

## 动力学参数数目与法方程条件数的关系

黄 维 俞启全 金 韵 韦裕峰  
(北京大学化学系, 北京 100871)

关键词:  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , 条件数, 动力学

多相催化反应动力学研究的基本问题是动力学方程中的参数估计, 它一直是动力学研究中的活跃领域. 在参数估计中最常用的方法是最小二乘法. 早在 1947 年<sup>[1]</sup>开始用线性最小二乘法处理动力学模型的数据. 1958 年在线性最小二乘法中应用置信区间问题<sup>[2]</sup>. 1959 年 Marguard 提出非线性最小二乘法<sup>[3]</sup>. 前人提出如何求非线性最小二乘法的初值<sup>[4]</sup>, 及加权最小二乘法的重要性<sup>[5]</sup>, 并对最小二乘法在动力学中的应用做了综述<sup>[6]</sup>. 在多相催化动力学研究中, 关于线性最小二乘法遇到根本性困难的问题前人未涉及. 我们曾在动力学研究中发现线性最小二乘法的法方程存在着病态问题<sup>[7]</sup>, 本文进一步研究动力学方程中参数多少与法方程病态程度的关系问题.

### 1 实验部分

催化剂用浸渍法制备.  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  的重量比为 1:5,  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  于 500 °C 灼烧 8 小时. 动力学研究采用外循环无梯度反应器, 循环比约为 50-60, 满足无梯度反应器的要求<sup>[8]</sup>. 反应物及产物分析的固定液为邻苯二甲酸二丁酯及  $\beta, \beta'$ -氧二丙腈, 用  $\text{H}_2$  作载气、室温、热导检测. 仅异构化产物, 无副反应发生. 1-丁烯异构成 *t*-2-丁烯的实验结果如图 1 所示. *c*-2-丁烯生成速率  $r_c$  与 1-丁烯分压  $p_1$  关系类似于图 1. 1-丁烯、2-丁烯及水的吸附热用脉冲色谱法测定<sup>[9]</sup>. 实验上测得在  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  上 1-丁烯、2-丁烯及  $\text{H}_2\text{O}$  的吸附热分别为  $Q_{1\text{-丁烯}}=39.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $Q_{2\text{-丁烯}}=40.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  $Q_{\text{H}_2\text{O}}=13.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 2 实验结果讨论

1-丁烯异构成 *t*-2-丁烯的 L-H 机理动力学方程为

$$r_t = \frac{k_{1-t}b_1(p_1 - p_t/K_{T/1})}{1 + b_1p_1 + b_t p_t + b_c p_c + b_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$

式中  $k_{1-t}$  为速度常数,  $b_1$ 、 $b_t$ 、 $b_c$ 、 $b_{\text{H}_2\text{O}}$  及  $p_1$ 、 $p_t$ 、 $p_c$ 、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$  分别为 1-丁烯、*t*-2-丁烯、*c*-2-丁烯及  $\text{H}_2\text{O}$  的吸附系数和分压,  $K_{T/1}$  为 1-丁烯异构成 *t*-2-丁烯的平衡常数<sup>[10]</sup>. 将反应速度常数与温度的 Arrhenius 方程及  $b_1$ 、 $b_t$ 、 $b_c$ 、 $b_{\text{H}_2\text{O}}$  与温度的

的 Clausius-Clapeyron 方程代入 (1) 式, 则为 12 个参数的 L-H 机理方程, 用正交设计法<sup>[11]</sup> 求出动力学参数为  $b_{0,1}=3.01 \times 10^{-3}(\text{kPa}^{-1})$ ,  $b_{0,t}=4.02 \times 10^{-3}(\text{kPa}^{-1})$ ,  $b_{0,c}=3.98 \times 10^{-3}(\text{kPa}^{-1})$ ,  $b_{0,\text{H}_2\text{O}}=2.98 \times 10^{-3}(\text{kPa}^{-1})$ ,  $Q_1=39.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $Q_t=40.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $Q_c=40.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $Q_{\text{H}_2\text{O}}=12.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $k_{0,1-t}=2.99 \times 10^5(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$ ,  $k_{0,1-t}=3.85 \times 10^5(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$ ,  $E_{1-t}=79.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $E_{1-c}=79.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

