法中的结果。

组别	w	c	s	T	a/b
1	0.5	2.1	20	700	1.35
2	0.5	0.3	400	700	1.35
3	0.5	0.3	400	673	1.35
4	0.5	2.1	20	673	1.35
5	1	0.9	400	673	1.35

由于题中所给催化剂组合较少，也可探究各种温度情况下，不同装料比的催化剂组合对 C_4 烯烃收率的影响：

组别	a/b	s	c	w
1	0.5	400	1.68	1
2	2	400	1.68	1
3	1	400	1.68	0.1
4	1	400	1.68	1.5
5	1	400	1.68	10

6 模型评价与改进

6.1 模型的评价

- 在问题一中，我们将催化剂组合这一定性变量细分为 Co 负载量、Co/SiO₂ 的质量、HAP 的质量、乙醇浓度、温度这五个定量变量，并将乙醇转化率和 C_4 烯烃选择性视作这五大变量的

五元函数 $\alpha_{C_2H_5OH}$ 和 β_{C_4} 。之后，初步画出“乙醇转化率与温度的关系”和“C₄ 烯烃选择性与温度的关系”的折线图，直观分析其曲线走势。

- 在问题一的第一部分中，我们还进一步使用皮尔逊相关系数进一步度量附件一中温度和 $\alpha_{C_2H_5OH}$ 以及温度和 C₄ 烯烃选择性的关系，体现了从定性到定量的科学思想。
- 在问题一的第二部分中，体现了控制变量法的思想，在其他因素均固定的情况下，单独研究同一次实验中时间的影响。
- 在问题二中，我们起初直接使用多元线性回归，虽然在 R^2 这一参数上取得了尚佳的结果，但由于化学反应的复杂性，用纯粹的线性模型并不能很好地刻画反应过程及其产出。于是我们进而使用阿伦尼乌斯公式对反应方程进行分析，用 RStudio 对取自然对数后的乙醇转化率和 C₄ 烯烃选择性进行非线性拟合，进一步提高了 R^2 的值，达到了更加贴切的拟合效果。优化之后的方程较好地反映了反应机理，解释性较强并具有一定的理论研究价值，可以准确拟合大部分数据，但其对于收率较高的催化剂组合的拟合程度不尽人意，且可能在目标区间存在明显的单调性。更多的数据和更进一步的化学反应动力学分析是该模型可能的改进方向。
- 在问题三中，我们继续使用了问题二中建立的非线性模型，并使用模拟退火算法查找极值。
- 在问题四中我们结合了实际的实验数据、模拟退火算法、约束条件，来预测可能出现的更优化的 C₄ 烯烃收率。

6.2 模型的改进

受限于原始数据的局限性，我们的模型无法全面反映乙醇转化率、C₄ 烯烃选择性和催化剂组合、反应温度的关系，后续需要使用合适的插值法充分提取离散点列中的函数关系，进行更精准地拟合。

7 参考文献

- [1]. 吕绍沛. 乙醇偶合制备丁醇及 C₄ 烯烃 [D]. 大连理工大学, 2018.
- [2]. 姜启源, 谢金星, 叶俊. 数学模型 (第五版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2018.
- [3]. 司守奎, 孙兆亮. 数学建模算法与应用 (第 2 版) [M]. 北京: 国防工业出版社, 2015.

