

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY
WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ

mgr inż. Jan Ćwirko

PORÓWNANIE STATYSTYCZNYCH METOD PLANOWANIA
EKSPERYMENTU W REAKCJI EPOKSYDACJI
1,5,9-CYKLODODEKATRIENU
WODORONADTLENKIEM TERT-BUTYLU

Promotor

Prof. dr hab. inż. Eugeniusz Milchert

Szczecin 2010

SPIS TREŚCI

1. STRESZCZENIE	4
2. WSTĘP	6
3. CZĘŚĆ LITERATUROWA	8
3.1. Wpływ podstawowych parametrów na przebieg procesu epoksydacji	8
3.1.1. Stosunek molowy	8
3.1.2. Temperatura i czas reakcji	9
3.1.3. Stężenie katalizatora	10
3.1.4. Rozpuszczalniki	12
3.2. Katalizatory homogeniczne	16
3.3. Epoksydacja CDT	19
3.4. Statystyczne metody planowania doświadczeń	21
3.4.1. Matematyczny model obiektu badań. Funkcje regresji	23
3.4.2. Założenia podstawowe dla modeli regresyjnych i wielkości wejściowych	25
3.4.3. Aproksymacja i metoda najmniejszych kwadratów	26
3.4.4. Obciążenia w estymatorach uzyskanych metodą najmniejszych kwadratów spowodowane liczbą zmiennych wejściowych	28
3.4.5. Obciążenia w estymatorach uzyskanych metodą najmniejszych kwadratów spowodowanych przez rodzaj planu	30
3.4.6. Obciążenie modelu spowodowane zmianą liczby układów planu	33
3.4.7. Wybór najlepszego podzbioru zmiennych niezależnych do budowy modelu matematycznego	36
3.4.8. Procedury wyboru najlepszego podzbioru	39
3.4.8.1. Współczynnik korelacji wielokrotnej R^2	39
3.4.8.2. Skorygowany współczynnik korelacji wielokrotnej $R_{\text{skor.}}^2$	39
3.4.8.3. Statystyka C_p Mallowa	40
3.4.9. Diagnostyka modelu. Badanie reszt	41
3.4.10. Plany optymalne i optymalność	42
3.4.11. Kryteria optymalności D E G i A	43
3.4.12. Unormowana wariancja funkcji regresji	45
3.4.13. Porównanie planu jednoczynnikowego (tradycyjnego) z planem opartym na współczesnej metodologii eksperymentu	45
3.5. Statystyczne plany eksperymentu	48
3.5.1. Plany ortogonalne Boxa-Wilsona	49
3.5.2. Plany rotalne	50
3.6. Przegląd innych planów powierzchni odpowiedzi	53
3.7. Cel i zakres badań	67
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	69
4.1. Wybór modelowej reakcji – wpływ parametrów procesowych	69
4.2. Materiały i metody opisu procesu	70
4.2.1. Sposób prowadzenia procesu epoksydacji	70

4.3.	Wybór modeli na podstawie wyników planu rotalnego	71
4.4.	Normowanie zmiennych	72
4.5.	Opis wykorzystywanych obliczeń	73
4.6.	Konwersja CDT wg planu rotalnego	77
4.6.1.	<i>Analiza danych</i>	77
4.6.2.	<i>Analiza wariancji</i>	78
4.6.3.	<i>Wstępny wybór modelu</i>	79
4.6.4.	<i>Model matematyczny konwersji CDT</i>	83
4.6.5.	<i>Badanie wybranego modelu - reszty</i>	83
4.7.	Model matematyczny konwersji WNTB wg planu rotalnego	85
4.8.	Model matematyczny selektywności ECDD/CDT wg planu rotalnego	85
4.9.	Model matematyczny wydajności ECDD/CDT wg planu rotalnego	85
4.10.	Plan ortogonalny	86
4.11.	Model matematyczny konwersji CDT wg planu ortogonalnego	87
4.12.	Konwersja WNTB wg planu ortogonalnego	87
4.12.1.	<i>Analiza danych</i>	87
4.12.2.	<i>Analiza wariancji</i>	91
4.12.3.	<i>Porównanie modeli uzyskanych z podzbiorów 2, 3, 4 i 5</i>	95
4.12.4.	<i>Badanie modelu</i>	101
4.13.	Model matematyczny selektywności ECDD/CDT wg planu ortogonalnego	103
4.14.	Model matematyczny wydajności ECDD/CDT wg planu ortogonalnego	104
4.15.	PORÓWNANIE PLANU ROTALNEGO I ORTOGONALNEGO	105
4.15.1.	<i>Porównanie macierzy kowariancji i macierzy obciążeń</i>	106
4.15.2.	<i>Wariancje i błędy standardowe współczynników b_i, b_{ii} i b_{ij}</i>	111
4.15.3.	<i>Wpływ jakości otrzymanych wyników i rodzaju planu na jakość modeli aproksymacyjnych</i>	115
4.15.4.	<i>Wariancje unormowane i wariancje wartości przewidywanych</i>	119
4.15.5.	<i>Porównanie funkcji</i>	124
4.15.6.	<i>Test Chow</i>	130
4.15.7.	<i>Walidacja przez przewidywanie</i>	132
4.15.8.	<i>Porównanie nałożonych powierzchni odpowiedzi wyznaczonych dla konwersji CDT, selektywności ECDD/CDT i wydajności ECDD/CDT z planu ortogonalnego i rotalnego</i>	136
3.4.8.4.	<i>Konwersja CDT</i>	136
3.4.8.5.	<i>Selektywność ECDD/CDT</i>	142
3.4.8.6.	<i>Wydajność ECDD/CDT</i>	148
4.15.9.	<i>Podsumowanie i wnioski</i>	154
5.	LITERATURA	160

1. STRESZCZENIE

W doświadczeniach laboratoryjnych i przemysłowych często zachodzi konieczność ustalania wartości optymalnych parametrów dla pracy urządzeń i różnych badanych procesów. Jeżeli znana jest postać matematyczna obiektu i występujące tam zależności to wykorzystuje się modelowanie i symulacje, natomiast tam gdzie nie jest to możliwe stosuje się metody oparte na doświadczeniu i na statystyce matematycznej w tym statystyczne metody planowania eksperymentu. Statystyczne metody planowania eksperymentu wymagają używania specjalnie zbudowanych planów eksperymentu, z których należy wymienić najczęściej stosowane plany ortogonalne i rotalne.

W niniejszej pracy porównano plan ortogonalny z planem rotalnym w reakcji epoksydacji 1,5,9-cykłododekatrienu (CDT) za pomocą wodoronadtlenku tert-butyłu (WNTB) w obecności sześciokarbonylku molibdenu. Reakcje epoksydacji prowadzono zmieniając: stosunek molowy CDT/WNTB, stężenie katalizatora $\text{Mo}(\text{CO})_6$ i czas reakcji. Stosunek molowy CDT/WNTB zmieniano w zakresie 1 – 5, stężenie katalizatora w zakresie od 0,000528 do 0,00528 g/cm³ a czas reakcji od 20 do 120 minut. Przeprowadzono 15 epoksydacji wg planu ortogonalnego i 20 wg planu rotalnego. W wyniku reakcji otrzymywano epoksycykłododekadien (ECDD), którego ilościową zawartość w mieszaninie poreakcyjnej oznaczano za metodą chromatograficzną.

Na podstawie uzyskanych wyników zbudowano cztery modele matematyczne z każdego planu: konwersji CDT, konwersji WNTB, selektywności ECDD/CDT i wydajności ECDD/CDT. Porównano plany eksperymentu i modele matematyczne otrzymane z tych planów. Plan rotalny i ortogonalny porównano bezpośrednio przez analizę ich macierzy kowariancji $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}$. Do porównań otrzymanych modeli matematycznych zastosowano współczynnik korelacji wielokrotnej R^2 , współczynnik skorygowany $R_{\text{skor.}}^2$, C_p Mallowa, średni kwadrat reszt MSR, test Chow, walidację krzyżową, wariancję $D^2(\hat{y}_k)$ i parametry jakościowe modeli matematycznych, takie jak błędy standardowe współczynników b (b_0 , b_i , b_{ii} , b_{ij}). Zbadano także wpływ każdego parametru na wielkość wyjściową (ECDD).

Przeprowadzone porównania potwierdziły, że plan rotalny ma lepsze właściwości od planu ortogonalnego. Nie oznacza to jednak, że modele otrzymane z tego planu będą zawsze miały bardziej korzystne charakterystyki od modeli otrzymanych z planu ortogonalnego. Pokazano, że za jakość modeli odpowiada nie tylko struktura planu eksperymentu, ale również odpowiedni dobór zmiennych w modelu i dokładność z jaką realizowane są doświadczenia. Z tego powodu tylko modele konwersji CDT i wydajności ECDD/CDT otrzymane z planu rotalnego były lepsze.

WYKAZ UŻYWANYCH SKRÓTÓW

CDT – 1,5,9 – cyklododekatrien

WNTB – wodoronadtlenek tert-butyłu

ECDD – 1,2-epoksycyklododeka-5,9-dien

TBP – nadtlenek t-butyłu

X, x, x – wielkość wejściowa, zmienna wejściowa, parametr

$\mathbf{x}$ – wielkość wejściowa w postaci wektora macierzy

$\mathbf{x}^T$ – wektor $[1, x_1, x_2, x_3]$

$\mathbf{X}$ – macierz planu eksperymentu

$\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ – macierz informacyjna (T – transpozycja macierzy)

$(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}$ – macierz kowariancji

y, y – wielkość wyjściowa, zmienna wyjściowa

$\hat{y}$ – przewidywana wielkość wyjściowa, gdy b_0 i b_1 są określone

$\mathbf{Y}$ – wielkość wyjściowa w postaci macierzy

$\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_n$ – współczynniki (parametry) modelu, $\boldsymbol{\beta}$ – wektor macierzowy współczynników

$b_0, b_1, \dots, b_n$ – estymatory współczynników (parametrów) modelu (współczynniki główne $b_i = b_1, b_2$ i b_3 , współczynniki interakcji $b_{ij} = b_{12}, b_{13}$ i b_{23} , współczynniki wyrazów kwadratowych b_{ii} lub $b_i^2 = b_{12}, b_{22}$ i b_{32})

R^2 – współczynnik korelacji wielokrotnej

$R_{\text{skor.}}^2$ – skorygowany współczynnik korelacji wielokrotnej

k – liczba zmiennych wejściowych

p – prawdopodobieństwo

σ^2 – wariancja błędów obserwacji wielkości wyjściowej

K – liczba wymiarów (K – wektorów stanowiących kolumny macierzy)

