

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

B. B. Налимов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1362
II. Описание метода	1363
1. Определение почти стационарной области	1366
2. Экспериментирование в почти стационарном режиме	1371
3. Случай большого числа независимых переменных	1377
III. Обзор работ по применению метода Бокса — Уильсона	1384

I. ВВЕДЕНИЕ

Как в лабораторных исследованиях, так и при заводских и полуза-водских испытаниях химику часто приходится решать экстремальные задачи. Варьируя большим количеством переменных, бывает нужно найти оптимальные условия протекания реакции, обеспечивающие максимум выхода синтезируемого продукта, минимальную его стоимость, минимальную загрязненность примесями и т. д. При решении подобных задач не разумно планировать эксперименты так, чтобы опробовать все возможные комбинации варьируемых факторов. Для большего числа переменных при таком подходе к задаче пришлось бы сделать очень большое число опытов. Если эти опыты и были бы осуществлены, то начальные эксперименты оказались бы не сопоставимыми с конечными, так как за длительный промежуток времени, необходимый для выполнения очень большой серии экспериментов, неизбежно произойдут неконтролируемые изменения как экспериментальной установки, так и исходных материалов. Наконец, информация, полученная от таких громоздких экспериментов, вряд ли представляла бы практический интерес — экспериментатору нет необходимости знать зависимость выхода реакции от варьируемых факторов в области, находящейся далеко от оптимальных условий протекания химической реакции.

Бокс и Уильсон¹ в 1951 г. предложили новый метод поиска оптимальных условий протекания химических реакций, основанный на применении современной математической статистики при планировании экспериментов и обработке их результатов. Пользуясь этим методом, экспериментатор ставит последовательно небольшие серии экспериментов, после каждой из которых он находит кратчайший путь для движения к области, соответствующей оптимальным условиям протекания реакции в условиях, когда ему не известна функциональная зависимость между выходом реакции и варьируемыми факторами. Приблизившись к этой области, он ставит большую серию экспериментов и применяет более сложные методы математической обработки результатов эксперимента, позволяющие найти оптимальные условия протекания реакции. При этом условия протекания химических реакций интерпретируются при помощи геометрических моделей в многомерном «факторном» пространстве.

Этот метод поиска оптимальных условий протекания химических реакций существенно отличается от обычных приемов экспериментирова-

ния прежде всего тем, что здесь имеет место обоснованное планирование эксперимента. Число опытов и их расположение в факторном пространстве определяется на основании некоторых математически обоснованных правил. В отличие от классических методов постановки эксперимента, при которых в каждом опыте варьируется только один фактор, здесь одновременно варьируются все изучаемые факторы. Весьма существенным также является дифференцированный подход, позволяющий на первых этапах исследования ограничиться небольшим числом опытов, необходимых для определения направления, в котором нужно производить дальнейшие эксперименты. Все это в целом приводит к резкому сокращению количества экспериментальной работы. При таком планировании эксперимента химик получает информацию не только об основных эффектах, но также и об эффектах взаимодействия, которые остаются невыявленными при обычных классических методах экспериментирования.

На конечной стадии эксперимента результаты представляются в виде некоторого уравнения, позволяющего выбирать оптимальные условия ведения процесса при изменении ряда факторов — например, при изменении свойств исходных материалов и пр. Можно полагать, что этот метод найдет непосредственное применение при автоматизации химических и металлургических процессов, хотя, насколько нам известно, в этом направлении работы еще не производились.

Ниже приводится изложение метода, иллюстрированное примерами, доведенными до числовых расчетов. Материал представлен таким образом, что для понимания его достаточно знание высшей математики в пределах обычной вузовской программы. Для практического применения метода необходимо знакомство с дисперсионным и регрессивным анализами и матричной алгеброй. В приложении к книге² компактно и в доступной форме изложены необходимые сведения из этих разделов математики. Для успешного применения метода желательно сотрудничество химиков и математиков. При такой организации работы химик сможет ограничиться знакомством с общими идеями метода — это позволит ему найти общий язык с консультантом-математиком. Вычисления, необходимые при использовании этого метода, могут производиться как при помощи обычных вычислительных средств, имеющихся в каждой лаборатории, так и на специальных вычислительных машинах.

Метод предложенный Боксом — Уильсоном, находится в стадии развития. Продолжают появляться работы, существенно уточняющие методологию планирования эксперимента. В настоящее время еще нет практического руководства, которое бы использовало все рекомендации по этому вопросу. Публикуемый ниже материал дает возможность получить отчетливое представление об основной идее метода, хотя в рассматриваемых там примерах и не учитываются позднейшие рекомендации. В конце статьи дается краткий обзор работ по применению метода и библиография, позволяющие восполнить этот пробел.

II. ОПИСАНИЕ МЕТОДА *

Допустим, что выход реакции η или какой-нибудь другой фактор, интересующий химика зависит от k факторов x_1, x_2, \dots, x_k измеряемых количественно. Функцию

$$\eta = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

будем называть функцией отклика.

В случае двух независимых переменных функция отклика геометрически может быть интерпретирована как уравнение поверхности в трех-

* Сокращенный и переработанный перевод 11-й главы из книги².

мерном пространстве (см. рис. 1). Эта поверхность может быть представлена на плоскости в виде контурных кривых равного выхода, как это показано на рис. 2, аналогично тому, как это делается на географических картах для представления на плоскости участков равной высоты.

Задача экспериментатора заключается в том, чтобы из некоторой исходной точки P продвинуться к точке Q , соответствующей контурной кривой для более высокого выхода. Для трех независимых переменных ситуация может быть визуализирована при помощи контурных поверхностей, как это показано на рис. 3.

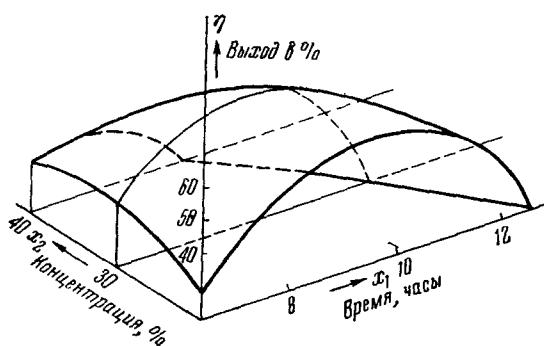


Рис. 1. Поверхность выхода

Для двух независимых переменных функция отклика может быть аппроксимирована полиномом n -ой степени (отрезком ряда Тейлора):

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{22} x_2^2 + \dots \quad (1)$$

Коэффициенты β_0 , (β_1, β_2) , $(\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{12})$ называются коэффициентами нулевого, первого и второго порядков соответственно.

Как известно,

$$\beta_1 = \frac{\partial \varphi}{\partial x_1}; \quad \beta_2 = \frac{\partial \varphi}{\partial x_2}; \quad \beta_{11} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_1^2}; \quad \beta_{22} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_2^2} \quad \text{и} \quad \beta_{12} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_1 \partial x_2}$$

Коэффициенты β_0, β_1, \dots называются также коэффициентами регрессии. В уравнении (1) коэффициенты β_1 и β_2 являются мерой

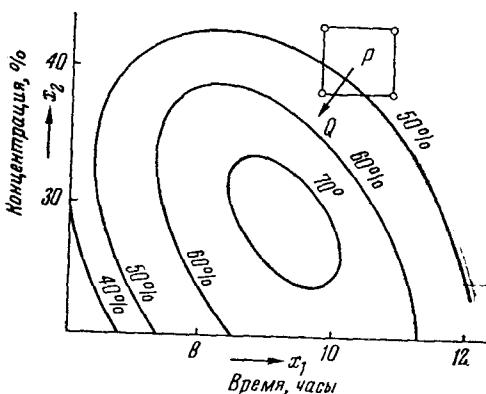


Рис. 2. Контурные кривые для поверхности выхода, показанной на рис. 1, при факторном опыте с числом испытаний 2^2

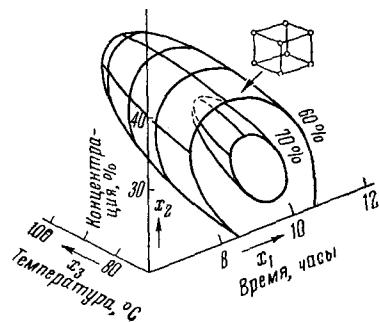


Рис. 3. Контурные поверхности в трехмерном факторном пространстве при факторном опыте с числом испытаний 2^3

линейных эффектов, β_{11} , β_{22} — квадратичных эффектов, β_{12} — линейно-линейного взаимодействия.

Если в уравнении (1) отбросить члены второго порядка и выше, то функция отклика будет аппроксимирована плоскостью:

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2,$$

где коэффициенты β_1 и β_2 характеризуют наклон плоскости в направлениях первой и второй переменной. Апроксимация поверхности плоскостью возможна только в некоторой ограниченной области, не близко от точки соответствующей максимальному или минимальному значению выхода.

Общая идея метода поиска максимального значения η может быть иллюстрирована для случая одного независимого переменного, если в (1) можно ограничиться членами до третьего порядка включительно. Пользуясь методом наименьших квадратов, находим параметры для уравнения кривой третьего порядка:

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2 + b_{111} x_1^3 \quad (2)$$

где Y — значение, получаемое из уравнения (2) и отличающееся как от действительного значения η , так и от экспериментально наблюдаемых величин y_i . Приравнивая первую производную нулю, получаем:

$$\frac{dY}{dx_1} = b_1 + 2b_{11}x_1 + 3b_{111}x_1^2 = 0 \quad (3)$$

Решая это квадратное уравнение, находим значение x_1 , соответствующее максимуму кривой. Эта процедура легко обобщается на случай k независимых переменных.

Практически при таком планировании эксперимента приходится сталкиваться с необходимостью проводить очень большое количество экспериментальной работы. Например, если мы хотим изучить пять факторов с четырьмя уровнями каждый, то нужно будет поставить $4^5 = 1024$ опыта.

Число опытов может быть существенно уменьшено, если воспользоваться методом последовательного анализа²⁶. Рассмотрим этот прием на примере с функцией отклика для двух независимых переменных.

Допустим, что начальные условия эксперимента соответствуют точке P (рис. 2), удаленной от максимального значения выхода. В окрестностях точки P поверхность может быть апроксимирована при помощи плоскости, углы наклона которой определяются коэффициентами b_1 и b_2 . Эти две последние величины определяются методом наименьших квадратов на основании небольшой серии экспериментов, проведенных в малой области около точки P . Знаки коэффициентов b_1 и b_2 и их относительная величина указывают на условия следующих опытов, которые нужно провести, чтобы достигнуть точки Q , соответствующей большему выходу. В точке Q проводят вторую серию опытов и определяют новые значения коэффициентов b_1 и b_2 .

В дальнейшем, по мере приближения к высоким значениям выхода, эта процедура постановки последовательных опытов становится все более и более затруднительной. Апроксимация поверхности плоскостью оказывается недостаточно удовлетворительной, так как увеличивается роль постоянных второго порядка. Поэтому метод последовательного анализа не может привести к локализации максимума — он только дает возможность приблизиться к почти стационарной области, где коэффициенты, характеризующие наклон поверхности, оказываются сравнимыми с ошибками измерений. После того как экспериментатор достиг почти стационарного режима, он может определить, пользуясь сравнительно небольшим числом экспериментов, положение максимума, если он существует. Для этой задачи используется особый прием, который будет подробно описан ниже.

