

基于回归分析的乙醇偶合制备C4烯烃模型

张彬 张舒然

华北水利水电大学 水利学院 河南 郑州 450046

[摘要] 催化剂组合和温度会对乙醇偶合制备C4烯烃的过程产生影响, 本文基于2021年全国大学生数学建模竞赛及实验数据, 探究了不同催化剂组合、温度、时间等变量对乙醇转化率和C4烯烃收率的影响。首先, 利用相关分析建立数学模型, 分析得到当实验温度小于450℃时, 乙醇转化率与温度正相关, 400℃时C4烯烃的选择性最大。之后, 建立多元线性回归方程, 排除异方差的影响, 通过标准化回归, 得到乙醇转化率的主要影响因素为温度和乙醇浓度, C4烯烃选择性的主要影响因素为Co/SiO₂。

[关键词] 回归分析; 偏相关分析; 乙醇转化率; C4烯烃

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-627X.2021.10.452

引言

C4烯烃作为重要的化工原料, 在化工产品生产、医药制备等领域都有广泛的应用。C4烯烃制备工艺主要有两种, 分别为从炼油厂催化裂化(FCC)^[1]和从乙烯裂解反应产物^[2]中提取, 均需要消耗化石能源, 不利于生态环境可持续发展。乙醇作为一种绿色清洁的原料, 可在Co负载量、Co/SiO₂和HAP作为催化剂^[3]的条件下用来制备C4烯烃, 催化剂之间的不同结构设计和温度对于C4烯烃的选择性和收率都会带来不同的影响。

本文依照2021年全国大学生数学建模竞赛(CUMCM)题目^[4]所提供的不同催化剂组合与温度下的21组实验数据, 建立数学模型研究在不同的催化剂组合中, 乙醇转化率、C4烯烃选择性与温度的关系; 同时, 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。采用回归分析的方法, 在乙醇催化偶合制备C4烯烃的方法中, 寻找最优的工艺条件, 可为高效、环保的C4制备方法提供参考。

1、回归分析

1.1回归分析方法

本文运用线性回归模型, 通过SPSS软件进行数据分析, 线性回归方程如下:

一元线性回归方程:

$$y_1 = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \varepsilon \quad (1-1)$$

多元线性回归方程:

$$y_1 = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \dots + \beta_k x_{ki} + \varepsilon_i \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1-2)$$

式中 β_0 为总体回归方程的常数项, β 为总体回归系数, 为无法直接观测的随机变量。

在探究乙醇转化率、C4烯烃选择性与温度的关系时, 记乙醇转化率为 y_1 , C4烯烃选择性为 y_2 , 建立一元线性回归方程; 在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时, 记乙醇转化率为 y_1 , C4烯烃选择性为 y_2 , 温度为 x_1 , Co/SiO₂用量 x_2 , Co负载量为 x_3 , HAP用量为 x_4 , 乙醇浓度为 x_5 , 建立多元线性回归方程。

1.2模型假设

- 1、Co/SiO₂、HAP、乙醇三类物质之间不会互相反应。
- 2、各种物质在反应前后不会出现除题目说明以外的物质, 且题目中相关数据准确无误。
- 3、所有化学反应全部充分发生。
- 4、不排除物质之间存在一定的影响。
- 5、在乙醇制备C4烯烃的反应体系中, 化学反应机理为普林斯机理^[3]。

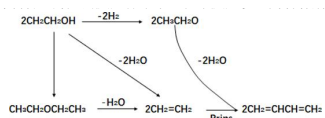


图1.1 普林斯机理

2、实验部分

2.1乙醇转化率、C4烯烃的选择性与温度的关系

附件一的数据中, 对于每种催化剂组合, 都统计了5个不同温度下的实验情况, 原始数据较为充足。考虑到两种装料方式的不同, 为使分析结果准确可靠, 首先对相同催化剂条件下的A组和B组数据进行对比。选择A12与B1组实验数据进行分析, 此两组实验的催化剂组合如表2-1。

