

# 乙醇偶合制备C4 烯烃

## 摘 要

C4 烯烃广泛应用于化工产品以及医药的生产。因此研究不同催化剂组合的设计方案，对探索乙醇催化偶合制备C4 烯烃具有重要的意义和价值。

针对问题一：由于不同装料方式对于乙醇转化率、C4 烯烃的选择性与温度的关系的影响，本文采用最小二乘法分别对 A、B 两种装料方式下的催化剂组合进行多项式曲线拟合，采用残差判定方程的拟合效果，择优确定最终方程（结果见附录 1）。针对附件 2 中的实验数据，本文通过 Pearson 相关性检验，观察各产物在该温度下与时间的相关性。由于目标产物 C4 烯烃与时间呈弱相关，本文继续分析它与其他产物的相关性，并得出 C4 烯烃与其他产物呈负相关的结论。

针对问题二：本文将催化剂组合拆分成 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、HAP 质量、乙醇浓度、Co 负载量四个因素，以控制变量法进行各因素的对照实验。本文对每个因素与乙醇转化率和 C4 烯烃选择性分别进行了方差分析，绘制盒式图，判断该因素与乙醇转化率和 C4 烯烃选择性有无显著关系，并绘制趋势图，进行描述性统计，从而得到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。

针对问题三：本文首先将催化剂组合中的 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、HAP 质量、乙醇浓度、Co 负载量、温度等因素作为自变量，将 C4 烯烃收率的值作为因变量。然后，以 C4 烯烃收率最大化为目标建立优化模型。在使得相同实验条件下 C4 烯烃收率尽可能高的条件下，确定了催化剂组合与温度，分别为：200mg2wt%Co/SiO<sub>2</sub>-200mgHAP-乙醇浓度 0.3ml/min，温度 400 度，C4 烯烃收率为 7513.3617。针对温度低于 350 度时的情况，本文修改关于 C4 烯烃收率的最优目标规划模型中关于温度的约束条件，对问题进行了求解，结果为：200mg2wt%Co/SiO<sub>2</sub>-200mgHAP-乙醇浓度 0.3ml/min 时，温度为 350 度，C4 烯烃收率为 6243.0915。

针对问题四：本文选取问题三中经最优规划求得的催化剂组合与温度作为对照组，通过改变 Co/SiO<sub>2</sub> 与 HAP 比例、乙醇浓度、Co 负载量、温度、B 类催化剂质量设计对照实验，本文针对所设计实验给出了充分的理由，以期获得更好的实验结果。

**关键词：**逐步回归；Pearson 相关性检验；单因素的方差分析；最优规划；控制变量

## 1.问题重述

### 1.1 问题背景

C4 烯烃广泛应用于化工产品 & 医药的生产，乙醇是生产制备 C4 烯烃的原料。在制备过程中，催化剂组合（即：Co 负载量、Co/SiO<sub>2</sub> 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（名词解释见附录）。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非常重要的意义和价值。

### 1.2 已知条件

- 1.附件 1:乙烯、C4 烯烃、乙醛、碳数为 4-12 脂肪醇的性能数据表。
- 2.附件 1:中各组装料方式不完全相同:A 采用装料一方法，B 采用装料二方法。
- 3.附件 2:350 度时给定的某种催化剂组合的测试数据。

### 1.3 解决问题

- 1.对性能数据表中每种催化剂组合，分别研究乙醇转化率、C4 烯烃的选择性与温度的关系，并对测试数据中 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进行分析。
- 2.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。
- 3.选择合适的催化剂组合与温度，使得在相同实验条件下 C4 烯烃收率尽可能高。假若使温度低于 350 度，选择合适的催化剂组合与温度，使得 C4 烯烃收率尽可能高。
- 4.在允许再增加 5 次实验的条件下，设计出合理的实验方案，并做出详细阐述。

## 2. 模型假设

- (1)假设反应放热不影响反应整体温度；
- (2)假设不存在题中为说明的其它副反应和副产物；
- (3)假设不考虑反应过程中气体外泄；
- (4)假设实验生成物不与外界发生化学反应；

### 3. 通用符号说明

序号	符号	符号说明
1	$x_1$	Co/SiO <sub>2</sub> 质量
2	$x_1$	Co负载量
3	$x_1$	HAP质量
4	$x_1$	乙醇浓度
5	$x_1$	温度

### 4. 问题一：模型的建立、求解与检验

#### 4.1 问题分析

问题一：附件 1 给出不同催化剂组合、温度、装料方式下的反应数据。考虑到不同装料方式对于乙醇转化率、C4 烯烃的选择性与温度的关系的影响，本文打算用最小二乘法分别对 A、B 两种装料方式下的催化剂组合进行回归分析，拟采用残差判定方程的拟合效果，择优确定最终方程。对附件 2 中的实验，本文拟通过 Pearson 相关性检验，研究各产物在该温度下与时间的相关性。

#### 4.2 模型的建立、求解与检验

由于附件 1 中涉及到 A、B 两种装料方式，考虑到不同装料方式对于乙醇转化率、C4 烯烃的选择性与温度的关系的影响，本文将分别对其进行讨论。本文用最小二乘法对附件 1 中各组数据分别进行多项式拟合，尝试不同次数的多项式，通过计算残差判定方程的拟合效果，择优确定最终方程。

##### 4.2.1 A 种装料方式的拟合方程

残差在数理统计中是指实际观察值与估计值之间的差。本文发现该方法所拟合的 A 类装料方式下各组合温度  $t$  关于乙醇转化率、C4 烯烃转化率，均可用 4 次多项式进行拟合，且残差均接近 0，实际观察值与估计值差值极小，拟合效果好。该方程如下：

$$y = a_1 t^4 + a_2 t^3 + a_3 t^2 + a_4 t + a_5 \quad (1)$$

以 A1 为例，所拟合方程为：

$$y = 2.8341 \times 10^{-6} t^4 - 3.3633 \times 10^{-3} t^3 + 1.4912 t^2 - 292.47 t + 21401 \quad (2)$$

计算其残差为  $3.9626 \times 10^{-21}$ ，残差均接近 0，拟合效果好。

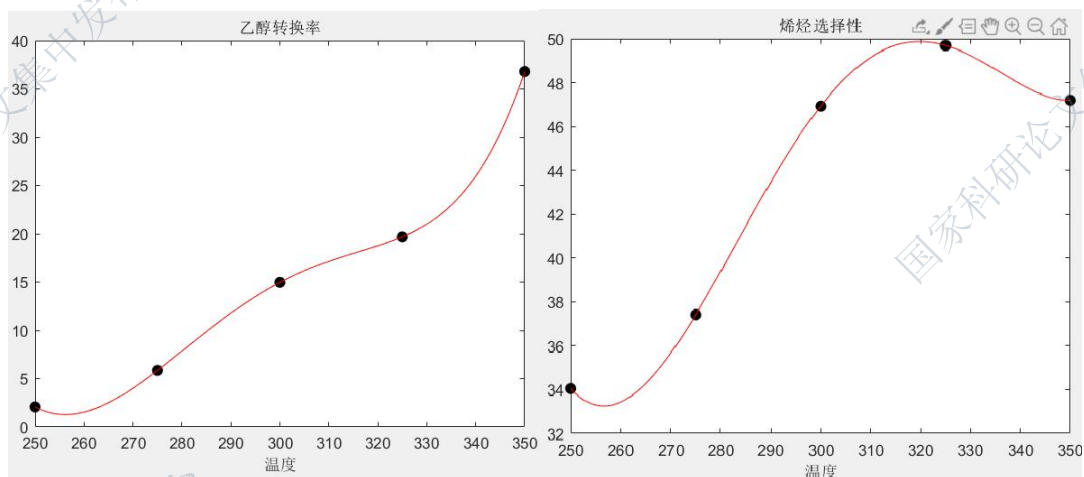


图 1 A1 温度关于乙醇转化率的拟合曲线(左) 温度关于 C4 烯烃转化率的拟合曲线(右)

#### 4.2.2 B 种装料方式的拟合方程

同理，本文经过拟合发现 B 类装料方式下各组合温度  $t$  关于乙醇转化率、C4 烯烃转化率用 5 次多项式进行拟合时残差均接近 0，实际观察值与估计值差值极小，拟合效果好。该方程如下：

$$y = a_1 t^5 + a_2 t^4 + a_3 t^3 + a_4 t^2 + a_5 t + a_6 \quad (3)$$

以 B1 为例，所拟合方程为：

$$y = 2.8341 \times 10^{-6} t^4 - 3.3633 \times 10^{-3} t^3 + 1.4912 t^2 - 292.47 t + 21401 \quad (4)$$

计算其残差为  $3.9626 \times 10^{-21}$ ，残差均接近 0，拟合效果好。

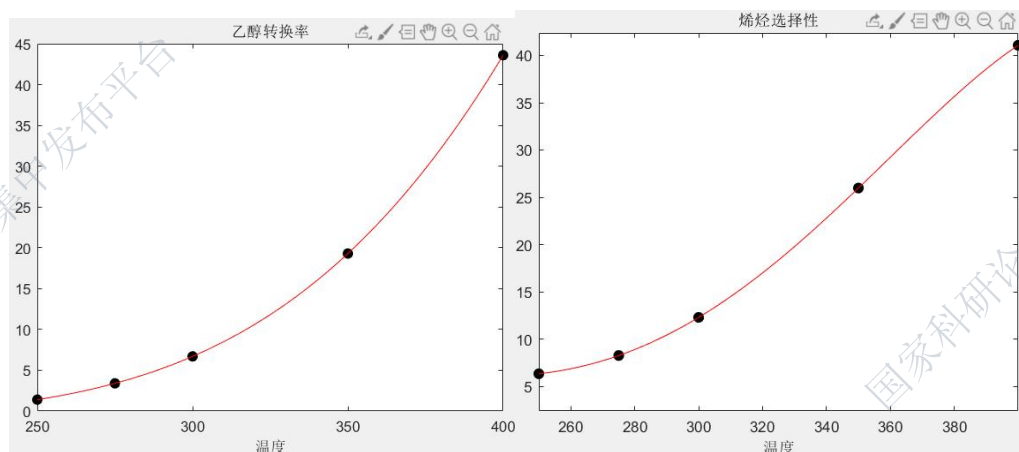


图 2 B1 温度关于乙醇转化率的拟合曲线(左) 温度关于 C4 烯烃转化率的拟合曲线(右)

