

最小二乘法在求解乙醇耦合制备 C_4 烯烃最优条件中的应用



林琳, 孟秋博, 李栋浩*

河南工业大学理学院, 河南郑州 450000

摘要: 节能是企业降本增效的重要手段。燃料乙醇生产过程涉及到多个工艺单元, 包括生化反应、乙醇分离、以及联产品 DDGS 饲料生产等, 需要消耗大量能源, 相应的也会产生大量余热。通过热耦合技术将余热综合利用, 能够显著降低热能消耗, 节省生产成本, 提高企业综合效益。本文专注于应用最小二乘法探究乙醇偶合制备 C_4 烯烃的最优条件来探索乙醇催化耦合制备烯烃的工艺条件。对比在只改变该变量的情况下, 变量与烯烃收率的关系, 运用 Matlab 和 Mathematica 数学软件对实验数据采用插值法, 拟合关系曲线, 建立最小二乘法的模型, 以此来指导生产。将得到的函数关系与实验数据进行比对, 其模拟的误差在可接受范围内, 所建立的模型可以较好地预测不同变量时的烯烃收率。研究表明, 在反应温度不受限的情况下, 可使乙醇转化率达到 99.03%, C_4 烯烃选择性达到 58.09%, 生产收率达到 57.52%; 在反应温度须小于 350 ℃的情况下, 可使乙醇转化率达到 54.33%, C_4 烯烃选择性达到 38.52%, 生产收率达到 20.93%, 最后发现温度对生产有着重要影响, 实际生产时应保持最大温度。以期为我国燃料乙醇产业发展提供参考。

关键词: 乙醇耦合制备烯烃; 控制变量法; 最小二乘法; 线性规划; 插值法

DOI: [10.57237/j.wjms.2022.01.002](https://doi.org/10.57237/j.wjms.2022.01.002)

Study on Ethanol Coupling Preparation of Olefins Based on Regression Analysis Model

Lin Lin, Meng Qiubo, Li Donghao*

College of Science, Henan University of Technology, Zhengzhou 45000, China

Abstract: Energy conservation is an important means for enterprises to reduce costs and increase efficiency. The fuel ethanol production process involves multiple process units, including biochemical reaction, ethanol separation, and co product DDGS feed production, which requires a large amount of energy consumption and correspondingly generates a large amount of waste heat. The comprehensive utilization of waste heat through thermal coupling technology can significantly reduce heat energy consumption, save production costs and improve the comprehensive benefits of enterprises. This paper focuses on the application of least square method to explore the preparation of C by ethanol coupling_4. The optimum conditions of olefins were studied to explore the process conditions of ethanol catalytic coupling to olefins By comparing the relationship between the variable and olefin yield when only the variable is changed, the experimental data are interpolated by using Matlab and Mathematica mathematical software to fit the relationship curve, and a model of least square method is established to guide production Comparing the obtained functional relationship with the experimental data, the simulation error is within an

基金项目: 河南工业大学校博士基金 (31401152); 河南工业大学理学院本科教学改革项目 (lxyjy202207).

*通信作者: 李栋浩, jiehao1021@163.com

收稿日期: 2022-09-29; 接受日期: 2022-11-07; 在线出版日期: 2022-12-01

<http://www.wjoms.com>

acceptable range. The established model can better predict the olefin yield under different variables. The results showed that the conversion of ethanol could reach 99.03%, C_4 olefin selectivity could reach 58.09%, and the yield could reach 57.52% without limiting the reaction temperature; Under the condition that the reaction temperature must be less than 350 °C, the ethanol conversion rate can reach 54.33%, C_4 olefin selectivity can reach 38.52%, and the production yield can reach 20.93%. Finally, it is found that temperature has an important impact on production, and the maximum temperature should be maintained during actual production. It is expected to provide reference for the development of China's fuel ethanol industry.

