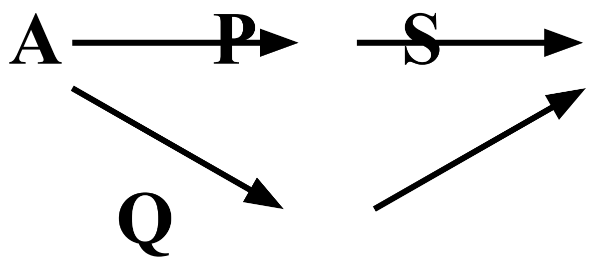
Обработка данных активного эксперимента

Задание: подобрать такие значения температуры и времени превращения, при которых концентрация промежуточного продукта была бы максимальной.

Реакция протекает по схеме:



Планирование эксперимента проводят по схеме:

I этап – ПФЭ

II этап – ОЦКП

I этап – ПФЭ

1. Решение задачи структурной идентификации:

$$C_{\text{пром. прод}} = a_0 + a_1 T + a_2 \tau$$

$$\hat{y}^{\mathrm{I}} = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2$$

Производим замену переменных: $\bar{x} \to \bar{z}; \quad \bar{a} \to \tilde{\bar{a}}$

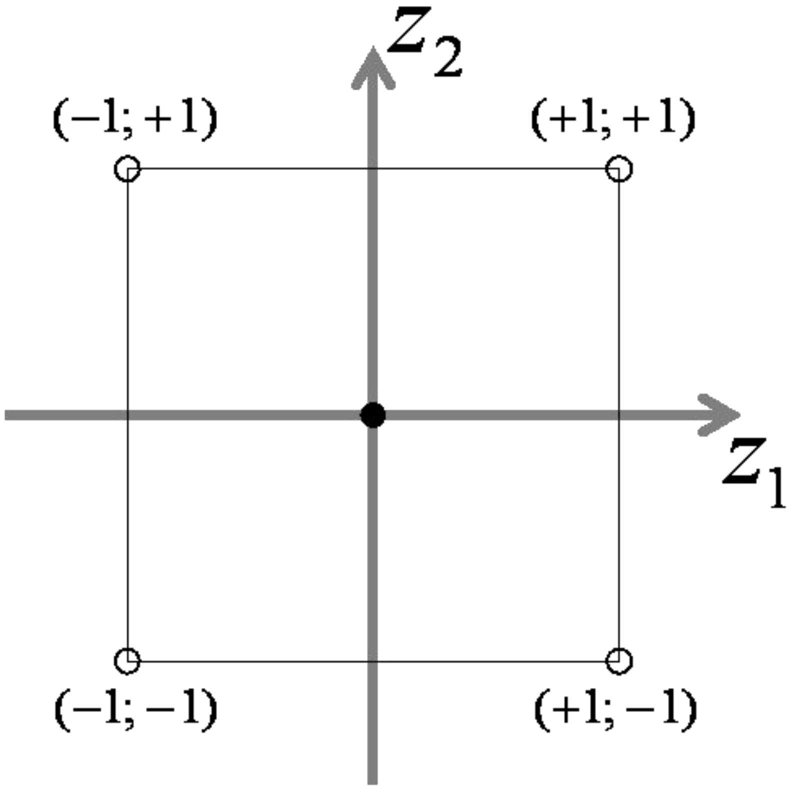
$$\hat{y}^{\mathrm{I}} = \tilde{a}_0 z_0 + \tilde{a}_1 z_1 + \tilde{a}_2 z_2, \quad где \quad \bar{z} = +1 \quad или \quad -1$$

$$\boxed{z_j = \frac{x_j - x_j^{(0)}}{\Delta x_j} \qquad (j = 1, \ldots, m)}$$

$$\boxed{\Delta x_j = 0.5\left(x_j^{max} - x_j^{min}\right)}$$

$$\boxed{x_j^{(0)} = 0.5\left(x_j^{min} + x_j^{max}\right)}$$

$n \backslash p$	z_0	z_1	z_2	$y^{эксп}$
1	+1	−1	−1	$y_1^{эксп}$
2	+1	+1	−1	$y_2^{эксп}$
3	+1	−1	+1	$y_3^{эксп}$
4	+1	+1	+1	$y_4^{эксп}$



Выбираем

- значение переменной в центре плана: $T^{(0)}$ = 330 К ; $\tau^{(0)}$ = 75 с
- область изменения переменных: T = ±10 К; Δτ = ± 25 с
- рассчитываем значения некодированных факторов (x_j), при которых должен ставиться эксперимент

и проводим эксперимент

$y^{эксп}$

Опыты, проводимые по плану ПФЭ:

1	320	50	0,1855
2	340	50	0,0222
3	320	100	0,1098
4	340	100	0,0114

Опыты, проводимые в центре плана:

9	330	75	0,0519
10	330	75	0,0495
11	330	75	0,0475
12	330	75	0,048
13	330	75	0,0519
14	330	75	0,0515

2. Решение задачи параметрической идентификации:

$$\hat{y} = \widetilde{a}_0 + \widetilde{a}_1 z_1 + \widetilde{a}_2 z_2$$

$y^{расч}$? ? ?

$$\boxed{\widetilde{a}_j = \sum_{i=1}^{n} z_{ij} y_i^{эксп} \Big/ n, \quad j = 0, 1, \ldots, m}$$

Производим замену переменных: $\bar{z} \rightarrow \bar{x}; \quad \bar{\widetilde{a}} \rightarrow \bar{a}$

$\hat{y}_1$

$$C_i = \hat{y}_i = \widetilde{a}_0 + a_1 \left(\frac{T - 330}{10} \right) + a_2 \left(\frac{\tau - 75}{25} \right)$$

Рассчитываем $\hat{y}_1, \hat{y}_2, \hat{y}_3, \hat{y}_4$

Определение коэффициентов регрессии для уравнения I порядка

$$\hat{y}^{I} = \tilde{a}_0 + \tilde{a}_1 z_1 + \tilde{a}_2 z_2$$

$$\hat{y}^{I} = \tilde{a}_0 + \tilde{a}_1 \frac{T - T_{ц.п.}}{|\Delta T|} + \tilde{a}_2 \frac{\tau - \tau_{ц.п.}}{|\Delta \tau|} = \tilde{a}_0 + a_1 \frac{T}{|\Delta T|} - \frac{\tilde{a}_1 T_{ц.п.}}{|\Delta T|} + a_2 \frac{\tau}{|\Delta \tau|} - \frac{\tilde{a}_2 \tau_{ц.п.}}{|\Delta \tau|}$$

$$\theta_1 = a_1 \frac{T}{|\Delta T|}$$

$$\theta_1 = a_2 \frac{\tau}{|\Delta \tau|}$$

$$\theta_0 = \tilde{a}_0 - \frac{\tilde{a}_1 T_{ц.п.}}{|\Delta T|} - \frac{\tilde{a}_2 \tau_{ц.п.}}{|\Delta \tau|}$$

3. Проверка значимости кодированных коэффициентов:

Коэффициент значим, если:

$$\boxed{t_j^{\text{расч}} \equiv \frac{\left|\widetilde{a}_j\right|}{S_e}\sqrt{n} > t_{\beta(\nu_e)}^{\text{табл}} \quad \left(j = 0, 1, \ldots, m\right)}$$

$v = 5;\ p = 0.05$

Если условие не выполняется, коэффициент с соответствующим фактором приравнивается нулю; а $y^{\text{расч}}$ пересчитывается.

$$S_e^2 = \frac{\sum_{j=1}^{k}\left(y_j^{(0)\,\text{эксп}} - y^{(0)\,\text{эксп}*}\right)^2}{k-1},\qquad y^{(0)\,\text{эксп}*} = \sum_{S=1}^{k} y_S^{(0)\,\text{эксп}} \Big/ k$$

3. Проверка адекватности уравнения:

$$\boxed{F^{\text{расч}} \equiv \frac{S_R^2}{S_e^2} \le F^{\text{табл}}_{\beta(\nu_R,\, \nu_e)},}$$

$$S_R^2 = \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} \left(\hat{y}_i^{\mathrm{I}} - y_i^{\text{эксп}} \right)^2}{n - p}.$$

Определение остаточной дисперсии

$$S_R^2 = \frac{(\widehat{y_1} - y_1^э)^2 + (\widehat{y_2} - y_2^э)^2 + (\widehat{y_3} - y_3^э)^2 + (\widehat{y_4} - y_4^э)^2}{4 - p}$$

p – число значимых коэффициентов **линеаризованного** уравнения регрессии

$f_R = 4 – p$

Определение дисперсии воспроизводимости

$$S_e^2 = \frac{(y_9^э - y^{э*})^2 + (y_{10}^э - y^{э*})^2 + (y_{11}^э - y^{э*})^2 + (y_{12}^э - y^{э*})^2 + (y_{13}^э - y^{э*})^2 + (y_{14}^э - y^{э*})^2}{6 - 1}$$

$$y^{э*} = \frac{y_9^э + y_{10}^э + y_{11}^э + y_{12}^э + y_{13}^э + y_{14}^э}{6}$$