#### 4.2.3 Pearson 相关性检验

根据路易斯提出的化学反应碰撞理论，在有机化学反应中各分子的碰撞是随机的、自由的、碰撞取向不唯一的<sup>[1]</sup>，即副产物分子可能与目标产物发生碰撞反应进而导致目标产物的减少。因此，本文对 350 度下给定的催化剂组合在一次实验不同时间的测试结果进行 Pearson 相关性检验，观察有哪些产物在该温度下是稳定伴随时间变化的。其计算公式为：

$$\rho(X, Y) = \frac{E[(X - \mu_x)(Y - \mu_y)]}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{E[(X - \mu_x)(Y - \mu_y)]}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \mu_x)^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \mu_y)^2}} \quad (5)$$

Pearson 相关系数是衡量向量相似度的一种方法。输出范围为-1 到+1,其中 $|p|<0.09$ 代表无相关性,  $0.09<|p|<0.3$  为弱相关性,  $0.3<|p|<0.5$  为中相关性,  $0.5<|p|<1$  为强相关性, 负值为负相关, 正值为正相关。利用 SPSS 对时间和其他选择性做 Pearson 相关性检验后, 得到结果如下表所示:

表 1 各变量与时间的 Pearson 相关系数

相关性变量	Pearson 相关系数
C4 烯烃选择性	0.215
乙醇转化率	-0.966
乙烯选择性	0.949
乙醛选择性	0.979
碳数为 4-12 脂肪醇	-0.854
甲基苯甲醛和甲基苯甲醇	0.475
其他	0.308

该结果证明, 在给定催化剂条件下及 350 度的环境下, 乙烯选择性、乙醛选择性与时间成正相关; 乙醇转化率、碳数为 4-12 脂肪醇与时间成负相关; C4 烯烃选择性、甲基苯甲醛和甲基苯甲醇选择性和其他产物选择性与时间成弱相关。基于此相关结果, 本文对附件 2 中的数据分析得到结论为: 在 350 度的环境下, 随着时间的增加, 乙醇转化率下降并将短期或长期保持在 29.9%; 乙烯选择性首先稳定上升, 后保持在 4.7%左右; C4 烯烃的选择性较为稳定, 且基本保持在 36.72%至 40.32%的区间内; 乙醛的转化率随时间不断升高; 脂肪醇的选择性随时间变化下降; 甲基苯甲醛和甲基苯甲醇选择性先有小幅上升, 后在 4.4%上下浮动; 其他产物选择性先有小幅上升, 后在 12.43%上下浮动。各变量随时间变化趋势如下图所示:

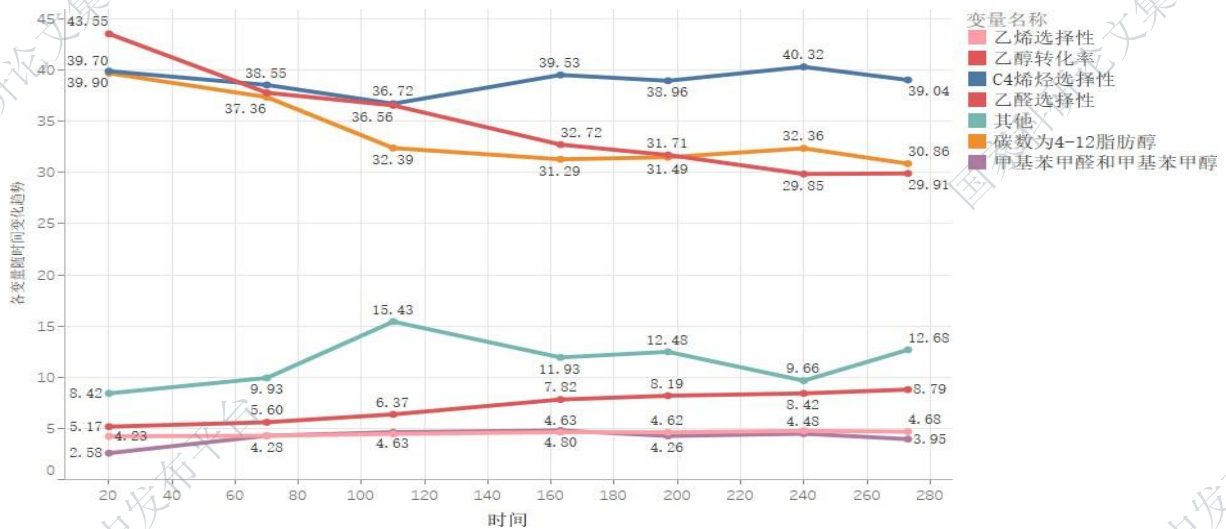


图 3 各变量随时间变化趋势图

由于 C4 烯烃为实验的目标产物，本文为进一步保证上述结果合理，考虑 C4 烯烃选择性是否与其他产物有关，故再进行一次 Pearson 相关系数的检验，得到结果如下表所示：

表 2 各变量与 C4 烯烃选择性的 Pearson 相关系数

相关性变量	Pearson 相关系数
时间	0.215
乙醇转化率	-0.147
乙烯选择性	0.0251
乙醛选择性	0.268
碳数为412 脂肪醇	0.151
甲基苯甲醛和甲基苯甲醇	-0.345
其他	0.798

根据 Pearson 相关系数的标准检验可得，C4 烯烃选择性与其余变量成弱相关，但与其他产物的选择性成强负相关，故其它产物很可能反作用于 C4 烯烃，致使其选择性降低，其余分析结果均符合上述结论。

## 5. 问题二的模型建立、求解与检验

### 5.1 问题分析

本文拟将催化剂组合拆分成 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、HAP 质量、乙醇浓度、Co 负载量四个因素，以控制变量法为原则拟建立各因素的对照实验，通过对绘制各因素与乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性的趋势图进行描述性分析，打算对各因素对于目标产物选择性进行单因素的方差分析。

### 5.2 模型建立、求解与检验

本文将催化剂组合拆分成 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、HAP 质量、乙醇浓度、Co 负载量四个因素，以控制变量法为原则分类出不同的对照实验。

第一类：控制 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、HAP 质量、乙醇浓度不变，研究乙醇转换率和 C4 烯烃选择性随 Co 负载量改变的趋势。

第二类：控制 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、Co 负载量、HAP 质量不变，研究乙醇转换率和 C4 烯烃选择性随乙醇浓度改变的趋势。

第三类：控制 Co 负载量、乙醇浓度不变，研究乙醇转换率和 C4 烯烃选择性随 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、HAP 质量改变的趋势。

第四类：控制 Co 负载量不变，对比当 Co/SiO<sub>2</sub> 与 HAP 的混合比例分别为 2: 1, 1: 1, 1: 2 时，研究乙醇转换率和 C4 烯烃选择性随乙醇浓度改变的趋势。

筛选附件 1 分别通过控制变量进行单因素的方差分析。

### 5.2.1 第一类

第一类：控制 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、HAP 质量、乙醇浓度不变，研究乙醇转换率和烯烃选择性随 Co 负载量改变的趋势。

本文筛选符合第一类要求的组合，并按 Co 负载量递增的顺序排序为 A4、A1、A2、A6。本文分别画出不同组合乙醇转换率、C4 烯烃选择性随温度的变化趋势图，如下：

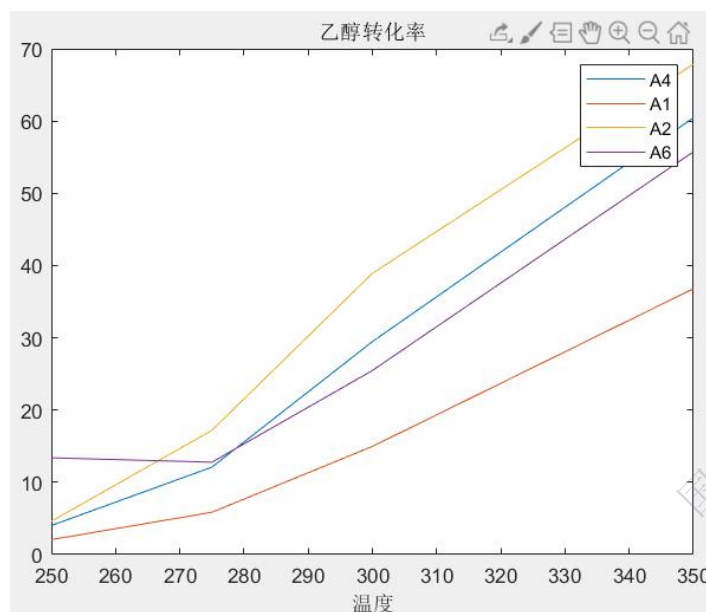


图 4 A4、A1、A2、A6 乙醇转换率随温度变化趋势图

根据图像及数据分析，本文发现控制其他变量不变的情况下，各组乙醇转换率 A2 组 Co 负载量为 2 wt% 时最高，A4、A6 组 Co 负载为 0.5 wt%、5 wt% 时次之，A1 组 Co 负载量为 1 wt% 时最低。

因此，在 200mg Co/SiO<sub>2</sub>-200mg HAP-乙醇浓度为 1.68ml/min 的情况下，Co 负载量取 2wt% 时，乙醇转化率相对最高。