Γ – funkcja gamma

W, SW-W – test Shapiro-Wilka

SS – suma kwadratów

df – stopnie swobody

MSR – średni kwadrat reszt

F – wartości rozkładu F-Snedecora lub test Chow

p – wartości prawdopodobieństwa obliczone dla wyznaczonych wartości rozkładu F

$\hat{y}_{irot}$ – średnie wartości aproksymowane – model rotalny [%]

$\hat{y}_{iort}$ – średnie wartości aproksymowane – model ortogonalny [%]

$\hat{y}_{iort} - \hat{y}_{irot}$ – różnica pomiędzy średnimi wartościami aproksymowanymi [%]

U_{ort} – szerokość przedziału ufności dla wartości aproksymowanych przez model ortogonalny [%]

U_{rot} – szerokość przedziału ufności dla wartości aproksymowanych przez model rotalny [%]

tr – ślad macierzy

$\mathbf{A}$ – macierz obciążeń

SSR – sumy kwadratów reszt,

SST – całkowita suma kwadratów

RSS_p – suma kwadratów reszt (błędu) modelu zawierającego p parametrów modelu

$D^2(\hat{y}_k)$ – wariancja średniej wartości przewidywanej (aproksymowanej)

$x_i^2, x_{ij}, x_i x_j, x_{ij}$ – zmienne w takiej postaci nazywane są wyrazami modelu lub dla uproszczenia zmiennymi modelu

$'$, T – oznaczenia transpozycji

ILO, ILR – skróty nazw ilorazów (IL – iloraz, O – ortogonalny, R – rotalny)

2. WSTĘP

W nowoczesnej metodologii eksperymentu, za której twórcę uważa się Fishera [1], doświadczenia i analizę wyników traktuje się nierozłącznie. Połączenie eksperymentu i analizy w integralną całość uzyskuje się przez zastosowanie specjalnie opracowanych macierzy planów tzw. statystycznych planów eksperymentów w funkcji przewidywanej analizy. Doświadczenia wykonane według wybranego planu eksperymentu umożliwiają rozwijanie statystycznych modeli i weryfikowanie ich poprawności.

Prawidłowy wybór planu eksperymentu, który będzie odpowiadał określonym badaniom doświadczalnym, wymaga nie tylko znajomości istniejących planów, ale także ich własności związanych na przykład z liczbą układów w planie czy sposobem rozmieszczenia punktów planu (określonych przez układy) w obszarze badanym. Taka wiedza jest pomocna jeszcze przed realizacją badań i ma duże znaczenie przy podejmowaniu decyzji o wyborze planu. Znajomość planów pozwala uwzględnić jeszcze szereg innych istotnych czynników, które często narzucają pewne ograniczenia na badania i plany, z których należy wymienić złożoność obiektu badań, jakość modelu matematycznego, możliwość wykorzystania uzyskanych wyników w dalszej kontynuacji badań oraz bardzo ważną minimalizację kosztów badań, itp. W praktyce rzadko udaje się osiągnąć wszystkie te cele jednocześnie. Zwykle dąży się do pewnego kompromisu, który polega na minimalizacji kosztów badań przez ograniczenie liczby doświadczeń i jednocześnie zgodę na mniej dokładny model matematyczny. W tym kontekście większego znaczenia nabiera konstrukcja statystycznych planów eksperymentów, która w największym stopniu decyduje o jakości modelu.

W celu uzyskania informacji na temat wpływu różnych planów na jakość otrzymywanych modeli matematycznych w tej pracy podjęto próbę porównania dwóch często stosowanych statystycznych planów eksperymentów: ortogonalnego i rotalnego. Plan ortogonalny i rotalny różnią się innym rozmieszczeniem punktów w obszarze badanym i liczbą układów. Z matematycznego punktu widzenia kryterium rotalne, przyjęte do budowy planów rotalnych jest lepsze od kryterium ortogonalnego, bo zapewnia prawie jednakową wariancję wartości aproksymowanych we wszystkich punktach planu jednakowo odległych od centrum planu, niezależnie od ustawienia wartości wielkości wejściowych. Interesujący i ważny jest także wpływ jakości i dokładności otrzymywanych wyników na jakość modelu matematycznego opisującego dany obiekt badań. Dlatego w przeprowadzonym porównaniu przeanalizowano zarówno udział matematycznych właściwości tych planów jak i wpływ otrzymanych wyników na dokładność matematycznych modeli.

Do optymalizacji modeli matematycznych zastosowano analizę reszt i metody wyboru najlepszych zmiennych (oparte na współczynniku korelacji wielokrotnej R^2 , skorygowanym współczynniku korelacji wielokrotnej $R_{\text{skor.}}^2$ i wskaźniku C_p Mallowa).

3. CZĘŚĆ LITERATUROWA

3.1. Wpływ podstawowych parametrów na przebieg procesu epoksydacji

3.1.1. Stosunek molowy

Stosunek molowy reagujących związków chemicznych decyduje o szybkości reakcji [2]. Dane kinetyczne często wykorzystywane są do określania mechanizmu reakcji. Znajomość mechanizmu reakcji umożliwia jakościowe przewidywanie możliwości przebiegu reakcji w różnych złożonych układach reakcyjnych [2].

Badania kinetyki reakcji epoksydacji 1-oktenu wodoronadtlenkiem tert-butyłu (WNTB) katalizowanej za pomocą sześciokarbonylku molibdenu $\text{Mo}(\text{CO})_6$ pokazały, że przy dużym nadmiarze olefiny (stosunek molowy 1-okten/WNTB – 29,5/1) wydajność epoksydu w stosunku do WNTB może osiągać wysokie wartości, rzędu nawet 100% [3]. Większe ilości wodoronadtlenku nie były pożądane z uwagi na powstający koprodukt - alkohol tert-butyłowy (ATB), który współzawodniczy z wodoronadtlenkiem w reakcji z metalem katalizatora. Podobne wyniki otrzymano w reakcjach epoksydacji 1-oktenu i cykloheksenu, przeprowadzonych w obecności kompleksów molibdenu z kwasem QA [3,4-dihydroksy-3-cyklobuten-1,2-on] [4]. Wysoki stosunek molowy olefiny do WNTB (6÷7) na początku reakcji był korzystny ze względu na konwersję WNTB, selektywność i wydajność epoksydu. W obu przypadkach konwersje WNTB przekraczały 90% a selektywność i wydajność w odniesieniu do WNTB mieściły się w zakresie od 95 do 100%. Wpływ zmian stężenia substratu na konwersję olefiny i selektywność przemiany potwierdzają wyniki badań epoksydacji cykloheksenu na katalizatorze $\alpha\text{-TiRuAs}$ [5]. Wzrost stężenia cykloheksenu od 1 do 20 mmol/cm³, przy stałej ilości WNTB (4 mmol) poprawiał konwersję cykloheksenu z 2 do 18,41% i selektywność z 81,4 do 89,89%. Selektywność była największa przy pięciokrotnym nadmiarze olefiny w stosunku do WNTB (20 mmol).

Zaobserwowano również, że wprowadzanie większych ilości WNTB do układu reakcyjnego może powodować obniżenie wydajności. Jako przykład można przedstawić reakcje epoksydacji cykloheksenu za pomocą WNTB, przeprowadzone przy różnych stosunkach molowych [6]. Przy stosunku molowym cykloheksen/WNTB=3/1 otrzymano wydajność epoksycykloheksanu 100% w odniesieniu do początkowego stężenia WNTB. Po dodaniu jeszcze jednego mola utleniacza i zmniejszeniu tego stosunku do 3/2 wydajność epoksycykloheksanu spadła do 69% (o ponad 30%). Natomiast w reakcjach epoksydacji styrenu [7] wprowadzanie większych ilości WNTB poprawiało konwersję styrenu z 50,9 do 68,7%, ale znacznie obniżało selektywność do produktu głównego z 63,2 do 40,1%. Spadek

selektywności przemiany był spowodowany powstawaniem produktów ubocznych tj. fenyloacetaldehydu i benzaldehydu. Przy zbyt dużej ilości wodoronadtlenku, może również dochodzić do jego rozkładu [8, 9].

3.1.2. Temperatura i czas reakcji

Temperatura i czas należą do najważniejszych parametrów wpływających na wydajność reakcji. Wysokość temperatury zależy przede wszystkim od reaktywności użytej olefiny, rodzaju rozpuszczalnika, wodoronadtlenku i katalizatora [10].

Patel ze współprac. [11] badał wpływ temperatury w reakcjach epoksydacji norbornenu i cis-cyklooktenu. Wzrost temperatury poprawiał wydajności obu tlenków. Wydajności tlenu norbornenu i cyklooktenu w temperaturze 25°C wynosiły odpowiednio 29,4% i 9,4%, natomiast w 40°C już 37,7% i 12,2%. Ważnym parametrem był też czas reakcji. Po 6h wydajność tlenu norbornenu wynosiła 17%. Wydłużenie czasu do 18h spowodowało prawie dwukrotny wzrost wydajności do 31%. Podobne wyniki wpływu temperatury opisano w innej pracy [12]. Wydajność epoksycyklooktanu w temperaturze 26°C wynosiła zaledwie 6,4%. Wyższą wydajność - 28,4% uzyskano w temperaturze 50°C. We wszystkich przypadkach zaobserwowano także wzrost konwersji cyklooktenu związany z wydłużaniem czasu reakcji. W Tabeli 1 pokazano zmiany wydajności produktu w serii doświadczeń epoksydacji cykloheksenu w zależności od czasu reakcji i temperatury.

Tabela 1. Wyniki epoksydacji cykloheksenu

Czas reakcji, min	Wydajność epoksycykloheksanu (%)		
	Temperatura, °C		
	50	60	70
20	44,1	52,1	77,8
40	59,7	67,6	84,9
60	69,7	77,3	88,2
80	75,3	82,7	89,4
100	79,6	87,6	91,9
120	84,0	91,2	92,7
180	91,1	96,1	96,0
240	95,6	100	100

Widać, że przy stałej temperaturze wydajność produktu rośnie proporcjonalnie do wydłużania czasu reakcji [13]. Z tych dwóch czynników wpływ temperatury jest silniejszy i powoduje większy przyrost wydajności. W temperaturze 50°C wydajność epoksydu na poziomie 77% można uzyskać po czasie około 90 minut, w 60°C po czasie około 60 minut, podnosząc temperaturę do 70 °C można skrócić czas reakcji do 20 minut. Po czasie reakcji 20 minut

zwiększenie temperatury z 50 do 70 °C powoduje wzrost wydajności aż o ponad 30% (z 44,1 do 77,8%). Podobny efekt w ustalonej temperaturze 50°C można otrzymać dopiero po około 90 minutach.

Brill i Idictor [14] w badaniach reakcji epoksydacji różnych podstawionych i niepodstawionych olefin z WNTB w temperaturach 60 i 100°C zauważyli, że w niektórych przypadkach istnieje tendencja do obniżenia się wydajności wraz z wydłużaniem czasu i podwyższaniem temperatury reakcji.

