

В. Е. ВЕДЬ, д-р техн. наук, проф. НТУ «ХПИ»;

А. В. ПОНОМАРЕНКО, аспирант НТУ «ХПИ»

ОБРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МЕТОДАМИ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Проведена обработка результатов экспериментально полученного массива данных, описывающих кинетику реакции термokatалитической деструкции бензола, статистическим методом. Осуществлена оценка адекватности полученного уравнения регрессии и определены границы интервала надежности измерений с вероятностью ошибки 5 %.

Ключевые слова: статистика, регрессия, интервал надежности.

Введение.

Авторами была проведена серия экспериментов по изучению каталитических свойств 3d-переходных элементов, нанесенных на носитель, представляющий собой зерна корунда диаметром 3мм.

Параллельно с этой работой выполнялось исследование по влиянию временных и погодных условий, следствием которых являлись переменное атмосферное давление, различная влажность и температура среды на свойства кобальтсодержащего катализатора, нанесенного на носитель, состоящий из Al_2O_3 и SiO_2 . Открытая пористость носителя, состав которого 90 % Al_2O_3 и 20 % SiO_2 , составляла 0,25. Помимо этого, на «чистоту» экспериментов могли влиять условия хранения образцов для исследований, нестабильное напряжение в сети, которое могло сказываться на корректности работы измерительной аппаратуры, возможной различной газодинамической обстановки в реакторе, вызванной неодинаковым уплотнением и укладкой зерен катализатора и погрешностями при измерении температур.

Таким образом, совокупность внешних воздействий на измеряемый объект привела к заметным отличиям выходных данных, полученных при проведении экспериментов в одинаковых условиях на одном и том же реакторе с одним и тем же катализатором на протяжении 6 месяцев (рис. 1).

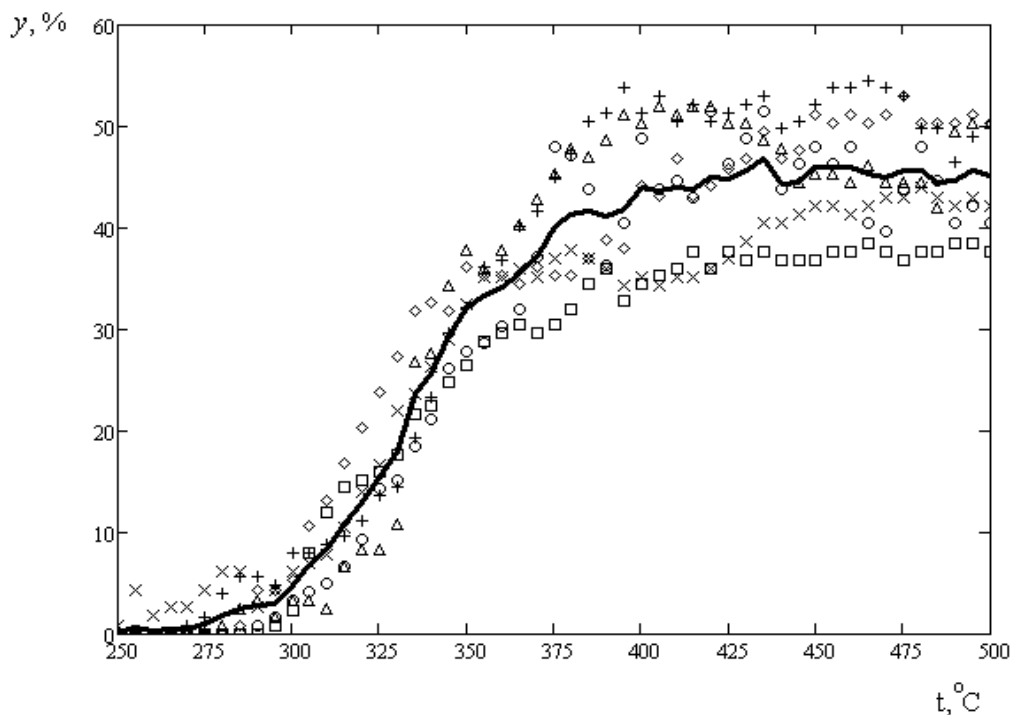


Рис. 1 – Зависимости степеней каталитической конверсии бензола от температуры, полученные на протяжении 6 месяцев.

Данные, приведенные на рис.1, показали отсутствие какой-либо закономерности в последовательности изменений от воздействия перечисленных факторов. В этой связи возникла необходимость определения возможности использования полученных экспериментальных данных в научных целях и оценки погрешности при их измерении.

Статистическая обработка результатов экспериментов.

С этой целью была проведена статистическая обработка данных, полученных при проведении экспериментов каталитического окисления бензола, посредством регрессионного анализа.