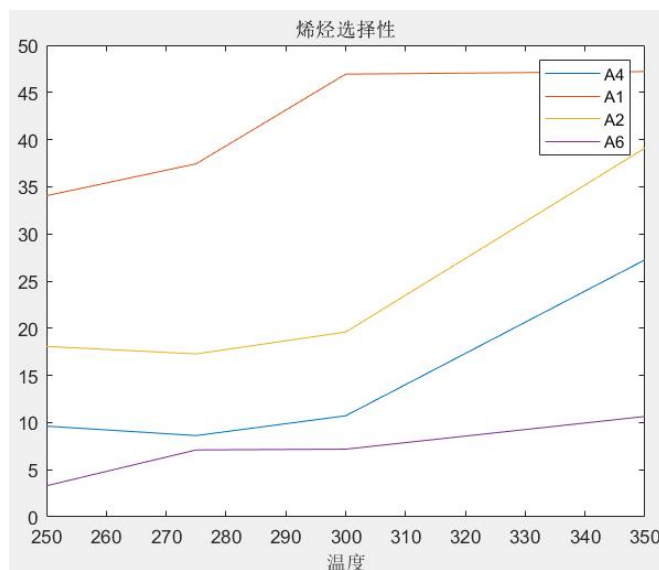


图 5 A4、A1、A2、A6 C4 烯烃选择性随温度变化趋势图

根据图像及数据分析，本文发现控制其他变量不变的情况下，各组 C4 烯烃选择性在 A1 组 Co 负载量为 1 wt% 时最高，A2、A4 组 Co 负载量为 2 wt%、0.5 wt% 时次之，A6 组 Co 负载量为 5 wt% 时最低。

因此，在 200mg Co/SiO<sub>2</sub>- 200mg HAP-乙醇浓度为 1.68ml/min 的情况下，Co 负载量取 1wt% 时，C4 烯烃选择性相对最高。

然后本文利用 matlab，运用方差分析探究 Co 负载量对乙醇转化率、C4 烯烃选择性的相关性（程序见附录 3），绘制盒式图，观察结果变量是否与乙醇转换率和 C4 烯烃选择性有显著关系。

盒式图能提供有关数据位置和分散情况的关键信息，尤其在比较不同的母体数据时更可表现其差异，其中上下四分位数离中位数越近，表明相关性越显著。

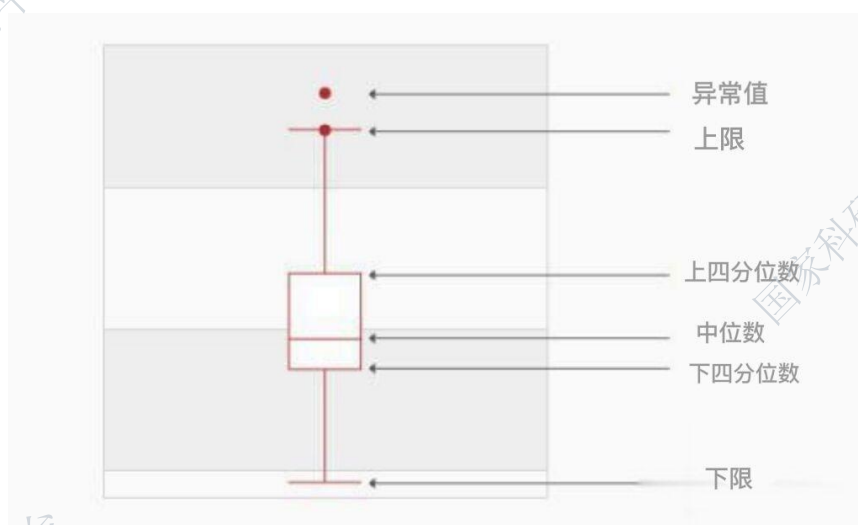


图 6 盒式图指标解析

本文绘制 Co 负载量对乙醇转化率、C4 烯烃选择性相关性的盒式图如下：

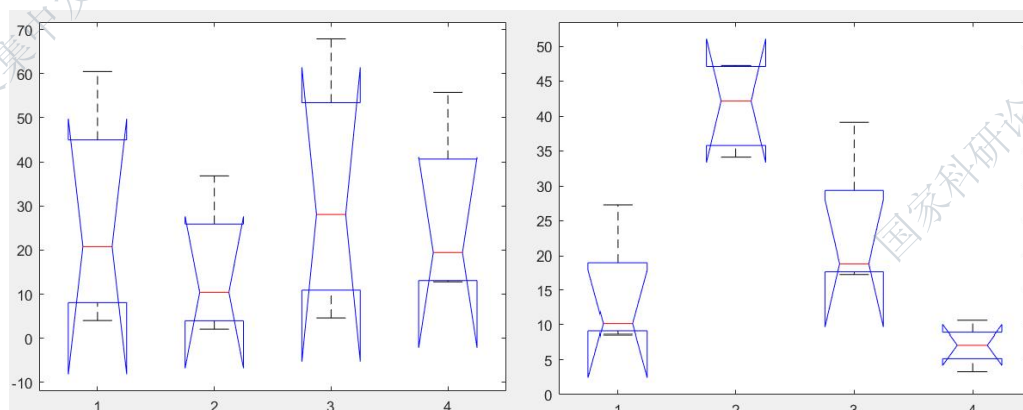


图 7 Co 负载量与乙醇转化率(左)和 C4 烯烃选择性(右)的相关性的盒式图

右图中第四个图的上下四分位数离中位数均较近，故得到结果为 Co 负载量与 C4 烯烃选择性的相关性较为显著，Co 负载量与乙醇转化率的相关性不显著。



## 5.2.2 第二类

第二类：控制 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、Co 负载量、HAP 质量不变，研究乙醇转换率和 C4 烯烃选择性随乙醇浓度改变的趋势。

本文筛选符合第二类要求的组合涉及出现 A、B 两种不同催化剂种类，由于二者装料方式，本文分开讨论，并分别按乙醇浓度递增的顺序排序为 A7、A8、A12、A9 和 B1、B5。

### 1. A7、A8、A12、A9 的乙醇转换率、C4 烯烃选择性随温度的变化趋势

本文分别画出 A7、A8、A12、A9 的乙醇转换率、C4 烯烃选择性随温度的变化趋势图，如下：

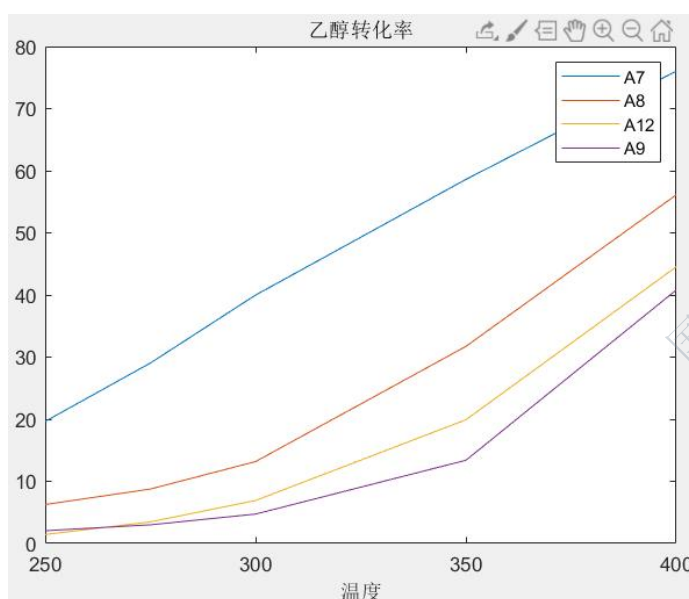


图 8 A7、A8、A12、A9 的乙醇转换率随温度变化趋势图

根据图像及数据分析，本文发现控制其他变量不变的情况下，各组乙醇转换率在 A7 组乙醇浓度为 0.3ml/min 时最高，A8、A12 组乙醇浓度为 0.9ml/min、1.68ml/min 时次之，A9 组乙醇浓度为 2.1ml/min 时最低。

因此，在 A 种装料方式，50mg 1wt%Co/SiO<sub>2</sub>-50mg HAP 的情况下，乙醇浓度取 0.3ml/min 时，乙醇转化率相对最高。

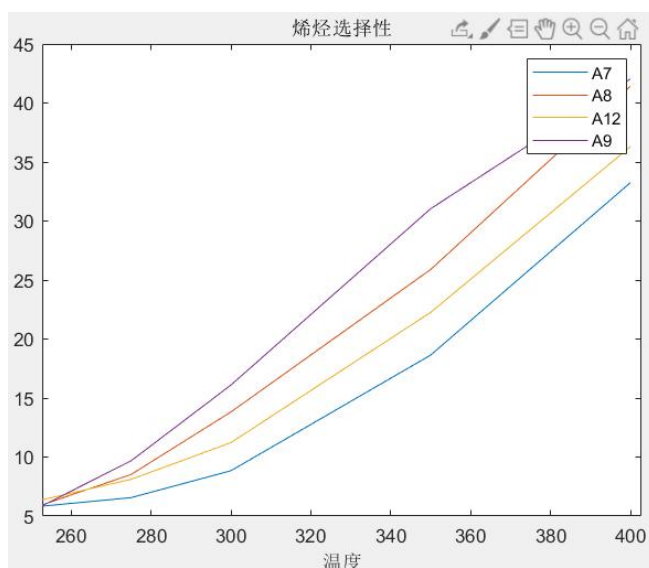


图 9 A7、A8、A12、A9 的 C4 烯烃选择性随温度变化趋势图

根据图像及数据分析，本文发现控制其他变量不变的情况下，各组 C4 烯烃选择性在 A9 组乙醇浓度为 2.1ml/min 时最高，A8、A12 组乙醇浓度为 0.9ml/min、1.68ml/min 时次之，A7 组乙醇浓度为 0.3ml/min 时最低。