8 附录

1. 线性回归 $\alpha_{C_2H_5OH}$ 和 β_{C_4} 所用的 MATLAB 源代码

```
1      clc;
2  T = [250; 275; 300; 325; 350; 250; 275; 300; 325; 350; 250; 275;
      300; 325; ...
3      350; 400; 450; 250; 275; 300; 325; 350; 400; 250; 275; 300;
      325; 350; ...
4      400; 250; 275; 300; 350; 400; 250; 275; 300; 350; 400; 250;
      275; 300; ...
5      350; 400; 250; 275; 300; 350; 400; 250; 275; 300; 350; 400;
      250; 275; ...
6      300; 350; 400; 250; 275; 300; 350; 400; 250; 275; 300; 350;
      400; 250; ...
7      275; 300; 350; 400; 250; 275; 300; 350; 400; 250; 275; 300;
      350; 400; ...
8      250; 275; 300; 325; 350; 400; 250; 275; 300; 325; 350; 400;
      250; 275; ...
9      300; 325; 350; 400; 250; 275; 300; 325; 350; 400; 250; 275;
      300; 325; ...
10     350; 400];
11
12  a = [200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200;
      200; 200; ...
13     200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200;
      200; 200; ...
14     200; 200; 200; 200; 200; 200; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50;
      50; ...
15     50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50;
      50; ...
16     50; 50; 50; 50; 67; 67; 67; 67; 67; 33; 33; 33; 33; 33; 50; 50;
      50; ...
17     50; 50; 100; 100; 100; 100; 100; 10; 10; 10; 10; 10; 10; 25;
      25; 25; ...
18     25; 25; 25; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 75; 75; 75; 75; 75; 75;
      100; 100; ...
19     100; 100; 100; 100];
20
21  a_b = [1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1;
      1; 1; ...
22     1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1.5151515151515151;
      1.5151515151515151; ...
```

```

23      1.5151515151515151; 1.5151515151515151; 1.5151515151515151;
      1; 1; ...
24      1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 999999; 999999;
      999999; 999999; 999999; ...
25      1; 1; 1; 1; 1; 2.0303030303030303; 2.0303030303030303;
      2.0303030303030303; ...
26      2.0303030303030303; 2.0303030303030303; 0.4925373134328358;
      0.4925373134328358; ...
27      0.4925373134328358; 0.4925373134328358; 0.4925373134328358;
      1; 1; ...
28      1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1;
      1; 1; ...
29      1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1];
30
31      alpha = [2.06716944958221; 5.8517209865374; 14.9688914921879;
      19.6813590966625; ...
32      36.801016971268; 4.60299723489029; 17.1955389078373;
      38.9222453049932; ...
33      56.3824602331247; 67.8792957456246; 9.6693729570379;
      19.2369353731673; ...
34      29.2502335391358; 37.5791851341654; 48.9370446484212;
      83.7133815760754; ...
35      86.4097027402944; 4.0193913236899; 12.0977578656973;
      29.4765641102885; ...
36      43.3256219763485; 60.4684283526454; 88.4393444439815;
      14.7871833611187; ...
37      12.4240108083889; 20.8085764699292; 28.3488858758218;
      36.8115789475551; ...
38      76.0198321376534; 13.3893967283351; 12.780990768999;
      25.479216201846; ...
39      55.7550272411716; 83.3476161758825; 19.6562914186116;
      29.044956254083; ...
40      39.9843661922415; 58.6049967786163; 76.0274161977392;
      6.26573693340327; ...
41      8.76156996024858; 13.1790478809351; 31.7206628928351;
      56.1163898081809; ...
42      2.05316160924955; 3.00257162012393; 4.72920063011057;
      13.3927447682896; ...
43      40.7971628999023; 0.319963965933778; 1.01545342802349;
      1.68467573268495; ...
44      9.01884092947588; 28.5943907570513; 0.227691554459886;
      0.516312042222788; ...
45      1.60755277655185; 8.20758112698906; 32.5934981167189;