Nie zawsze wydłużanie czasu reakcji jest pożądane z punktu widzenia selektywności przemiany do produktu głównego i może powodować obniżenie selektywności nawet o 50%. Obniżenie selektywności związane z wydłużaniem czasu reakcji zaobserwowano podczas epoksydacji cyklooktenu za pomocą WNTB. Reakcje prowadzono w czasie 3 i 24h w temperaturze 80°C i stwierdzono znaczne zmniejszenie selektywności przemiany epoksycyklooktanu ze 100% (3h) do 47% (24h), przy równoczesnym niewielkim wzroście wydajności od 10 do 20% [15].

3.1.3. Stężenie katalizatora

Stężenie katalizatora decyduje o szybkości reakcji i ma wpływ na konwersję olefiny, selektywność przemiany do epoksydu i wydajność. Przykładem może być epoksydacja styrenu za pomocą WNTB w obecności chromianu potasu pełniącego rolę katalizatora. Wzrost stężenia tego katalizatora od 0,002g do 0,1g poprawiał konwersję styrenu aż o 19,8% [6].

Wpływ stężenia katalizatora na wydajność produktu badano w reakcji epoksydacji norbornenu [11]. Reakcję prowadzono w obecności aktywnego katalizatora heterogenicznego, złożonego z kompleksu manganu z zasadą Schiffa, osadzonego na kopolimerze styrenu i diwinylobenzenu (Mn-B). Wzrost ilości katalizatora w układzie reakcyjnym od 0,15 do 0,35 g powodował wzrost wydajności epoksydu od 0,24 do 42,8%.

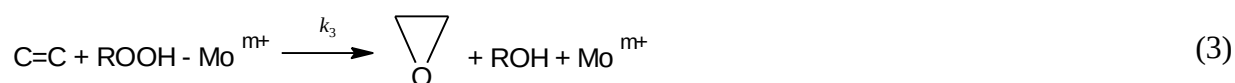
W niektórych pracach [3] zauważono niekorzystny wpływ wzrostu stężenia katalizatora w układzie reakcyjnym. Podczas epoksydacji cykloheksenu w obecności katalizatora α -TiRuAs, konwersja cykloheksenu osiągała większe wartości przy wyższych stężeniach katalizatora np. przy 0,1 mmola arsenianu wynosiła 16,11%, przy 0,5 mmola już 19,96%. Jednak ze wzrostem konwersji odnotowano spadek selektywności przemiany do epoksycykloheksanu z 89,45% do 81,38% na skutek powstawania produktów ubocznych (cykloheksenolu i cykloheksenonu). Inaczej zachowywał się katalizator tytanowo-silikalitowy $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ w reakcjach epoksydacji octanu allilu (Tab. 2). Zwiększenie zawartości tytanu w katalizatorze z 1,2% do 13%

powodowało wzrost selektywności przemiany do epoksydu, równocześnie następował jednak spadek konwersji WNTB [16].

Tabela 2. Wyniki utleniania octanu allilu na katalizatorze tytanowo-silikalitowym $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Katalizator (% wag.)	Konwersja WNTB (%)	Selektywność epoksydacji (%)
TiO_2 (1.2)	54	9
TiO_2 (3.0)	55	5
TiO_2 (13)	16	21

Aktywność katalizatorów zależy także od ilości użytego wodoronadtlenku. Na przykład w trakcie epoksydacji olefin wodoronadtlenkiem tert-butylu w obecności sześciokarbonylku molibdenu powstający ubocznie ATB tworzy kompleksy z katalizatorem (równanie 2) [3]. Szybkość epoksydacji zostaje wtedy zahamowana przez zablokowanie dostępu do centrum aktywnego molibdenu, co można przedstawić następującymi równaniami:



Wynika z tego, że duże stężenie WNTB jest niekorzystne z powodu powstawania większych ilości ATB, który współzawodniczy z WNTB w tworzeniu kompleksu. Potwierdzeniem tego jest epoksydacja 1-oktenu, gdzie podczas obniżania stężenia WNTB rośnie znacznie szybkość reakcji (Tab. 3):

Tabela 3. Wpływ stężenia WNTB na stałą szybkości epoksydacji 1-oktenu katalizowanej sześciokarbonylkiem molibdenu

Stężenie WNTB [M]	$k_{obs} \times 10^4$ [sec ⁻¹]
$t = 71,2^\circ\text{C}$	
0,417	$1,05 \pm 0,03$
0,208	$1,49 \pm 0,04$
0,070	$2,76 \pm 0,15$
$t = 84,4^\circ\text{C}$	
0,318	$3,36 \pm 0,16$
0,212	$4,84 \pm 0,15$
0,159	$4,65 \pm 0,15$
0,106	$5,80 \pm 0,15$
0,053	$7,00 \pm 0,30$
k_{obs} - obserwowana stała szybkość reakcji epoksydacji 1-oktenu za pomocą WNTB	

Podobnie zachowuje się acetyloacetonian wanadylu VO(acac)₂ [17]. Zauważono, że przy stałym stężeniu WNTB szybkość epoksydacji cykloheksenu rośnie wprost proporcjonalnie do ilości katalizatora. Takie zachowanie wskazuje, że szybkość reakcji zmienia się wraz ze zmianami stężenia kompleksu katalizatora z wodoronadtlenkiem (Tab. 4).

Tabela 4. Wyniki badań kinetycznych epoksydacji cykloheksenu na katalizatorze wanadowym VO(acac)₂

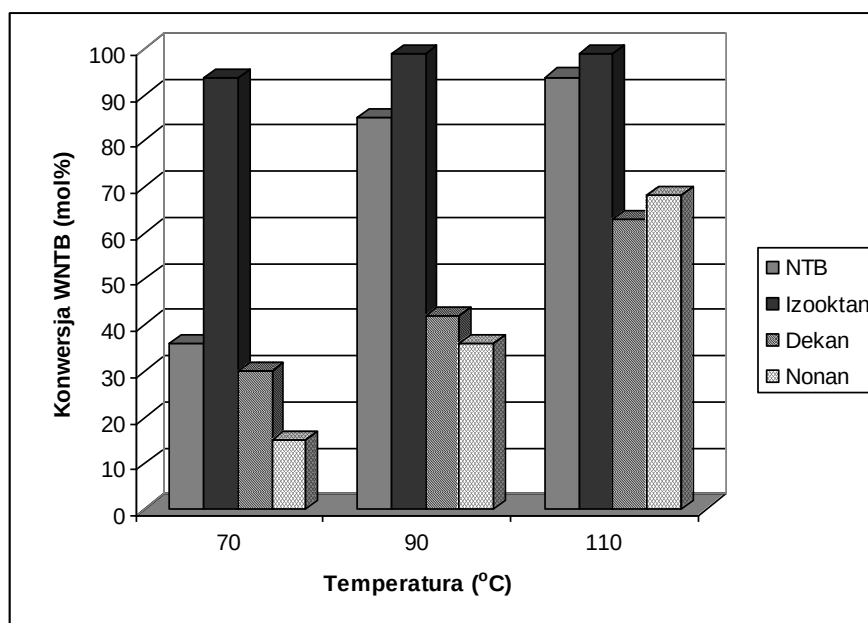
Temperatura [°C]	Stężenie katalizatora $\times 10^4$ [M]	Stężenie WNTB [M]	Stała szybkości reakcji $\times 10^4$, [M/min]
42,1	12,10	0,452	246
	6,00		117
	2,00		39,10
	0,61		12,50

3.1.4. Rozpuszczalniki

W reakcjach epoksydacji stosowano różne rozpuszczalniki jak: acetonitryl, heksametylofosfortriamid, benzen, toluen, ksyleny, symetryczne albo niesymetryczne etery lub estry, halogenowane związki aromatyczne i niearomatyczne (np. chlorobenzen, dichlorometan, dichloroetan) i mieszaniny wymienionych związków [18, 19, 20]. Szybko utleniające się rozpuszczalniki (np. DMSO) nie nadają się jako środowisko epoksydacji, gdyż mogą wchodzić w reakcję konkurencyjną z substratem. W praktyce, tam gdzie czynnikiem

utleniającym jest wodoronadtlenek tert-butyli najczęściej używany jest acetonitryl, dichlorometan, metanol, rzadziej toluen, izooktan i alkohole.

Rozpuszczalniki mogą pełnić rolę inertnych mediów, mogą też aktywnie współuczestniczyć w reakcjach epoksydacji. Potwierdzają to doświadczenia, których celem było wykazanie wpływu rodzaju rozpuszczalnika na epoksydację cis,trans,trans-1,5,9-cyklododekatrienu (CDT) [21]. Reakcje epoksydacji CDT, katalizowane za pomocą sześciokarbonylku molibdenu, prowadzono przy użyciu czterech komercyjnych roztworów wodoronadtlenku tert-butyli w: nadtlenu tert-butyli (TBP), izooktanie, dekanie i nonanie. Dobre wydajności epoksycyklododekadienu (ECDD) otrzymano po zastosowaniu roztworu WNTB w izooktanie - 93,3% i w TBP - 74,5%, przy wysokiej konwersji WNTB odpowiednio 99,8% i 96,3%. Dla pozostałych roztworów w nonanie i dekanie wydajności były dużo niższe - 48,1% i 37,3%. Konwersja WNTB w obecności nonanu wynosiła tylko 68,3%, a w przypadku dekanu 64,4% (Rys. 1). Obserwowane różnice w reaktywności WNTB wynikają najprawdopodobniej z różnej stabilności kompleksów katalizator-rozpuszczalnik, jak również z oddziaływań pochodzących od olefiny i WNTB.



Rys. 1. Wpływ temperatury i rodzaju rozpuszczalnika na konwersję WNTB

Wszystkie mechanizmy epoksydacji za pomocą wodoronadtlenków [19, 22, 23] w obecności homogenicznego katalizatora molibdenowego zakładają tworzenie kompleksów molibdenowych z różnymi ligandami. Sześciokarbonylek molibdenu ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) jest w tej sytuacji szczególnym katalizatorem, w którym grupy CO mogą być wymieniane przez cząsteczki wodoronadtlenku, alkoholu lub innego ligandu. Szczegółowe opracowania [19, 24] dopuszczają możliwość tworzenia potrójnych kompleksów: $\text{Mo}(\text{CO})_{6-(n+1)}/\text{olefina}/\text{ROOH}$,

gdzie $n = 1,2$, albo podwójnych kompleksów: $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{ROOH}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{olefina}$. Struktura takich kompleksów została potwierdzona przez niezależne badania dla oddzielnie otrzymanych związków $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$ (L-ligandy: pirydyna benzen, toluen, fenylofosfina) i produktów ich reakcji z WNTB i prostymi olefinami. Stąd tworzenie kompleksów przez $\text{Mo}(\text{CO})_6$ z rozpuszczalnikami (izooktan, nadtlenek tert-butyłu, nonan, i dekan) jest również możliwe. W przypadku rozbudowanych rozgałęzionych cząsteczek rozpuszczalników (izooktan, nadtlenek tert-butyłu) te kompleksy są mniej stabilne niż utworzone z liniowymi węglowodarami (dekan, nonan).

