

乙醇偶合制备C₄烯烃的机理与优化设计

冉智文

重庆交通大学机电与车辆工程学院 重庆 400074

摘要: 本文主要研究乙醇偶合制备C₄烯烃反应时各变量之间的关系, 通过建立相关性分析模型, 分析乙醇偶合制备C₄烯烃反应过程中, 催化剂各成分含量以及温度大小对实验结果的影响, 为实际生产与测试提供理论参考。

关键词: 相关性分析; 变量; 多目标优化

Mechanism and optimization design of C₄ olefin Coupling ethyl alcohol

Zhiwen Ran

Mechanotronics and Vehicle Engineering of Chongqing Jiaotong University, Chongqing, 400074

Abstract: This paper mainly studies the relationship between the variables in the reaction of ethanol coupling to C₄ olefins. By establishing the correlation analysis model, this paper analyzes the influence of the content of each component of the catalyst and the temperature on the experimental results in the reaction process of ethanol coupling to C₄ olefins, so as to provide a theoretical reference for the actual production and testing.

Keywords: Correlation analysis; Variables; Multi-objective optimization

1 问题重述

1.1 问题背景

C₄烯作为重要的化工原料, 广泛应用于化工产品和药品中间体的生产。传统的生产方式是以化石能源为原料, 对环境的影响严重。乙醇分子可通过生物质发酵制备, 来源广泛, 绿色清洁。将它们作为平台分子生产高附加值的C₄烯, 具有巨大的应用前景和经济效益, 引起国内外广泛关注^[1]。

1.2 问题提出

乙醇是生产制备C₄烯烃的原料。制备过程中, 催化剂组合(Co负载量、Co/SiO₂和HAP装料比、乙醇浓度的组合)与温度对C₄烯烃的选择性和C₄烯烃收率将产生影响。因此通过对催化剂组合设计, 探索乙醇催化偶合制备C₄烯烃的工艺条件具有重要的意义和价值^[2]。

问题一 对每种催化剂组合, 研究乙醇转化率、C₄烯烃的选择性与温度的关系。

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。

2 问题假设

1. 假设实验数据中乙醇转化率、C₄烯烃选择性与温度的总体近似看作正态分布。

2. 假设变量之间不存在完全的多重共线性——含有多个回归元时的情况。

3. 假设实验不受其他环境因素影响。

3 问题分析

问题一 通过皮尔逊相关性分析, 用相关系数r和检验概率p说明乙醇转化率、C₄烯烃的选择性与温度的关系。

问题二 建立多元回归模型, 求解各个变量对于乙醇转化率/C₄烯烃选择性的回归系数, 以回归系数说明其对应变量与乙醇转化率/C₄烯烃选择性的关系。

问题三 由C₄烯烃收率=乙醇转化率×C₄烯烃的选择性, 利用问题二建立的乙醇转化率/C₄烯烃选择性与各变量之间的关系模型, 得到关于C₄烯烃收率与各变量之间的关系, 求出在不同约束条件下的最优解。

4 问题的处理

问题一

(1) 通过建立皮尔逊相关线性模型来证明线性关系

的存在。

(2) 将数值代入求解，即可得到各催化剂实验组变量间的皮尔逊相关系数。

(3) 构造统计量t，使得t满足方程： $t = r \cdot \sqrt{\frac{n-2}{1-r^2}}$ 。

其中n为样本的数量，r为皮尔逊相关系数，通过证明可知该统计量符合自由度为t-2的t分布。使用t分布进行相关性的检验。

表1 时间和各因素的偏相关性系数r以及检验概率p

		乙醇转化率 (%)	乙烯选择性	乙醛选择性	碳数为4-12脂肪醇	甲基苯甲醛和甲基苯甲醇
时 间	r	-0.6545	0.6114	-0.8530	0.9232	0.8680
	p	0.2308	0.5812	0.3495	0.2512	0.3309

(4) 使用SPSS统计软件对样本进行相关性检验

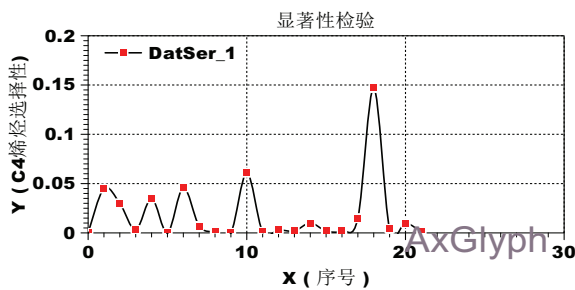


图1 显著性检验 (C₄ 烯烃选择性)

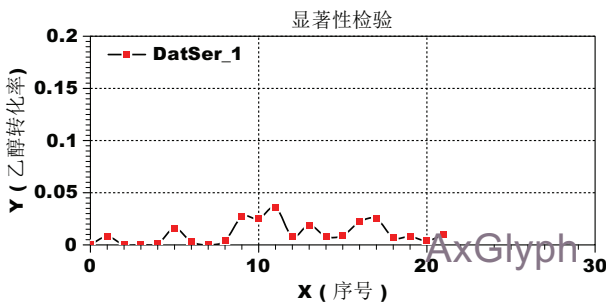


图2 显著性检验 (乙醇转化率)

问题二

(1) 设y为因变量， $x_1, x_2, x_3, x_4 \dots x_k$ 为自变量，并且自变量与因变量之间为线性关系时，则多元线性回归模型为： $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k + e$