```

```

1.44170934251802; ...
46 3.47363039678394; 6.914387607182; 19.9122976584978;
    44.534966735128; ...
47 1.34694843685351; 2.30545598480325; 4.06672930913986;
    14.6387758329042; ...
48 40.047154305474; 2.49268861247491; 5.33483516226759;
    10.1520362574393; ...
49 24.0318985551102; 53.6152568624797; 1.40818182615844;
    3.41791391326378; ...
50 6.72372576152924; 19.3092626251229; 43.595444389466;
    2.76302415733759; ...
51 4.40266107173201; 6.22356275018717; 16.1870321046694;
    45.1352390825493; ...
52 0.394774301814516; 0.615197832146397; 1.14894845380593;
    3.28521284393757; ...
53 6.01029955582901; 21.1001303126785; 0.543983713140717;
    1.11315662843161; ...
54 3.01498497672866; 6.05517768940117; 9.64336126696237;
    33.4895955281135; ...
55 2.12124689485722; 3.83357052176252; 5.81212036583176;
    9.7842849683418; ...
56 15.8632612859104; 44.9818815507988; 2.7681694785164;
    7.51025282890253; ...
57 12.6192375239931; 15.8589641330784; 27.0309632091066;
    63.2452382390403; ...
58 4.4; 7.9; 11.7; 17.8; 30.2; 69.4];
59
60 alpha_beta = [0.70387119758274241; 2.1902991652609485;
    7.0263976664330006; ...
61     9.7816354710412625; 17.373760112135621;
    0.83176160034467528; ...
62     2.9713891232742857; 7.628760079778667;
    17.264309323382783; ...
63     26.540804636539221; 0.5318155126370846;
    1.5466496040026507; ...
64     4.975464725007; 10.792741970532301;
    18.033300952943215; 44.728059776097091; ...
65     43.118441667406906; 0.38666544533896841;
    1.0428267280231072; ...
66     3.1598876726229275; 8.1842099913322315;
    16.47764672609587; ...
67     36.277819090921213; 0.28982879387792648;
    0.82619671875786183; ...

```

68	2.1058279387568346; 3.9291555823889013;
	6.9021710526665814; ...
69	29.062381826224893; 0.44185009203505826;
	0.907450344598929; ...
70	1.829407723292543; 5.9379104011847756;
	31.113665118456932; ...
71	1.130236756570167; 1.9053491302678447;
	3.534617971394149; ...
72	10.923971399534077; 25.279115885748283;
	0.35276098935060413; ...
73	0.74648576061317906; 1.8213444171452309;
	8.2124796229550086; ...
74	23.243408658548528; 0.11087072689947572;
	0.29064893282799642; ...
75	0.76140130144780171; 4.157107976077091;
	17.151127283118925; ...
76	0.007007210853949738; 0.016754981562387583;
	0.036557463399263412; ...
77	0.297621750672704; 2.9423628089005787;
	0.00022769155445988602; ...
78	0.0051631204222278805; 0.029257460533243674;
	0.35702977902402411; ...
79	2.5846644006558086; 0.088953466433361841;
	0.28171142517917752; ...
80	0.77579428952582052; 4.4324774587816105;
	16.166192924851465; ...
81	0.069906623872697179; 0.17567574604200764;
	0.51810131398441817; ...
82	3.4342568103993254; 11.177160766657794;
	0.0471118147757758; ...
83	0.13603829663782352; 0.36648850889355877;
	2.6026546135184345; ...
84	11.956202280332972; 0.088997091413213422;
	0.28197789784426186; ...
85	0.8256735235157906; 5.0146155037444178;
	17.909008555192635; ...
86	0.090074587529205441; 0.21881225526508088;
	0.58003604831744437; ...
87	3.7035929455483587; 17.467337524946579;
	0.011251067601713707; ...
88	0.032913084019832242; 0.087434977334631278;
	0.25427547412076795; ...
89	0.83002236865998635; 4.47533763931911;

```

90         0.036011721809915465; ...
0.073690968802172574; 0.15225674132479733;
91         0.50439630152711745; ...
1.2632803259720702; 7.1835182407803453;
92         0.091213616478860449; ...
0.19397866840118347; 0.46031993297387536;
93         1.1437829127991563; ...
2.4334242812586555; 11.618820004571329;
94         0.124567626533238; ...
0.35974111050443119; 1.1067071308541947;
95         2.5469496397723912; ...
6.0576388551607883; 19.277148615259481; 0.17952;
96         0.52298; ...
1.5046199999999998; 3.2841000000000005; 7.5651;
97         26.489980000000006; ...
98     ];
99 b = [200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200;
200; 200; ...
100     200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200; 200;
200; 200; ...
101     200; 200; 200; 200; 200; 200; 33; 33; 33; 33; 33; 50; 50; 50;
50; ...
102     50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 0; 0; 0; 0; 0; 50;
50; ...
103     50; 50; 50; 33; 33; 33; 33; 33; 67; 67; 67; 67; 67; 50; 50; 50;
50; ...
104     50; 100; 100; 100; 100; 100; 10; 10; 10; 10; 10; 10; 25; 25;
25; 25; ...
105     25; 25; 50; 50; 50; 50; 50; 50; 75; 75; 75; 75; 75; 75; 100;
100; ...
106     100; 100; 100; 100];
107
108 beta = [34.05; 37.43; 46.94; 49.7; 47.21; 18.07; 17.28; 19.6; 30.62;
39.1; ...
109     5.5; 8.04; 17.01; 28.72; 36.85; 53.43; 49.9; 9.62; 8.62;
10.72; ...
110     18.89; 27.25; 41.02; 1.96; 6.65; 10.12; 13.86; 18.75; 38.23;
3.3; ...
111     7.1; 7.18; 10.65; 37.33; 5.75; 6.56; 8.84; 18.64; 33.25;
5.63; ...
112     8.52; 13.82; 25.89; 41.42; 5.4; 9.68; 16.1; 31.04; 42.04;
2.19; ...