Badania reakcji wodoronadtlenku tert-butyłu z olefinami, przeprowadzone przez W. F. Brilla i N. Indictora ujawniły, że niektóre rozpuszczalniki przyspieszają reakcję rozkładu WNTB, ale nie są efektywne w zwiększaniu wydajności epoksydów [14]. Stosunkowo duże efekty były wywoływane przez takie związki jak metanol, alkohol tert-butyłowy, tetrachlorek węgla, dimetyloanilina i dimetyloformamid (Tab. 5). Różnice w szybkości rozkładu WNTB świadczą o interakcji rozpuszczalnika z wodoronadtlenkiem [14]. Interesujące jest to, że metanol, pomimo przyspieszania rozkładu wodoronadtlenku (Tab. 5) jest ciągle stosowanym rozpuszczalnikiem w reakcjach epoksydacji [12].

Tabela 5. Wpływ rozpuszczalników na rozkład wodoronadtlenku tert-butyłu

Olefina	Rozpuszczalnik	Rozkład t-BuOOH (~1 M t-BuOOH, ~2 M olefiny, 60°C) [%]		
		72 h	168 h	336 h
1-okten	C_6H_6			15,0
	MeOH	29,7	45,2	55,4
	Pirydyna		15,7	
2-okten	t-BuOH	43,8	58,4	74,4
	CCl_4	72,5		96,5
	HOAc	45,0	60,0	78,0
	Dimetyloanilina	66,0	73,0	89,0
4-winylocykloheksen	Tlenek styrenu	7,1	16,6	31,9
	Furan			31,9
2,2,4-trimetylo-1-penten	Pirydyna	6,7	15,8	32,3
	Dimetyloformamid	84,0	94,7	98,6
	MeNO_2	28,9	36,3	

W niektórych przypadkach (tetrachlorek węgla, dimetyloformamid) duża szybkość rozkładu, jest wynikiem indukowanego rozkładu towarzyszącego addycji łańcucha rozpuszczalnika do olefiny lub tworzenia telomerów [12, 25, 26]. Skutkiem tego wydajności epoksydów były mniejsze w obecności wymienionych rozpuszczalników (z wyjątkiem benzenu) niż w nadmiarze olefiny. W kilku przypadkach (alkohol tert-butyłowy, CCl_4 , DMF, kwas octowy i dimetyloanilina) nie stwierdzono powstawania epoksydów, co wskazywało na przewagę

interakcji rozpuszczalnik-wodoronadtlenek nad oddziaływaniem typu olefina - wodoronadtlenek. Powstający, podczas epoksydacji alkohol tert-butyłowy pochodzi prawdopodobnie z rozkładu WNTB, wywołanego interakcją rozpuszczalnika z wodoronadtlenkiem.

Innym problemem jest wpływ rozpuszczalników na powstawanie produktów ubocznych. Podczas epoksydacji styrenu [27] w obecności różnych rozpuszczalników, oprócz tlenku styrenu, powstawał także polimer. Niepożądana polimeryzacja zachodziła z największą wydajnością kiedy w tworzeniu kompleksów z katalizatorami molibdenowymi brały udział rozpuszczalniki zawierające tlen (izopropanol, octan etylu). Powodowały one także znaczne obniżenie konwersji WNTB. Inaczej zachowywały się węglowodory podstawione chlorem, których użycie poprawiało konwersję WNTB i jednocześnie obniżało wydajność głównego produktu w odniesieniu do ilości wprowadzonego wodoronadtlenku. Z zestawienia pokazanego w Tabeli 6 wynika, że najlepsze rezultaty otrzymano w obecności toluenu, gdzie konwersja WNTB wyniosła 76,8%.

Tabela 6. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na epoksydację styrenu

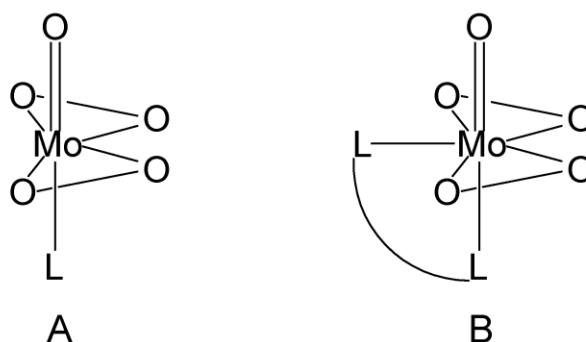
Rozpuszczalnik	Konwersja t-BuOOH [%]	Wydajność tlenku styrenu względem przereagowanego t-BuOOH, [%]	Wydajność polimeru oznaczona względem ilości wprowadzonego styrenu [%]
Toluen	76,8	82,2	1,3
Chlorobenzen	72,6	63	2,6
Octan etylu	64,9	83	4
Cykloheksan	68,5	78	3,1
Tetrachlorometan	76,8	65,2	2,5
Izopropanol	57,9	76,9	3,3
Warunki procesu: temperatura 80°C, stężenie t-BuOOH = 2,3 mol/dm ³ , stężenie hydrochinonu = 0,1 mol/dm ³ , stosunek molowy - styren/t-BuOOH/bor/molibden = 2:1:0,02:0,0003, czas reakcji 60 minut			

Od rodzaju rozpuszczalnika, jego polarności i protonowości zależy również aktywność katalizatorów. W reakcjach epoksydacji trans-stilbenu, przeprowadzonych w środowisku toluenu, acetonu i mieszaniny CH₃CN i DMF wykazano spadek konwersji WNTB, związany ze zwiększeniem polarności rozpuszczalników i wzrost selektywności przemiany do tlenku [28]. W obecności mało polarnych rozpuszczalników tj. toluenu i acetonu selektywność przemiany do epoksydu obniżała się z powodu powstawania produktu ubocznego - benzaldehydu. Środowisko niepolarne sprzyjało utleniającemu rozerwaniu podwójnego wiązania i tworzeniu benzaldehydu, prawdopodobnie w wyniku reakcji z udziałem WNTB. Zastosowanie mieszaniny CH₃CN i DMF jako polarnego aprotowego rozpuszczalnika

umożliwiało uzyskanie najwyższej selektywności w przeliczeniu na zużyty WNTB. Nie należy także stosować wody jako rozpuszczalnika w reakcjach z WNTB. Woda wchodzi w konkurencyjną reakcję z katalizatorem i obniża konwersję, wydajność i selektywność przemiany do epoksydu [5].

3.2. Katalizatory homogeniczne

W reakcjach epoksydacji najczęściej stosowane są katalizatory homogeniczne w postaci kompleksów organicznych różnych metali. Wśród kompleksów metali przejściowych wykazujących aktywność katalityczną w reakcjach epoksydacji olefin jak tytan, molibden, wolfram i ren, najwyższą aktywność wykazują kompleksy molibdenu na wysokim stopniu utlenienia. Należą do nich m.in. sześciokarbonylek molibdenu Mo(CO)_6 , acetyloacetonian molibdenylu $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ i bardziej złożone związki molibdenu [29]. Najczęściej testowane układy molibdenowe to kompleksy okso-bisperokso typu A ($\text{L}=\text{HMPT}$, pirydyna itp.) i typu B ($\text{L-L}=2,2'$ -bipirydina, karboksylan pirydyny itd.) [29, 30, 31, 32, 33] (Rys. 2).



Rys. 2. Kompleksy okso i bisperoksomolibdenowe

Sześciokoordynacyjne kompleksy typu A są używane jako stechiometryczne utleniacze halogenowanych węglowodorów. Siedmiokoordynacyjne kompleksy typu B są najczęściej nierozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach.

Ciekawym przykładem katalizatora typu B aktywnego w węglowodorach (np. izooktan, toluen) jest katalizator molibdenowy, który otrzymano przez wprowadzenie długiego łańcucha oktadecylowego ($-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) do pochodnych pirazolo-pirydyny, pełniących funkcję ligandu dwukleszczowego w siedmiokoordynacyjnym kompleksie molibdenowym ($\text{L-L})\text{MoO(O)}_2$ (gdzie $\text{L-L}=\text{pirazolo-pirydyna}$) [29]. Katalizatory te okazały się efektywne w epoksydacji cyklicznych i wielopodstawionych olefin bogatych w elektrony. Szczególnie w otrzymywaniu epoksycyklopentanu i 2,3-epoksy-2,3-dimetylobutanu, które są wrażliwe na atak nukleofilowy i elektrofilowy. W pierwszym przypadku wydajność wynosiła 100%, w drugim 87%. Tak dobre wyniki przypisano śladowym ilościom wody i chelatującym

ligandom, które powodowały obniżenie kwasowości Lewisa. Katalizatory molibdenowe, pochodne zasad Schiffa otrzymał K. Ambroziak ze współpracownikami [6]. Zsyntetyzowali oni nowe kompleksy dioksomolibdenianu (VI) z pochodnymi zasad Schiffa. Katalizatory te sprawdzili się w reakcjach epoksydacji cykloheksenu, gdzie wydajności epoksycykloheksanu były wysokie i mieściły się w zakresie od 92 do 100% oraz w reakcjach utleniania 1-oktenu do 1-epoksyoktanu z wydajnością do 74%.

Kompleksy karbonylowe molibdenu lub wolframu o ogólnej formule $Cp'M(CO)_3R$ (gdzie $M = Mo, W$; $R =$ alkil, $Cp = C_5H_5$, cyklopentadien) aktywnie katalizowały epoksydację cyklooktenu, 1-oktenu i styrenu [34]. Podczas epoksydacji cyklooktenu i 1-oktenu nie zaobserwowano żadnych znaczących ilości produktów ubocznych (np. dioli). W przypadku styrenu dochodziło do otwarcia pierścienia i tworzenia niewielkich ilości diolu, benzaldehydu i kwasu benzoowego. Dla katalizatorów molibdenowych wydajności tlenu cyklooktenu (55°C), w nadmiarze WNTB wynosiły od 68 do 95% (4h), dla wolframowych były niższe: 10 do 15% (4h). Kompleksy te były wrażliwe na obecność wody, która powodowała ich rozkład, a po kilkakrotnym recyklingu traciły aktywność, głównie z powodu ich reakcji z produktem ubocznym - ATB [35].