因此，在 A 种装料方式，50mg 1wt%Co/SiO<sub>2</sub>-50mg HAP 的情况下，乙醇浓度取 2.1ml/min 时，C4 烯烃选择性相对最高。

## 2. B1、B5 的乙醇转化率、C4 烯烃选择性随温度的变化趋势

本文分别画出 B1、B5 的乙醇转化率、C4 烯烃选择性随温度的变化趋势图，如下：

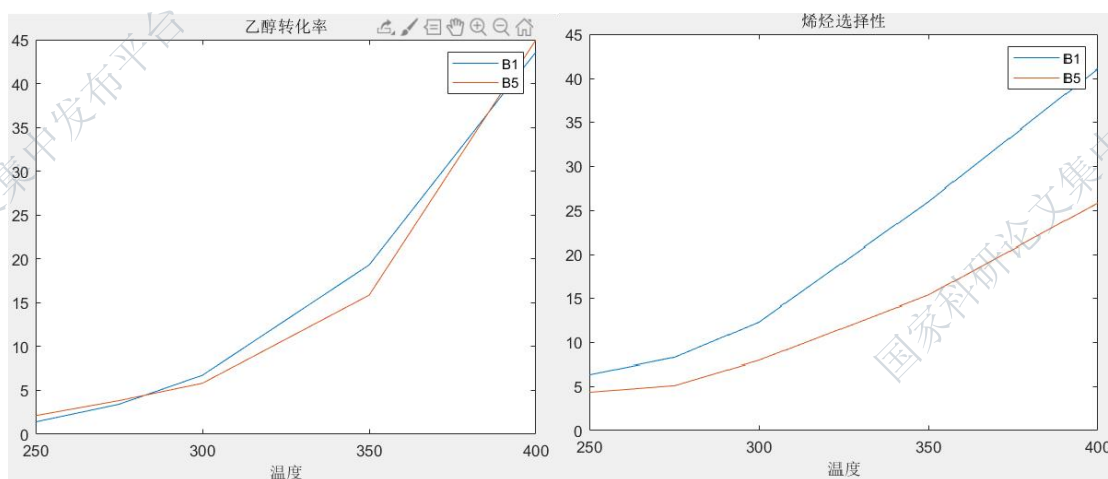


图 10 B1、B5 的乙醇转化率(左)、C4 烯烃选择性(右)随温度变化趋势图

根据图像及数据分析，本文发现控制其他变量不变的情况下，各组乙醇转化率和 C4 烯烃选择性均在 B1 组乙醇浓度为 1.68ml/min 时最高，B5 组乙醇浓度为 2.1ml/min 时最低。

因此，在 B 种装料方式，50mg 1wt%Co/SiO<sub>2</sub>-50mg HAP 的情况下，乙醇浓度取 1.68ml/min 时，乙醇转化率和 C4 烯烃选择性均相对最高。

得到上述结果后本文利用 matlab，运用方差分析探究研究乙醇转换率和 C4 烯烃选择性随乙醇浓度改变的相关性(程序见附录 4)，绘制盒式图，观察结果变量是否与乙醇转换率和 C4 烯烃选择性有显著关系。

其盒式图如下：

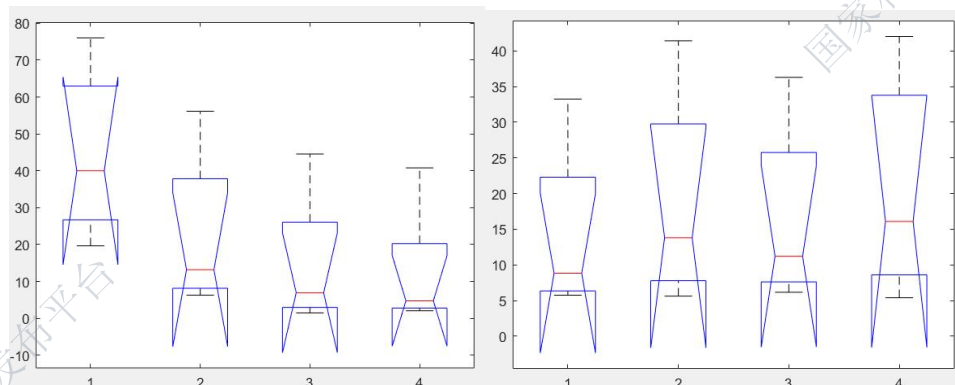


图11 乙醇浓度与乙醇转化率(左)和 C4 烯烃选择性(右)的相关性的盒式图

观察上述左右两图可知，上下四分位数离中位数均较远，得到结果为乙醇浓度与乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的相关性都不显著，即单一变量乙醇浓度对二者影响较小。

### 5.2.3 第三类

第三类：控制Co负载量、乙醇浓度不变，研究乙醇转换率和C4烯烃选择性随Co/SiO<sub>2</sub>质量、HAP质量改变的趋势。

本文筛选符合第三类要求的组合，并按Co/SiO<sub>2</sub>质量、HAP质量递减的顺序排序为A1、B2、B6、A12、B1、B4、B3。

在乙醇偶合制备丁醇及 C4 烯烃实验中，相同的反应条件下两种催化剂具有相似的乙醇转化率和 C4 烯烃选择性，说明装料方式对催化剂的性能并没有显著影响[3]。上述第二类中研究表示乙醇转换率和 C4 烯烃选择性随乙醇浓度改变的相关性显著。因此，在该问题中，不需要针对不同装料方式分组研究。

本文分别画出不同组合乙醇转换率、C4烯烃选择性随温度的变化趋势图，如下：

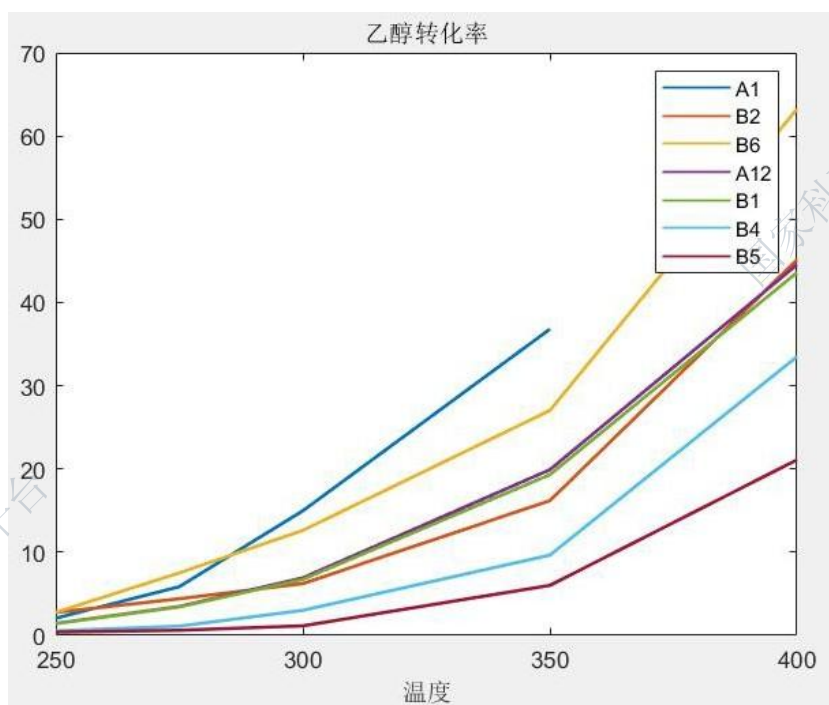


图 12 A1、B2、B6、A12、B1、B4、B3 乙醇转化率随温度变化趋势图

根据图像及数据分析，本文发现控制其他变量不变的情况下，各组乙醇转化率在 A1 组 200mg Co/SiO<sub>2</sub>- 200mg HAP 时最高，B6 组 75mg Co/SiO<sub>2</sub>- 75mg HAP 时次之，A12、B1 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、HAP 质量均为 50mg 时相近，B2、B4 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、HAP 质量相等且分别为 100mg、25mg 时相近，B3 组 10mg Co/SiO<sub>2</sub>-10mg HAP 时最低。

因此，在乙醇浓度为 1.68ml/min、Co 负载量为 1wt% 的情况下，取 200mg Co/SiO<sub>2</sub>-200mg HAP 时，乙醇转化率相对最高。

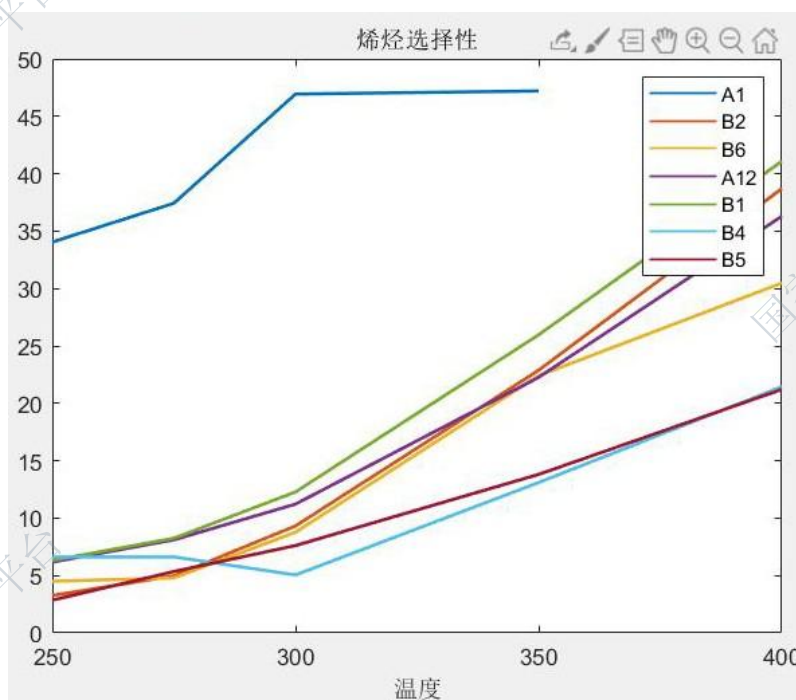


图 13 A1、B2、B6、A12、B1、B4、B3 的 C4 烯烃选择性随温度变化趋势图

根据图像及数据分析，本文发现控制其他变量不变的情况下，各组乙醇转化率在

A1组200mg Co/SiO<sub>2</sub>- 200mg HAP时最高。

在催化剂Co/SiO<sub>2</sub>: HAP=1: 1时, 使用A类装料方式时, 反应速率与催化剂的质量有关, 随着催化剂质量的增多, 反应速度加快, 当达到350℃时C4烯烃选择性趋于平稳, 总体变化趋势较快并且乙醇转化率增高。使用B中装料方式时, 控制催化剂Co/SiO<sub>2</sub>: HAP=1: 1, 相同温度和乙醇浓度下, 催化剂Co/SiO<sub>2</sub>和HAP的质量和C4烯烃选择性呈正相关变化。