Регрессия в теории вероятностей и математической статистике представляет собой зависимость среднего значения какой-либо величины от некоторой другой величины или от нескольких величин [1, 2].

В этой связи были вычислены средние значения степени конверсии бензола по всем проведенным опытам. Обозначаем степень конверсии бензола как y_i , где i – номер измерения во время проведения эксперимента. Тогда среднее значение $\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^m y_{i,j}}{m}$, где m – количество проведенных экспериментов, $m=6$; $y_{i,j}$ – значение степени конверсии в каждом

эксперименте, %, j – номер эксперимента. Кривая, полученная по средним значениям, изображена на рис. 1, сплошная кривая представляет собой усредненное значение степени каталитической конверсии бензола по всем экспериментам.

Далее нами было построено уравнение регрессии, имеющее минимальное отклонение от средних значений. В результате проведения ряда экспериментов было установлено, что скорость процесса термокаталитической конверсии бензола определяется скоростью химической реакции до температуры проведения эксперимента 340 °С, а после данного значения скорость процесса определяется диффузионным сопротивлением [3]. В этой связи было решено представить уравнение регрессии в виде составного уравнения из двух функций, описывающих процесс каталитической конверсии бензола до температуры 340 °С после неё.

Первую область протекания процесса опишем уравнением

$$y_1 = B_0 + B_1 \cdot e^{t \cdot 0.0382},$$

вторую – уравнением

$$y_2 = y_1(340) + B_2 \cdot (e^{-(t-340) \cdot 0.0561} - 1),$$

где B_0 , B_1 , B_2 – коэффициенты уравнения регрессии, которые были найдены из условия минимизации суммы отклонений между экспериментальными и вычисленными по расчётному уравнению значениями в соответствии с методом наименьших квадратов;

t – температура протекания процесса, °С;

$y_1(340)$ – степень конверсии бензола, рассчитанная по уравнению y_1 при температуре 340 °С.

Таким образом, полученная регрессионная модель представлена системой уравнений:

$$y_r = \begin{cases} y_1 = B_0 + B_1 \cdot e^{t \cdot 0.0382}, & t \leq 340 \\ y_2 = y_1(340) + B_2 \cdot (e^{-(t-340) \cdot 0.0561} - 1), & t > 340 \end{cases} \quad (1)$$

Было проведено сопоставление результатов, полученных по регрессионной модели (1) со средними значениями степени каталитической

конверсии бензола. Данное сравнение представлено графически на рис. 2.

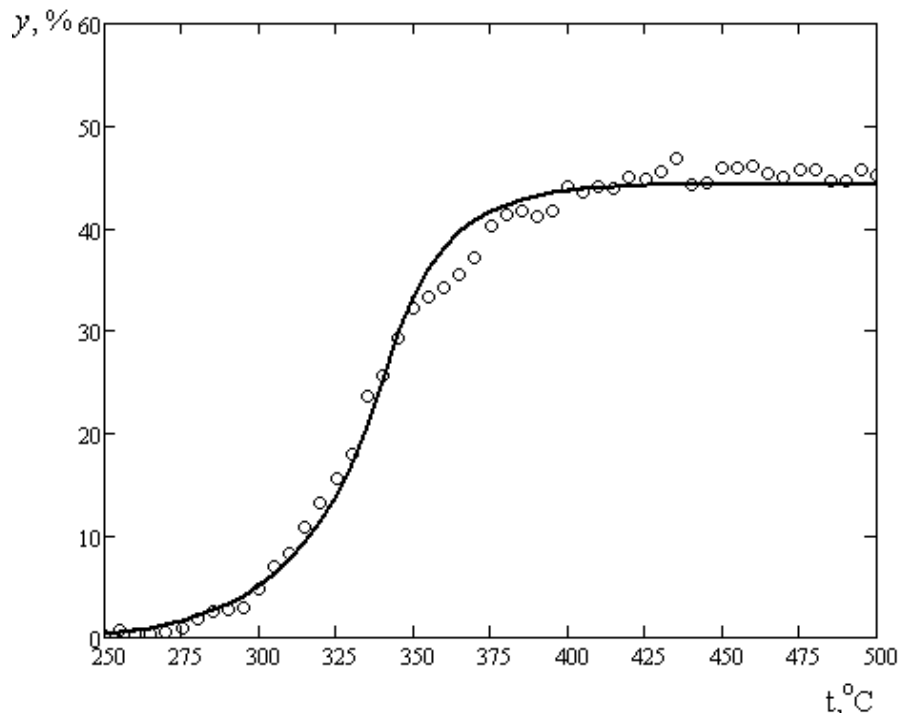


Рис. 2 – Сопоставление результатов, полученных по уравнению регрессии (сплошная кривая), со средними значениями степени каталитической конверсии бензола по всем экспериментам.