Interesująco zachowywał się tlenek molibdenu - MoO_3 w reakcji epoksydacji kopolimeru etyleno-propylenowego (EPDM) [36]. Sam katalizator MoO_3 nie rozpuszczał się w toluenie, ale dobrze rozpuszczał się jego kompleks przejściowy, utworzony z WNTB. Kompleks ten wchodził w reakcję z kopolimerem i dawał epoksyd oraz zregenerowany (odtworzony) katalizator. Nie zauważono reakcji ubocznych, takich jak otwarcie pierścienia czy żelowanie, przy wysokiej wydajności epoksydacji (>90%).

Aktywne kompleksy molibdenu syntetyzowano także w reakcjach guanidyny i soli tetraalkiloamonowych z QA (3,4-dihydroksy-3-cyklobuteno-1,2-dion) i dichlorkiem molibdenu lub molibdenianem sodu [4]. Na tych kompleksach epoksydowano alkeny różniące się strukturalnie (1,5,9-cyklododekatrien, cykloheksen, 1-okten, 2,2,4-trimetylo-1-penten, 1,5-cyklooktadien) bez użycia rozpuszczalnika. Wyjątkową aktywnością wyróżniał się katalizator otrzymany z prekursora MoO_2Cl_2 , który był wyjątkowo efektywny w epoksydacji najmniej reaktywnego 1-oktenu (konwersja WNTB 96,3%, wydajność epoksydu ok. 100%).

Acetyloacetoniany wanadylu i wanadu: $VO(acac)_2$, $V(acac)_3$ i oktanian wanadu(III) ($V(Oct)_3$) są aktywne w tworzeniu epoksycykloheksanu (wydajność 100%) w temperaturze nie przekraczającej 84°C [16]. Epoksydacja jest silnie inhibitowana przez ATB. Podczas utleniania cyklopentenu (45-47°C) i cykloheksenu (84-86°C) za pomocą WNTB w obecności oktanianu wanadu(III) konwersja WNTB wynosiła 90%. Efektywność katalityczną wanadu

tłumaczy się jego zdolnością do polaryzacji wiązania O-O w WNTB, która umożliwia jego heterolizę pod działaniem słabego nukleofila, na przykład cykloheksenu. W rezultacie następuje heterolityczny rozpad wodoronadtlenku. W podobny sposób zachowują się inne metale, takie jak molibden(VI), wolfram(VI). Ich jony mogą posiadać duży ładunek i nieobsadzony orbital d.

Bardziej złożone kompleksy alkiloperoksywanadowe o ogólnym wzorze $\text{VO}(\text{OOR})(\text{R}'\text{-OPhsal-R}'')$ (gdzie $\text{R}=\text{t-Bu}$, CMe_2Ph , $\text{R}'\text{-OPhsal-R}''$ zostały zsyntetyzowane w oparciu o zasady Schiffa [37]. Analogicznie do peroksykompleksów molibdenu(VI) epoksydacja olefin za pomocą tych katalizatorów jest całkowicie stereoselektywna. Cis-2-buten jest przekształcany tylko do cis-2,3-epoksybutanu, a trans-2-buten wyłącznie do trans-2,3-epoksybutanu, z norbornenu powstaje tylko egzo-epoksynorbornan. Inaczej zachowuje się styren, który daje mieszaninę epoksydu i benzaldehydu. Wydajność 1,2-epoksyoktanu wynosi 40%. Reaktywność zasad Schiffa w obecności kompleksu alkiloperoksywanadowego wynika z tego, że atom tlenu grupy O-(t-Bu) jest słabo związany z metalem. Reakcje te są silnie inhibitowane przez wodę i zasadowe rozpuszczalniki a przyspieszane są w niedonorowych polarnych rozpuszczalnikach. W reakcjach epoksydacji olefin i diolefin podstawionych różnymi grupami funkcyjnymi, aktywność sześciokarbonylku molibdenu w porównaniu z acetyloacetonianem wanadu jest dużo wyższa [38]. Wyjątek stanowią alkohole alilowe, które są lepiej epoksydowane w obecności katalizatora wanadowego. Powstający w trakcie procesu utleniania ATB opóźnia szybkość epoksydacji, prawdopodobnie przez tworzenie konkurencyjnego kompleksu metal-alkohol zamiast metal-wodoronadtlenek. Badania kinetyczne [25, 39] z sześciokarbonylkiem molibdenu, prowadzone aż do konwersji wodoronadtlenku 70% nie ujawniły żadnych odchyśleń, spowodowanych przez kompleks typu metal-alkohol. Dopiero użycie alkoholi jako rozpuszczalników reakcji pozwoliło zaobserwować obniżenie szybkości reakcji. Badanie kinetyki reakcji w porównywalnych warunkach z acetyloacetonianem wanadyli jako katalizatorem potwierdziło hamujący wpływ alkoholu. Udowodniono, że powstający w reakcji epoksydacji alkohol tworzy łatwiej kompleksy z katalizatorem wanadowym niż z molibdenowym, co znacznie ogranicza jego aktywność.

Z innych metali przejściowych testowanych w tych reakcjach należy wymienić ruten, który wykazuje zdolność tworzenia związków na jedenastu różnych stopniach utlenienia od Ru^{-2} do Ru^{+8} [40]. Proste związki rutenu takie jak czterotlenek i trójtlenek rutenu (RuO_4 i RuCl_3) nie są efektywnymi katalizatorami epoksydacji. Dopiero modyfikacja cząsteczki RuCl_3 za pomocą ligandów aminowych (bipirydyny i chiralnej pochodnej oksazolu) umożliwiła otrzymanie aktywnego katalizatora [28]. Olefiny zawierające terminalne podwójne wiązanie

były słabo epoksydowane, natomiast selektywności dla drugo i trzeciorzędowych olefin dochodziły nawet do 80%.

Bor(III) jako katalizator epoksydacji jest dużo mniej efektywny od wanadu. Szybkość konwersji WNTB w cykloheksenie w obecności $B(OAc)_3$ jest dużo mniejsza w porównaniu z oktanianem wanadu(III). Do uzyskania tej samej szybkości rozkładu WNTB potrzeba 64-krotnego nadmiaru $B(OAc)_3$ w stosunku do użytego katalizatora wanadowego [16]. Wydajność epoksydu przy konwersji WNTB 63% wynosiła tylko 14%. Związki boru w postaci kwasu borowego i jego estrów (np. tributylboran) mogą być bardziej użyteczne jako substancje pomocnicze w reakcjach epoksydacji, poprawiając konwersję WNTB i wydajność epoksydu [25].

Oktanian kobaltu(II) $Co(Oct)_3$ katalizuje rozkład wodoronadtlenku w cyklopentenie, ale wydajność jest niska - 2,5%, przy 99% konwersji wodoronadtlenku [16].

Chelaty metali $Cu(acac)_2$, $Co(acac)_2$, $Mn(acac)_2$ i $Fe(acac)_2$ katalizują rozkład WNTB, ale nie katalizują epoksydacji [16].

3.3. Epoksydacja CDT

Cis,trans,trans-1,5,9-cyklododekatrien (CDT) pełni ważną rolę w syntezie poliamidów. Na skalę przemysłową jest on wykorzystywany do otrzymywania związków pośrednich ω -dodekanolaktamu i kwasu 12-aminododekanowego z których wytwarza się poliamid 12 [41]. Coraz większego znaczenia nabiera także reakcja utleniania CDT. Epoksydacja tej olefiny prowadzi do 1,2-epoksy-5,9-cyklododekadienu (ECDD). Ze względu na reaktywność jest on stosowany w produkcji składników polimerowych farb i klejów. Uwodornienie wiązań podwójnych w ECDD prowadzi do otrzymania epoksycyklododekanu, który używany jest w procesie wulkanizacji gumy [42]. Opracowano różne metody epoksydowania CDT. W japońskim patencie [43] 1,5,9-cyklododekatrien mieszano z nadtlakiem wodoru w obecności kwasu mrówkowego. Z kwasu mrówkowego i nadtlaku wodoru powstawał „in situ” nadkwas mrówkowy, który wchodził w reakcję z CDT. Wadą tego procesu była niska wydajność 1,2-epoksycyklododekadienu. Zastosowanie kwasu mrówkowego, który jest bardzo korozyjny, zwiększało koszty procesu. CDT może być także epoksydowany [44] nadtlakiem wodoru w obecności katalizatora zawierającego ditlenek selenu, kwas selenowy albo (triokso)selenian (IV) alkilu. Zbyt długi czas reakcji i toksyczność związków selenowych ograniczają praktyczne wykorzystanie tego procesu. Cyklododekatrien epoksydowano też 90-proc. roztworem H_2O_2 w obecności kwasu wolframowego [45]. Wysokie stężenie H_2O_2 stwarzało niebezpieczeństwo wybuchu. Czas reakcji był długi, a wydajność końcowa produktu niska.

Epoksycyklododekadien (ECDD) otrzymywano z wysoką selektywnością w wielostopniowym procesie utleniania CDT, opatentowanym przez firmę UBE [46, 47]. Epoksydację prowadzono w aparaturze złożonej z kilku reaktorów połączonych kaskadowo. Stosunek molowy CDT do H_2O_2 wynosił 4:1. W pierwszym reaktorze umieszczano CDT, nadtlenek wodoru (60% roztwór wodny) i katalizator w postaci mieszaniny kwasu fosforowolframowego i chlorku trioktylometyloamoniowego lub opcjonalnie inny kwas mineralny. Mieszaninę poreakcyjną, zawierającą wytworzony epoksyd, nieprzereagowany CDT, H_2O_2 i katalizator, podawano do następnego reaktora w celu dalszej epoksydacji. Końcową mieszaninę poreakcyjną rozdzielano i oczyszczano. Cyklododekatrien odzyskiwano i zwracano do procesu. Całkowita konwersja cyklododekatrienu wynosiła 21,9% mol, selektywność przemiany do ECDD w stosunku do CDT 93,2% mol, a konwersja nadtlenu wodoru 98,8% mol. Reakcja trwała 50 godzin w temperaturze 75°C.

Podobne wyniki otrzymano epoksydując CDT za pomocą H_2O_2 i kwasów karboksylowych, różniących się stałą dysocjacji (25°C) w zakresie od 5×10^{-6} do $1,0 \times 10^{-4}$ [48]. Olefinę, nadtlenek wodoru i alifatyczny kwas karboksylowy mieszało w atmosferze inertnego gazu, pod normalnym ciśnieniem. Temperatury zmieniano w przedziale od 50 do 130°C. W porównaniu z poprzednim procesem czas reakcji był krótszy i wynosił tylko 1h. Z czterech badanych kwasów: mrówkowego, octowego, propionowego i piwalinowego (trimetylooctowego) dobre wyniki otrzymano dla kwasu octowego i propionowego. Ze zmniejszaniem się dysocjacji kwasu spadała konwersja CDT (z 24,8 do 21%) i H_2O_2 (99,7 do 83,7). Selektywność do monoepoksydu wzrastała (od 2 do 98,8%). Zbyt duża ilość wody pogarszała selektywność, a utrzymanie odpowiedniej ilości wody wymagało stałego usuwania jej nadmiaru z układu reakcyjnego. Mała ilość kwasu wydłużała czas potrzebny do zakończenia reakcji i zmniejszała selektywność w stosunku do epoksydu. Z drugiej strony nadmiar kwasu obniżał ekonomikę procesu, ponieważ wyodrębnienie kwasu karboksylowego wymagało dostarczenia dużej ilości energii.