然后本文利用 matlab, 运用方差分析研究乙醇转换率和 C4 烯烃选择性随 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、HAP 质量改变的相关性(程序见附录 5), 绘制盒式图, 观察结果变量是否与乙醇转换率和 C4 烯烃选择性有显著关系。

本文绘制Co/SiO<sub>2</sub>质量、HAP质量对乙醇转化率、C4烯烃选择性相关性的盒式图如下:

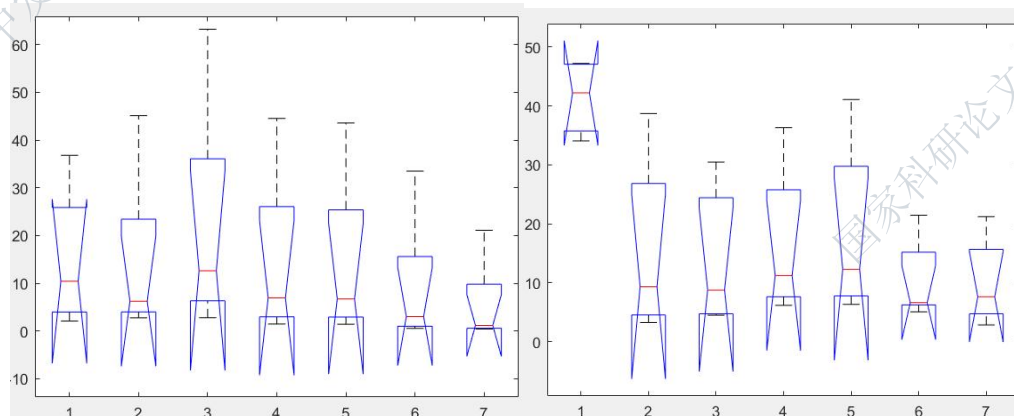


图 14 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、HAP 质量与乙醇转化率(左)和 C4 烯烃选择性(右)的相关性的盒式图  
观察上述左右两图可知, 上下四分位数离中位数均较远, 得到结果为Co/SiO<sub>2</sub>质量、HAP质量与乙醇转化率的相关性都不显著, 但与C4烯烃选择性具有显著相关性。

#### 5.2.4 第四类

第四类: 控制Co负载量不变, 对比当Co/SiO<sub>2</sub>与HAP的混合比例分别为2: 1, 1: 1, 1: 2时, 研究乙醇转换率和C4烯烃选择性随乙醇浓度改变的趋势。当Co/SiO<sub>2</sub>与HAP的混合比例分别为2: 1, 1: 1, 1: 2时的组合分别为A13、A14、A12。

本文分别画出不同组合乙醇转化率、C4烯烃选择性随温度的变化趋势图, 如下:

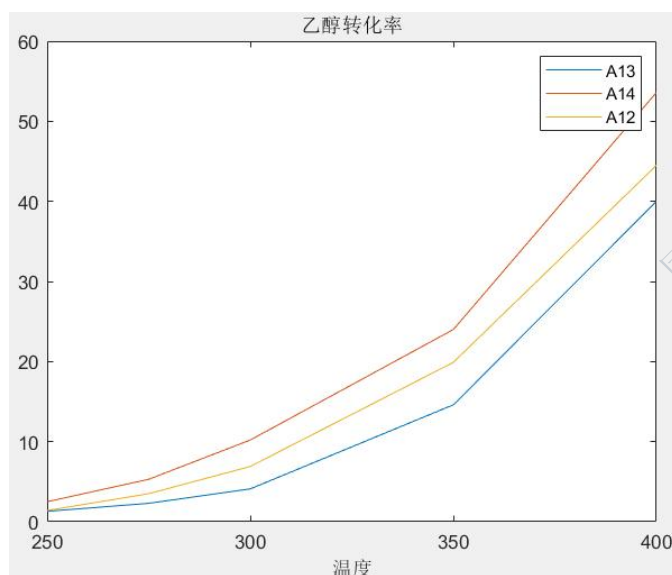


图 15 A13、A14、A12 乙醇转换率随温度变化趋势图

根据图像及数据分析，本文发现控制其他变量不变的情况下，各组乙醇转换率在A14组Co/SiO<sub>2</sub>与HAP的混合比例为1:2时最高，A12组Co/SiO<sub>2</sub>与HAP的混合比例为1:1时次之，A13组Co/SiO<sub>2</sub>与HAP的混合比例为2:1时最低。且A13、A14、A12的乙醇转换率随温度的变化趋势的斜率在超过300度和350度时均显著增大。因此，在乙醇浓度为1.68ml/min、Co负载量为1wt%的情况下，取Co/SiO<sub>2</sub>与HAP的混合比例为1:2时，乙醇转化率相对最高。

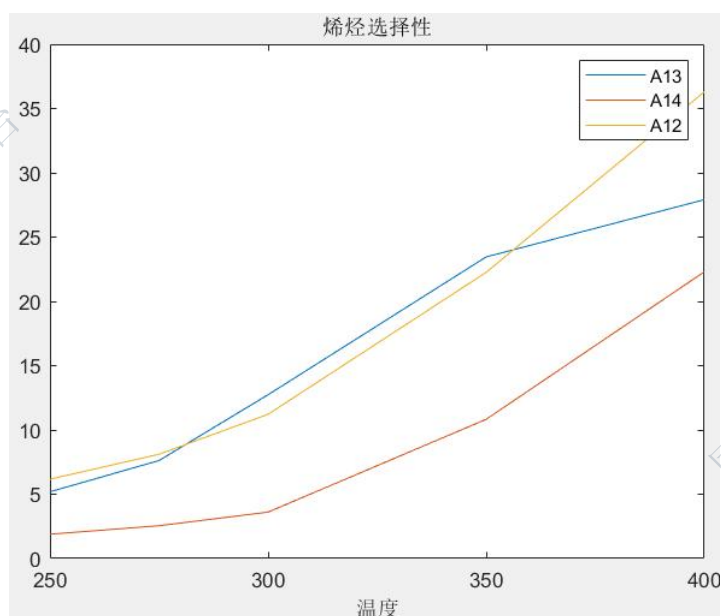


图 16 A13、A14、A12 的 C4 烯烃选择性随温度变化趋势图

根据图像及数据分析，本文发现控制其他变量不变的情况下，各组C4烯烃选择性在A14与A12的C4烯烃选择性的变化趋势的斜率在超过300度和350度时均显著增大。且催化剂A12下的C4烯烃选择性大于A14。A13的C4烯烃选择性的变化趋势的斜率在超过300度时显著增大，超过350度时下降。

得到上述结果后，本文利用 matlab，运用方差分析探究 Co/SiO<sub>2</sub> 与 HAP 的混合比例与乙醇转换率和 C<sub>4</sub> 烯烃选择性的相关性（程序见附录 6），绘制盒式图，观察结果变量是否与乙醇转换率和 C<sub>4</sub> 烯烃选择性有显著关系。

本文绘制Co/SiO<sub>2</sub>与HAP的混合比例乙醇转化率、C<sub>4</sub>烯烃选择性相关性的盒式图如下：

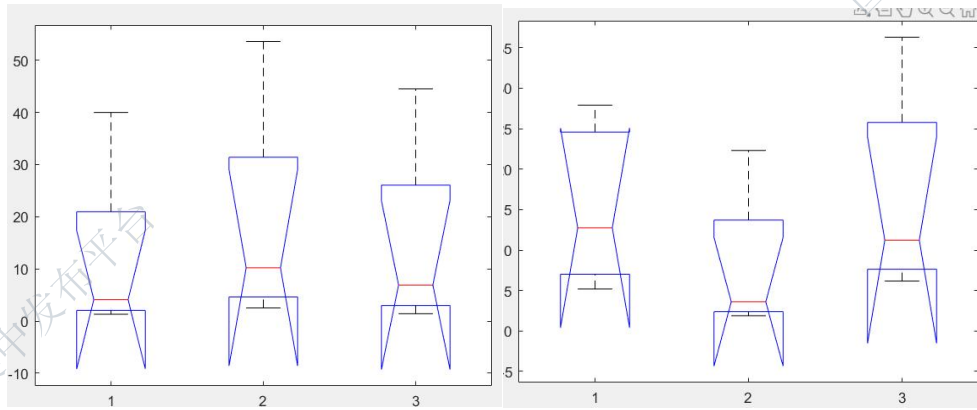


图 17 Co/SiO<sub>2</sub> 与 HAP 的混合比例与乙醇转化率(左)和 C<sub>4</sub> 烯烃选择性(右)的相关性的盒式图

观察上述左右两图可知，上下四分位数离中位数均较远，有部分下四分位数离中位数较近，得到结果为Co/SiO<sub>2</sub>与HAP的混合比例与乙醇转化率和C<sub>4</sub>烯烃选择性的相关性都不显著，即单一变量Co/SiO<sub>2</sub>与HAP的混合比例对二者影响较小。