Keywords: Preparation of Olefins by Ethanol Coupling; Control Variable Method; Least Square Method; Linear Programming; Interpolation Method

1 引言

节能降耗是企业降本增效、提升经济效益的重要手段，也是建设生态型社会，实现可持续发展的重要途径。我国“十四五”时期经济社会发展规划把发展绿色生态，实现生态文明建设新进步作为社会发展的主要目标之一，明确提出到2025年“单位GDP能源消耗”要降低13.5% [1, 2]。

现代全球的烯烃市场发展迅速，世界对于烯烃的需求量不断增大。而现代工业上生产烯烃主要有两种方式，一种是在炼油厂进行催化裂解（Fluid Catalytic Cracking, FCC），另一种是从乙烯的裂解反应产物中提取烯烃[3-6]。

目前，使用乙醇作为原料生产烯烃是一个新的热门。近年来，已经有学者对乙醇制备烯烃的工作做了很多工作，目前其他学者的工作已经探索出以一种同时具有酸、碱活性位的 SiO_2-HAP 催化剂，并在Co金属表面负载脱氢活性，再通过调变Co的负载量、 SiO_2-HAP 比例，以此来调节催化剂表面的酸度和碱度[7]。

目前，在经过实验后，目前已经得出较好的优化策略：考察混料比、混料方式、反应温度等反应条件对催化剂性能的影响。当Co/ SiO_2-HAP 与HAP以1:1的方式混合时具有最好的烯烃收率，而最适宜的反应温度是400 °C。[8-10]

但是目前的研究成果却没有准确的数学模型来对反应结果进行预测，因此本文从实验数据出发，在对实验数据进行分类处理后得到一个较好的最小二乘法模型来作为目前研究工作的一点小小的补充。

2 最小二乘法数据处理下的最佳温度选择

对已知的实验数据[11]依照控制变量法的要求进行分组，对分组后的数据进行插值拟，在已有数据中，

得出在仅变化一个变量时烯烃选择性与温度的关系。

经过查阅文献，在催化剂比例最适宜的条件下400 °C时烯烃的选择性最高[4]，通过对以上已知组数据[11]的分组对比后可以发现，烯烃选择性与温度的关系为：

烯烃选择性先随温度升高而增大，当温度升高至一定温度后，烯烃选择性随温度增高而减小。使用Mathematica软件的程序进行拟合，可以发现其同样符合二次函数关系。且烯烃选择性与温度的关系曲线是一个开口向下的二次函数曲线，即前的系数为负数。即烯烃可统一表示为：

$$f = -aT^2 + bT + c$$

其中T是指温度， a, b, c 是受投入的催化剂种类和剂量的变化而变化的与温度无关的参数。

3 对不同催化剂数据的线性回归分析

3.1 线性回归方法的一般步骤

不同催化剂组合及温度对乙醇转化率以及烯烃选择性大小的影响是一个现实的实验问题，故其应当符合统计规律，故可以采用数理统计中常用的线性回归方法，来确定两种或两种以上变量间相互依赖的定量关系。我们采用的线性回归方法为一下步骤：

①对数据的F值进行分析，分析其是否可以较为显著地拒绝总体回归系数为0的原假设即 $p < 0.01$ 或者0.05，若呈现出显著性，表明之间数据间存在着线性关系，而对于线性关系的强弱程度，则需要对数据进行进一步分析。

②通过值分析模型拟合情况, 同时对 VIF 值进行分析, 若模型呈现共线性 (VIF 小于 10 或者 5, 严格为 10), 使用岭回归或者逐步回归。

③分析 X 的显著性; 如果 X 呈现出显著性 (p 值小于 0.05, 严格则需小于 0.01); 用于探究 X 对 Y 的影响关系。

④结合回归系数 B 值, 对比分析 X 对 Y 的影响程度。

⑤结合以上对数据的分析得到模型公式。[9-15]

3.2 不同催化剂组合对烯烃选择性的影响

在第一组数据中:

采用线性回归方法, 其线性回归分析结果如表 1:

表 1 烯烃选择性在 A 组条件下的回归分析

线性回归分析结果 n=77									
	非标准化系数		标准化系数	t	p	VIF	R^2	调整	F
	B	标准误差	Beta						
常数	-50.568	6.913	--	-7.315	0.000***	--	0.711	0.688	F=30.987 P=0.00***
Co/SiO_2	0.143	0.077	0.737	1.863	0.067	34.084			
HAP	-0.067	0.077	-0.344	-0.87	0.387	34.084			
乙醇浓度	4.175	1.778	0.168	2.348	0.22*	1.1148			
wt	-3.63	0.728	-0.352	-4.986	0.000***	1.086			
温度	0.192	0.019	0.692	10.194	0.000***	1.003			