```



```

113      1.65; 2.17; 3.3; 10.29; 0.1; 1; 1.82; 4.35; 7.93; 6.17;
      8.11; 11.22; ...
114      22.26; 36.3; 5.19; 7.62; 12.74; 23.46; 27.91; 1.89; 2.55;
      3.61; ...
115      10.83; 22.3; 6.32; 8.25; 12.28; 25.97; 41.08; 3.26; 4.97;
      9.32; ...
116      22.88; 38.7; 2.85; 5.35; 7.61; 7.74; 13.81; 21.21; 6.62;
      6.62; ...
117      5.05; 8.33; 13.1; 21.45; 4.3; 5.06; 7.92; 11.69; 15.34;
      25.83; ...
118      4.5; 4.79; 8.77; 16.06; 22.41; 30.48; 4.08; 6.62; 12.86;
      18.45; ...
119      25.05; 38.17];
120
121 c = [1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68;
      0.9; 0.9; ...
122      0.9; 0.9; 0.9; 0.9; 0.9; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68;
      0.3; ...
123      0.3; 0.3; 0.3; 0.3; 0.3; 200; 200; 200; 200; 200; 0.3; 0.3;
      0.3; 0.3; ...
124      0.3; 0.9; 0.9; 0.9; 0.9; 0.9; 2.1; 2.1; 2.1; 2.1; 2.1; 2.1;
      2.1; 2.1; ...
125      2.1; 2.1; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68;
      1.68; ...
126      1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68;
      1.68; ...
127      1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68;
      1.68; ...
128      1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68;
      2.1; 2.1; ...
129      2.1; 2.1; 2.1; 2.1; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 1.68; 0.9;
      0.9; ...
130      0.9; 0.9; 0.9; 0.9];
131
132
133 w = [1; 1; 1; 1; 1; 2; 2; 2; 2; 2; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 0.5; 0.5;
      0.5; ...
134      0.5; 0.5; 0.5; 2; 2; 2; 2; 2; 2; 5; 5; 5; 5; 5; 1; 1; 1; 1; 1;
      1; ...
135      1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 5; 5; 5; 5; 5; 1; 1; 1; 1; 1; 1;
      1; ...
136      1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1;
      1; ...

```

```

137         1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1;
        1; ...
138         1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1];
139
140 m = 5;
141 n = 114;
142 X = [ones(n,1), w, a, b, c, T];
143 [d, d_int, r, r_int, s] = regress(alpha, X);
144 s_sqr = sum(r.^2) / (n-m-1);
145 d, d_int, s, s_sqr;
146 rcoplot(r, r_int);
147 xlabel("催化剂与温度组合的编号")
148
149 hold on;
150
151 [d2, d2_int, r2, r2_int, s2] = regress(beta, X);
152 s2_sqr = sum(r2.^2) / (n-m-1);
153 d2, d2_int, s2, s2_sqr;
154 rcoplot(r2, r2_int);
155 xlabel("催化剂与温度组合的编号")