Wysokie wydajności ECDD (>67%) otrzymano utleniając CDT nadtlentkiem wodoru, w benzenie, w obecności związku organicznego zawierającego grupę karbonylową (aldehyd trichlorooctowy) i katalizator Na_2CO_3 . Proces przebiegał z najwyższą wydajnością (83%) w temperaturze 60°C, przy niskim stężeniu H_2O_2 30%. Konwersja CDT wyniosła 75%. Wzrost stężenia nadtlenu i wysoka temperatura obniżały wydajność epoksydu [49].

CDT utleniano też powietrzem w obecności kwasu borowego i jego estrów (Tab. 7) [50]. Mieszaninę CDT i kwasu borowego (lub innych związków boru) napowietrzano przez 3h w temperaturze 112-120°C, przy stosunku molowym B/CDT=1/6,13. Proces przebiegał stereoselektywnie. Głównym produktem był 1,2-epoksycyklododeka-5,9-dien, a produktami

ubocznymi były 2,6,10-cyklododekatrienole. Najwyższą selektywność przemiany do ECDD (71,7%) otrzymano dla sec-butanolanu boru (sec-BuO)₃B przy konwersji CDT 16,3%.

Efektywnym katalizatorem epoksydacji CDT prowadzonej w alkoholu tert-butyłowym był trójtlenek molibdenu. W reakcji z WNTB, w temperaturze 85°C, selektywność do epoksydu osiągała 93,2%, a konwersja CDT 44,2% [51, 52].

Tabela 7. Wyniki utleniania CDT w obecności kwasu borowego i jego estrów

Związki boru	Konwersja [%]	Selektywność [%]	
		Epoksycyklododekadien	Cyklododekatrienol
H ₃ BO ₃	13,2	53,2	21,9
HBO ₂	10,5	51,0	18,8
B ₂ O ₃	10,4	50,7	15,4
(n-PrO) ₃ B	11,0	71,7	24,8
(n-BuO) ₃ B	35,0	61,3	16,8
(izo-BuO) ₃ B	29,7	57,9	13,4
(sec-BuO) ₃ B	16,3	73,0	24,9
Warunki reakcji: stosunek molowy boru do CDT = 0,163, temperatura: 112-120°C, czas – 3h			

Do epoksydacji CDT używano także wodoronadtlenku cyklododecyłu (WNCD). Katalizatorem reakcji był tert-heksadecylobenzoosan molibdenu (HDBM). Zawierał on 16,2% molibdenu i był dobrze rozpuszczalny w cyklododekatrienie. Epoksydowaniu ulegało głównie wiązanie trans. W trakcie reakcji powstawał ECDD i cyklododekanol. Wysoki stosunek molowy CDT/WNCD=3/1 miał korzystny wpływ na selektywność przemiany do ECDD (95%) [44, 53].

3.4. Statystyczne metody planowania doświadczeń

Według Fishera „prawdziwy” eksperyment może być zdefiniowany jako badanie lub testowanie pewnej hipotezy zerowej [1], w której pewne niezależne zmienne są manipulowane [54]. Ich wpływ na jedną lub więcej zmiennych zależnych jest określony i poziomy wartości zmiennych niezależnych są przydzielone w sposób losowy do jednostek eksperymentalnych. W praktyce takie eksperymenty weryfikujące pewne hipotezy dotyczące obiektu badań realizowane są za pomocą statystycznych planów eksperymentów. Każdy plan statystyczny zawiera pewną określoną ilość doświadczeń (układów), które przeprowadza się w tzw. „porządku losowym” [55]. Oznacza to narzucenie „losowości” na kolejność realizacji doświadczeń. Takie losowe eksperymenty umożliwiają badaczowi rozwijanie statystycznego modelu i weryfikowanie jego istotności. Możliwe jest też podejście systematyczne, które

polega na celowym zaplanowanym porządku realizacji doświadczeń w przypadku, gdy nie można zrealizować kolejności losowej lub wtedy, gdy systematyczny wybór może dać większe korzyści (np. zmniejszenie kosztów itp.) [56]. W szerszym znaczeniu eksperyment rozumiany jest jako pewien proces złożony z trzech podstawowych etapów: przygotowania doświadczenia, realizacji i analizy wyników. Jeżeli dwa pierwsze etapy były przeprowadzone prawidłowo to pominięcie lub źle wykonana analiza wyników może doprowadzić do błędnej interpretacji. Istotną [1] charakterystyką eksperymentu jest to, że jest on prowadzony z ograniczonymi zasobami i dlatego ważną częścią planowania eksperymentów jest upewnienie się jaki plan najlepiej zastosować i na jakie czynniki zakłócające powinno się zwrócić uwagę, a które z nich mogą być z pewną rozważą pominięte. Ma to duże znaczenie dla ograniczenia kosztów badań i skrócenia czasu przewidzianego na ich realizację. Odpowiednia konstrukcja statystycznych planów eksperymentów sprawia, że można otrzymać modele matematyczne charakteryzujące się stosunkowo dużą dokładnością predykcji, przy niewielkiej liczbie wymaganych eksperymentów. Statystyczne plany doświadczeń nazywane są także planami powierzchni odpowiedzi ponieważ umożliwiają przedstawienie w sposób graficzny, za pomocą rysunków 2D i 3D, zależności pomiędzy zmiennymi wejściowymi a zmienną wyjściową (odpowiedzią układu). Pozwala to na analizę obserwowanych zmian wartości wielkości wyjściowej w obszarze ograniczonym do ustalonych zakresów zmiennych wejściowych.

Statystyczne plany doświadczeń najczęściej znajdują zastosowanie w trzech klasach problemów: a) przybliżanie odwzorowania powierzchni odpowiedzi w ograniczonym obszarze; b) w badaniach, gdzie analizuje się większą ilość własności produktu (wielkości wyjściowych). Umożliwia ona wybór warunków operacyjnych dla uzyskania pożądanych (lub najlepszych) własności np. przez nałożenie wykreślonych powierzchni i wyznaczenie obszaru optymalnego dla wybranych własności; c) trzecim ważnym zagadnieniem jest poszukiwanie w badanym obszarze, w przestrzeni zmiennych $x_1, \dots, x_n$ najlepszych warunków operacyjnych, rozumianych jako warunki optymalne. Statystyczne plany bardzo rzadko są wykorzystywane do badania i wyjaśniania mechanizmów reakcji, ale mogą stanowić dodatkową pomoc [57, 58]. Ich użycie umożliwia osiągnięcie zbieżności tylko w lokalnym optimum, ale wykresy powierzchni odpowiedzi pozwalają szybko znaleźć kierunek wzrostu lub spadku wartości y , co zwiększa prawdopodobieństwo szybkiego dojścia do optimum w dalszych doświadczeniach.

Większość statystycznych planów eksperymentów pozwala uzyskać model matematyczny badanego procesu. Mechanizmy badanych zjawisk [58] są bardziej zrozumiałe, jeżeli analiza obiektu badań prowadzona jest z wykorzystaniem matematycznego modelu, który pochodzi

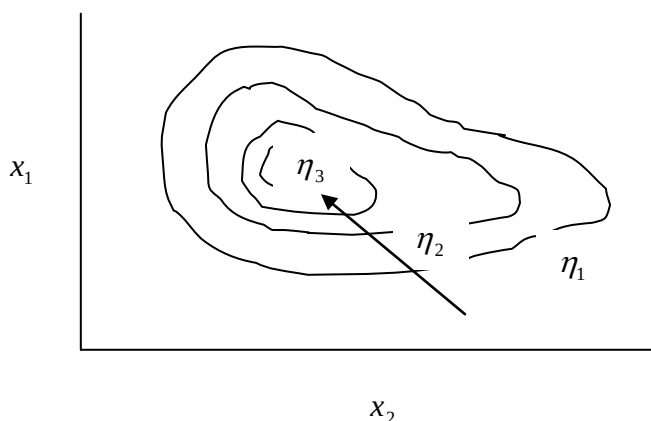
bezpośrednio z badań. Rozważając na przykład jakiś proces z dwiema zmiennymi niezależnymi x_1 i x_2 , to ich związek z odpowiedzią układu y można pokazać w postaci funkcji:

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad \text{gdzie } \varepsilon \text{ jest błędem losowym} \quad (4)$$

Jeżeli oczekiwaną odpowiedź oznacza się przez $E(y)=\eta$, to powierzchnia przedstawiona jako $y=f(x_1, x_2)$ nazywana jest powierzchnią odpowiedzi. Dla zdefiniowanego prostego przypadku dwuwymiarowego $y=f(x_1, x_2)$, powierzchnię odpowiedzi można przedstawić na wykresie warstwicowym:

Dla bardziej ogólnego przypadku dla k zmiennych niezależnych związek funkcyjny pomiędzy średnią odpowiedzią i poziomami k zmiennych wejściowych może być zapisany w postaci [58].

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (5)$$



Rys. 3. Powierzchnia odpowiedzi dla dwóch zmiennych x_1 i x_2

Zazwyczaj nie jest znana postać związku pomiędzy zmiennymi niezależnymi a zmienną y , dlatego trzeba znaleźć przybliżenie dla funkcji f . W statystycznych metodach planowania eksperymentu problem ten rozwiązano przez przyjęcie założenia, że dużą część zależności przyczynowo-skutkowych można wyjaśnić za pomocą modeli matematycznych w postaci funkcji aproksymujących wyniki badań.

3.4.1. Matematyczny model obiektu badań. Funkcje regresji

W planowaniu doświadczeń do badań zależności pomiędzy zmiennymi niezależnymi a zmienną zależną stosuje się analizę regresji i statystykę matematyczną. Pozwalają one uzyskać modele pierwszego i drugiego stopnia względem zmiennej x [59].

Analiza regresji umożliwia otrzymanie funkcji regresji, która jest modelem matematycznym zbudowanym na podstawie wartości wielkości wejściowych i na odpowiadających im wartościach wielkości wyjściowych. Warto tutaj wspomnieć, że w literaturze istnieją pewne różnice zdań [pomiędzy Z. Polańskim a E. Pająkiem i K. Wieczorkowskim] odnośnie

rozumienia pojęcia „model matematyczny”. Polański nie utożsamia modelu matematycznego z funkcją aproksymującą.