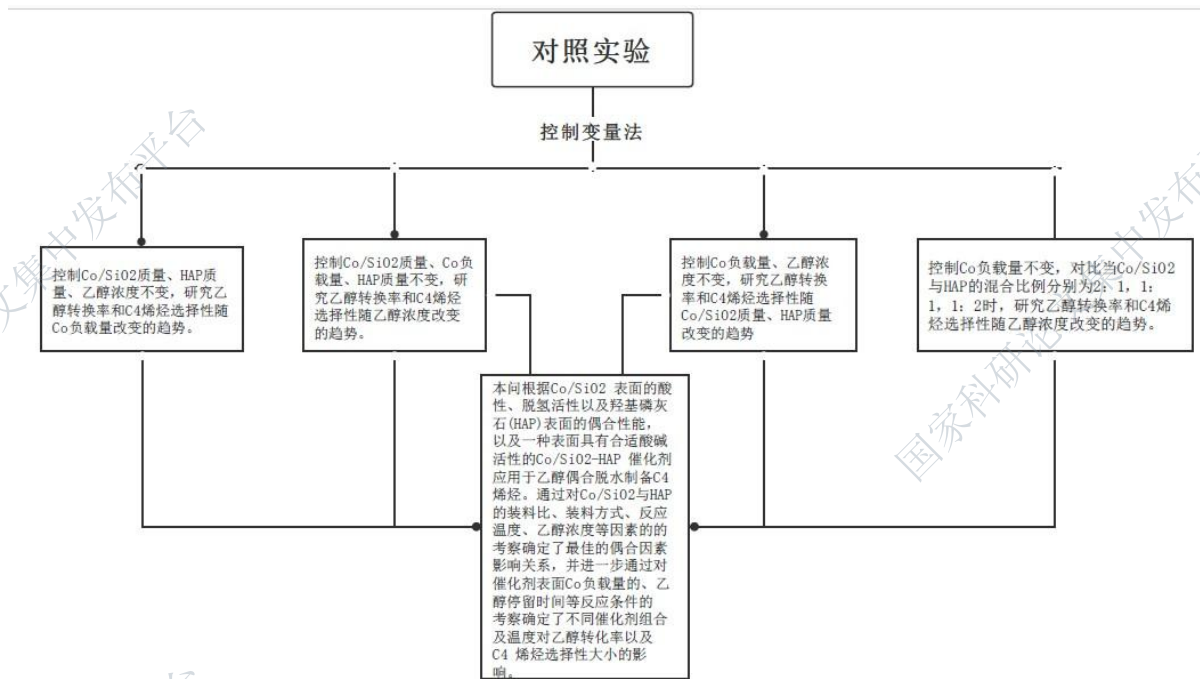


图 18 模型二的求解流程图

本问根据Co/SiO<sub>2</sub>表面的酸性、脱氢活性以及羟基磷灰石(HAP)表面的偶合性能，以及一种表面具有合适酸碱活性的Co/SiO<sub>2</sub>-HAP催化剂应用于乙醇偶合脱水制备C<sub>4</sub>烯烃。通过对Co/SiO<sub>2</sub>与HAP的装料比、装料方式、反应温度、乙醇浓度等因素的的考察确定了最佳的偶合因素影响关系，并进一步通过对催化剂表面Co负载量的、乙醇停留

时间等反应条件的考察确定了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。最终通过控制变量进行单因素的方差分析进行对模型的求解。

## 6. 问题三模型的建立、求解与检验

### 6.1 问题分析

问题三要求求出在相同实验条件下 C4 烯烃收率尽可能高的催化剂组合与温度方案和温度低于 350 度时，使得 C4 烯烃收率尽可能高的关于催化剂组合与温度的组合方案。

本文首先拟将催化剂组合各因素拆分，令 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、HAP 质量、乙醇浓度、Co 负载量、温度作为自变量，将 C4 烯烃收率的值作为因变量，尝试构建方程进行回归。本文拟建立最优规划模型，求解催化剂组合与温度方案。针对温度低于 350 度时的情况，本文拟修改关于 C4 烯烃收率的最优目标规划模型中关于温度的约束条件，使其不高于 350 度，求解问题。

### 6.2 模型建立

#### 6.2.1 各因素关于 C4 烯烃收率的的回归方程

为研究C4烯烃收率尽可能高的催化剂组合与温度，本文用温度和催化剂组合拆分成的Co/SiO<sub>2</sub>质量、HAP质量、乙醇浓度、Co负载量四个因素作为因变量，将C4烯烃收率的值作为因变量，尝试构建方程进行回归，回归步骤如下：

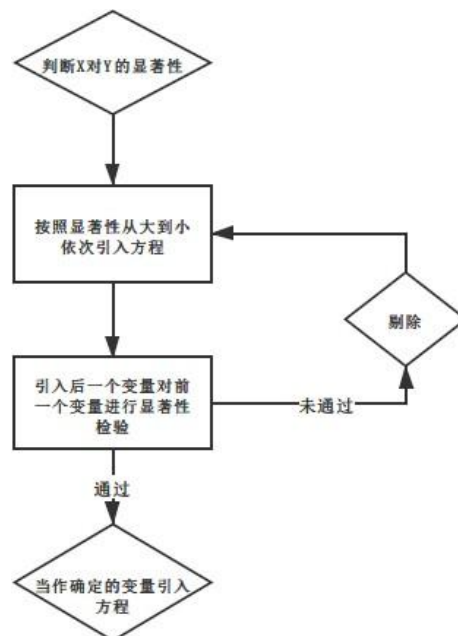


图 19 问题三求解流程图

设  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ 、 $x_5$  分别为 Co/SiO<sub>2</sub> 质量、Co 负载量、HAP 质量、乙醇浓度、温度， $y_1$  为乙醇转化率， $y_2$  为 C4 烯烃的选择性，本文首先随机选择一个变量进行引



入，对引入的变量进行 F 检验，然后随机选引入另一个变量，同样进行 F 检验，并对已选入的变量逐个进行 t 检验，剔除引入后一个变量后偏回归平方和不显著的自变量，建立“最优”的多元线性回归方程。剔除多个变量之后，进行系数的拟合，最终得到公式如下：

$$y = -42570.5 - 31.38x_1 + 441.8x_5 - 1.27x_5^2 + 0.11x_1x_3x_5 - 0.91x_2x_5 - 1.89x_4x_5 + 1.3x_1x_2x_4 - 0.17x_2^4 + 22.88x_4^4 + 0.00000322x_1^8 - 1.77 \times 10^{-17}x_5^8 \quad (6)$$

### 6.2.2 关于 C4 烯烃收率的最优目标规划模型

C4 烯烃收率的值等于乙醇转化率与 C4 烯烃的选择性的乘积，以 C4 烯烃收率为目标函数：

$$y = -42570.5 - 31.38x_1 + 441.8x_5 - 1.27x_5^2 + 0.11x_1x_3x_5 - 0.91x_2x_5 - 1.89x_4x_5 + 1.3x_1x_2x_4 - 0.17x_2^4 + 22.88x_4^4 + 0.00000322x_1^8 - 1.77 \times 10^{-17}x_5^8$$

由于有机实验反应复杂，因此本文遵循实验数据，根据附件 1 中各变量的最值确定约束条件如下：

$$\left\{ \begin{array}{l} 33 \leq x_1 \leq 200 \\ 0.5 \leq x_2 \leq 2 \\ 10 \leq x_3 \leq 200 \\ 0.3 \leq x_4 \leq 2.1 \\ 250 \leq x_5 \leq 450 \end{array} \right. \quad (7)$$

用 lingo 进行最优规划得到结果，如下表所示：

表 3 lingo 求解结果

Variable	Value
y	7513.3617
x <sub>1</sub>	200
x <sub>2</sub>	2%
x <sub>3</sub>	200
x <sub>4</sub>	0.3
x <sub>5</sub>	400

上表中，通过最优规划得到结果在 200mg2wt%Co/SiO<sub>2</sub>-200mgHAP-乙醇浓度 0.3ml/min 时，选择温度 400 度，通过查阅文献得知，通常在实验稳定 20 分钟后，得到结论，即在该催化剂及温度条件下 C4 烯烃的收率为 7513.3617。

### 6.2.3 温度低于 350 度时的模型

由于第二问要求分析温度低于 350 度时的情况，本文修改关于 C4 烯烃收率的最优目标规划模型中关于温度的约束条件，使其不高于 350 度，求解问题。

目标函数：

$$\begin{aligned} \max y = & -42570.5 - 31.38x_1 + 441.8x_3 - 1.27x_5^2 + 0.11x_1 x_3 x_5 - 0.91x_2 x_5 \\ & - 1.89x_4 x_5 + 1.3x_1 x_2 x_4 - 0.17x_2^4 + 22.88x_4^4 + 0.00000322x_1^8 - 1.77 \times 10^{-17} x_5^8 \end{aligned} \quad (8)$$

约束条件：

$$\begin{cases} 33 \leq x_1 \leq 200 \\ 0.5 \leq x_2 \leq 2 \\ 10 \leq x_3 \leq 200 \\ 0.3 \leq x_4 \leq 2.1 \\ 250 \leq x_5 \leq 350 \end{cases} \quad (9)$$

得到结果，如下表所示：

表 4 温度低于 350 度时 lingo 求解结果

Variable	Value
y	6243.0915
x <sub>1</sub>	200
x <sub>2</sub>	2%
x <sub>3</sub>	200
x <sub>4</sub>	0.3
x <sub>5</sub>	350