Предлагаемый метод основан не на определении вида поверхности выхода, а на «ползании» по этой поверхности. Результаты могут оказаться неправильными, если поверхность отклика имеет более чем один максимум. В этом случае достигнутый максимум будет определяться

исходной начальной точкой экспериментирования. При химических реакциях, вообще говоря, можно полагать, что имеют место поверхности с одним максимумом — появление второго максимума возможно только тогда, когда происходит фундаментальное изменение механизма реакции.

Если экспериментатор достиг почти стационарной области, то для двух независимых переменных здесь возможны следующие 4 ситуации, изображенные на рис. 4.

Здесь случай *a* соответствует максимуму выхода; в случае *b* нет какого-то одного оптимального условия; пользуясь графиком *b*, можно в известных пределах варьировать переменными x_1 и x_2 и получать практически одинаково высокие выходы; случай *c* указывает на то, что оптимальный выход можно получить уменьшая величину x_1 и увеличивая x_2 ; наконец, случай *d* соответствует седловине (минимакс — здесь в одном направлении выход увеличивается, в другом — уменьшается).

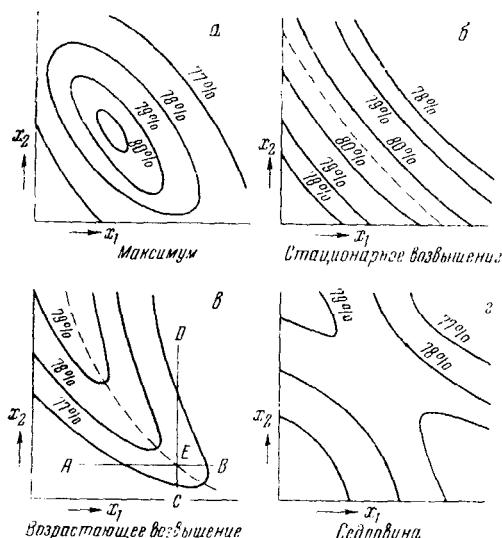


Рис. 4. Типы поверхностей в почти стационарной области, представленные при помощи контурных кривых

Экспериментатор должен найти направление для движения в точку *O*.

Для решения этой задачи ставится вторая серия экспериментов так, чтобы можно было получить полином 2-й степени для построения поверхности отклика. Изучение коэффициентов этого уравнения дает возможность получать ответы на поставленные выше вопросы.

Нужно обратить внимание на то обстоятельство, что та точка области почти стационарного режима, которой достигает экспериментатор в первой части своих опытов, зависит в значительной степени от исходной точки, которая выбирается случайно. Достигнутая экспериментатором точка в почти стационарной области может оказаться крайне неудобной для ведения технологического процесса (например, слишком высокое давление, или слишком высокая температура) и вторая часть экспериментов дает возможность выбрать точку на поверхности отклика, которая была бы удобна с точки зрения технологии и соответствовала оптимальному выходу.

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЧТИ СТАЦИОНАРНОЙ ОБЛАСТИ

Допустим, что в факторном пространстве мы имеем точку *O*, в окрестности которой поверхность отклика может быть аппроксимирована плоскостью. Нам нужно найти направление движения в точке *P* такое, чтобы получить возможно больший выход реакции. Можно показать¹, что мы получим это направление, если будем изменять независимые переменные пропорционально коэффициентам наклона $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$. Это направление соответствует перпендикуляру к контурным линиям, или контурным поверхностям, оно называется крутым восхождением.

Когда экспериментатор достиг почти стационарного режима, он должен определить, находится ли он вблизи действительного максимума, соответствующего случаю *a*, или имеет место случай *b* или *c*. В последнем случае нужно определить наклон возвышения и направление движения к нему.

Наконец, в случае *d* экспериментатор должен определить для выхода из седловины.

При планировании экспериментов важно выбрать уровни варьирования факторов. Они определяются интуитивно, исходя из данных предыдущего опыта. Важно, чтобы функция была возможно более симметрична относительно факторов. Удачный выбор уровня варьирования существенно уменьшает количество экспериментальной работы.

Таким образом, на первом этапе задача сводится к определению коэффициентов уравнения:

$$\eta = \beta_0 x_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k, \quad (4)$$

где измененная форма записи члена нулевого порядка будет удобна в дальнейшем.

Рассмотрим решение задачи на примере для трех переменных. Каждая переменная изучается на двух уровнях, которые мы обозначим -1 и $+1$, это значит, что начало отсчета O находится в центре эксперимента и эксперименты соответствуют точкам с координатами $+1$ и -1 , как это показано на рис. 5.

Здесь мы имеем дело с опытом, состоящим из $2^3=8$ экспериментов. Табл. 1 показывает уровни факторов при восьми экспериментальных точках.

Поскольку при постановке экспериментов постулируется отсутствие эффектов взаимодействия, количество экспериментов можно здесь уменьшить вдвое. Например, можно взять опыты 2, 3, 5 и 6, отмеченные в табл. 1 звездочками и зачеркнутые на рис. 5.

Учитывая ортогональность* табл. 1, каждый коэффициент b может быть подсчитан отдельно. Значение b определяется как сумма произведений наблюденных значений y на значения соответствующей независимой переменной, деленная на сумму квадратов значения данной независимой переменной. Если σ_y является ошибкой эксперимента, тогда дисперсия $\sigma^2\{b\}$ будет получена путем деления σ_y^2 на сумму квадратов значений соответствующей независимой переменной.

ТАБЛИЦА 2

Независимые пере- менные	Выход		
	x_1	x_2	x_3
1	1	-1	-1
2*	-1	1	-1
3*	-1	1	1
4	1	1	-1
5*	-1	-1	1
6	-1	-1	1
7	-1	1	1
8*	1	1	1

$$b = \sum yx / \sum x^2$$

$$\sigma^2\{b\} = \sigma_y^2 / \sum x^2 \approx s_y^2 / \sum x^2, \quad (5)$$

где s_y^2 — оценка для σ_y^2 (см. примечание на стр. 1368). В частности, для рассматриваемого нами примера мы можем составить вспомогательную табл. 2.

* Две линейных функции

$$a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n$$

$$b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_n x_n$$

называются ортогональными, если

$$a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots + a_n b_n = 0$$

Это условие отсутствия линейной зависимости между функциями. В соответствии с этим ортогональным называется такое планирование эксперимента, при котором различные эффекты определяются непосредственно и раздельно. В этом случае суммы квадратов для всех эффектов независимы и аддитивны.

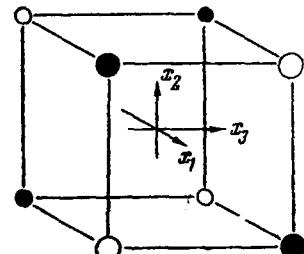


Рис. 5. Расщепление полного факторного эксперимента с числом опытов 2^3 на две части

Применяя написанные выше формулы, получаем:

$$\left. \begin{aligned} b_0 &= (1y_2 + 1y_3 + 1y_5 + 1y_8)/4 = \bar{y} \\ b_1 &= (1y_2 - 1y_3 - 1y_5 + 1y_8)/4 \\ \vdots &\quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \sigma^2 \{b_0\} &= \sigma^2 \{b_1\} = \sigma^2 \{b_2\} = \sigma^2 \{b_3\} = \frac{\sigma_y^2}{4} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где $b_0, b_1 \dots$ являются оценками * для коэффициентов $\beta_0, \beta_1 \dots$

Допустим, что приближение первой степени (4) не является адекватным, и мы должны включить в рассмотрения все коэффициенты до второго порядка включительно:

$$\eta = \beta_0 x_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \dots + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3. \quad (7)$$

Для независимых переменных этого уравнения мы можем расположить материал так, как это показано в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Независимые переменные										Выход
x_0	x_1	x_2	x_3	x_1^2	x_2^2	x_3^2	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	
1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	y_2
1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	y_3
1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	y_5
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	y_8

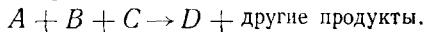
Поскольку имеется только четыре опыта, то можно определить только четыре коэффициента. Но здесь нужно иметь в виду, что каждая колонка от 5 до 10 идентичны одной из первых колонок. Поэтому можно написать: $b_0 \rightarrow \beta_0 + \beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33}$, где стрелка указывает на то, что величина, стоящая в левой части, является оценкой для коэффициентов, выписанных в правой части. Аналогично можем написать:

$$b_1 \rightarrow \beta_1 + \beta_{23}; \ b_2 \rightarrow \beta_2 + \beta_{13}; \ b_3 \rightarrow \beta_3 + \beta_{12}.$$

Первое из этих выражений может быть интерпретировано следующим образом: если поверхность является плоскостью, тогда b_0 (равная \bar{y}) есть несмешенная оценка для β_0 -величины, соответствующей выходу в центре эксперимента, если же поверхность имеет кривизну, тогда \bar{y} является смещенной оценкой для этой точки. Аналогичным образом, если имеют место эффекты взаимодействия, то β_{12} , β_{13} и β_{23} не равны нулю и b_1 , b_2 , и b_3 являются смешанными оценками для β_1 , β_2 , β_3 .

Рассмотренные выше соображения об эффектах второго порядка всегда нужно учитывать при проведении экспериментов. Детально этот вопрос будет рассмотрен ниже на одном из примеров.

Пример: Изучалась реакция



Реакция протекает в присутствии растворителя E . Целью работы было найти максимум выхода продукта D для заданного количества A ,

* В исследовательской работе обычно имеют дело с небольшим числом измерений, которые рассматривают как случайную выборку из некоторой гипотетической генеральной совокупности, которая состоит из всех мыслимых наблюдений, выполненных при данных условиях работы. Статистические характеристики, подсчитанные по выборкам, называются выборочными характеристиками; они рассматриваются как оценки для соответствующих характеристик генеральной совокупности. Согласно существующей традиции, выборочные характеристики обозначаются латинскими буквами; характеристики генеральной совокупности — греческими буквами. Выборочная оценка называется несмешенной, если лишена систематической ошибки.

который является наиболее дорогим из трех исходных материалов и количество которого должно поддерживаться постоянным. Условия реакции были известны для достижения выхода в 45% от теоретического. Ошибка эксперимента по предыдущим данным оценивалась в 1% или меньше. Варьировалось пять факторов, как это показано в табл. 4.

При планировании эксперимента предполагалось, что эффекты второго порядка не играют существенной роли, поэтому было выбрано 1/4 полного опыта. Но в то же время, исходя из соображений теоретического порядка, допускалась возможность взаимодействия факторов x_1 и x_2 , поэтому при планировании эксперимента было выделено это взаимодействие.

Эксперимент планировался так, как это показано в табл. 5.