Najczęściej wyróżnia się trzy główne typy modeli matematycznych:

1) model funkcjonalny – buduje się jeśli znany jest prawdziwy związek funkcjonalny pomiędzy zmienną zależną a zmiennymi niezależnymi. Pozwala on lepiej zrozumieć badany proces, kontrolować i przewidywać zmienne zależne. Takie modele rzadko mogą być określone. Zwykle są to równania bardzo złożone i trudne do interpretacji i zastosowania a często mają postać nieliniową.

2) model sterowania - nawet jeśli jest znany model funkcjonalny, nie zawsze jest odpowiedni do sterowania zmienną zależną (np. może nie ujmować zmiennych niesterowalnych jak temperatura otoczenia itp.). Model zawierający zmienne będące pod kontrolą eksperymentatora jest modelem o znaczeniu podstawowym dla sterowania. Często modele takie buduje się za pomocą regresji wielokrotnej, z wykorzystaniem eksperymentu planowanego (tzn. eksperymentu przeprowadzonego w oparciu o statystyczne plany doświadczeń). Nie zawsze można jednak przeprowadzić eksperyment planowany np. w czasie produkcji w zakładzie przemysłowym. Ponadto czynniki nie kontrolowane (choćby znane) mogą spowodować, że obliczony matematycznie wpływ zmiennej kontrolowanej będzie błędny w takim stopniu, że stanie się bezużyteczny. Dlatego praktycy najczęściej stosują modele predykcyjne.

3) modele predykcyjne - kiedy model funkcjonalny jest bardzo złożony i istnieje ograniczona możliwość otrzymania niezależnych estymacji wpływów zmiennych sterujących, można wtedy konstruować liniowy model predykcyjny, który może być w pewnym sensie nierzeczywisty – ale odtwarza główne cechy zachowania się rozważanej zmiennej. Takie modele nie muszą być modelami funkcjonalnymi i nie muszą być użyteczne dla celów sterowania. Nie oznacza to, że jest on bezużyteczny. W najgorszym przypadku taki model może dostarczyć wskazówek do dalszych badań.

Najczęściej budowane są modele predykcyjne, ponieważ pozwalają w miarę szybko uzyskać informacje dotyczące obiektu badań. Aby uzyskać model matematyczny można zastosować funkcję regresji pierwszego lub drugiego rodzaju, ale znaczenie praktyczne ma tylko funkcja regresji drugiego rodzaju. Pierwsza wymaga znajomości dwuwymiarowego rozkładu badanych zmiennych w całej populacji (wartości średniej i odchylenia standardowego), druga to funkcja, której parametry wyznaczone są z niewielkiej próby i na tej podstawie przewiduje się zależności występujące między zmiennymi.

W najprostszym przypadku, gdy rozpatrujemy tylko jedną zmienną niezależną x i zmienną zależną y , funkcję regresji można opisać modelem liniowym pierwszego stopnia:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \varepsilon \quad (6)$$

gdzie obserwacja y składa się z wartości $\beta_0 + \beta_1 x_1$ i przyrostu ε , powodującego rozrzut poszczególnych y poza linię regresji. Wartości współczynników β_0 i β_1 są nieznanymi stałymi [62, 57]. Przedstawiona regresja liniowa jest najprostszym przypadkiem zależności regresyjnej [60]. Bardzo rzadko mamy do czynienia tylko z jedną zmienną, częściej badane są dwie lub więcej zmiennych, wówczas ogólny model liniowy pierwszego stopnia ma postać:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (7)$$

Eksperymenty planowane w których zmienne wejściowe znajdują się na dwóch poziomach dają modele pierwszego stopnia (pierwszego rzędu) [61]. Użycie tego typu modeli jest ograniczone tylko do opisu liniowych zależności i stanowi zagadnienie wielokrotnej regresji liniowej [60]. W rzeczywistości jest mało prawdopodobne istnienie układów bardziej złożonych w których oddziaływania na zmienną zależną byłyby wyłącznie liniowe (z dużą ilością zmiennych). Nieliniowy charakter wpływu zmiennych najczęściej opisuje się za pomocą złożonych modeli drugiego stopnia (względem x):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i>j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (8)$$

gdzie y - zmienna zależna (odpowiedź układu), $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_{kk}$ współczynniki wielomianu (są nieznanymi stałymi, ε - przyrost powodujący rozrzut poszczególnych y_i poza linię regresji [62, 57]. Budowa takich modeli jest możliwa, kiedy liczba poziomów zmiennych wejściowych jest większa od dwóch, ponieważ wtedy można przeprowadzić aproksymację współczynników β_{ii} wyrazów kwadratowych funkcji aproksymującej. Otrzymane w ten sposób modele drugiego stopnia są nazywane także modelami drugiego rzędu [60].

3.4.2. Założenia podstawowe dla modeli regresyjnych i wielkości wejściowych

Znajomość podstawowych założeń związanych z budową funkcji regresyjnych jest niezbędna do przeprowadzenia rzetelnej analizy regresji. Większość statystyk opisujących model podlega weryfikacji istotności i stąd ich znaczenie ma wartość wymiernej oceny. Postulowany model regresyjny (wielomianowy liniowy) jest poprawny jeżeli spełnia następujące założenia podstawowe dotyczące zmiennych resztowych ε_i [62]:

1) ε_i - jest zmienną losową o rozkładzie normalnym o wartości oczekiwanej równej zero i nieznanej wariancji σ^2 , tzn. $E(\varepsilon_i) = 0$, $D^2(\varepsilon_i) = \sigma^2$, $i = 1, 2, \dots, n$

2) ε_i i ε_j są nieskorelowane i niezależne dla $i \neq j$, $\text{cov}(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0$ (cov – kowariancja)

Błędy liniowego modelu najczęściej dotyczą „zakłóceń” wektora ε (reszt) i macierzy X [63] (pomijany wpływ metody aproksymującej współczynniki wielomianu). O ile założenie $E(\varepsilon_i) = 0$, $D^2(\varepsilon_i) = \sigma^2$ może być utrzymane, to spełnienie warunku normalności rozkładu już nie. Nie

wpływa to na własności uogólnionej metody najmniejszych kwadratów, ale wnioskowanie będzie mniej wiarygodne. Ponadto zakłada się stałość i niezmiennność parametrów β , jednak okoliczności (zmiana warunków otoczenia itp.) nie mogą gwarantować stałości tych parametrów. Obciążenia estymatorów b parametrów β zależą także od wartości x , od planu eksperymentu jak i od modeli.

Błędy związane z wielkościami wejściowymi x (zmiennymi niezależnymi), mogą dotyczyć zarówno struktury wewnętrznej zmiennych wejściowych, ich wzajemnych zależności i metodyki wyboru funkcji regresyjnej. Do najważniejszych należy zaliczyć [63]:

1. Wyłączenie z modelu zmiennych, które mogłyby poprawić jakość estymacji (szacowania) wartości wyjściowych. Włączenie niepowiązanych zmiennych, chociaż ich negatywny wpływ jest raczej mniejszy w porównaniu z wyrzuceniem zmiennej, której obecność jest logicznie uzasadniona.
2. Niepoprawna postać funkcji. Można dysponować odpowiednią listą zmiennych, ale przyjęty model będzie błędny (fałszywy). Czasami może to być powiązane z modelem liniowym np. dla dwóch zmiennych $y=f(x_1, x_2)$ możemy mieć $y=\beta_0+\beta_1x_1+\beta_2x_2+\varepsilon$, albo $y=\beta_0+\beta_1x_1+\beta_2x_2+\beta_{11}x_1^2+\beta_{22}x_2^2+\beta_{12}x_{12}+\varepsilon$. Przy doborze funkcji trzeba także brać pod uwagę wewnętrzną nieliniowość badanego zjawiska, obiektu itp.
3. Problem kolinearności. Często zmienne niezależne mogą być bliskie liniowej zależności, nie wyklucza to jednak obliczenia estymatorów β , które będą prawdopodobnie obarczone dużymi błędami standardowymi.
4. Niezerowe korelacje między regresorami a zmiennymi resztowymi, które mogą być spowodowane błędami pomiarowymi związanymi ze zmiennymi niezależnymi.
5. Niestacjonarność (niestałość) zmiennych. Najwięcej procedur wnioskowania zakłada stałość (stacjonarność) zmiennych, ale nie zawsze tak jest. Jeśli zmienne są niestacjonarne to wnioskowanie o związkach między nimi na podstawie współczynnika korelacji lub miar pokrewnych, prowadzi do przyjęcia założenia o występowaniu zależności, gdy w rzeczywistości nie są ze sobą związane [64].

3.4.3. Aproksymacja i metoda najmniejszych kwadratów

Problem określenia poszukiwanej funkcji w pewnym obszarze badań sprowadza się do wyznaczenia estymatorów b współczynników wielomianu β za pomocą wybranej metody aproksymacji. Aproksymacja polega na zastąpieniu nieznanej funkcji $y = f(x)$ inną prostszą funkcją odtwarzającą jej przebieg możliwie dokładnie na podstawie danych empirycznych, pochodzących z pomiarów [60]. Wybór właściwej metody aproksymacji nie jest łatwy, dlatego, że każda metoda charakteryzuje się specyficznymi właściwościami, które wpływają

na jakość funkcji aproksymacyjnej. Istnieje wiele metod aproksymacji stosowanych praktycznie np. aproksymacja metodą interpolacji lub metodami analizy częstotliwościowej (widmowa, harmoniczna), ale szczególnie przydatna, nie tylko w badaniach doświadczalnych, jest metoda najmniejszych kwadratów (MNK) [65].

W przypadku prostej regresji liniowej MNK używa się do szacowania (estymacji) współczynników b parametrów β przy danych obserwacjach y i x [66]. Procedurę metody najmniejszych kwadratów określa wektor β , który minimalizuje sumę kwadratów błędów:

$$\varepsilon' \varepsilon = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_{i1} - \beta_2 x_{i2} - \dots - \beta_p x_{ip})^2 \quad (9)$$

gdzie $\varepsilon' \varepsilon$ – suma kwadratów błędów

Rozwiązanie równania 9 polega na rozwiązaniu co najmniej p układów równań normalnych. Przy dużej liczbie zmiennych x , tradycyjne metody wyznaczania nieznanych wartości estymatorów $b_0, b_1, b_2, \dots, b_n$ współczynników $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ z równań normalnych są uciążliwe i czasochłonne. Z tego powodu do obliczeń wprowadzono rachunek macierzowy, jako bardziej efektywny. Ogólną postać regresji, zapisaną w układzie macierzowym, można przedstawić następująco [66]:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X} \mathbf{b} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (10)$$

i

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_n \end{bmatrix}_{(n \times 1)} \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \dots & x_{1p} \\ 1 & x_{12} & \dots & x_{2p} \\ 1 & & \dots & \\ 1 & x_{1n} & \dots & x_{np} \end{bmatrix}_{n \times (p+1)} \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \dots \\ b_p \end{bmatrix}_{(p+1) \times 1} \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ \varepsilon_1 \\ \dots \\ \varepsilon_p \end{bmatrix}_{(n \times 1)} \quad (11)$$

gdzie: $\mathbf{Y}$ - wektor odpowiedzi (zmienna wyjściowa), $\mathbf{X}$ - wektor wielkości wejściowych, $\mathbf{b}$ - wektor estymatorów współczynników regresji β i $\boldsymbol{\varepsilon}$ - wektor resztowy.