上表中，通过最优规划得到结果在 200mg2wt%Co/SiO<sub>2</sub>-200mgHAP-乙醇浓度 0.3ml/min 时，选择温度 350 度，同样在实验稳定 20 分钟后得出结论，即在该催化剂及温度条件下 C4 烯烃的收率为 6243.0915。

### 6.3 模型检验

本文将各因素关于 C4 烯烃收率的回归方程用 matlab 进行检验，得到数据如下图所示：



图 20 各因素关于 C4 烯烃收率的的回归方程的检验数据

由上图可知，该方程  $R^2$  大于 0.97，拟合效果较好， $p$  值小于 0.001，故该方程通过  $p$  检验，RMSE 为 10.57，相对于题目来说是可以接受的误差，故认为该回归方程式可行的。

## 7. 问题四模型的建立、求解与检验

### 7.1 问题四的求解

#### 7.1.1 第一类实验设计及详细理由

第一类实验：设计催化剂组合为 200mg2wt%Co/SiO<sub>2</sub>-160mgHAP-乙醇浓度 0.3ml/min 时，选择温度 400 度。

Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的比例是该实验中非常重要的一环，合适的比例可以让催化剂最大程度的发挥作用，通过问题二的分析已知当二者比例为 1:1 时，C<sub>4</sub> 烯烃的选择性最大为 36.3%，这是因为催化剂表面具有能够促进烯醛转化为 C<sub>4</sub> 烯烃的合适的酸，所以 C<sub>4</sub> 烯烃的选择性高。本文认为该比例可以进一步细化，最合适的催化剂范围很可能在 1:1 附近波动，而 1:1 作为仅能作为局部最优解。由于第二问本文分析得到随着 HAP 含量的增加，催化剂中碱性位含量逐渐增加，促进乙醛偶合转化为烯醛，故此类实验以第三问中求得的最优方案为基准，调低 HAP 的含量，设计 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的比例为 1:0.8，其余条件与最优方案相同，观察乙醇转换率和 C<sub>4</sub> 烯烃选择性的变化，从而得出最优的催化剂比例。

#### 7.1.2 第二类实验设计及详细理由

第二类实验：设计催化剂组合为 200mg2wt%Co/SiO<sub>2</sub>-200mgHAP-乙醇浓度 0.3ml/min 时，选择温度 500 度

由于先前对附件 1 中各组关于 C<sub>4</sub> 烯烃转化率的相关数据进行分析，本文发现在 A、B 两种不同温度下，C<sub>4</sub> 烯烃的选择性的变化趋势可以分为以下三类：先上升后下降、先下降后上升、持续上升三类。但由于在温度上升的区间受限，已测试的数据并没有给出详细的发展趋势。实际上这些参数往往是一些根据估计或预测得到的数据，因而存在误差。同时，在实际过程中，这些参数还会发生不同程度的变化。因此当这些数据中的一个或几个发生变化时，最优解将会发生怎样的变化。或者说，当这些数据在一个多大的范围内变化时最优解将不发生变化。本实验只针对 A 类因此相较于对照组，本问以温度为自变量，以 C<sub>4</sub> 烯烃产生量为因变量进行一组对照实验，以期得到更好的拟合曲线以及探究出更好制取烯烃的组合方式。

#### 7.1.3 第三类实验设计及详细理由

第三类实验：设计催化剂组合为 200mg1.5wt%Co/SiO<sub>2</sub>-200mgHAP-乙醇浓度 0.3ml/min 时，选择温度 400 度。

Co 负载量同样对催化剂性能有显著影响, 由问题二分析可知: 其余变量不变, Co 负载量从 0.5wt%变化到 5wt%的过程中, 乙醇转换率先增加后减少, 在 2wt%达到峰值; C4 烯烃选择性先增加后减少, 在 1wt%达到峰值, 因此此次实验本文设计 Co 负载量为 1.5wt%, 尝试既能得到优质的乙醇转换率, 又能得到高百分比的烯烃选择性, 以得到更高的烯烃收率, 通过阅读文献得知, Co 负载量过高会导致催化剂的化学性质发生改变, 致使催化效果下降, 当负载量为 2wt%时, Co 在催化剂表面以聚集的状态存在, 经 600℃处理后 Co 以氧化态和单质钴的混合状态存在, 金属态的 Co 可以促进乙醇的脱氢, 选择性催化乙醇转化为乙醛[引用]。将 Co 负载量保持在 1.5wt%可以有效避免该情况的发生,故设计该实验, 研究能否通过改变 Co 负载量得到更好的实验结果。

#### 7.1.4 第四类实验设计及详细理由

第四组实验: 设计催化剂组合为 200mg2wt%Co/SiO<sub>2</sub>-200mgHAP-乙醇浓度 3ml/min 时, 选择温度 400 度。

本文在第二问筛选符合第二类要求的组合涉及出现 A、B 两种不同催化剂种类, 由于二者装料方式, 本文进行了分开讨论, 并分别按乙醇浓度递增的顺序排序为 A7、A8、A12、A9 和 B1、B5。又根据第二问 C4 烯烃选择性随温度的变化趋势图, 容易发现在控制其他变量不变的情况下乙醇浓度越低, 乙醇转化率相对最高。但由于实测数据较少, 具体下限并不知情, 因此在第三问最优组合的情况下降低乙醇浓度, 从而可以深入探究乙醇对 C4 烯烃选择性的具体影响。

#### 7.1.5 第五类实验设计及详细理由

第五组实验: 设计催化剂组合为 100mg2wt%Co/SiO<sub>2</sub>-100mgHAP-乙醇浓度 0.3ml/min, 选择温度 400℃。

根据前问可以发现催化剂 Co/SiO<sub>2</sub>: HAP=1: 1 时, 使用 A 类装料方式时, 反应速率与催化剂的质量有关, 随着催化剂质量的增多, 反应速度加快, 当达到 350℃时 C4 烯烃选择性趋于平稳, 总体变化趋势较快并且乙醇转化率增高。使用 B 中装料方式时, 控制催化剂 Co/SiO<sub>2</sub>: HAP=1: 1, 相同温度和乙醇浓度下, 催化剂 Co/SiO<sub>2</sub> 和 HAP 的质量和 C4 烯烃选择性呈正相关变化, 并且 B 组可以在质量较少的情况下生成与 A 类同产量的 C4 烯烃。而运用盒式图进行考察对比可以清晰发现显著性不强, 因此需要进一步探究 B 组催化剂混装质量比对 C4 烯烃选择性的影响。

## 8. 模型分析与评价

### 8.1 模型的优缺点

#### 8.1.1 模型的优点:

1. 本文中所用到的变量合理运用替换方法,使得线性模型的最小二乘法公式应用范围大大扩大拟合为常见的非线性模型的s型、三次型变换方式。
2. 本文在大量试错实验的基础上,探究出一种优化算法,当面对大规模集值时可以快速得到精确解。
3. 本文曲线拟合程度普遍高于 0.9,取得很好的拟合效果。求解实际值与理论值大程度相符。
4. 相比传统的文字叙述分析,本文采用最新的可视化数据分析并给出流程图,在同等效力上,给人以更加简洁大方的观读感。

#### 8.1.2 模型的缺点:

1. 盒式图不能精确地衡量数据分布的偏态和尾重程度;对于批量比较大的数据,反映的信息更加模糊以及用中位数代表总体评价水平有一定的局限性。

## 参考文献

- [1] 裴坚.基础有机化学 (上册) [M].北京:北京大学出版社, 2017.
- [2] 赵飏,吕国华,孙爱新. 基于方差分析与多属性决策法建立瓜尔豆选优模型[C]. //农业工程学报 2003 增刊.北京:农业工程学会,
- [3] 吕绍沛. 乙醇偶合制备丁醇及 C<sub>4</sub> 烯烃[D].大连理工大学,2018.
- [4] 邢航.试论多因素无交互作用方差分析中数学模型的建立与应用[J].科技创新导报,2009(12):239-240.
- [5] 王小瑞,王艳艳,魏小赞,酒巧娜,董鹏.甲醇制烯烃技术发展浅析[J].山东化工,2021,50(07):85-86.
- [6] 马萃.甲醇制烯烃产品收率的研究[J].新型工业化,2021,11(04):239-241. [7] 鲁起晖.甲醇制烯烃研究进展[J].化工管理,2021(21):40-41.

## 附录

### 附录 1 问题一各组合在催化剂组合下的方程

表 1 A 类组合温度关于乙醇转化率的拟合方程系数与残差

催化剂组合编号	A1	A2	A3	A4	A5	残差
A1	2.8341e-06	-0.0033633	1.4912	-292.47	21401	3.9626e-21
A2	1.2459e-06	-0.0015755	0.74097	-152.92	11675	8.2769e-22
A3	-3.2601e-07	0.00043416	-0.21322	46.216	-3728.9	5.8135 e-25
A4	2.3628e-07	-0.00032225	0.1634	-35.892	2876.5	4.6706 e-22
A5	7.1286e-07	-0.00091053	0.43493	-91.747	7210.8	0.7145
A6	5.2267e-07	-0.00070747	0.35681	-78.895	6448.9	1.9423e-22
A7	-1.4613e-07	0.00018237	-0.082539	16.301	-1189.1	1.2863e-23
A8	-1.4613e-07	0.00018237	-0.082539	16.301	-1189.1	1.2863e-23
A9	7.2533e-08	-7.7493e-05	0.031615	-5.7901	401.2	1.6026e-24
A10	-5.76e-08	8.3413e-05	-0.042644	9.3369	-747	2.0552e-24
A11	9.1733e-08	-0.00010245	0.043483	-8.2735	593.4	2.9636e-24
A12	-5.3333e-09	1.24e-05	-0.0067667	1.458	-113.1	5.6658e-26
A13	-1.92e-08	3.456e-05	-0.019148	4.3354	-350.8	9.8446e-25
A14	1.5253e-07	-0.00018536	0.085295	-17.382	1317.6	7.4977e-24