若略去水吸附的影响, 则 (1) 式变为四参数方程

$$r_t = \frac{k_{1-t}b_1(p_1 - p_t/K_{T/1})}{1 + b_1p_1 + b_t p_t + b_c p_c} \quad (2)$$

若略去水及 *t*-2-丁烯吸附的影响, 则 (1) 式变为三参数的方程

$$r_t = \frac{k_{1-t}b_1(p_1 - p_t/K_{T/1})}{1 + b_1p_1 + b_t p_t} \quad (3)$$

若仅考虑 1-丁烯吸附的影响, 则 (1) 式变为二参数的方程

$$r_t = \frac{k_{1-t}b_1(p_1 - p_t/K_{T/1})}{1 + b_1p_1} \quad (4)$$

将 (1) 式线性化得

$$\frac{1}{r_t} = \frac{1}{k_{1-t}b_1} \frac{1}{(p_1 - p_t/K_{T/1})} + \frac{1}{k_{1-t}} \frac{p_1}{(p_1 - p_t/K_{T/1})} + \frac{b_t}{k_{1-t}b_1} \frac{p_t}{(p_1 - p_t/K_{T/1})} + \frac{b_c}{k_{1-t}b_1} \frac{p_c}{(p_1 - p_t/K_{T/1})} \quad (5)$$

(5) 式的最小二乘问题的法方程用矩阵表示<sup>[12]</sup> 为

$$A^T A X = A^T b \quad (6)$$

令  $A^T A = B$ , 则  $B$  的“ $\infty$ ”条件数<sup>[12]</sup> 为

$$\text{Cond}(B)_\infty = \|B^{-1}\|_\infty \|B\|_\infty \quad (7)$$

同理可推导出三参数方程 (3) 及二参数方程 (4) 的法方程及相应的“ $\infty$ ”条件数表示式。

关于上述法方程的系数矩阵  $A^T A$  的参数数目与条件数的关系有下列结论<sup>[12]</sup>。

(1) 设  $A_r = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r)$ ,  $B_r = A_r^T A_r$ , 则

$$\text{Cond}(B_r) \leq \text{Cond}(B_{r+1}) \quad (8)$$

即  $r$  愈大,  $B_r$  的条件数越大, 也就是说动力学方程中参数越多, 其法方程条件数越大, 即越病态。 ( $A_r = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r)$  为矛盾方程的系数矩阵用列向量  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r$  表示)。

(2) 设  $A = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ , 则

$$\text{Cond}(A^T A) \geq \frac{\max\|\alpha_i\|^2}{\min\|\alpha_i\|^2} \quad (9)$$

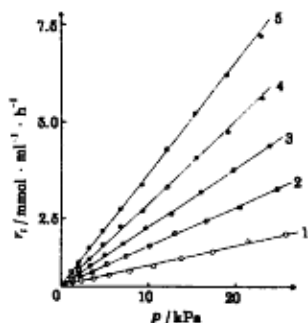


图1 在  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  上  $p_1$  与  $r_t$  的关系  
Fig.1 The dependence of the pressure of 1-butene on the rate of formation for *t*-2-butene

1) 300 °C, 2) 320 °C, 3) 340 °C, 4) 360 °C, 5) 380 °C

$1.815 \times 10^6$  之间, 说明三参数动力学方程的法方程是严重病态的, 不可能用线性最小二乘法准确求出参数值. 随动力学参数的增加, 其法方程条件数增加, 证实 (8) 式的结论. 从表 1 还看出  $\max\|\alpha_i\|^2/\min\|\alpha_i\|^2$  值证实 (9) 式结论.