由分析得： $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4$

其中y为乙醇转化率/C₄烯烃选择性， x_1, x_2, x_3, x_4 分别代表Co的负载量、Co/SiO₂和HAP装料比、乙醇浓度、温度。

经过实验数据可以得出表达式如下：

乙醇转化率

$$y_1 = -0.662 + 1.853x_1 - 0.011x_2 - 0.122x_3 + 0.003x_4$$

C₄ 烯烃选择性

$$y_2 = -0.434 - 1.806x_1 + 0.064x_2 - 0.006x_3 + 0.002x_4$$

问题三

(1) 由第问题二得： $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4$,

(2) 乙醇转化率为 y_1 ，C₄烯烃选择性为 y_2 。

目标函数为： C_4 烯烃收率 $F(x) = y_1 \times y_2$

决策变量为： x_1, x_2, x_3, x_4

(3) 根据约束条件求解

表2 最优解 (无约束)

最优结果			
x_1	x_2	x_3	x_4
Co的负载量	Co/SiO ₂ 和HAP装料比	乙醇浓度 (ml/min)	温度
0.005	2	0.3	450

表3 最优解 (温度低于 350℃)

最优结果			
x_1	x_2	x_3	x_4
Co的负载量	Co/SiO ₂ 和HAP装料比	乙醇浓度 (ml/min)	温度
0.02	2	0.3	325

5 问题解答

问题一

使用SPSS实现温度关于乙醇转化率/C₄烯烃选择性的皮尔逊系数 r_1, r_2 的求解，并检验其显著性，得出乙醇转化率/C₄烯烃选择性与温度之间存在线性关系。

问题二

①乙醇转化率

Co的负载量的回归系数 $b_1=1.853$ 为正数，表示Co的负载量与乙醇转化率呈现正向关系，在一定范围内随着Co的负载量的增加，乙醇转化率也随之增加。

Co/SiO₂和HAP装料比的回归系数 $b_2=-0.011$ 为负数，表示Co/SiO₂和HAP装料比与乙醇转化率呈现逆向关系，在一定范围内随着Co/SiO₂和HAP装料比的增加，乙醇转化率随之减少。

乙醇浓度的回归系数 $b_3=-0.122$ 为负数，表示乙醇浓度与乙醇转化率呈现逆向关系，在一定范围内，随着乙醇浓度的增加，乙醇转化率随之减少。

温度的回归系数 $b_4=0.003$ 为正数，表示温度与乙醇转化率呈现正向关系，在一定范围内，随之温度的升高，乙醇转化率也随之增加。

②C₄ 烯烃选择性

$b_1=-1.806$ 为负数，表示Co的负载量与C₄烯烃选择性呈现逆向关系，在一定范围内随着Co的负载量的增加，C₄烯烃的选择性减小。

$b_2=0.064$ 为正数，表示Co/SiO₂和HAP装料比与C₄烯烃选择性呈现正向关系，在一定范围内随着Co/SiO₂和HAP装料比的增加，C₄烯烃选择性增加。

$b_3=-0.006$ 为负数,表示乙醇浓度与 C_4 烯烃选择性呈现逆向关系,在一定范围内,随着乙醇浓度的增加, C_4 烯烃选择性减少。

$b_4=0.002$ 为正数,表示温度与 C_4 烯烃选择性呈现正向关系,在一定范围内,随之温度的升高, C_4 烯烃选择性增加。

催化剂的组合对乙醇转化率/ C_4 烯烃选择性大小的影响比温度强,在催化剂组合中 Co 的负载量起主导作用。

问题三

1.在相同实验条件下,当约束条件个数为0时,得到 Co 的负载量为0.005; Co/SiO_2 和HAP质量比为2;乙醇浓度为0.3ml/min;温度为450度。

2.在相同实验条件下,使温度低于350℃,得到 Co 的负载量为0.02; Co/SiO_2 和HAP质量比为2;乙醇浓度为0.3ml/min;温度为325度。

6 模型总结

6.1 优点

1.在问题一中,我们选用皮尔逊相关性分析,先计算相关性再进行假设检验,保障了结果准确的准确性,使结果更有说服力。

2.在问题二中,我们选用多变量线性回归模型,通过多组数据,可直观、快速分析出三者之间的线性关系.回归分析可以准确的剂量各个因素之间的相关程度与拟合程度的高低,提高预测方程式的效果^[3]。

3.在问题三中,选用多目标优化模型,在需求目标之间做出协调和折中处理,使总体的目标尽可能的达到最优.很好的解决了在需要达到多个目标时,由于容易存在目标间的内在冲突,很难出现唯一最优解的问题^[4]。

6.2 缺点

1.没有考虑不同装料方式对实验指标的影响,可能对模型求解产生的影响。

2.问题二回归方程,没有考虑因变量之间的相互影响,导致拟合出现误差。

3.只考虑催化剂中成分含量的比值而忽略的其实际的含量。

6.3 改进

改进的方案为利用机器学习(模型)将装料方式和催化剂组合逐一拆分.对于应变量之间的相互影响可以使用共线性判别式,当相关系数 >0.7 ,显著性 <0.05 时,表明两变量具有共线性^[5]。

参考文献:

[1]王岩立,霍海棋,谭荣昊.基于回归分析与机器学习的乙醇偶合制 C_4 烯烃模型[J].新型工业化,2022,12(01):245-248.DOI:10.19335/j.cnki.2095-6649.2022.1.092.

[2]李韶伟,王宇杰,熊浪,黄圣淇.乙醇偶合制备 C_4 烯烃的优化模型[J].台州学院学报,2021,43(06):26-32+77.DOI:10.13853/j.cnki.issn.1672-3708.2021.06.004.

[3]孙泽浩,张本效.老旧小区立体绿化的可行性分析[J].建筑与文化,2018(01):151-153.

[4]李永正.改进人工蜂群算法求解多目标连续优化问题[J].哈尔滨师范大学自然科学学报,2018,34(02):58-62.

[5]张洁,杨庆,赵杰.基于灰色系统与线性回归方法的水质预测[J].城市地质,2015,10(04):67-71.