В табл. 5 имеют место следующие определяющие соотношения:

$$x_4 = x_1 x_2 x_3 \text{ и } x_5 = -x_2 x_3,$$

причем,

$$1 = x_1^2 = x_2^2 = x_3^2 = x_4^2 = x_5^2 = x_1 x_2 x_3 x_4 = -x_2 x_3 x_6 = -x_1 x_4 x_5,$$

Пользуясь соотношениями (6), были получены следующие оценки:

ТАБЛИЦА 5

Опыт	Уровни факторов					Выход в %, y
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	
1	-1	-1	-1	-1	-1	34,4
2	-1	-1	1	1	1	51,6
3	-1	1	-1	1	1	31,2
4	-1	1	1	-1	-1	45,1
5	1	-1	-1	1	-1	54,1
6	1	-1	1	-1	1	62,4
7	1	1	-1	-1	1	50,2
8	1	1	1	1	-1	58,6

$b_0 \rightarrow +\beta_0 (+\beta_{11}^* + \beta_{22} + \beta_{33}^* + \beta_{44} + \beta_{55})$	48,5
$b_1 \rightarrow +\beta_1 (-\beta_{45})$	7,9
$b_2 \rightarrow +\beta_2 (-\beta_{35})$	-2,2
$b_3 \rightarrow +\beta_3 (-\beta_{25})$	6,0
$b_{123} \rightarrow +\beta_4 (-\beta_{15})$	0,4
$b_{23} \rightarrow +\beta_5 (-\beta_{14} + \beta_{23})$	-0,4
$b_{13} \rightarrow 0 (+\beta_{13}^* + \beta_{24})$	-1,8
$b_{12} \rightarrow 0 (+\beta_{12} + \beta_{34})$	0,2

Ошибка эксперимента $\approx 0,4$, полагая, что $\sigma = 1$.

Величины β_{11} , β_{33} и β_{13} помечены звездочками, поскольку, исходя из соображений химического характера, соответствующие эффекты не являются неожиданными. Значение b_{13} , по-видимому, соответствует реальному эффекту β_{13} . Этот эффект, однако, невелик по сравнению с эффектами первого порядка, и поэтому было признано возможным пользоваться линейным приближением. Расчет направления, в котором можно ожидать максимальный эффект, дан в табл. 6.

В первой строчке табл. 6 приведены данные, соответствующие основному (нулевому) уровню, во второй строчке — единица варьирования, в третьей — коэффициенты b , в четвертой — произведение единицы варьирования на соответствующий коэффициент наклона, в пятой — изменение уровней для факторов x_2 , x_3 , x_4 , x_5 , соответствующих измененияю x_1 на 10 см^3 . В шестой строчке произведены расчеты для возможных экспериментов. Исходя из соображений теоретического характера, в этой серии экспериментов возможно ожидать большое увеличение выхода, поэтому был реализован опыт 9. Результаты этого эксперимента дали выход 80%, следующий опыт 10 дал несколько меньший выход — 79,4%. Трудно найти достаточные основания для объяснения этого по-

ТАБЛИЦА 6

Характеристики	$x_1, \text{ см}^3$	$x_2, \text{ моль}$	$x_3, \%$	$x_4, \text{ часы}$	$x_5, \text{ моль}$
Основной (нулевой) уровень	225	4,25	91,5	1,5	3,25
Единица варьирования	25	0,25	1,5	0,5	0,25
Коэффициент b	7,9	-2,2	6,0	0,4	0,4
Единица варьирования $\times b$	197,5	-0,55	9,0	0,2	0,1
Изменение уровня на 10 см^3 изменения x_1	10	-0,028	0,456	0,010	0,005
Серия возможных опытов	225	4,25	91,5	1,5	3,25
	235	4,22	92,0	1,5	3,25
	245	4,19	92,4	1,5	3,26
	255	4,17	92,9	1,5	3,26
	265	4,14	93,3	1,5	3,27
Опыт 9	275	4,11	93,8	1,6	3,27
	285	4,08	94,2	1,6	3,28
Опыт 10	295	4,06	94,7	1,6	3,28
	305	4,03	95,1	1,6	3,29

ложания, поэтому было решено поставить вторую серию экспериментов, принимая исходные данные опыта 10 за базовую точку.

Прежде чем приступить к дальнейшему описанию опытов, здесь надо заметить, что если бы в первой серии опытов не получалось существенного увеличения выхода, то это могло бы быть или следствием того, что результаты опыта сильно искажены теми эффектами, учетом которых пренебрегали, или тем, что ошибки эксперимента оказались значительно больше, чем это ожидалось. При такой ситуации число опытов в первой серии нужно было бы увеличить. Ниже будет показано, как добавляя экспериментально точки, можно будет одновременно определять эффекты первого и второго порядков.

При планировании второй серии экспериментов можно произвольно изменить единицы варьирования. Здесь надо учитывать два обстоятельства.

1. Если некоторые эффекты оказались малы сравнительно с другими, то это может объясняться следующими причинами: а) основной уровень для этих факторов близок к максимальному (максимум для этих частных факторов, когда остальные не варьируются), б) единицы варьирования выбраны слишком малыми, в) система не зависит от варьирования этих факторов.

Для того чтобы выяснить эту ситуацию, нужно увеличить единицу варьирования. Тогда, если имеют место предположения (а) и (б), то

ТАБЛИЦА 7

Факторы	Уровни		наблюдаемый эффект
	-1	+1	
x_1 Количество растворителя $E, \text{ см}^3$	280	310	
x_2 Количество $C, \text{ моль}/\text{моль } A$	3,85	4,45	
x_3 Концентрация $C, \%$	94	96	
x_4 Время реакции, часы	2	4	
x_5 Количество $B, \text{ моль}/\text{моль } A$	3,5	5,5	

в рассматриваемом опыте факторы x_4 и x_5 не давали заметного эффекта, поэтому было решено для них увеличить единицу варьирования.

2. При выборе единиц варьирования для факторов x_1 , x_2 и x_3 нужно иметь в виду, что по мере приближения к максимуму, значения коэффициентов наклона будут становиться сравнимыми с ошибками опыта и одновременно будут увеличиваться эффекты второго порядка. Увеличение единицы варьирования будет уменьшать первую из этих неприятностей и увеличивать вторую. В нашем случае эффекты x_1 , x_2 и x_3 были значительны, и было очевидно наличие эффекта второго порядка β_{13} , поэтому было решено для этих факторов уменьшить единицу варьирования.

Для второго эксперимента уровни были выбраны так, как это показано в табл. 7.

Планирование эксперимента представлено в табл. 8.

Здесь определяющими будут следующие соотношения:

$$x_4 = x_1 x_2 x_3 \text{ и } x_5 = x_1 x_2$$

причем,

$$1 = x_1^2 = x_2^2 = x_3^2 = x_4^2 = x_5^2 = x_1 x_2 x_3 x_4 = x_1 x_2 x_5 = x_3 x_4 x_5.$$

В этой серии опытов по сравнению с предыдущим планированием произведены некоторые изменения: для оценки β_5 выбрана величина b_{12} , так как первый опыт показал отсутствие взаимодействий β_{12} и β_{34} .

Вычисления дали следующие результаты:

ТАБЛИЦА 8

Опыт	Уровни факторов					Выход <i>y</i>
	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	<i>x</i> ₄	<i>x</i> ₅	
11	-1	-1	-1	-1	1	77,4
12	-1	-1	1	1	1	69,0
13	-1	1	-1	1	-1	75,5
14	-1	1	1	-1	-1	72,6
15	1	-1	-1	1	-1	67,9
16	1	-1	1	-1	-1	68,4
17	1	1	-1	-1	1	71,5
18	1	1	1	1	1	63,4

$b_0 \rightarrow \beta_0 (+ \beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33} + \beta_{44} + \beta_{55})$	70,7
$b_1 \rightarrow \beta_1 (+ \beta_{25})$	-2,9
$b_2 \rightarrow \beta_2 (+ \beta_{15})$	0,1
$b_3 \rightarrow \beta_3 (+ \beta_{45})$	-2,3
$b_{123} \rightarrow \beta_4 (+ \beta_{35})$	-1,7
$b_{12} \rightarrow \beta_5 (+ \beta_{12} + \beta_{31})$	-0,4
$b_{13} \rightarrow 0 (+ \beta_{13} + \beta_{24})$	0,4
$b_{23} \rightarrow 0 (+ \beta_{23} + \beta_{14})$	-0,4

Ошибка определения 0,4, полагая, что $\sigma = 1$

Здесь средний выход b_0 больше, чем в предыдущем эксперименте, но он меньше, чем в опыте 10. Это указывает на кривизну поверхности. Для измерения кривизны коэффициенты β_{11} , β_{22} и д. д. вблизи максимума отрицательны и поэтому среднее b_0 будет заниженной оценкой β_0 — выхода в центре эксперимента. Коэффициенты наклона b_1 , b_2 и b_3 для трех первых факторов изменили знак — это указывает на то, что факторы смешены слишком далеко от оптимальных условий. Уровень варьирования для x_4 был значительно изменен по сравнению с опытом 10, и большая отрицательная величина для β_4 указывает, что малое значение этого эффекта в прошлой серии опытов указывало, по-видимому, не на отсутствие этого эффекта, а на нахождение вблизи максимума. Знак величины β_4 здесь указывает на необходимость вернуться к прежним условиям. Для фактора x_5 , несмотря на увеличение единицы варьирования, значение β_5 осталось малым, что указывает на то, что этот фактор не является существенным в факторном пространстве.

В табл. 9 рассчитаны данные для проведения дальнейших экспериментов.

Результаты опытов 19, 20 и 21 дали выходы 80,8; 84,0 и 81,5% соответственно. Было признано, что условия опыта 20 соответствуют почти стационарному режиму, и было решено дальнейшие эксперименты перенести из лабораторных условий в полу производственные.

2. ЭКСПЕРИМЕНТИРОВАНИЕ В ПОЧТИ СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

Изучалась реакция

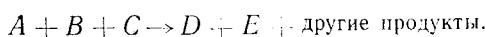


ТАБЛИЦА 9

Опыты	x_1 , см ³	x_2 , моль	x_3 , %	x_4 , час.	x_5 , моль
19	295	4,0	95,0	3,0	4,5
	285	4,0	94,5	2,6	4,4
20	275	4,0	93,9	2,2	4,3
	265	4,0	93,4	1,8	4,2
21	255	4,0	92,8	1,4	4,1

Цель экспериментов — повысить выход D и понизить выход E (продукт браковался, если содержание E превосходило определенный предел). В опытах изучался выход обоих факторов, и уровни варьирования выбирались одинаковыми исходя из некоторого компромисса. Начиная с выхода 64% для D и 15% для E , после двух экспериментальных циклов было получено 92% D и меньше 1/2% E .

ТАБЛИЦА 10

Опыты	Уровни факторов		Выход в %, y
	x_1	x_2	
1	-1	-1	71,7
2	0	-1	79,2
3	1	-1	80,1
4	-1	0	75,2
5	0	0	81,5
6	1	0	79,1
7	-1	1	76,3
8	0	1	80,2
9	1	1	75,8

Затем ставилась вторая серия опытов для максимизации выхода продукта E . После трех циклов было достигнуто 70% E . На первых этапах использовалась техника, аналогичная описанной выше.