$f_e = 6 – 1$

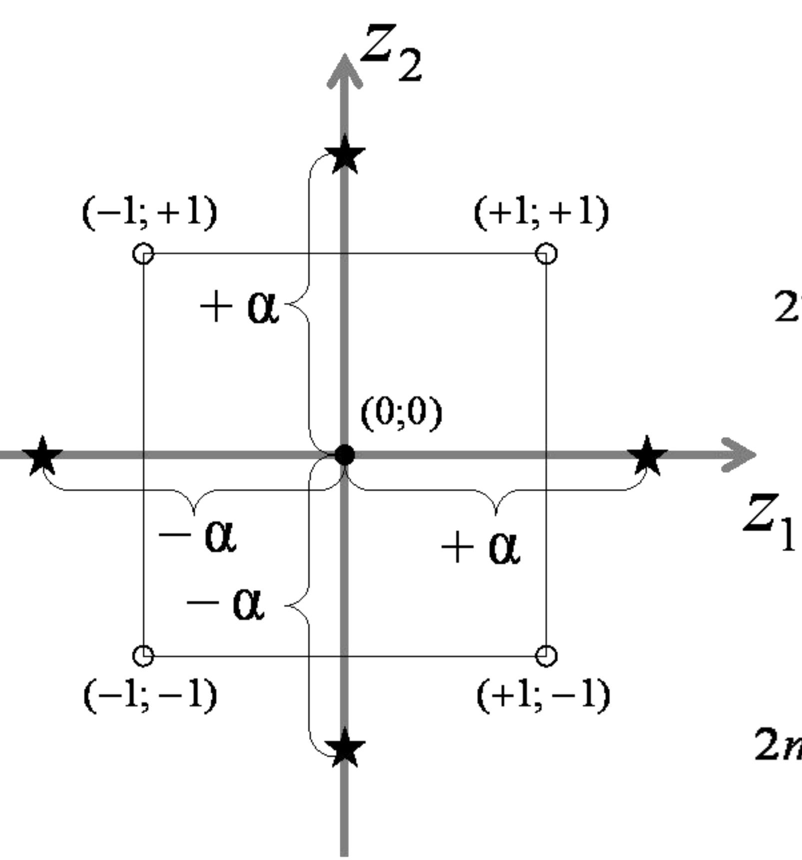
II этап – ОЦКП

$$C_{\text{пром.прод}} = \hat{y}^{II} = a_0 + a_1 T + a_2 \tau + a_{12} T\tau + a_{11} T^2 + a_{22} \tau^2$$

Производим замену переменных: $\bar{x} \to \bar{z}; \quad \bar{a} \to \tilde{\bar{a}}$

$$\hat{y}^{II} = \tilde{a}_0 z_0 + \tilde{a}_1 z_1 + \tilde{a}_2 z_2 + \tilde{a}_{12} z_1 z_2 + \tilde{a}_{11}\left(z_1^2 - S\right) + \tilde{a}_{22}\left(z_2^2 - S\right)$$

$$S = \sqrt{\frac{n}{N}} \qquad \alpha = \sqrt{\frac{n}{2}\left(\sqrt{\frac{N}{n}} - 1\right)}\,.$$



	$n \backslash p$	z_0	z_1	z_2	$z_1 z_2$	$z_1^2 - S$	$z_2^2 - S$	$y^{эксп}$
2^m	1	$+1$	-1	-1	$+1$	$1-S$	$1-S$	$y_1^{эксп}$
	2	$+1$	$+1$	-1	-1	$1-S$	$1-S$	$y_2^{эксп}$
	3	$+1$	-1	$+1$	-1	$1-S$	$1-S$	$y_3^{эксп}$
	4	$+1$	$+1$	$+1$	$+1$	$1-S$	$1-S$	$y_4^{эксп}$
$2m$	5	$+1$	$-\alpha$	0	0	α^2-S	$-S$	$y_5^{эксп}$
	6	$+1$	$+\alpha$	0	0	α^2-S	$-S$	$y_6^{эксп}$
	7	$+1$	0	$-\alpha$	0	$-S$	α^2-S	$y_7^{эксп}$
	8	$+1$	0	$+\alpha$	0	$-S$	α^2-S	$y_8^{эксп}$
n_c	9	$+1$	0	0	0	$-S$	$-S$	$y_9^{эксп}$
	…	…	…	…	…	…	…	…
	N	$+1$	0	0	0	$-S$	$-S$	$y_N^{эксп}$

Опыты, проводимые в «звездных точках»:

4	340	100	0,0114
5	316,8	75	0,18
6	343,2	75	0,01
7	330	42	0,0839
8	330	108	0,0361