Также была проведена оценка адекватности полученного уравнения по критерию Фишера, который используется для сравнения дисперсий двух рядов наблюдений [4].

Расчетное значение критерия Фишера было определено по формуле:

$$F = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_0^2}, \quad (2)$$

где $S_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности, рассчитанная по формуле (3);

S_0^2 – ошибка опыта, рассчитанная по формуле (4).

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{m \sum_{i=1}^N (y_{ri} - \bar{y}_i)^2}{N-l}, \quad (3)$$

где N – количество измерений в одном эксперименте, $N=51$;

l – число коэффициентов уравнения регрессии; $l=3$;

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^m (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{N \cdot (m-1)}, \quad (4)$$

где m – количество проведенных экспериментов, $m=4$.

Так как рассчитанное значение критерия Фишера 0,532 меньше критического для уровня значимости 0,05, а именно $F(1 - 0.05, N - 3, N \cdot (m - 1)) = 1.408$, то с вероятностью 95 % можно принять гипотезу о том, что полученная регрессионная модель является верной.

Важным моментом в регрессионном анализе является анализ остатков, то есть отклонений наблюдаемых значений от теоретически ожидаемых:

$$e_i = y_i - yr_i, i = 1..N \cdot m. \quad (5)$$

В соответствии с одной из предпосылок регрессионного анализа остатки e_i представляют собой независимые нормально распределенные случайные величины с математическим ожиданием равным нулю и дисперсией σ^2 . Если разрабатываемая модель является верной, то дисперсия остатков $S_{ост}^2$ является оценкой не только дисперсии относительно уравнения регрессии, но и оценкой σ^2 .

Мы ввели величину $\frac{e_i}{S_{ост}}$ – единичное нормальное отклонение, образованное остатком e_i . Учитывая, что единичные нормальные отклонения имеют распределение Стьюдента, для остатков e_i был рассчитан интервал надежности (6), используя квантили t -распределения $t(1 - \frac{\alpha}{2}, n - l)$ (n – количество экспериментальных точек, $n = N \cdot m$):

$$|\varepsilon_i| < t(1 - \frac{\alpha}{2}, n - l) \cdot S_{ост}, \quad (6)$$

где α – уровень значимости, $S_{ост}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^m (y_{i,j} - yr_i)^2}{n - l}$ – дисперсия остатков;

$S_{ост} = \sqrt{S_{ост}^2}$ – среднеквадратичное отклонение.

Был произведен визуальный анализ графика остатков на гетероскедастичность, т.е. на неоднородность наблюдений, выражающейся в непостоянной дисперсии случайной ошибки регрессионной модели (рис. 3).

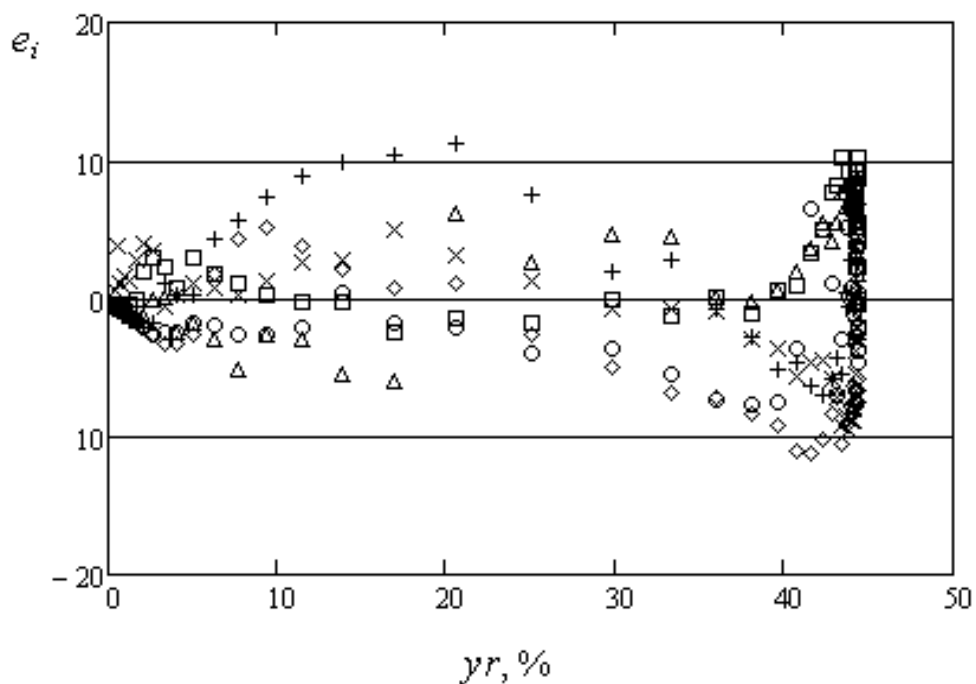


Рис. 3 – График расположения остатков относительно расчётных значений по уравнению регрессии.