Достигнув почти стационарного режима, необходимо определить характер поверхности. Рассмотрим эту задачу для двух независимых переменных. Для этого, чтобы определить эффекты первого и второго порядка, в этом случае необходимо осуществить факторный эксперимент с количеством опытов 3^2 . Выбирая уровни для факторов -1; 0 и 1, получаем

матрицу для планирования эксперимента, представленную в табл. 10.

Предполагается, что в изучаемой области поверхность может быть адекватно представлена уравнением второй степени:

$$\eta = \beta_0 x_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2. \dots \quad (8)$$

Вычисления удобнее производить, пользуясь уравнением, эквивалентным (8), но написанному несколько в другой форме.

Планирование эксперимента, представленное табл. 10, обладает следующими свойствами:

$$\sum x_1/n = \sum x_2/n = \sum x_1 x_2/n = 0$$

$$\sum x_1^2/n = \sum x_2^2/n = 2/3$$

Пользуясь (8), находим, что среднее значение η , обозначенное через η_0 , для этого планирования будет определяться выражением:

$$\eta_0 = \beta_0 + 2/3\beta_{11} + 2/3\beta_{22}$$

Вычитая это выражение из (8), получаем:

$$\eta = \eta_0 x_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} (x_1^2 - 2/3) + \beta_{22} (x_2^2 - 2/3) + \beta_{12} x_1 x_2. \dots \quad (9)$$

Здесь мы получим те же самые оценки, за исключением того, что оценка b_0 для β_0 заменяется оценкой \bar{y} для η_0 . Впрочем, оценка b_0 для β_0 легко может быть получена из уравнения:

$$b_0 = \bar{y} - 2/3b_{11} - 2/3b_{22} \quad (10)$$

В табл. 11 приведены значения независимых переменных и значения соответствующих выходов.

Легко видеть, что для уравнения (9) сумма произведений для любых двух колонок с независимыми переменными равна нулю. Учитывая ортогональность, получаем простые выражения для вычислений:

$$\left. \begin{aligned} b &= \Sigma yx / \Sigma x^2 \\ \sigma^2 \{b\} &= \sigma^2 / \Sigma x^2 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

и сумму квадратов для дисперсионного анализа, связанного с оценками b :

$$(\Sigma yx)^2 / \Sigma x^2 \quad (12)$$

ТАБЛИЦА 11

Опыты	Независимые переменные						Выход в %, y
	x_0	x_1	x_2	$x_1^2 - 2/3$	$x_2^2 - 2/3$	$x_1 x_2$	
1	1	-1	-1	1/3	1/3	1	74,7
2	1	0	-1	-2/3	1/3	0	79,2
3	1	1	-1	1/3	1/3	-1	80,1
4	1	-1	0	1/3	-2/3	0	75,2
5	1	0	0	-2/3	-2/3	0	81,5
6	1	1	0	1/3	-2/3	0	79,1
7	1	-1	1	1/3	1/3	-1	76,3
8	1	0	1	-2/3	1/3	0	80,2
9	1	1	1	1/3	1/3	1	75,8

Результаты подсчетов представлены в табл. 12

ТАБЛИЦА 12

Определяемые постоянные	Σx^2	Σyx	Оценка $\Sigma yx / \Sigma x^2$	Степени свободы	Сумма квадратов $(\Sigma yx)^2 / \Sigma x^2$
b_0	9	699,1	77,68	1	54304,53
b_1	6	41,8	1,97	1	23,21
b_2	6	1,3	0,22	1	0,28
b_{11}	2	— 7,87	— 3,93	1	30,97
b_{22}	2	— 2,77	— 1,38	1	3,84
b_{12}	4	— 8,9	— 2,22	1	19,80

Отклонение от линии регрессии * 0,38
Сумма 54383,01

* Уравнение регрессии — это уравнение, связывающее одну переменную со значениями других переменных, в условиях, когда одна или несколько переменных отягчены случайными ошибками.

Внизу табл. 12 приведена сумма квадратов отклонений для оценки рассеяния наблюденных величин от величин, предсказанных уравнением регрессии. Число степеней свободы здесь равно 3, поэтому соответствующая дисперсия равна $0,38/3 = 0,13$. Из предыдущих измерений известно, что ошибка опыта оценивается $\approx 0,6$ — эта величина больше остаточной дисперсии 0,13, поэтому мы можем считать, что экспериментальные точки достаточно хорошо описываются уравнением второго порядка *.

Находим b_0

$$b_0 = 77,68 + (3,93 \times 0,67) + (1,38 \times 0,67) = 81,22$$

* Изложенный здесь прием статистического анализа можно пояснить на более простом примере. Допустим, что для построения линейного градуировочного графика получено n значений y_1, y_2, \dots, y_n , соответствующих некоторым значениям x_1, x_2, \dots, x_n . Пользуясь методом наименьших квадратов, находят параметры графика b_0 и b_1 . Затем обычно проверяют гипотезу линейности. Для этого при помощи F -критерия (критерий для оценки статистической значимости дисперсионного отношения) сравнивают дисперсию, характеризующую рассеяние точек относительно градуировочного графика, с дисперсией, характеризующей ошибку эксперимента. Если дисперсионное отношение оказывается статистически незначимым, то принимается гипотеза линейности. Это значит, что рассеяние точек относительно графика определяется только ошибками эксперимента, следовательно, уравнение регрессии первой степени адекватно представляет результаты эксперимента.

Учитывая некоррелированность соответствующих величин, находим $\sigma^2(b_0)$

$$\sigma^2(b_0) = \sigma^2(y) + \left(\frac{2}{3}\right)^2 \sigma^2(b_{11}) + \left(\frac{2}{3}\right)^2 \sigma^2(b_{22}) = 0,5555\sigma^2.$$

Окончательно имеем:

$$b_0 = 81,22 \pm 0,58 \quad b_{11} = -3,93 \pm 0,55$$

$$b_1 = 1,97 \pm 0,32 \quad b_{22} = -1,38 \pm 0,55$$

$$b_2 = 0,22 \pm 0,32 \quad b_{12} = -2,22 \pm 0,39$$

$$\sigma^2 = 0,6 \text{ (данные прежних опытов)}$$

Из этих данных видно, в частности, что b_2 не отличается значимо от нуля. Но у нас нет достаточных обще теоретических оснований принять гипотезу $\beta_2=0$. Поэтому, будем считать $b_2=0,22$ за лучшую оценку β_2 .

Проведенный анализ показывает, что уравнение второй степени является адекватным для описания функции отклика в области проведенных экспериментов:

$$Y = 81,22 + 1,97x_1 + 0,22x_2 - 3,93x_1^2 - 1,38x_2^2 - 2,22x_1x_2$$

Геометрическим местом точек, удовлетворяющих этому уравнению, является эллипс. На рис. 6 изображены контурные линии, соответствующие выходам $Y=80\%$ и $Y=75\%$. Представляя в уравнение некоторые значения x_1 , мы получаем значения x_2 , удовлетворяющие этому условию.

Аналогичным образом можно дать геометрическое истолкование для трех независимых переменных при помощи трехмерных моделей. Для большего числа переменных наглядное геометрическое представление становится невозможным — его можно заменить анализом уравнения, преобразуя его к каноническому виду.

Для случая двух переменных каноническая форма имеет вид:

$$Y - Y_S = \mathfrak{B}_{11}X_1^2 + \mathfrak{B}_{22}X_2^2 \quad (13)$$

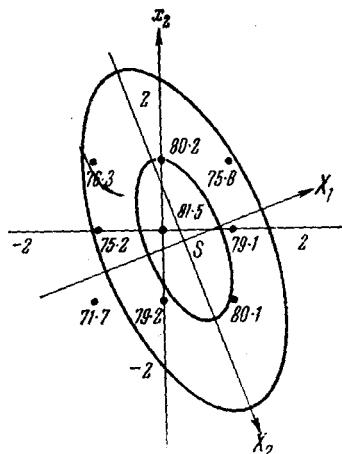
Рис. 6. 80 и 75%-ные контурные эллипсы и экспериментально наблюденные значения выхода

что соответствует переносу начала координат в точку S и замене координатных осей x_1, x_2 , осями X_1 и X_2 ; Y_S — обозначает величину выхода в стационарной точке S . Для рассматриваемого выше случая имеем каноническое уравнение:

$$Y - 81,49 = -4,35X_1^2 - 0,96X_2^2$$

с центром системы $x_1=0,30$ и $x_2=-0,16$ (см. рис. 6).

Это уравнение может быть интерпретировано следующим образом: изменение выхода при удалении от центра S к некоторой точке с координатами X_1, X_2 дается правой частью уравнения. В рассматриваемом случае оба коэффициента \mathfrak{B}_{11} и \mathfrak{B}_{22} отрицательны, поэтому мы будем иметь потерю в выходе при движении как в направлении оси X_1 , так и в направлении X_2 . В этом случае точка S является действительным максимумом. Ниже на рис. 7 показано 4 возможных случая, с которыми



можно встретиться в практической работе; *a* — максимум, *b* — стационарное возвышение, *c* — возрастающее возвышение и *g* — седловина (минимакс).

Тип *a* рассматривался выше. Здесь оба коэффициента \mathfrak{B}_{11} и \mathfrak{B}_{22} отрицательны, центр соответствует максимуму выхода. Когда \mathfrak{B}_{22} по абсолютной величине, меньше, чем \mathfrak{B}_{11} , контурный эллипс вытянут по оси X_2 . Если оба коэффициента \mathfrak{B}_{11} и \mathfrak{B}_{22} положительны, то центр фигуры будет соответствовать минимуму выхода.

Тип *c* получаем, когда \mathfrak{B}_{11} отрицательно, \mathfrak{B}_{22} положительно, контурная кривая представляет собой гиперболу. Относительная величина постоянных указывает на степень протяженности контуров. На рис. 6 \mathfrak{B}_{22} по абсолютной величине меньше \mathfrak{B}_{11} .

Тип *b* получается, когда \mathfrak{B}_{11} отрицательно и \mathfrak{B}_{22} равно нулю. Этот случай можно рассматривать как предельный для случая *a* или *g*, когда протяженность по оси X_2 становится бесконечной. В этом случае нет одного центра с максимальным выходом, а имеются линии с центрами на оси X_2 . Уравнение имеет вид:

$$Y - Y_S = \mathfrak{B}_{11} X_{11}^2 \quad (14)$$

где Y_S — выход на любой точке по оси X_2 .

Тип *g* имеет место, когда центр находится на оси X_2 в бесконечности. \mathfrak{B}_{11} является отрицательным. Контурная кривая является параболой. Поместив начало координат на какой-нибудь подходящей точке по оси X_2 , получим уравнение параболы в форме:

$$Y - Y_S = \mathfrak{B}_{11} X_1^2 + \mathfrak{B}_2 X_2$$

Коэффициент \mathfrak{B}_2 измеряет скорость роста выхода, т. е. наклон по оси X_2 . Этот тип можно рассматривать как предельный для случая *a* или *g*, когда центр находится на бесконечности.