表2-1 催化剂组合

		催化剂组合			
		Co/SiO ₂	Co 负载量	HAP	乙醇浓度
A12		50	1	50	1.68
B1		50	1	50	1.68

乙醇转化率和C4烯烃选择性如图2.1, 图2.2。

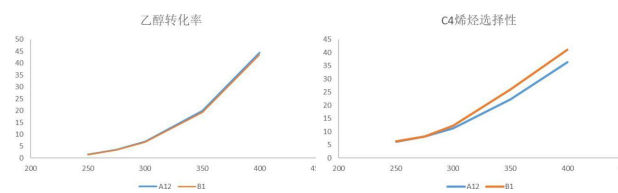


图2.1 乙醇转化率

图2.2 C4烯烃选择性

可以看出, 当催化剂组合一定时, 两种装料方式对于所分析的乙醇转化率、C4烯烃选择性并没有很大的影响, 两条曲线十分接近, 趋势相同。因此, 在后续分析中可以排除装料方式的干扰, 只考虑催化剂组合和温度对于实验结果的影响。

对附件数据分析可发现, A11组的催化剂中无HAP, 可将其视为无效数据剔除。首先, 对数据进行描述性统计^[5], 再绘制不同催化剂组合对应的散点图并对散点进行拟合, 进行初步分析, 对于乙醇转化率、C4烯烃的选择性这两个分析目标, 选择分别进行线性相关分析。乙醇转化率和温度的散点图与拟合如图2.3, C4烯烃选择性和温度的散点图如图2.4。

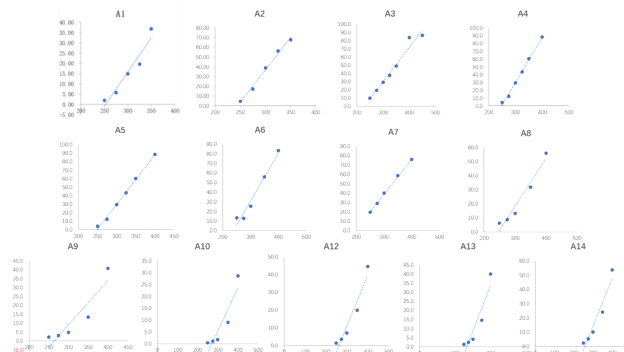


图2.3 乙醇转化率和温度的散点图-A组

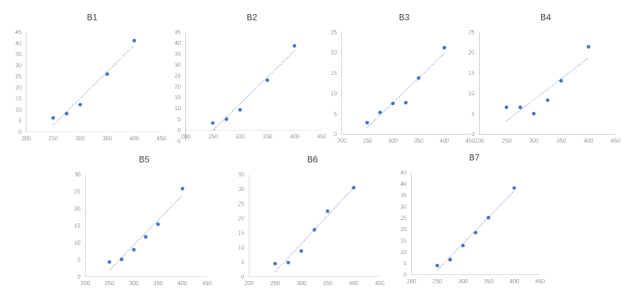


图 2.4 C4 烯烃的选择性和温度的散点图-B组

分析散点图可得，对于乙醇转化率和温度而言，两者存在线性关系，因此可以建立线性相关方程进行分析。

2.1.1 乙醇转化率与温度的关系

以催化剂组合A1为例，描述性统计结果如表4-2。

表2-2 A1描述性统计结果

描述统计						
	N	最小值	最大值	均值	标准偏差	方差
C4 烯烃选择性 (%)	5	34.05	49.7	43.066	6.87829	47.311
乙醇转化率 (%)	5	2	37	15.87	13.641	186.082
温度	5	250	350	300	39.528	1562.5
有效个案数 (成列)	5					

运用Stata统计软件对模型进行求解，结果如下：

Source	SS	df	MS	Number of obs =	F(1, 3)	Prob > F	R-squared	Adj R-squared	Root MSE
Model	5826.08414	1	5826.08414	5	41.23	0.0077	0.9322	0.9096	11.887
Residual	479.915861	3	161.305287			0.9922			
Total	6250	4	1562.5						

温度	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]
乙醇转化率	2.797729	4.357089	6.42	0.000	1.411109 4.184349
_cons	255.5888	8.723442	29.30	0.000	227.8269 283.3506

图 2.5 A1组模型求解结果-乙醇转化率

对于求解结果，通过皮尔逊相关系数^[6]与置信区间^[7]的关系判别是否显著相关。在方程整体的联合显著性检验中，所构造的F统计量检验值为41.23，其对应的p值为0.0077 < 0.05，即可认为方程通过联合显著性检验。求解方程为： $y_1 = 2.797729 + 2.797729x_1$ ，对回归系数进行显著性检验，所对应的p值很接近于0，可以认为在95%的置信水平下，方程的回归系数显著的异于0。拟合优度R²为 0.9322，拟合效果较好，当温度每增加1℃，乙醇转化率平均增加2.797729%。