表 1  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  催化剂上丁烯 -1 异构成 *t*-2- 丁烯 L-H 动力学方程的参数数目与条件数的关系

Table 1 The dependence of numbers of parameters of L-H kinetic equation for the isomerization of 1-butene to *t*-2-butene on the condition numbers over  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  catalyst

$T/^\circ\text{C}$	Numbers of parameters	Condition numbers		$\frac{\max\ \alpha_i\ ^2}{\min\ \alpha_i\ ^2}$	
		$\ B^{-1}\ _\infty\ B\ _\infty$	$\max\ \alpha_i\ ^2$	$\min\ \alpha_i\ ^2$	$\frac{\max\ \alpha_i\ ^2}{\min\ \alpha_i\ ^2}$
300	2	$3.218 \times 10^1$	1.011	$7.431 \times 10^{-1}$	1.850
	3	$4.249 \times 10^5$	1.011	$4.517 \times 10^{-2}$	$5.007 \times 10^2$
	4	$1.097 \times 10^6$	1.011	$4.517 \times 10^{-2}$	$5.007 \times 10^2$
320	2	$3.015 \times 10^1$	1.016	$7.814 \times 10^{-1}$	1.691
	3	$4.142 \times 10^5$	1.016	$6.886 \times 10^{-2}$	$2.178 \times 10^2$
	4	$1.122 \times 10^6$	1.016	$6.886 \times 10^{-2}$	$2.178 \times 10^2$
340	2	$2.814 \times 10^1$	1.021	$8.168 \times 10^{-1}$	1.562
	3	$1.815 \times 10^6$	1.021	$8.904 \times 10^{-2}$	$1.315 \times 10^2$
	4	$2.128 \times 10^6$	1.021	$8.904 \times 10^{-2}$	$1.315 \times 10^2$
360	2	$2.635 \times 10^1$	1.027	$8.552 \times 10^{-1}$	1.442
	3	$3.113 \times 10^5$	1.027	$1.147 \times 10^{-1}$	$8.019 \times 10^1$
	4	$6.780 \times 10^5$	1.027	$1.147 \times 10^{-1}$	$8.019 \times 10^1$
380	2	$2.591 \times 10^1$	1.028	$8.642 \times 10^{-1}$	1.416
	3	$4.769 \times 10^5$	1.028	$1.204 \times 10^{-1}$	$7.294 \times 10^1$
	4	$1.177 \times 10^6$	1.028	$1.204 \times 10^{-1}$	$7.294 \times 10^1$

300 °C 14 个稀土氧化物的实验结果与表 1 结果类似, 也证实 (8)、(9) 式的结论.

## 参 考 文 献

- 1 Hougén O A, Watson K W. *Chemical Process Principles*, part IV, 1947
- 2 Chou Chan-hui. *Ind. Eng. Chem.*, 1958, 50:799
- 3 Marquardt D W. *Chem. Eng. Progr.*, 1959, 55:65
- 4 Johnson A, Stardal N A, Mezaki R. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1968, 7:181
- 5 Kittrell J R, Mezaki R, Watson C C. *Ind. Eng. Chem.*, 1965, 57:18
- 6 Kittrell J R. *Adv. Chem. Eng.*, 1970, 8:97
- 7 俞启全, 金 韵, 黄 维. *高等学校化学学报*, 1988, 9:612
- 8 Berty J B. *Chem. Eng. Progr.*, 1974, 70(5):78
- 9 Arita K, Kuge Y, Yoshikawa Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965, 38:652
- 10 Meyer E F, Stroz D G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94:6344
- 11 俞启全, 金 韵, 黄 维, 高慧璇, 汪仁官. *北京大学学报*, 1986, (6):17
- 12 南京大学数学系计算专业. *最优化方法*, 北京: 科学出版社, 1978

### The Dependence of the Number of Kinetic Parameters on the Condition Number of Normal Equation

Huang Wei Yu Qiquan Jin Yun Wei Yufeng  
(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** The kinetics of isomerization of 1-butene over  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  catalyst has been investigated by the flow-recirculation glass reactor. The heats of adsorption for 1-butene, 2-butene and water were determined by the pulse method. The kinetics of isomerization of 1-butene obeys the L-H mechanism kinetic equation. We observed that L-H kinetic equation with two parameters is the good-conditioned equation. The L-H kinetic equation with more than three parameters is a ill-conditioned equation. The condition number of normal equation increases with the increase of parameter numbers for kinetic equation. In addition, we observed that the condition number is not less than the square of ratio of long to short in column vector for the coefficient matrix of contradiction equation.

**Keywords:**  $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , Condition number, Kinetics