На практике крайне маловероятно попадание в область типа *b* или *g*. Когда мы имеем дело с типом *b* весьма вероятно, что \mathfrak{B}_{22} не равен нулю и имеет небольшую положительную или отрицательную величину. По этому контурные кривые будут типа *a* или *g*, вытянутые по оси X_2 . Локально это будет иметь вид *b*, но с искривленными линиями. Аналогичным образом маловероятна ситуация, соответствующая случаю *g* с центром на бесконечности. По-видимому, здесь имеет место случай *a* или *g* с центром вне области эксперимента.

Если эффект взаимодействия $b_{12} \neq 0$, то новые оси X_1, X_2 будут повернуты относительно осей x_1, x_2 . Это значит, что максимальное значение, достигнутое при варьировании переменной x_1 , зависит от уровня, на котором находится переменная x_2 . При интерпретации эффекта взаимодействия нужно учитывать также значения b_{11} и b_{22} .

Нужно напомнить, что полученное выражение может рассматриваться как адекватная аппроксимация для функции отклика только в соседстве с областью проведения эксперимента. Если анализ уравнения показывает на то, что максимум смещен из области эксперимента, то это

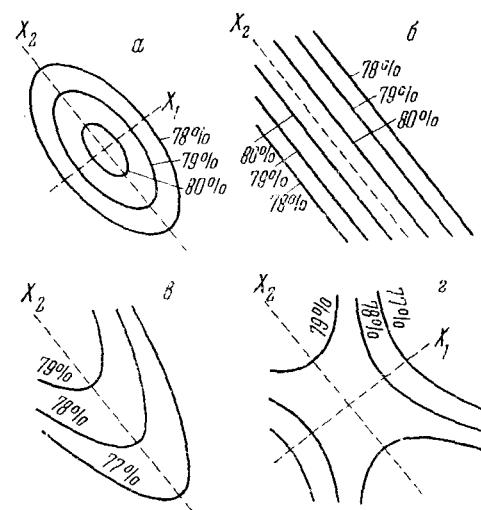


Рис. 7. Системы контурных кривых для уравнений второй степени с двумя переменными

указывает на то, что предыдущие эксперименты привели экспериментатора не к максимальному значению, а к области возрастающего возвышения. В этом случае нельзя сделать какого-либо заключения о положении или о существовании удаленного максимума — внимание экспериментатора здесь должно быть обращено на локальное возвышение, где должны быть поставлены новые дополнительные эксперименты.

Рассмотрим второй пример, относящийся к случаю возрастающего возвышения.

Допустим, что мы получили уравнение

$$Y - 60,64 = 3,672x_1 + 11,661x_2 - 3,514x_1^2 - 0,924x_2^2 + 2,220x_1x_2$$

Координаты точки S и предсказанное значение выхода в этой точке Y_S равны:

$$x_{1S} = 2,370, \quad x_{2S} = 9,157, \quad Y_S = 109,68\%$$

Пользуясь обычными приемами, известными из аналитической геометрии, получаем каноническое уравнение:

$$Y - 109,68 = 3,925X_1^2 - 0,513X_1$$

и уравнения, при помощи которых новые координаты X_1 и X_2 выражаются через старые координаты x_1 и x_2 .

$$X_1 = 0,938(x_1 - 2,370) - 0,348(x_2 - 9,157)$$

$$X_2 = 0,348(x_1 - 2,370) + 0,938(x_2 - 9,157)$$

Здесь контурные кривые представляют собой эллипсы, вытянутые вдоль оси X_2 с максимумом выхода в стационарной точке S . Но эта точка весьма удалена от центра эксперимента O , и здесь нельзя сделать какого-либо заключения о характере поверхности в окрестности точки S . Предсказанный выход в этой точке, близкий к 110%, очевидно, является невозможной величиной. Тем не менее, можно считать, что полученное уравнение достаточно хорошо аппроксимирует локальный участок поверхности в окрестности экспериментальных точек, представляющий интерес для экспериментатора. Рассмотрим теперь проблему в координатах X_1, X_2 . Подставляя значения $x_1=0, x_2=0$ в уравнение для новых координатных осей, получаем координаты центра эксперимента.

$$X_1 = 0,964; \quad X_2 = -9,414.$$

Величины 0,964 и $-9,414$ являются кратчайшими расстояниями точки O от координатных осей X_2 и X_1 соответственно. Ось X_2 проходит вблизи точки O . В силу относительно малого значения величины B_{22} контурные кривые вытянуты по этой оси. Отсюда было сделано заключение о том, что эксперименты были поставлены вблизи области возрастающего возвышения, направление которого совпадает с направлением оси X_2 . Каноническое уравнение было отнесено к новому началу S' с координатами: $X_1=0; X_2=-9,414$. Это — координаты ближайшей точки от O на возвышении. Для новых координатных осей можно написать:

$$X' = X_1; \quad X'_2 = X_2 + 9,414.$$

Подставляя найденные отсюда значения X_1 и X_2 в написанное выше каноническое уравнение, получаем уравнение, отнесенное к новому началу S' :

$$Y - 64,22 = -3,925X'^2 - 0,513X'_2 + 9,659X'_2,$$

где величина 9,659 является мерой наклона возвышения. Возвышение

имеет крутой наклон и в последующем эксперименте должна быть исследована ось возвышения X_2' в направлении увеличения выхода.

Изложенная здесь ситуация иллюстрирована на рис. 8. При большом числе переменных геометрическая иллюстрация оказывается невозможной — в этом случае природа сложной системы часто может быть понята на основании анализа канонической формы уравнения.

3. СЛУЧАЙ БОЛЬШОГО ЧИСЛА НЕЗАВИСИМЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

Когда число факторов $k > 2$, количество экспериментов при постановке всех опытов n^k , где k — число уровней — оказывается значительно больше числа независимых переменных. Например, при четырех факторах и трех уровнях при обычном планировании экспериментов методом дисперсионного анализа, нужно сделать $3^4 = 81$ опыт, хотя число определяемых компонентов для эффектов первого и второго порядков равно всего 15:

	Порядок	Число
β_0 — выход в центре эксперимента	0	1
$\beta_1 \dots \beta_4$ — линейные эффекты	1	4
$\beta_{11} \dots \beta_{44}$ — квадратичные эффекты	2	4
$\beta_{12} \beta_{13} \dots \beta_{34}$ — взаимодействие	2	6
		15

Число опытов может быть уменьшено применением особых приемов планирования эксперимента, называемого композиционным опытом*.

Процедура планирования состоит в следующем: сначала берут полную схему для случая двух уровней так, чтобы можно было определить все эффекты первого порядка и эффекты взаимодействия. Затем добавляются дополнительные точки для определения квадратичных эффектов.

ТАБЛИЦА 13

Опыты	Уровни факторов			Опыты	Уровни факторов		
	x_1	x_2	x_3		x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1	9	- α_1	0	0
2	1	-1	-1	10	α_1	0	0
3	-1	1	-1	11	0	- α_2	0
4	1	1	-1	12	0	α_2	0
5	-1	-1	1	13	0	0	- α_3
6	1	-1	1	14	0	0	α_3
7	-1	1	1	15	0	0	0
8	1	1	1				

эффектами больше, чем второго порядка тогда b_0 будет оценкой для $\beta_0 + \beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33}$; b_1 , b_2 , b_3 , b_{12} , b_{13} и b_{23} будут оценками соответствующих β и β_{123} будет оценкой для ошибок эксперимента. Для оценки β_{11} , β_{22} и β_{33} можно предложить эффективную схему планирования добавив семь точек, одну в центре и другие шесть по координатным осям на расстояниях $\pm \alpha_1$, $\pm \alpha_2$, $\pm \alpha_3$. Матрица планирования будет выглядеть так, как это показано в табл. 13.

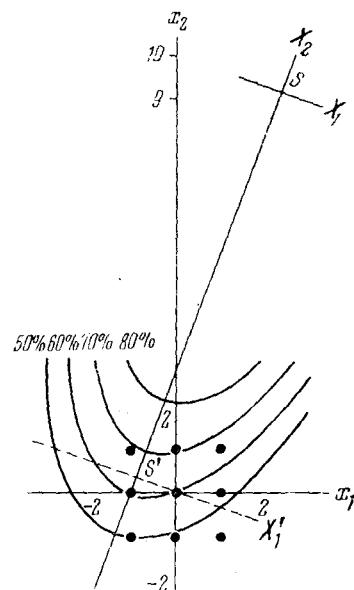


Рис. 8. Каноническое представление области увеличивающегося возвышения для двух переменных

* Композиционным планированием называется такое планирование, при котором число опытов выбирается так, чтобы оно не превышало значительно числа определяемых констант и в то же время позволяло определить все эффекты второго порядка.

Первые восемь точек соответствуют серии опытов с числом экспериментов, равных 2^3 , следующие шесть точек являются точками, расположенными по осям координат, и седьмая точка взята в центре координатной системы. Графически эта схема планирования представлена на рис. 9. Эта система планирования легко может быть обобщена на k факторов, в этом случае выбирают дополнительно $(2k+1)$ точек. Из них $2k$ точек по координатным осям ($\pm a_1, \pm a_2, \dots, \pm a_k$) и одну в центре.

Такая система планирования позволяет использовать последовательный метод экспериментирования. Если первая серия экспериментов покажет, что эффекты первого порядка значительны, а эффекты взаимодействия незначительны, тогда эксперименты можно продолжить без добавочных точек, двигаясь к максимуму методом крутого восхождения. Если же окажется желательным учитывать эффекты второго порядка, то тогда нужно ввести дополнительные точки.

Планирование эксперимента можно сделать ортогональным, если положить $a_1 = a_2 = \dots = a_{12} = a$ и подходящим образом выбрать a . Для 2, 3 и 4 факторов ортогональное планирование эксперимента дано в табл. 14.

ТАБЛИЦА 14

	Число факторов k			
	2	3	4	5
Основной эксперимент с двумя уровнями	2^2	2^3	2^4	$1/2^5$ $(x_1x_2x_3x_4x_5=1)$
Число дополнительных точек $(2k+1)$	5	7	9	11
Расстояние осевых точек от центра	1,000	1,215	1,414	1,547

Во второй колонке дается основное планирование с двумя уровнями. Для случая $k=5$ это $1/2^5$, здесь определяющее отношение $x_1x_2x_3x_4x_5=1$, это планирование может быть получено из полного опыта с числом экспериментов 2^4 и добавлением колонки $x_5=x_1x_2x_3x_4$. В четвертой строчке даны значения a , обеспечивающие ортогональность опыта. Нужно заметить, что ортогональное композиционное планирование для $k=2$ соответствует полному опыту с числом экспериментов 3^2 .

Пример: если основные уровни выбраны так, что -1 и $+1$ соответствуют 65 и 75° , то опыт соответствующей точки $(a, 0, 0)$ для планирования, где $a=-1,215$, будет выполнен при $70^\circ - (5 \times 1,215) = 63,9$.

Нам нужно найти коэффициенты уравнения

$$\eta = \beta_0 x_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (16)$$

Перепишем это уравнение в следующей, более удобной для нас форме:

$$\eta = \eta_0 x_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_{11} + \beta_{22} x_{22} + \beta_{33} x_{33} + \beta_{12} x_{12} + \beta_{13} x_{13} + \beta_{23} x_{23}, \quad (17)$$

где $x_{11} = x_1^2 = \Sigma x_i^2/n$ и т. д.