对于A组、B组的其他组数据进行分析后，所建立模型的回归系数均在95%的置信水平下显著的异于0，模型的拟合效果较好，注意到A10的模型拟合值出现负数。A10组乙醇转化率拟合如图4.6。

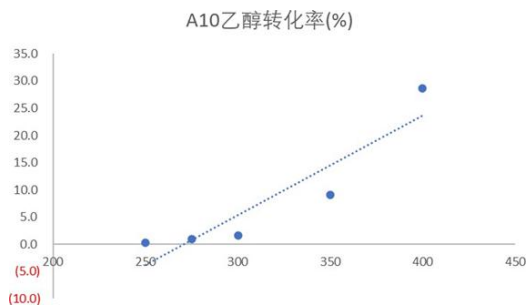


图 2.6 A10乙醇转化率拟合

做出A10组乙醇转化率的概率密度估计图，并与A1组和A4组进行对比，可发现A10组数据的分布较不均匀，可以推断此

为造成拟合值出现负数的原因。概率密度估计图见图2.7至图2.9。

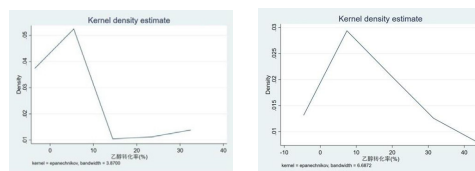


图2.7 A10乙醇转化率概率密度估计图

图2.8 A1乙醇转化率概率密度估计图

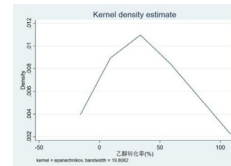


图2.9 A4乙醇转化率概率密度估计图

从分析中可得出，当温度小于450℃时，在不同的催化剂组合中，随着温度升高，乙醇转化率也随之升高，两者之间存在正相关关系。

2.1.2 C4烯烃选择性与温度的关系

仍以催化剂组合A1为例，运用Stata统计软件对模型进行求解，结果如图2.10。

Source	SS	df	MS	Number of obs =	F(1, 3)	Prob > F	R-squared	Adj R-squared	Root MSE
Model	4918.23295	1	4918.23295	5	11.08	0.0448	0.7869	0.7159	21.069
Residual	1331.76795	3	443.922649			0.9552			
Total	6250	4	1562.5						

温度	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]
C4烯烃选择性	5.097934	1.531593	3.33	0.045	.2237218 9.972147
_cons	80.45236	66.62921	1.21	0.314	-131.5915 292.4962

图2.10 A1组模型求解结果-C4烯烃选择性

在方程整体的联合显著性检验中，所构造的F统计量检验值为11.08，其对应的p值为0.0448 < 0.05，即可认为方程通过联合显著性检验。求解结果为 $y_2 = 80.45236 + 5.097934x_1$ ，对回归系数进行显著性检验，所对应的p值为0.045 < 0.05，可以认为在 95%的置信水平下，方程的回归系数显著的异于0。当温度每增加1℃，C4烯烃选择性平均增加5.097934%。由于A组、B组的其他组数据分析思路相同，且模型拟合效果均较好，故此处以A1组为例进行说明。

综合分析可得，不同催化剂组合中，当实验温度为400℃时，C4烯烃的选择性最大，当温度超过400℃时，选择性可能有所下降。

2.2 催化剂组合及温度对乙醇转化率与C4烯烃选择性大小的影响

2.2.1 催化剂组合及温度对乙醇转化率的影响

假设所分析乙醇转化率和自变量之间为多元线性回归模型，模型求解结果如图2.11。

Source	SS	df	MS	Number of obs =	F(5, 108)	Prob > F	R-squared	Adj R-squared	Root MSE
Model	46150.7695	5	9230.1539	114	78.18	0.0000	0.7835	0.7735	10.866
Residual	12751.1317	108	118.066034						
Total	58901.9012	113	521.255763						

乙醇转化率	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]
温度	.336383	.0195416	17.21	0.000	.2976481 .375118
CoSiO2	-.0900031	.0787197	1.14	0.255	-.066033 .2460392
CH	-.0549189	.9113695	-0.06	0.952	-1.861411 1.751573
HAP	.0298181	.0792985	0.38	0.708	-.1273653 .1870816
乙醇	-8.410412	2.111889	-3.98	0.000	-12.59654 -4.224282
_cons	-82.94248	7.310641	-11.35	0.000	-97.43344 -68.45152

图2.11 模型求解结果-乙醇转化率