上表格展示了本次模型的分析结果, 包括模型的标准化系数、t 值、VIF 值、 R^2 、调整 等, 用于模型的检验, 并分析模型拟合的情况。

从 F 检验的结果分析可以得到, 显著性 P 值为

0.000***, 水平上呈现显著性, 拒绝了回归系数为 0 的原假设, 同时模型的拟合优度为 0.711, 模型表现比较良好, 因此模型基本满足要求。

模型拟合结果如下:

$$f_1 = -50.568 + 0.143 \times C_1 - 0.067 \times C_2 - 3.63 \times C_3 + 4.175 \times C_4 + 0.192 \times T$$

式中 f_1 表示 C_4 烯烃收率, C_1 表示 Co/SiO_2 的总重量, C_2 表示 HAP 的总重量, C_3 表示 Co 负载量, C_4 表示乙醇浓度, 均与催化剂种类相关, 若将催化剂种类的类别视为 S_1 , 上式可表示为:

$$f_1 = 0.192T + S_1$$

$$S_1 = -50.568 + 0.143 \times C_1 - 0.067 \times C_2 - 3.63 \times C_3 + 4.175 \times C_4$$

将预测值与实际值对比后, 分析可得:

所得到的函数与真实值符合较好, 但在函数前端相符不是很好。

在另一组数据中:

采用与 A 组中相同的方法, 对模型的标准化系数、t 值、VIF 值、 R^2 、调整 等进行检验后分析公式, 可以得到模型的拟合优度为 0.848, 模型表现比较优秀, 基本满足要求, 模型拟合结果为:

$$f_2 = -22.491 + 0.035 \times C_1 + 0.035 \times C_2 - 22.491 \times C_3 - 1.623 \times C_4 + 0.182 \times T$$

式中 f_2 表示 C_4 烯烃收率, C_1 表示 Co/SiO_2 的总重量, C_2 表示 HAP 的总重量, C_3 表示 Co 负载量, C_4 表示乙醇浓度, 均与催化剂种类相关, 若将催化剂种类的类别视为 S_2 , 上式可表示为:

$$f_2 = 0.182T + S_2$$

$$S_2 = -22.491 + 0.035 \times C_1 + 0.035 \times C_2 - 22.491 \times C_3 - 1.623 \times C_4$$

所得到的函数与真实值符合较好。

系可统一表示为:

综上所述, C_4 烯烃收率与催化剂种类与温度的关

$$f = kT + S$$

k 是与温度相关的系数。

4 分离变量法对结果选择的应用

4.1 选择催化剂组合

由于每种催化剂的量可视为一个变量，二在多个变量同时存在时，由于变量的微小扰动会使得结果偏差极大，因此可以采用控制变量的基本方法，求解每一种变化下的最优配置，来求解问题。

通过查阅文献[4, 11]，当 $Co / SiO_2 - HAP$ 用料比为 1: 1 时，催化效果最佳。

4.2 最佳催化剂组合与温度的选择

从各组实验均可以得出当温度升高，烯烃收率更高。且通过查阅文献[5]，验证了 400 ℃ 为最佳温度，故可以确定最佳温度为 400 ℃。

对于仅改变了催化剂组合中的乙醇浓度一项的数据进行分析，由于已知数据缺少 400 ℃ 的对比试验，结合在 1.1 中的结果，由于温度与产率的关系满足二次曲线关系，且 400 ℃ 时为最大，而函数关系中的参数仅与催化剂的种类，加入量和比例有关。在探讨最佳催化温度时可以令催化剂条件相同，则在 350 ℃ 和 400 ℃ 的函数图像仅仅是产率大小的不同，而变化趋势相同。由此将 C_4 烯烃产率与将数据中 350 ℃ 的数据提取，并使用插值算法，绘制曲线，如图 1：