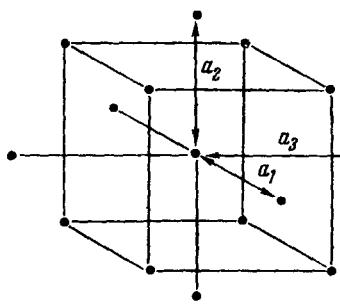


Рис. 9. Трехфакторное композиционное планирование эксперимента

Оценки, полученные при помощи этого уравнения, будут такими же, как раньше, за исключением того, что β_0 определяется не прямо, а из соотношения:

$$b_0 = \bar{y} - b_{11}\Sigma x_1^2/n - b_{22}\Sigma x_2^2/n - b_{33}\Sigma x_3^2/n \quad (18)$$

В таблице для независимых переменных, соответствующих этой форме уравнения и планирования с выбором $a=1,215$, сумма произведений для любых двух колонок равна нулю. Коэффициенты уравнения определяются как раньше: берется сумма произведений значений на соответствующие независимые переменные и делится на сумму квадратов независимых переменных.

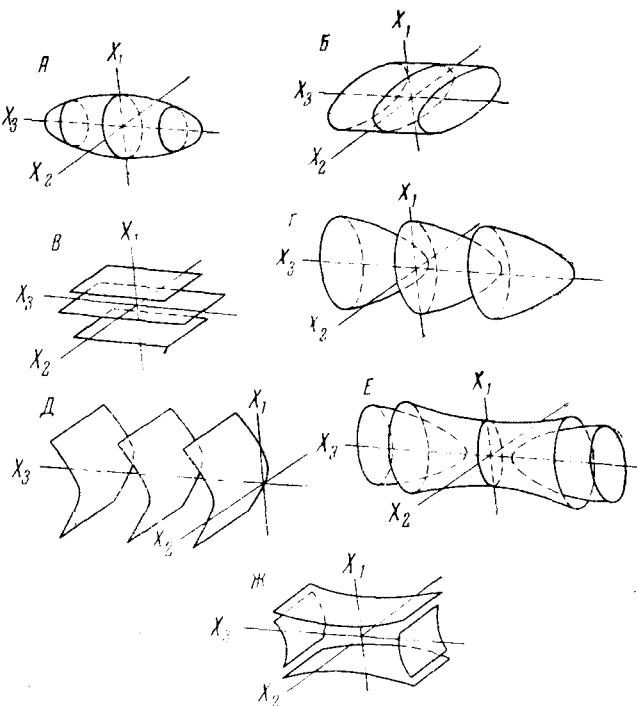


Рис. 10. Некоторые трехмерные контурные поверхности в почти стационарной области

Трехмерные контурные фигуры легко получаются путем обобщения двумерных контуров. Например, фиг. А на рис. 10 представляет поверхность, для которой \mathfrak{B}_{11} , \mathfrak{B}_{22} и \mathfrak{B}_{33} являются отрицательными величинами. Контурная фигура представляет собой эллипсоид вращения. Здесь имеется точка с максимальным выходом для определения значения трех независимых переменных.

Фигура Б — эллиптический цилиндр. В этом случае \mathfrak{B}_{11} и \mathfrak{B}_{22} отрицательны, $\mathfrak{B}_{33}=0$. Ось X_3 является линией максимума (стационарный одномерный уровень). Удаление с этой линии в любом направлении приводит к уменьшению выхода.

Фигура В — плоскость, параллельная плоскости, содержащей оси X_2 и X_3 (стационарный двумерный уровень). В канонической форме \mathfrak{B}_{22} и \mathfrak{B}_{33} равны нулю и \mathfrak{B}_{11} отрицателен.

Фигура Г — контурная поверхность является эллиптическим параболоидом. Центр находится в бесконечности и $\mathfrak{B}_{33}=0$. Помещая начало

координат в подходящей точке по оси X_3 , получаем уравнение второй степени.

$$Y - Y_S = \mathfrak{B}_{11}X_2^2 + \mathfrak{B}_{22}X_2^2 + \mathfrak{B}_3X_3, \quad (19)$$

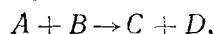
где \mathfrak{B}_{11} и \mathfrak{B}_{22} отрицательны, $\mathfrak{B}_{33}=0$ и \mathfrak{B}_3 является мерой наклона возвышения по оси X_3 . Эта система эквивалентна системе B — здесь мы также имеем линейное возвышение, но возвышение возрастающее, а не стационарное.

Остальные системы читатель может подвергнуть анализу самостоятельно.

В обычной текущей работе, если один или несколько коэффициентов $\mathfrak{B}_{11}, \mathfrak{B}_{22}, \dots, \mathfrak{B}_{kk}$ канонического уравнения малы по сравнению с другими, то можно получить некоторое представление о форме поверхности. Если центр системы находится в непосредственной близости от области эксперимента, система возвышения является приблизительно стационарной. Если же центр системы удален от области эксперимента, то обычно область возрастающего возвышения находится недалеко от центра эксперимента, так как в предыдущих опытах коэффициенты первого порядка были сделаны достаточно малыми. В этом случае для определения характера области возвышения выбирают новое начало координат. Например, если коэффициент \mathfrak{B}_{tt} мал по сравнению с другими, то X_t -ось определяет линейное возвышение, которое проходит вблизи области эксперимента. Новое начало координат выбирают по оси X_t вблизи прежней области экспериментов, и тогда соответствующее уравнение будет содержать коэффициент \mathfrak{B}_t , который (если центр удален от центра планирования) будет определять наклон возвышения.

Если оба коэффициента \mathfrak{B}_{tt} и \mathfrak{B}_{ss} малы по сравнению с другими, плоскость, содержащая оси X_t и X_s , определяет плоское возвышение, которое нормально проходит вблизи области эксперимента. Новое начало отсчета выбирается на плоскости, вблизи предыдущей области экспериментов, и тогда соответствующее уравнение будет содержать коэффициенты \mathfrak{B}_t и \mathfrak{B}_s . Если эти коэффициенты не малы, то это указывает на увеличивающееся возвышение и направление возвышения может быть определено методом «кругового восхождения».

Пример с тремя переменными. Изучалась реакция типа



где два реагента A и B образовывали смесь C и D . Конечный продукт

ТАБЛИЦА 15

Фактор	Уровни		Нулевой уровень	Единица варьирования
	-1	+1		
$T, ^\circ\text{C}$	142	152	147	5
c , концентрация $A, \%$	35	40	37,5	2,5
t , часы	7	10	8,5	1,5

содержал смесь C и D и остатки A и B . Задача эксперимента была получить максимум выхода C при условии, что содержание D не превосходит 20%. Варьировались следующие факторы: температура (T), начальная концентрация A (c), время реакции (t); начальное количество B поддерживалось постоянным. Вначале был выбран 2^3 факторный эксперимент.

Уровни варьирования приведены в табл. 15.

Таким образом единицами варьирования были

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= (T - 147)/5 \\ x_2 &= (c - 37,5)/2,5 \\ x_3 &= (t - 8,5)/1,5 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Планирование эксперимента и результаты опытов приведены в табл. 16.

Пользуясь обычными формулами, были получены следующие результаты:

$b_0 \rightarrow \beta_0 + \beta_{11} + \beta_{22} + \beta_{33}$	$65,64 \pm 0,4$
$b_1 \rightarrow \beta_1$	$1,76 \pm 0,4$
$b_2 \rightarrow \beta_2$	$1,19 \pm 0,4$
$b_3 \rightarrow \beta_3$	$-0,01 \pm 0,4$
$b_{12} \rightarrow \beta_{12}$	$-3,09 \pm 0,4$
$b_{13} \rightarrow \beta_{13}$	$-2,19 \pm 0,4$
$b_{23} \rightarrow \beta_{23}$	$-1,21 \pm 0,4$
$b_{123} \rightarrow 0$	$(0,31 \pm 0,4)$

ТАБЛИЦА 16

Опыты	Уровни факторов			Выход, %
	x_1	x_2	x_3	
1	-1	-1	-1	55,9
2	-1	-1	1	63,3
3	-1	1	-1	67,5
4	-1	1	1	68,8
5	1	-1	-1	70,6
6	1	-1	1	68,0
7	1	1	-1	63,6
8	1	1	1	62,4

На основании предыдущих данных предполагалось, что ошибка опыта $\approx 1\%$.

Здесь видно, что три эффекта взаимодействия велики по сравнению с эффектами первого порядка, поэтому нельзя ожидать существенных результатов от применения метода «крутоого восхождения».

Были добавлены дополнительные точки — одна в центре эксперимента и шесть по координатным осям на расстояниях $a=2$ так, как это показано в табл. 17.

Результаты дополнительных экспериментов представлены в табл. 18. Здесь при планировании экспериментов нет полной ортогональности. Величина a выбрана равная двум*, для того чтобы уменьшить дисперсию определения коэффициентов при членах второго порядка. Для эффектов первого порядка и эффектов взаимодействия планирование эксперимента остается ортогональным, поэтому соответствующие коэффициенты определяются так, как это было показано выше [(см. формулы (5)). Коэффициенты b_0 , b_{11} , b_{22} и b_{33} получают, решая уравнения:

$$15b_0 + 16b_{11} + 16b_{22} + 16b_{33} = 976,0$$

$$16b_0 + 40b_{11} + 8b_{22} + 8b_{33} = 1014,3$$

$$16b_0 + 8b_{11} + 40b_{22} + 8b_{33} = 1055,1$$

$$16b_0 + 8b_{11} + 8b_{22} + 40b_{33} = 1041,9$$

Решение этих уравнений удобно производить при помощи инверсии матриц. Пользуясь обычными методами матричной алгебры, получаем обратную матрицу:

$$\frac{1}{238} \begin{bmatrix} 224 & -64 & -64 & -64 \\ -64 & 26 & 17 & 17 \\ -64 & 17 & 26 & 17 \\ 64 & 17 & 17 & 26 \end{bmatrix}$$

Коэффициенты b_0 , b_{11} , b_{22} и b_{33} получаем, пользуясь обычными приемами. Например,

$$b_0 = \frac{1}{238} [(976 \times 224) - (64 \times 1014,3) - (64 \times 1055,1) - (64 \times 1041,9)]$$

$$\text{и } \sigma^2 \{b\} = (224/228) \sigma^2.$$

* Выбирать $a > 3$ не разумно, так как при этом увеличиваются эффекты взаимодействия высших порядков.

Принимая $\sigma^2 = 1$, получаем $\sigma_b = 0,9$.

Окончательный результат получаем в следующем виде:

$$\begin{array}{ll} b_0 = 67,711 \pm 0,9 & b_{22} = -0,264 \pm 0,3 \\ b_1 = 1,944 \pm 0,3 & b_{33} = -0,676 \pm 0,3 \\ b_2 = 0,906 \pm 0,3 & b_{12} = -3,088 \pm 0,4 \\ b_3 = 1,096 \pm 0,3 & b_{13} = -2,188 \pm 0,4 \\ b_{11} = -1,539 \pm 0,3 & b_{23} = -1,212 \pm 0,4 \end{array}$$

Оценка остаточной средней суммы квадратов равна 4,85 при пяти степенях свободы. Эта величина оказалась больше ожидаемой, но она не настолько велика, чтобы считать неприемлемым приближение второй степени. Если положить, что это приближение является достаточно хорошим, и за оценку для дисперсии, обусловленной ошибками эксперимента, взять величину 4,85, то значения σ_b , приведенные выше, надо умножить на $\sqrt{4,85} = 2,20$.