表 2 B 类组合温度关于乙醇转化率的拟合方程系数与残差

催化剂组合编号	A1	A2	A3	A4	A5	A6	残差
B1	-1.6346e-11	2.7879e-08	-1.3008e-05	0.0025176	-0.18256	0	4.1798e-27
B2	-9.2571e-11	1.5327e-07	-8.449e-05	0.019555	-1.6301	0	1.0742e-25
B3	3.6978e-09	-5.824e-06	0.0036503	-1.1372	176.02	-10827	1.197e-20
B4	3.1858e-09	-4.8533e-06	0.002942	-0.88619	132.61	-7886.6	4.4564e-21
B5	2.5884e-09	-4.0533e-06	0.0025359	-0.79069	122.77	-7589.1	2.5398e-21
B6	-1.5189e-08	2.4043e-05	-0.015094	4.7003	-726.18	44534	1.4743e-19
B7	-4.3378e-09	6.72e-06	-0.0041144	1.2471	-187.27	11153	9.5425e-21

表 3 A 类组合温度关于 C4 烯烃转化率的拟合方程系数与残差

催化剂组合编号	A1	A2	A3	A4	A5	方差
A1	1.5339e-06	-0.0019013	0.87655	-177.95	13453	1.1855e-21
A2	-1.7952e-06	0.0021241	-0.93421	181.18	-13066	2.146e-21
A3	2.8013e-08	-5.7674e-05	0.038635	-10.246	943.69	4.0422
A4	-1.035e-07	0.00011191	-0.041687	6.1829	-274.89	0.92724
A5	1.0546e-08	2.7572e-07	-0.0058935	2.4584	-289.79	0.0075041
A6	-5.6747e-08	0.00010526	-0.064035	16.109	-1444.8	4.1873e-24
A7	1.184e-07	-0.00015448	0.075576	-16.19	1280.8	1.1828e-23
A8	1.184e-07	-0.00015448	0.075576	-16.19	1280.8	1.1828e-23
A9	4.9067e-09	-1.7285e-05	0.013743	-3.8237	353.32	4.0544e-25
A10	1.1616e-07	-0.00014473	0.067468	-13.925	1074.4	4.5674e-24
A11	-2.1547e-08	2.8331e-05	-0.013647	2.902	-230.99	1.2786e-25
A12	-5.984e-08	7.3805e-05	-0.032764	6.3493	-452.9	4.1901e-24
A13	6.1227e-08	-9.2181e-05	0.050382	-11.723	988.27	2.2318e-24
A14	9.6533e-08	0.00012383	-0.057975	11.847	-894.06	4.5756e-24

表 4 A 类组合温度关于 C4 烯烃转化率的拟合方程系数与残差

催化剂组合编号	A1	A2	A3	A4	A5	A6	残差
B1	-8.4267e-11	7.9707e-08	-2.2499e-05	0.0016219	0.10971	0	3.4312e-26
B2	1.2725e-10	-1.9102e-07	0.00010615	-0.025235	2.1753	0	1.8206e-25
B3	-1.4882e-08	2.3386e-05	-0.014589	4.518	-694.58	42417	1.1129e-19
B4	8.0612e-09	-1.3135e-05	0.008498	-2.7273	434.06	-27397	3.5039e-20
B5	9.7707e-10	-1.4485e-06	0.00084399	-0.24047	33.418	-	2.4836e-22
B6	4.9124e-09	-7.7813e-06	0.0048764	-1.5103	231.23	-14004	1.6977e-20
B7	-5.6604e-09	9.1317e-06	-0.0058603	1.8706	-296.79	18716	1.6006e-20

## 附录 2 问题二检验程序

```

%wt 的方差分析%
clc, clear
X=[4. 01939132368990 12. 0977578656973 29. 4765641102885 60. 4684283526454
2. 06716944958221 5. 85172098653740 14. 9688914921879 36. 8010169712680 4. 60299723489029
17. 1955389078373 38. 9222453049932 67. 8792957456246 13. 3893967283351 12. 7809907689990
25. 4792162018460 55. 7550272411716];
group=[ones(1, 4), 2.*ones(1, 4), 3.*ones(1, 4), 4.*ones(1, 4)];
[p, anovatab, stats]=anova1(X, group);%单因素方差分析
fa=finv(0.95, anovatab{2, 3}, anovatab{3, 3});%计算 fa
F=anovatab{2, 5};%F 值
if p<=0.01 && F>fa
    disp('非常显著')
elseif p<=0.05 && F>fa
    disp('显著')
else
    disp('不显著')
end

X=[9. 62000000000000 8. 62000000000000 10. 72000000000000 27. 25000000000000
34. 05000000000000 37. 43000000000000 46. 94000000000000 47. 21000000000000 18. 07000000000000
17. 28000000000000 19. 60000000000000 39. 10000000000000 3. 30000000000000 7. 10000000000000
7. 18000000000000 10. 65000000000000];
group=[ones(1, 4), 2.*ones(1, 4), 3.*ones(1, 4), 4.*ones(1, 4)];
[p, anovatab, stats]=anova1(X, group);%单因素方差分析
fa=finv(0.95, anovatab{2, 3}, anovatab{3, 3});%计算 fa
F=anovatab{2, 5};%F 值
if p<=0.01 && F>fa
    disp('非常显著')

```

```

elseif p<=0.05 && F>fa
    disp('显著')
else
    disp('不显著')
end

```

### 附录 3 问题二检验程序

```

%乙醇浓度的方差分析%
clc,clear
X=[19.6562914186116 29.0449562540830 39.9843661922415 58.6049967786163
76.0274161977392 6.26573693340327 8.76156996024858 13.1790478809351 31.7206628928351
56.1163898081809 1.44170934251802 3.47363039678394 6.91438760718200 19.9122976584978
44.5349667351280 2.05316160924955 3.00257162012393 4.72920063011057 13.3927447682896
40.7971628999023];
group=[ones(1,5),2.*ones(1,5),3.*ones(1,5),4.*ones(1,5)];
[p,anovatab,stats]=anova1(X,group);%单因素方差分析
fa=finv(0.95,anovatab{2,3},anovatab{3,3});%计算fa
F=anovatab{2,5};%F值
if p<=0.01 && F>fa
    disp('非常显著')
elseif p<=0.05 && F>fa
    disp('显著')
else
    disp('不显著')
end

X=[5.75000000000000 6.56000000000000 8.84000000000000 18.6400000000000
33.2500000000000 5.63000000000000 8.52000000000000 13.8200000000000 25.8900000000000
41.4200000000000 6.17000000000000 8.11000000000000 11.2200000000000 22.2600000000000
36.3000000000000 5.40000000000000 9.68000000000000 16.1000000000000 31.0400000000000
42.0400000000000];
group=[ones(1,5),2.*ones(1,5),3.*ones(1,5),4.*ones(1,5)];
[p,anovatab,stats]=anova1(X,group);%单因素方差分析
fa=finv(0.95,anovatab{2,3},anovatab{3,3});%计算fa
F=anovatab{2,5};%F值
if p<=0.01 && F>fa
    disp('非常显著')
elseif p<=0.05 && F>fa
    disp('显著')

```



```

else
    disp('不显著')
end

```

#### 附录 4 问题二检验程序

```

%催化剂质量的方差分析%
clc, clear
data=xlsread('催化剂质量');
X=data(:,6);
group=[ones(1,5), 2.*ones(1,5), 3.*ones(1,5), 4.*ones(1,5), 5.*ones(1,5), 6.*ones(1,5), 7.*ones(1,5)];
[p, anovatab, stats]=anova1(X, group);%单因素方差分析
fa=finv(0.95, anovatab{2,3}, anovatab{3,3});%计算 fa
F=anovatab{2,5};%F 值
if p<=0.01 && F>fa
    disp('非常显著')
elseif p<=0.05 && F>fa
    disp('显著')
else
    disp('不显著')
end
X=data(:,8);
group=[ones(1,5), 2.*ones(1,5), 3.*ones(1,5), 4.*ones(1,5), 5.*ones(1,5), 6.*ones(1,5), 7.*ones(1,5)];
[p, anovatab, stats]=anova1(X, group);%单因素方差分析
fa=finv(0.95, anovatab{2,3}, anovatab{3,3});%计算 fa
F=anovatab{2,5};%F 值
if p<=0.01 && F>fa
    disp('非常显著')
elseif p<=0.05 && F>fa
    disp('显著')

```

#### 附录 5 问题二检验程序

```

%催化剂比例的方差分析%
clc, clear
data=xlsread('催化剂质量');
X=[1.3 2.3 4.1 14.6 40.0 2.5 5.3 10.2 24.0 53.6 1.4 3.5 6.9 19.9 44.5];
group=[ones(1,5), 2.*ones(1,5), 3.*ones(1,5)];

```

```

[p, anovatab, stats]=anova1(X, group);%单因素方差分析
fa=finv(0.95, anovatab{2,3}, anovatab{3,3});%计算 fa
F=anovatab{2,5};%F 值
if p<=0.01 && F>fa
    disp('非常显著')
elseif p<=0.05 && F>fa
    disp('显著')
else
    disp('不显著')
end

X=[5.19 7.62 12.74 23.46 27.91 1.89 2.55 3.61 10.83 22.3 6.17 8.11 11.22 22.26
36.3];
group=[ones(1,5), 2.*ones(1,5), 3.*ones(1,5)];
[p, anovatab, stats]=anova1(X, group);%单因素方差分析
fa=finv(0.95, anovatab{2,3}, anovatab{3,3});%计算 fa
F=anovatab{2,5};%F 值
if p<=0.01 && F>fa
    disp('非常显著')
elseif p<=0.05 && F>fa
    disp('显著')
else
    disp('不显著')
end

```