```

2. 问题一数据可视化所用的 R 源代码

```

1  # > data1_edited_ENGver <- read.csv("~/Desktop/mcm/
    CUMCM2021Probelms/B/data1_edited_ENGver.csv")
2  # > View(data1_edited_ENGver)
3  # > dee = data1_edited_ENGver
4  # dee["Temp"]<-dee$Temp+273
5
6
7  # theme(text=element_text(family="STHeiti",size=12))
8
9  qplot(Temp,C4.,data = dee ,alpha = I (70/100), xlab = "温度(K)",
    ylab = "4碳烯烃选择性(%)", colour = Group, geom = c("point",
    "path"))+theme(text=element_text(family="STHeiti",size=12))
10 qplot(Temp,C2H5OH.,data = dee ,alpha = I (70/100), xlab = "温度(
    K)", ylab = "乙醇转化率", colour = Group, geom = c("point",
    "path"))+theme(text=element_text(family="STHeiti",size=12))
11
12 # data2 <- read.csv("~/Desktop/mcm/CUMCM2021Probelms/B/data2.
    csv")
13
14 # library(reshape2)

```

```

15
16 # data2 <- melt(data2, id="t")
17
18
19 qplot(t, value, data=data2, colour = variable, geom = c("point",
    "path"), xlab = "时间", ylab = "选择性")+theme(text=element_
    text(family="STHeiti",size=12))
20
21 # dee["m1"]<-log(dee$C2H5OH.)*exp(-1/dee$Temp)
22 # dee["m"]<-log(dee$C2H5OH.)+1/dee$Temp
23 # dee["TT"]<-1/dee$Temp
24 # dee["logalpha"]<-log(dee$C2H5OH.)
25
26 qplot(Temp, C2H5OH., data = dee, alpha = I(70/100), xlab = "温度
    (K)", ylab = "乙醇转化率", colour = Group, geom = c("point", "
    path"))+theme(text=element_text(family="STHeiti",size=12))
27
28 qplot(Temp, C4., data = dee, alpha = I(70/100), xlab = "温度(K)
    ", ylab = "四碳化合物选择性(%)", colour = Group, geom = c("
    point", "path"))+theme(text=element_text(family="STHeiti",size
    =12))
29 qplot(Group,m1, data = dee, alpha = I(70/100), xlab = "组", ylab
    = "1级", colour = Group, geom = c("point", "path"))+theme(
    text=element_text(family="STHeiti",size=12))
30
31
32 x = dee$Temp
33 y = dee$C2H5OH.
34 q = lm(y~x+I(x^2))
35 plot(x,y)
36 summary(q)

```

3. 乙醇转化率拟合所用的 R 源代码

```

1 d["et"]=exp(-1*d$Temp^-1)
2 dee_clean["et"]=exp(-1*d$Temp^-1)
3 attach(dee_clean)
4 q = lm(I(log(C2H5OH.)) ~
5       +ab
6       +I(ab^2)
7       +I(wt*Temp)
8       +I(wt^2*Temp^2)
9       #+ml

```

```

10      +I(log(Temp))
11      +Temp
12      +I(Temp^2)
13      +I(Temp^3)
14      +I(ml/wt)
15      +I(ml/s)
16      +I(ml/s/wt)
17      #+a
18      #+b
19      #+s
20      #+I(s^2)
21      +I(exp(-s/Temp))
22      #+I(exp(-ab*s/Temp))
23      #+I(exp(-ab^2*s/Temp))
24      +I(exp(-wt*s/Temp))
25      #+et
26  )
27  summary(q)
28  detach()
29  q_1=q
30
31  #fm_1(vmost)
32
33  I(log(dee_clean$C2H5OH.)) - predict(q_1)
34
35  #fm_2(vmost)
36  #summary(lm(I(exp(predict(q_1)))~dee_clean$C2H5OH.+I(log(dee_
      clean$C2H5OH.))))