Кодированные коэффициенты регрессии рассчитываются по формулам:

$$\tilde{a}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i^{\text{эксп}}}{N};$$

В числителе - 14 слагаемых

$$\boxed{\tilde{a}_j(\tilde{a}_1,\ \tilde{a}_2) = \frac{\sum\limits_{i=1}^{N} z_{ij} y_i^{\text{эксп}}}{n + 2\alpha^2}}$$

В числителе – 6 слагаемых

$$\boxed{\tilde{a}_{ju}(\tilde{a}_{12}) = \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} \left(z_{ij} z_{iu}\right) y_i^{\text{эксп}}}{n}, \quad u > j}$$

В числителе – 4 слагаемых

$$\boxed{\tilde{a}_{jj}(\tilde{a}_{11},\ \tilde{a}_{22}) = \frac{\sum\limits_{i=1}^{N} \left(z_{ij}^2 - S\right) y_i^{\text{эксп}}}{2\alpha^4}}$$

В числителе - 14 слагаемых

3. Проверка значимости кодированных коэффициентов:

Коэффициент значим, если:

$$\boxed{\frac{\left|\tilde{a}_j\right|}{S_e\sqrt{\tilde{C}_{jj}}} > t_{\beta(\nu_e)}^{\text{табл}},}$$

$$t_0^{\text{расч}} \equiv \frac{\left|\tilde{a}_0\right|}{S_e}\sqrt{N}$$

$$t_j^{\text{расч}} \equiv \frac{\left|\tilde{a}_j\right|}{S_e}\sqrt{n+2\alpha^2}$$

$$t_{ju}^{\text{расч}} \equiv \frac{\left|\tilde{a}_{ju}\right|}{S_e}\sqrt{n}$$

$$t_{jj}^{\text{расч}} \equiv \frac{\left|\tilde{a}_{jj}\right|}{S_e}\sqrt{2\alpha^4}$$

4. Проверка адекватности уравнения.

Определение остаточной дисперсии

$$S_R^2 = \frac{(\widehat{y_1} - y_1^э)^2 + (\widehat{y_2} - y_2^э)^2 + (\widehat{y_3} - y_3^э)^2 + (\widehat{y_4} - y_4^э)^2 + (\widehat{y_5} - y_5^э)^2 + (\widehat{y_6} - y_6^э)^2 + (\widehat{y_7} - y_7^э)^2 + (\widehat{y_8} - y_8^э)^2 + (\widehat{y_9} - y_9^э)^2 + (\widehat{y_{10}} - y_{10}^э)^2 + (\widehat{y_{11}} - y_{11}^э)^2 + (\widehat{y_{12}} - y_{12}^э)^2 + (\widehat{y_{13}} - y_{13}^э)^2 + (\widehat{y_{14}} - y_{14}^э)^2}{14 - p}$$

p – число значимых коэффициентов **линеаризованного** уравнения регрессии

$f_R = 14 – p$

Определение дисперсии воспроизводимости

$$S_e^2 = \frac{(y_9^э - y^{э*})^2 + (y_{10}^э - y^{э*})^2 + (y_{11}^э - y^{э*})^2 + (y_{12}^э - y^{э*})^2 + (y_{13}^э - y^{э*})^2 + (y_{14}^э - y^{э*})^2}{6 - 1}$$

$$y^{э*} = \frac{y_9^э + y_{10}^э + y_{11}^э + y_{12}^э + y_{13}^э + y_{14}^э}{6}$$

$f_e = 6 – 1$

Определение оптимальных значений факторов

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \hat{y}^{\mathrm{II}}}{\partial z_1} = \tilde{a}_1 + \tilde{a}_{12} z_2 + 2\tilde{a}_{11} z_1 = 0; \\ \dfrac{\partial \hat{y}^{\mathrm{II}}}{\partial z_2} = \tilde{a}_2 + \tilde{a}_{12} z_1 + 2\tilde{a}_{22} z_2 = 0. \end{cases}$$

Результат $\begin{bmatrix} z_1^{opt} \\ z_2^{opt} \end{bmatrix}$ можно принимать к рассмотрению, если

$$\boxed{-1 \le \bar{z}^{\mathrm{opt}} \le +1}$$

Перевести значения кодированных факторов в натуральные.

Решение:

$$\begin{bmatrix} 2\widetilde{a}_{11} & \widetilde{a}_{12} \\ \widetilde{a}_{12} & 2\widetilde{a}_{22} \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} z_1^{opt} \\ z_2^{opt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\widetilde{a}_1 \\ -\widetilde{a}_2 \end{bmatrix}$$