Полученное уравнение

$$\begin{aligned} Y = & 67,711 + 1,944 x_1 + 0,906 x_2 + 1,069 x_3 - \\ & - 1,539 x_1^3 - 0,264 x_2^2 - 0,676 x_3^2 - 3,088 x_1 x_2 - \\ & - 2,188 x_1 x_3 - 1,212 x_2 x_3 \end{aligned}$$

нужно привести к канонической форме.

Находим новое начало координат S . Для этого дифференцируем уравнение по переменным x_1, x_2, x_3 и приравниваем производные нулю:

$$\begin{aligned} 2b_{11} + b_{12}x_2 + b_{13}x_3 &= -b_1 \\ b_{12}x_1 + 2b_{22}x_2 + b_{23}x_3 &= -b_2 \\ b_{12}x_1 + b_{23}x_2 + 2b_{33}x_3 &= -b_3 \end{aligned}$$

Для рассматриваемого случая имеем:

$$\begin{aligned} 3,078x_1 + 3,088x_2 + 2,188x_3 &= 1,944 \\ 3,088x_1 + 0,528x_2 + 1,212x_3 &= 0,906 \\ 2,188x_1 + 1,212x_2 + 1,352x_3 &= 1,069 \end{aligned}$$

Решая эти уравнения, получаем координаты:

$$x_{1S} = 0,66, \quad x_{2S} = 0,215, \quad x_{3S} = 0,501.$$

Подставляя эти значения в написанное выше уравнение, получаем предсказанное значение выхода $Y_S = 68,14$.

Переходя к привычным единицам измерения [по формулам (20)], получаем координаты стационарной точки:

$$T_S = 147,3^\circ; \quad c_S = 38,04\%; \quad t_S = 9,25 \text{ часов.}$$

Для того чтобы получить уравнение в канонической форме

$$Y - Y_S = \mathfrak{B}_{11}X_1^2 + \mathfrak{B}_{22}X_2^2 + \mathfrak{B}_{33}X_3^2$$

нужно найти значения коэффициентов $\mathfrak{B}_{11}, \mathfrak{B}_{22}$ и $\tilde{\mathfrak{B}}_{33}$, решая характеристическое уравнение:

$$f(\mathfrak{B}) = \begin{vmatrix} b_{11} - \mathfrak{B} & \frac{1}{2}b_{12} & \frac{1}{2}b_{13} \\ \frac{1}{2}b_{12} & b_{22} - \mathfrak{B} & \frac{1}{2}b_{23} \\ \frac{1}{2}b_{13} & \frac{1}{2}b_{23} & b_{33} - \mathfrak{B} \end{vmatrix}$$

или

$$f(\mathfrak{B}) = \mathfrak{B}^3 + \alpha\mathfrak{B}^2 + \beta\mathfrak{B} + \gamma = 0,$$

где α , β и γ подсчитываются по известным значениям b_{11} , b_{12} , и т. д., а три коэффициента уравнения дают значения коэффициентов канонического уравнения. В рассматриваемом примере имеем:

$$\mathfrak{B}_{11} = -3,189; \mathfrak{B}_{22} = -0,068, \mathfrak{B}_{33} = 0,781.$$

Далее обычным методом находим уравнения, при помощи которых новые координаты выражаются через старые:

$$\left. \begin{aligned} X_1 &= 0,7511(x_1 - x_{1S}) + 0,4334(x_2 - x_{2S}) + 0,4443(x_3 - x_{3S}) \\ X_2 &= 0,3065(x_1 - x_{1S}) + 0,3333(x_2 - x_{2S}) - 0,3397(x_3 - x_{3S}) \\ X_3 &= 0,5848(x_1 - x_{1S}) - 0,8044(x_2 - x_{2S}) - 0,1044(x_3 - x_{3S}) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Для уравнения написанного в канонической форме

$$Y - 68,14 = -3,190 X_1^2 - 0,069 X_2^2 + 0,780 X_3^2$$

коэффициент \mathfrak{B}_{22} пренебрежимо мал по сравнению с \mathfrak{B}_{11} и \mathfrak{B}_{33} и, по-видимому, не отличается значимо от нуля. Коэффициент \mathfrak{B}_{33} положителен и если значение его реально, то это указывает на то, что выход должен увеличиться при движении от точки S по оси X_3 в любом направлении (положительном и отрицательном). Серии специальных опытов не подтвердили это предположение. Дополнительные точки были включены в эксперимент и произведены новые подсчеты, показавшие, что не только \mathfrak{B}_{22} , но и \mathfrak{B}_{33} пренебрежимо мал по сравнению с \mathfrak{B}_{11} , величина которого существенно не изменилась после добавления новых экспериментальных точек.

Пренебрегая коэффициентами \mathfrak{B}_{22} и \mathfrak{B}_{33} , каноническое уравнение приводим к виду:

$$Y - 68,4 = -3,190 X_1^2.$$

или

$$X_1 = \pm \sqrt{\frac{Y - 68,4}{-3,190}}$$

Это уравнение пары плоскостей с величиной выхода Y . Подставляя сюда значение $Y_S = 68,14$, получаем уравнение плоскости $X_1 = 0$, на которой выход максимальен и равен 68%. Из первого уравнения (21) получаем уравнение плоскости, отнесенное к системе x -координат

$$0,7511(x_1 - x_{1S}) + 0,4334(x_2 - x_{2S}) + 0,4443(x_3 - x_{3S}) = 0$$

или переходя к единицам T , c , t , имеем:

$$0,1502T + 0,1954c + 0,2962t = 32,30$$

Это уравнение определяет серию альтернативных условий, дающих один и тот же выход. На рис. 11 представлены эти плоскости максимального выхода и соответствующие плоскости для выхода $Y = 60$. Эти примеры являются иллюстрацией той ситуации, когда изменение одних переменных компенсируется соответствующим изменением других переменных.

Альтернативные условия, обеспечивающие получение одного и того же выхода наглядно представлены на рис. 11.

Следующим этапом исследования было нахождение условий, при которых выход $D < 20\%$. Нужно было найти ту область максимальной пло-

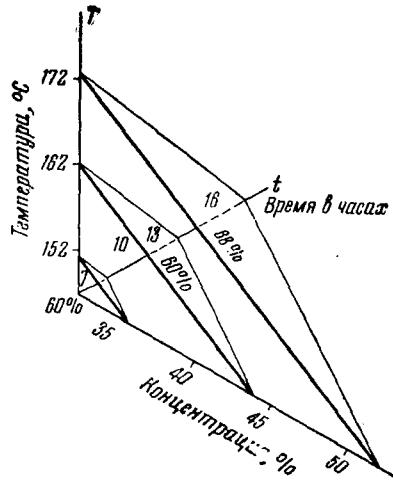


Рис. 11. Почти стационарная плоскость (выход $\sim 68\%$) и плоскости, соответствующие выходу 60%

скости, на которой $Z < 20\%$. Было получено уравнение второй степени:

$$Z = 18,379 + 5,150x_1 + 2,362x_2 + 2,188x_3 + 0,728x_1^2 + \\ + 0,103x_2^2 + 1,303x_3^2 + 2,175x_1x_2 + 2,075x_1x_3 + 1,300x_2x_3$$

Это уравнение было преобразовано к координатным осям X , затем были подставлены значения $X_1 = 0$, $Z = 20$ и получено уравнение:

$$-0,855 = -0,319X_2 + 0,972X_3 + 0,380X_2^2 - 0,712X_3^2 - 0,079X_2X_3$$

Это уравнение определяет границу (20% или более) для Z на поверхности максимального выхода, как это показано на рис. 12.

III. ОБЗОР РАБОТ ПО ПРИМЕНЕНИЮ МЕТОДА БОКСА — УИЛЬСОНА

В настоящее время уже имеются многочисленные примеры применения этого метода в исследованиях, выполненных в Великобритании и США. В работе³ указывается, что в American Cyanimid Company около половины задач, возникающих в связи с широкими химическими исследованиями, решается при помощи этого метода. Но он все же еще не стал массовым методом исследования — широкому его внедрению препятствует, по-видимому, традиционная система образования, при которой химики, металлурги и даже физики не знакомятся в достаточной степени с идеями и возможностями современной математической статистики.

Идея метода и примеры его применения изложены в многочисленных журнальных статьях, технических отчетах и монографиях^{2, 4, 5}. В 1956 и 1957 гг. в США было проведено три трехдневных учебных семинара⁶.

В математической литературе, посвященной этому вопросу, даже примеры, доведенные до числовых расчетов, излагаются в абстрактной форме так, как это было показано в предыдущем разделе. Рассмотрим еще несколько относящихся сюда примеров. В⁷ изучалась химическая система, которая может быть описана двумя последовательными конкурирующими реакциями.



где исходное вещество bNb содержит большое молекулярное ядро N , к которому присоединены две группы b . Целью работы было получение максимального выхода продукта aNb при варьировании температурой, временем реакции и концентрацией вещества. В³ рассматривается три проблемы: 1) трехфакторная задача, связанная с высушиванием при разбрзгивании; 2) максимум выхода промежуточной органической реакции $A + B + C = \text{продукт} + \text{промежуточный продукт}$; в качестве независимых переменных брались отношения A/C и B/C ; 3) реакция, протекающая в нескольких последовательных реакционных сосудах; изучалось пять факторов; концентрация исходных продуктов, один качественный фактор на двух уровнях и эффект от применения последовательных реакторов. Иногда химико-технологические задачи решаются непосредственно в экономическом аспекте. Например, в⁸ при разработке технологии получения продукта C путем сплавления исходных продуктов

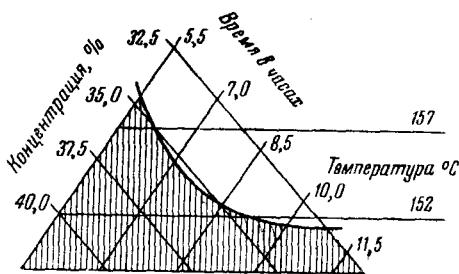


Рис. 12. Плоскость максимального выхода для продукта C ($\sim 68\%$). Выход для продукта D больше 20% в заштрихованной области

найти, как это было показано в предыдущем разделе. Рассмотрим еще несколько относящихся сюда примеров. В⁷ изучалась химическая система, которая может быть описана двумя последовательными конкурирующими реакциями.

A и *B* изучалось влияние температуры плавления, времени плавления и молярного соотношения *A* к *B* на стоимость единицы продукта *C*, которая определялась как выходом продукта *C*, так и затратами, которые изменялись с изменением технологии процесса. При постановке опытов в проведении вычислений стоимость продукта *C* рассматривалась как непосредственно измеряемая зависимая переменная.