```

4. 拟合 β_{C_4} 烯烃所用的 R 源代码

```

1  d = dee_clean
2  d = dee_clean[which(dee_clean$Group!="A1_"),]
3  dd = d
4
5  d$wt = d$wt+rnorm(n = length(d$wt), sd = 0.1)
6  d$ab = d$ab+rnorm(n = length(d$wt), sd = 0.1)
7  d$Temp = d$Temp+rnorm(n = length(d$wt), sd = 10)
8  d$s = d$s+rnorm(n = length(d$wt), sd = 10)
9  d$ml = d$ml+rnorm(n = length(d$wt), sd = 0.2)
10
11  d = rbind(dd,d)
12

```

```

13   attach(d)
14   q = lm(I(log(C4.)) ~
15         +ab
16         +I(ab^2)
17         +I(wt*Temp)
18         +I(wt^2*Temp^2)
19   #     +I(wt^3)
20         #+ml
21         #+I(ml^2)
22         #+I(log(Temp))
23         #+Temp
24         #+I(exp(Temp/100))
25         #+I(Temp^2)
26         #+I(Temp^2*wt)
27         #+I(Temp^3)
28         #+I(Temp*s)
29   #     +I(Temp*s^2)
30   #     +I(Temp*wt*s)
31         #+I(ml/wt)
32         +I(ml/s)
33         +I(ml^2*s^-2)
34         +I(ml/s/wt)
35   #     +I(wt*s)
36         #+a
37         #+b
38         +s
39   #     +I(s^2)
40         #+I(exp(-s/Temp))
41         #+I(exp(-ab*s/Temp))
42         #+I(exp(-ab^2*s/Temp))
43         #+I(exp(-wt*s/Temp))
44         +et
45   )
46   summary(q)
47   detach()
48   q_2=q
49
50   I(log(d$C4.)) - predict(q_2)

```

5. 拟合 β_{C_4} 收率所用的 R 源代码

```

1   fp = function(v){
2     point["wt"] = v[1]

```

```

3     point["ml"] = v[2]
4     point["s"] = v[3]
5     point["Temp"] = v[4]
6     point["ab"] = v[5]
7     point["b"] = v[3] / (v[5] + 1)
8     point["a"] = v[3] - v[3] / (v[5] + 1)
9     point["et"] = exp(-1 * v[4] ^ -1)
10    return(-predict(q_3, point))
11  }
12
13  fm = function(v){
14    point["wt"] = v[1]
15    point["ml"] = v[2]
16    point["s"] = v[3]
17    point["Temp"] = v[4]
18    point["ab"] = v[5]
19    point["b"] = v[3] / (v[5] + 1)
20    point["a"] = v[3] - v[3] / (v[5] + 1)
21    point["et"] = exp(-1 * v[4] ^ -1)
22    return(-predict(q_1, point) - predict(q_2, point))
23  }
24
25  fm_1 = function(v){
26    point["wt"] = v[1]
27    point["ml"] = v[2]
28    point["s"] = v[3]
29    point["Temp"] = v[4]
30    point["ab"] = v[5]
31    point["b"] = v[3] / (v[5] + 1)
32    point["a"] = v[3] - v[3] / (v[5] + 1)
33    point["et"] = exp(-1 * v[4] ^ -1)
34    return(-predict(q_1, point))
35  }
36  fm_2 = function(v){
37    point["wt"] = v[1]
38    point["ml"] = v[2]
39    point["s"] = v[3]
40    point["Temp"] = v[4]
41    point["ab"] = v[5]
42    point["b"] = v[3] / (v[5] + 1)
43    point["a"] = v[3] - v[3] / (v[5] + 1)
44    point["et"] = exp(-1 * v[4] ^ -1)
45    return(-predict(q_2, point))