Расположение точек в полосе, симметричной оси абсцисс, подтверждает корректность предположения, что наблюдаемые отклонения измерений случайны и не подчиняются какой-либо зависимости (рис. 3).

Границу интервала надежности определили по формуле (6) и получили значение $|\varepsilon_i|$ равное 9,736.

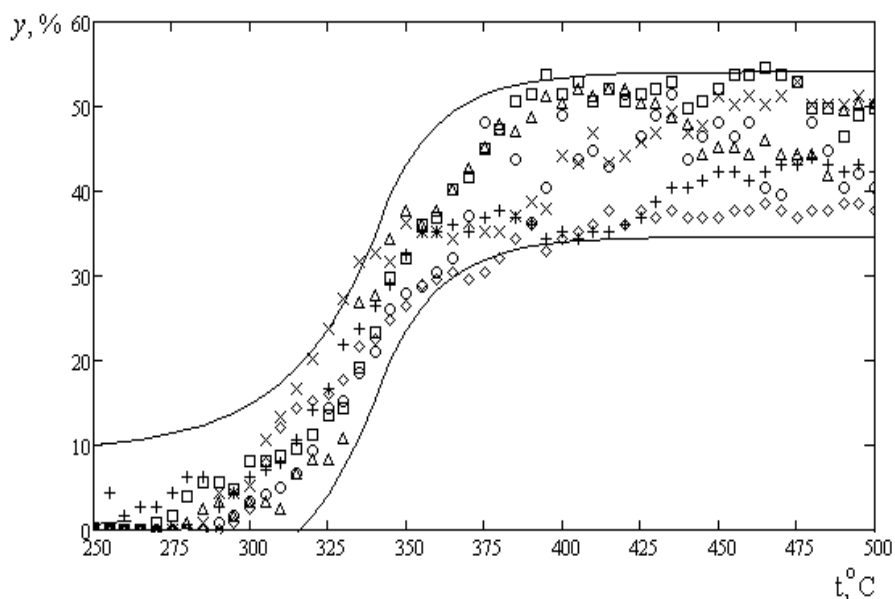


Рис.4 – Интервал надежности для полученных значений степени температурной конверсии бензола.

Исходя из рис. 4, можно сделать заключение, что практически все остатки принадлежат полученному интервалу. С вероятностью 95 % можно констатировать, что значения степени температурной конверсии бензола y_i при неограниченно большом числе наблюдений не выйдут за пределы найденного интервала значений.

Таким образом, полученная ошибка измерений при проведении эксперимента не превышает 5 %.

Выводы. Проведена статистическая обработка значений степени конверсии бензола, полученных при проведении экспериментов термокаталитического окисления бензола на протяжении 6 месяцев, посредством регрессионного анализа.

Осуществлена оценка адекватности полученной регрессионной модели по критерию Фишера для уровня значимости 0,05. Проведен анализ остатков, на основании которого определена граница интервала надежности.

Список литературы: 1. Худсон. Д. Статистика для физиков./ Д. Худсон.-М.:Мир,1970. – 32с. 2. Гмурман. В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика./ В.Е. Гмурман.-М.:Высшая школа, 2003. – 182с. 3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике./ Д.А. Франк-Каменецкий. – М.:Наука,1987. – 57с. 4. Кобзарь. А.И. Прикладная математическая статистика./ А.И. Кобзарь. – М.:Физматлит, 2006. – 56с.

Поступила в редколлегию 7.01.2013

УДК 519.2(076)

Обработка кинетических зависимостей методами статистического анализа / А. В. Пономаренко, В. Е. Ведь // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження в наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ». 2013. – № 9 (983). – С. 83–89. Бібліогр.: 4 назв.

Проведена обробка результатів експериментально отриманого масиву даних, що описують кінетику реакції термokatалітичної деструкції бензолу, статистичним методом. Здійснена оцінка адекватності отриманого рівняння регресії та визначені межі інтервалу надійності вимірювань з ймовірністю похибки 5 %.

Ключові слова: статистика, регресія, інтервал надійності.

Conducted analysis by a statistical method of experimentally received data set results describing kinetics of thermocatalytic reaction of benzene destruction. The assessment of adequacy of the received regression equation is carried out and borders of an measurements reliability interval with probability of an error of 5% are defined.

Keywords: statistics, regression, reliability interval.