В статьях, опубликованных в отраслевых журналах, приведены примеры, в которых конкретизированы рассматриваемые задачи. Например, в⁹ поверхность отклика была построена при изучении правильности определения сульфата в суперфосфате. В¹⁰ изучалось водолотложение отожженных белых керамических материалов в зависимости от состава исходного сырья (три фактора) и температуры отжига.

При помощи линейной регрессии¹¹ изучался процесс осаждения CaHPO_4 . Варьировалось четыре фактора: температура осаждения, концентрация реагентов $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{CaCl}_2]$, скорость добавления первого из реагентов ко второму. В¹² предложена специальная форма таблицы, позволяющая в стандартной и наглядной форме представлять результаты всех вычислений, связанных с методом «кругового восхождения». Один из примеров применения таблицы относится к выбору состава сложнолегированной стали, обеспечивающего оптимальное сопротивление на разрыв при высокой температуре.

Ряд работ относится к органической химии: изучался процесс катализитического окисления нафтилина в парообразном состоянии¹³, исследовалась полимеризация винилхлорида в эмульсионной среде¹⁴; отыскивались условия, обеспечивающие максимум выхода 3-аминопропионитрила¹⁵. В¹⁶ при оптимизации каталитического крекинга метод Бокса — Уильсона сочетался с методом линейного программирования. Производилось изучение склеивающей способности полиэтиленовых вощеных оберточных материалов¹⁷.

Имеются интересные примеры применения этого метода в биохимии. В¹⁸ отыскивалось оптимальное соотношение лимонно-кислого натрия (%), глицерина (%) и времени установления равновесия на максимальную выживаемость сперматозоидов быка после их замораживания при —79°. В^{19, 20} изучалось взаимное влияние меди, железа, и молибдена на рост и питание салата. При проведении исследования изучались эффекты взаимодействия для Си, Мо и Fe; выяснялось, оказывает ли влияние форма, в которой находятся азот и исходная валентность ионов железа, на эффекты взаимодействия, связанные с наличием меди и на критический уровень меди в растении; определялись концентрации Си, Мо и Fe, приводящие к наибольшему росту.

Технические отчеты и труды некоторых конференций, указанные в приведенной ниже библиографии, оказались для нас недоступными, и только по названию работ мы можем судить об опубликованных там исследованиях. Например, в²¹ изучалась динамическая емкость пульсирующей экстракционной колонки, при этом, как указывается в⁷, там возникла необходимость в представлении экспериментальных данных при помощи полинома третьей степени; в²² рассматривалось планирование эксперимента при производстве металлов; в²³ изучался каталитический крекинг и т. д.

Теоретические основы метода впервые были изложены в¹, дальнейшее развитие теории планирования экстремального эксперимента дано в²⁴, где введена концепция функции дисперсии и приведены соображения в пользу сферической функции дисперсии. Экспериментатор заранее не имеет представления о том, где находится наиболее интересная для него точка. Поэтому он, естественно, должен стремиться к такому планированию эксперимента, при котором дисперсия предсказанного выхода была бы одинаковой для всех точек, находящихся на одном и том же расстоянии от центра эксперимента. Такое планирование было

названо «вращательным», так как в этом случае прямоугольные оси планирования эксперимента могут принять любую ориентацию, не изменяя доверительных границ для дисперсии предсказанного выхода в любой точке поверхности отклика. Для трех факторов вращательным планированием будет, например, центральное композиционное планирование с расположением точек в вершинах куба и встроенным в него восьмигранника (см. рис. 9), если координаты последнего будут $(\pm 1,68, 0, 0)$, $(0, \pm 1,68, 0)$, $(0, 0 \pm 1,68)$. Примеры применения вращательного планирования эксперимента приведены в^{4, 5, 19–20}.

В²⁴ рассмотрено вращательное планирование эксперимента, имеющее удовлетворительные функции дисперсии для полиномов первой и второй степени и для числа независимых переменных $= 2, 3 \dots \infty$. В²⁵ обращается внимание на то, что поверхность отклика, представленная при помощи полинома, является только приближением к действительной поверхности отклика — кроме случайных ошибок здесь можно ожидать также и систематические ошибки. В связи с этим, выдвигается ряд дополнительных требований к планированию эксперимента.

При знакомстве с этим методом у химика неизбежно возникает вопрос о том, в каком взаимоотношении находится новая система планирования и интерпретация эксперимента с обычными, привычными для химика теоретическими представлениями. Эти два подхода взаимно дополняют друг друга. Для того чтобы наметить общие контуры эксперимента, разумно выбрать факторы, подлежащие варьированию, и уровня варьирования — нужно базироваться на представлениях общетеоретического характера. В то же время ясно, что, исходя из общетеоретических сопрежений, обычно не удается точно предсказать те условия эксперимента, которые бы обеспечивали максимум выхода синтезируемого продукта, минимальную его стоимость и пр. Между теоретическими построениями и отработанным химическим процессом всегда имеется промежуточное звено — экспериментальная работа. Это звено часто называлось «ползучим эмпиризмом», поскольку до сих пор не было разработано общих основ экстремального эксперимента. Поясним это на примере с марганцовским металлургическим процессом. Около ста лет используется этот химический процесс для получения стали. Были затрачены большие усилия на разработку теории процесса, и несмотря на это, все же не представляется возможным, основываясь только на работах теоретического характера, составить детальную программу, пригодную, например, для управления процессом при помощи электронных вычислительных машин. Между теорией металлургического процесса и готовой сталью имеется промежуточное звено — сталевар, который на основании накопленного им опыта не тривиальным образом перерабатывает информацию, поступающую к нему в процессе плавки, и принимает решения, позволяющие оптимальным образом вести процесс. При этом не имеется каких-то достаточно formalizованных правил для переработки информации и получения нужных выводов, степень надежности которых не оценивается. Решение экстремальной задачи здесь в значительной степени происходит интуитивно — теория марганцовского процесса дает возможность наметить только общее направление процесса, но она оказывается недостаточной для его детального описания. Аналогичное положение имеет место в любом сложном химическом процессе, протекающем как в производственных, так и в лабораторных условиях. Метод Бокса — Уильсона позволяет перейти от интуитивных методов работы к строго formalизованным, математически обоснованным приемам решения экспериментальных экстремальных задач.

Опыт показал, что этот метод может найти также применение и при решении некоторых теоретических задач в химии. В упомянутой выше работе⁷ при изучении химической системы, описываемой урав-

нениями реакций (22), производилось интересное сопоставление эмпирической и теоретической поверхности отклика. Первая из этих поверхностей была получена путем произвольного представления экспериментального материала при помощи полинома, вторая — путем представления экспериментального материала при помощи функции, полученной из общетеоретических соображений по кинетике химических реакций. Подобные сопоставления позволяют уточнить механизмы процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. G. E. P. Box, K. B. Wilson, On the experimental attainment of optimum conditions, J. Royal Statistical Soc. (B), **13**, 1 (1951).
- 2. O. L. Davies, (ed.), The Design and Analysis of Industrial Experiments, Hafner Publishing Co., New York (1956), Oliver and Boyd, London, Edinburgh (1956).
- 3. R. M. De Baun, A. M. Schneider, Experiments with response surface designs, стр. 235 в книге⁴.
- 4. V. Chew (ed.) Experimental designs in industry, John Wiley and Sons Inc., New York; Chapman and Hall Ltd., London, 1958 (см. библиографию к книге — 33 наименования).
- 5. W. G. Cochran, G. M. Cox, Experimental designs, John Wiley and Sons Inc., New York, 1957.
- 6. Ind. Quality Control, **13**, 37 (1957).
- 7. G. E. P. Box, P. V. Youle, The exploration and exploitation of response surfaces: An example of the link between the fitted surface and the basic mechanism of the system, Biometrics, **11**, 287 (1955).
- 8. G. E. P. Box, The exploration and exploitation of response surfaces. Some general considerations and examples, Biometrics, **10**, 16, (1954).
- 9. A. G. C. Morris, S. J. Bozalek, The determination of sulphate in superphosphate, Anal. Chim. Acta, **21**, 215, (1959).
- 10. W. C. Hackler, W. W. Kriegel, R. J. Hadar, Effect of raw material ratios on absorption of whiteware compositions, J. Am. Ceramic Soc., **39**, 20, (1956).
- 11. A. J. Comstock, S. J. Jurinack, R. W. Mooney, Precipitation of calcium hydrogen orthophosphate, Ind. Eng. Chem., **51**, 325 (1959).
- 12. C. H. Li, Worksheet gives optimum conditions, Chemical Engineering, **65**, 151 (1958).
- 13. N. L. Franklin, P. H. Pinchbeck, F. Popper, A statistical approach to catalyst development; Part II: The integration of process and catalyst variables in the vapour phase oxidation of naphthalene, Trans. Inst. Chem. Eng., **36**, 259 (1958).
- 14. J. T. Lazar, A study of particle initiation in vinyl chloride emulsion polymerization using response surface experimentation, J. of Appl. Polymer Sci., **1**, 11 (1959).
- 15. E. M. Smolin, L. C. Reegle, Continuous high pressure synthesis of 3-Aminopropionitrile, Ind. & Eng. Chem., **50**, 1115 (1958).
- 16. R. W. Schrage, Optimizing a catalytic cracking operation by the method of steepest ascent, Operation Research, **6**, 498 (1958).
- 17. D. S. Brown, W. R. Turner, A. C. Smith, Sealing strength of waxpolyethylene blonde, Tappi, **41**, 295 (1958).
- 18. R. G. Cragle, R. M. Myers, R. K. Waugh, J. S. Hunter, R. L. Anderson, The effects of various levels of sodium citrate, glycerol, and equilibration time on survival of bovine spermatozoa after storage at — 79° C, J. Dairy Sci., **38**, 508 (1955).
- 19. R. J. Hader, H. E. Harvard, D. D. Mason, D. P. Moore, An investigation of some of the relationships between copper, iron, and molybdenum in the growth and nutrition of lettuce, Proc. Am. Soil. Sci. Soc. **21**, 59 (1957).
- 20. D. P. Moore, M. E. Harvard, D. D. Mason, R. J. Hader, W. L. Lett, W. A. Jackson, An investigation of some of the relationships between copper, iron, and molybdenum in accumulation of Cu and Fe, Proc. Am. Soil Sci. Soc., **21**, 65 (1957).
- 21. F. P. Pike и др., Application of statistical procedures to a study of the flooding capacity of a pulse column, North Carolina State College, Chem. Eng. Techn. Report, 1954.
- 22. P. Whidden, Design of experiment in metals processing, Trans. 10-th Ann. Conv. American Society for Quality Control, 1956, 677.
- 23. C. T. Shewell, Paper studies in catalytic cracking, Trans. 10-th Ann. Conv. American Society for Quality Control, 1956, 1.
- 24. G. E. P. Box, J. S. Hunter, Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces, Annals of Mathematical Statistics, **28**, 195 (1957).
- 25. G. E. P. Box, N. R. Draper, A basis for the selection of a response surface design, реферат № 1923, в International Journal of Abstracts of Statistical Methods in Industry, **6**, 91 (1959).
- 26. А. Вальд, Последовательный анализ, ИЛ, 1960.