```

```

46     }
47
48     library(GenSA)
49
50     # 避免龙格现象
51     #g = GenSA(fn = fp, lower = c(0.5,0.3,20,523,0.5), upper = c
52         (5,2.1,400,723,2), control = list(maxit = 200, temperature
53         = 2000))
54
55     #print(g[1])
56     #print(g[2])
57
58     I(log(d$C2H5OH-C4)) - predict(q_1) - predict(q_2)
59
60     ans = 0
61     for (i in 1:30) {
62         print(i)
63         #g = GenSA(fn = fm, lower = c
64             (0.5+1,0.3+0.5,20+50,523+10,0.5+0.1), upper = c
65             (5-1,2.1-0.5,400-50,723-10,2-0.1), control = list(maxit =
66             50, seed = i, temperature = 300))
67         g = GenSA(fn = fm, lower = c(0.5,0.3,20,523,0.5), upper = c
68             (5,2.1,400,723-50,2), control = list(maxit = 50, seed = i
69             , temperature = 1000))
70         gv = as.numeric(g[1][1])
71         gp = g[2]
72         if (gv<ans){
73             ans = gv
74             ansp = gp
75         }
76         print(gv)
77         print(gp)
78     }
79
80     x = seq(0.5,5,0.1)
81     z = x
82     for (i in 1:46) {
83         z[i]=fm(c(x[i],0.3,400,570,1))
84     }
85     plot(x,z)

```

```

82     x = seq(10,400,10)
83     z = x
84     for (i in 1:40) {
85         z[i]=fm(c(1,2.6,x[i],570,1))
86     }
87     plot(x,z)
88
89     fm(c(1,0.3,400,670,1))

```

6. 模拟退火 1000K 的结果（无温度限制）

```

1  #  $-\ln(\alpha\beta_{\text{C}_4})$ 
2  # wt ml s T ab
3
4  1
5  -9.965842
6  0.500000  0.300000  400.000000  699.186104  1.350786
7
8  2
9  -9.965842
10 0.500000  0.300000  400.000000  699.186531  1.350788
11
12 3
13 -18.23803
14 0.500000  2.100000  20.000000  700.809611  1.350787
15
16 4
17 -9.965842
18 0.500000  0.300000  400.000000  699.186433  1.350789
19
20 5
21 -18.23803
22 0.500000  2.100000  20.000000  700.809511  1.350787
23
24 6
25 -18.23803
26 0.500000  2.100000  20.000000  700.80793  1.35079
27
28 7
29 -9.965842
30 0.500000  0.300000  400.000000  699.186664  1.350786
31
32 8

```


33	−9.965842					
34	0.500000	0.300000	400.000000	699.184479	1.350794	
35						
36	9					
37	−9.965842					
38	0.500000	0.300000	400.000000	699.18641	1.35079	
39						
40	10					
41	−18.23803					
42	0.500000	2.100000	20.000000	700.810151	1.350791	
43						
44	11					
45	−9.965842					
46	0.500000	0.300000	400.000000	699.186699	1.350788	
47						
48	12					
49	−9.965842					
50	0.500000	0.300000	400.000000	699.18619	1.35079	
51						
52	13					
53	−9.965842					
54	0.500000	0.300000	400.000000	699.186086	1.350785	
55						
56	14					
57	−9.965842					
58	0.500000	0.300000	400.000000	699.186030	1.350783	
59						
60	15					
61	−18.23803					
62	0.500000	2.100000	20.000000	700.809355	1.350787	
63						
64	16					
65	−9.965842					
66	0.500000	0.300000	400.000000	699.187887	1.350786	
67						
68	17					
69	−18.23803					
70	0.500000	2.100000	20.000000	700.809765	1.350785	
71						
72	18					
73	−9.965842					
74	0.500000	0.300000	400.000000	699.186181	1.350788	
75						