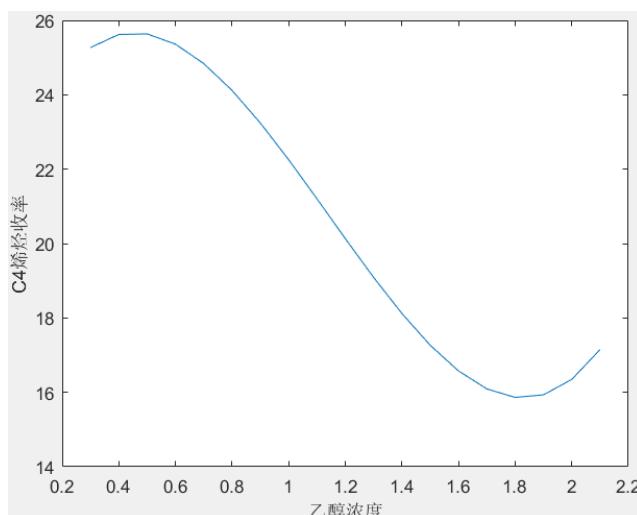


图 1 350 ℃ 时乙醇浓度与烯烃的关系

从图中曲线可以得到最佳乙醇浓度为 0.5ml/min. 并由此确定最佳的 Co 负载量为 3.4wt%。

综上所属，在不限定条件的情况下，最佳的催化剂组合为：

200mg 3.4wt% - 200mg HAP-乙醇浓度 0.5ml/min, 温度为 400 ℃。

5 结论

针对目前关于乙醇耦合制备烯烃的研究课题只有对反应的定性描述而很少有具体的模型描述的问题，本文提出了应用最小二乘法来建立数学模型来预测反应的结果。本文章所建立的模型可为化学化工在乙醇偶合制备烯烃时求解最佳的催化剂组合，以及温度的关系时提供参考。

未来我们会采集更多实验数据来进一步完善模型中的假设问题，来使模型进一步完善，准确。

参考文献

- [1] 武国庆, 魏巍, 李冬敏, 沈乃东, 张宏嘉. 燃料乙醇生产工艺中热耦合技术应用及研究进展 [J]. 酿酒科技, 2021 (10): 65-70+80. DOI: 10.13746/j.nkj.2021090.
- [2] 王桂旭, 杨曾欣. 乙醇偶合制备 C_4 烯烃的生产参数研究 [J]. 科技创新与应用, 2022, 12 (23): 81-85+90. DOI: 10.19981/j.CN23-1581/G3.2022.23.020.
- [3] 国家发展改革委. “十四五”循环经济发展规划 [R]. 2021-08-07.
- [4] 王睿. 炼厂混合 C_4 烯烃催化裂解制低碳烯烃催化剂及工艺条件的研究 [D]. 西北大学, 2010.
- [5] 樊江涛, 王智峰, 廖翼涛, 柳召永, 高雄厚. 新型增产低碳烯烃催化剂的研究和评价 [J]. 应用化工, 2013, 42 (07): 1257-1259+1264. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2013.07.027.
- [6] 靳国忠. 煤经乙醇制烯烃路线的竞争力分析 [J]. 现代化工, 2020, 40 (04): 1-4.
- [7] 吕绍沛. 乙醇偶合制备丁醇及 C_4 烯烃 [D]. 大连; 大连理工大学, 2018.
- [8] 王润墨, 沈桓羽, 陈静, 张芳芳, 孙凯, 韩永奇. 乙醇制备 C_4 烯烃反应中催化条件的数理分析 [J]. 齐鲁工业大学学报. 2022, 36 (03): 73-80.
- [9] 周玮, 房克功, 陈建刚, 孙予罕. 在 Co/SiO_2 作催化剂的 Fischer-Tropsch 反应中温度对合成气吸附行为及稳定性的影响 [J]. 高等学校化学学报, 2006, (06): 1080-1085.

- [10] 杨文书, 房鼎业, 相宏伟, 李永旺, 刘继森. Co/HMS 和 Co/SiO₂ 催化剂的表征及在费-托合成反应中的催化性能 [J]. 催化学报, 2005, (04): 329-334.
- [11] 高教社杯全国大学生数学建模竞赛赛题 CUMCM2021-B. 附件 1. 附件 2, 2021.
- [12] 李海琴, 郭娟. 多元线性回归模型下 C_4 烯烃制备实验参数的优化 [J]. 云南化工, 2022, 49 (08): 97-100.
- [13] 肖雄亮, 陈长明. 乙醇浓度预测的多元线性回归模型建立及验证 [J]. 红外技术, 2021, 43 (12): 1228-1233.
- [14] 伍立志, 贾孝霞, 沈其君. 样本量及抽样过程对线性模型中自变量重要性估计方法的影响研究 [J]. 中国卫生统计, 2017, 34 (02): 210-213.
- [15] 何晓群, 刘文卿. 应用回归分析 [M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2019: 71-73, 207-208.

作者简介

林琳

2001 年生, 本科, 学生, 研究方向: 最优化理论、算法设计与分析.

E-mail: 1565842350@qq.com

孟秋博

2000 年生, 本科, 学生, 研究方向: 最优化理论、算法设计与分析.

E-mail: 2317348882@qq.com

李栋浩

1990 年生, 博士, 讲师, 研究方向: 应用数学.

E-mail: jiehao1021@163.com