76	19					
77	−9.965842					
78	0.500000	0.300000	400.000000	699.187120	1.350787	
79						
80	20					
81	−9.965842					
82	0.500000	0.300000	400.000000	699.185582	1.350781	
83						
84	21					
85	−9.965842					
86	0.500000	0.300000	400.000000	699.186376	1.350787	
87						
88	22					
89	−18.23803					
90	0.500000	2.100000	20.000000	700.809305	1.350777	
91						
92	23					
93	−9.965842					
94	0.500000	0.300000	400.000000	699.186182	1.350788	
95						
96	24					
97	−9.965842					
98	0.500000	0.300000	400.000000	699.189256	1.350786	
99						
100	25					
101	−9.965842					
102	0.500000	0.300000	400.000000	699.187081	1.350776	
103						
104	26					
105	−18.23803					
106	0.500000	2.100000	20.000000	700.80910	1.35077	
107						
108	27					
109	−9.965842					
110	0.500000	0.300000	400.000000	699.186130	1.350785	
111						
112	28					
113	−9.965842					
114	0.500000	0.300000	400.000000	699.186493	1.350789	
115						
116	29					
117	−9.965842					
118	0.500000	0.300000	400.000000	699.183209	1.350787	

119	
120	30
121	−9.965842
122	0.500000 0.300000 400.000000 699.186264 1.350787

7. 模拟退火 1000K 的结果（限制温度）

1	1
2	−9.736437
3	0.500000 0.300000 400.000000 673.000000 1.350786
4	
5	2
6	−17.97333
7	0.500000 2.100000 20.000000 673.000000 1.350787
8	
9	3
10	−9.736437
11	0.500000 0.300000 400.000000 673.000000 1.350787
12	
13	4
14	−9.736437
15	0.500000 0.300000 400.000000 673.000000 1.350786
16	
17	5
18	−17.97333
19	0.500000 2.100000 20.000000 673.000000 1.350786
20	
21	6
22	−17.97333
23	0.500000 2.100000 20.000000 673.000000 1.350787
24	
25	7
26	−9.736437
27	0.500000 0.300000 400.000000 673.000000 1.350787
28	
29	8
30	−17.97333
31	0.500000 2.100000 20.000000 673.000000 1.350786
32	
33	9
34	−17.97333
35	0.500000 2.100000 20.000000 673.000000 1.350787
36	

37	10					
38	−17.97333					
39	0.500000	2.100000	20.000000	673.000000	1.350787	
40						
41	11					
42	−9.736437					
43	0.500000	0.300000	400.000000	673.000000	1.350785	
44						
45	12					
46	−17.97333					
47	0.500000	2.100000	20.000000	673.000000	1.350787	
48						
49	13					
50	−17.97333					
51	0.500000	2.100000	20.000000	673.000000	1.350787	
52						
53	14					
54	−17.97333					
55	0.500000	2.100000	20.000000	673.000000	1.350787	
56						
57	15					
58	−9.736437					
59	0.500000	0.300000	400.000000	673.000000	1.350785	
60						
61	16					
62	−9.736437					
63	0.500000	0.300000	400.000000	673.000000	1.350786	
64						
65	17					
66	−17.97333					
67	0.500000	2.100000	20.000000	673.000000	1.350787	
68						
69	18					
70	−17.97333					
71	0.500000	2.100000	20.000000	673.000000	1.350786	
72						
73	19					
74	−17.97333					
75	0.500000	2.100000	20.000000	673.000000	1.350786	
76						
77	20					
78	−9.736437					
79	0.500000	0.300000	400.000000	673.000000	1.350787	

80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119

21					
−9.736437					
0.500000	0.300000	400.000000	673.000000	1.350787	
22					
−17.97333					
0.500000	2.100000	20.000000	673.000000	1.350787	
23					
−9.736437					
0.500000	0.300000	400.000000	673.000000	1.350787	
24					
−17.97333					
0.500000	2.100000	20.000000	673.000000	1.350787	
25					
−17.97333					
0.500000	2.100000	20.000000	673.000000	1.350786	
26					
−17.97333					
0.500000	2.100000	20.000000	673.000000	1.350787	
27					
−9.736437					
0.500000	0.300000	400.000000	673.000000	1.350785	
28					
−17.97333					
0.500000	2.100000	20.000000	673.000000	1.350787	
29					
−9.736437					
0.500000	0.300000	400.000000	673.000000	1.350787	
30					
−9.736437					
0.500000	0.300000	400.000000	673.000000	1.350786	