Wektor estymatorów $\mathbf{b}$ oblicza się na macierzach po przekształceniu równania 10 według wzoru:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y} \quad (12)$$

gdzie: $\mathbf{X}^T$ jest macierzą transponowaną macierzy $\mathbf{X}$ (równania 12).

Otrzymane metodą najmniejszych kwadratów estymatory $b_0, b_1, b_2, \dots, b_n$ wektora $\mathbf{b}$ charakteryzują się pewnymi szczególnymi własnościami. Przede wszystkim są one nieobciążone, to znaczy że dla każdego b_j prawdziwa jest relacja $E(b_j) = \beta_j$. Minimalizują one sumę kwadratów błędów $\varepsilon' \varepsilon$ niezależnie od własności dowolnego rozkładu błędów [62]. Elementy wektora $\mathbf{b}$ są również najbardziej nieobciążone liniowo, w tym znaczeniu, że są liniowymi funkcjami obserwacji $y_1, y_2, \dots, y_n$ i wśród wszystkich dowolnych nieobciążonych i

liniowych funkcji $\mathbf{Y}$ dających estymatory nieobciążone mają najmniejszą wariancję [62, 66]. Ponadto wektor $\mathbf{b}$ jest najbardziej wiarygodnym estymatorem β , jeżeli błędy ε_i są niezależne i mają rozkład normalny o zerowej wartości oczekiwanej i nieznannej wariancji.

Warunkiem otrzymania estymatorów b_i jest niezerowa wartość macierzy $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}$. Jednak jeżeli te estymatory mają być nieobciążone, to kolumny macierzy muszą być liniowo niezależne. W przypadku, gdy jakaś kolumna jest liniową kombinacją pozostałych kolumn, to macierz $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})$ jest osobliwa, a to wyklucza istnienie macierzy $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}$. Każda zależność kolumn obciąża w większym lub mniejszym stopniu estymatory b_i . Przykładowo, jeśli korelacja współczynników pomiędzy dwoma kolumnami jest bliska jedności np. 0,99, to uzyska się odwrotność macierzy $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})$, ale będzie ona zawierała elementy o bardzo dużych wartościach, co będzie powodować trudności w dopasowaniu modelu [66].

3.4.4. Obciążenia w estymatorach uzyskanych metodą najmniejszych kwadratów spowodowane liczbą zmiennych wejściowych

W niniejszej pracy wszystkie rozważania dotyczące modeli regresyjnych zostały ograniczone do wielomianów regresyjnych drugiego stopnia. Według ogólnej teorii obciążenia [67] w dopasowanym do ustalonych punktów eksperymentalnych planie w równaniu $\hat{y}=\beta_0+\beta_1x_1+\beta_2x_2+\beta_{11}x_1^2+\beta_{22}x_2^2+\beta_{12}x_{12}$ estymatory b współczynników β różnią się od prawdziwych wartości z powodu: a) błędu eksperymentu zawartego w oznaczanej odpowiedzi; b) obciążenia pojawiającego się, kiedy nie jest możliwe idealne dopasowanie modelu do prawdziwej funkcji; c) liczby zmiennych i rodzaju planu. Z tego powodu plan eksperymentu powinien być poddany weryfikacji przez zbadanie precyzji estymatorów i wielkości możliwych obciążeń w estymatorach.

Dla przykładu [68, 79] można pokazać, że natura obciążeń dla danego planu może być określona przy założeniu, że w danym obszarze przestrzeni czynników, funkcja odpowiedzi będzie reprezentowana dokładnie przez takie równanie w którym znajduje się k zmiennych:

$$\mathbf{Y}=\beta_0+\sum_{i=1}^k\beta_ix_i+\varepsilon \quad (13)$$

Mając wektor wartości zmiennych wejściowych dla tego modelu $\mathbf{x}'=(1, x_1, x_2, \dots, x_k)$ można wyznaczyć przewidywaną wartość $\hat{\mathbf{Y}}$ według równania

$$\hat{\mathbf{Y}}=\mathbf{x}^T\mathbf{b}=b_0+b_1x_1+\dots+b_kx_k \quad (14)$$

Wychodząc z rozważań teoretycznych dotyczących MNK można pokazać, że wariancja przewidywanej wartości średniej zmiennej $\mathbf{Y}$ równej $\hat{\mathbf{Y}}$ dla zadanych wartości zmiennych niezależnych $x_1, x_2, \dots, x_k$ będzie równa:

$$\text{var}(\mathbf{x}^T\mathbf{b})_k=\sigma^2\mathbf{x}^T(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{x} \quad (15)$$

Najczęściej zakłada się, że uzyskana zostanie adekwatność dopasowania dla równania zawierającego tylko $p < k$ z tych zmiennych i że wykonanych zostanie tylko $n \geq m$ doświadczeń w celu estymacji współczynników tych zmiennych. Wtedy kolumny macierzy eksperymentu można podzielić na dwie grupy $\mathbf{X} = (\mathbf{X}_p, \mathbf{X}_s)$. Zwykle błędnie przyjmuje się model w postaci: $\mathbf{Y} = \mathbf{X}_p \boldsymbol{\beta}$ (16), kiedy faktycznie powinien być: $\mathbf{Y} = \mathbf{X}_p \boldsymbol{\beta}_p + \mathbf{X}_s \boldsymbol{\beta}_s$ (17), gdzie $\mathbf{X}_p$ jest macierzą o wymiarach $(n \times p)$; $\mathbf{X}_s$ $(n \times s)$; $\boldsymbol{\beta}_p$ $(p+1)$; $\boldsymbol{\beta}_s$ $(s+1)$ i $(p + s) = k$.

Dla modelu (16) wariancja przewidywanej wartości średniej zmiennej y równej $\hat{y}$ dla zadanych wartości zmiennych niezależnych $x_1, x_2, \dots, x_p$ będzie miała inną wartość niż dla całego modelu i można wykazać, że prawdziwa jest nierówność:

$$\text{var}_k(\mathbf{x}^T \mathbf{b}) \geq \text{var}_p(\mathbf{x}^T \mathbf{b}) \quad (18)$$

Z nierówności (18) wynika, że wariancja przewidywanej wartości rośnie monotonicznie z liczbą zmiennych użytych do predykcji i dotyczy to co najmniej modeli liniowych z parametrami wyznaczonymi metodą najmniejszych kwadratów.

Estymatory otrzymane metodą najmniejszych kwadratów, przy założeniu, że równanie (16) jest prawdziwe mają postać:

$$\mathbf{b}_p = (\mathbf{X}_p^T \mathbf{X}_p)^{-1} \mathbf{X}_p^T \mathbf{Y} \quad (19)$$

Ale w rzeczywistości będą obciążone, stąd wartości oczekiwane współczynników $\mathbf{b}_p$ będą większe niż wynikałoby to z równania (16), wtedy:

$$E(\mathbf{b}_p) = (\mathbf{X}_p^T \mathbf{X}_p)^{-1} \mathbf{X}_p^T \mathbf{Y} = (\mathbf{X}_p^T \mathbf{X}_p)^{-1} \mathbf{X}_p^T \mathbf{X}_p \boldsymbol{\beta}_p + (\mathbf{X}_p^T \mathbf{X}_p)^{-1} \mathbf{X}_p^T \mathbf{X}_s \boldsymbol{\beta}_s \quad (20)$$

i dlatego obciążenie wektora $\mathbf{b}_p$ można przedstawić jako: $\mathbf{b}_p \rightarrow \boldsymbol{\beta}_p + \mathbf{A} \boldsymbol{\beta}_s$ (21), gdzie $\mathbf{A} = (\mathbf{X}_p^T \mathbf{X}_p)^{-1} \mathbf{X}_p^T \mathbf{X}_s$ (22).

Macierz $\mathbf{A}$ nazywana jest macierzą obciążeń. Wyrażenie (21) definiuje M związków, co można zapisać bardziej ogólnie:

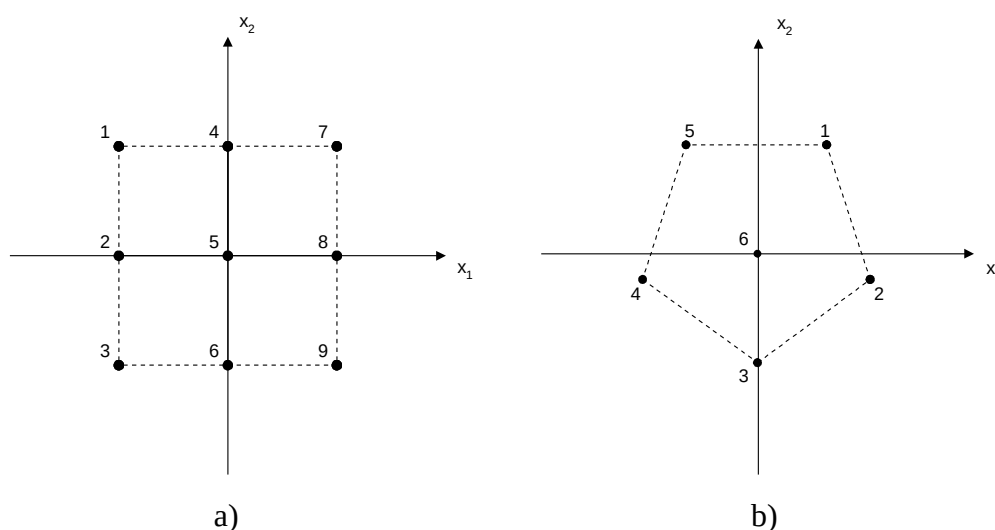
$$b_i \rightarrow \beta_i + \sum_{j=1}^s a_{ij} \beta_j \quad (23)$$

gdzie a_{ij} jest elementem i -tego wiersza i j -tej kolumny macierzy $\mathbf{A}$. Stąd jeśli jest potrzebnych s nadmiarowych stałych β_j aby dokładnie opisać funkcję, to mogą one obciążać estymatory p stałych, które mają być estymowane. Jeżeli $\mathbf{A} = 0$ to współczynniki wielomianu aproksymującego nie są obciążone. Z równań (18) i (21) wynika, że w miarę jak dodajemy coraz więcej zmiennych do modelu to [68] zmniejszamy obciążenie modelu względem wzrastającej wariancji. Jeśli zmienna nie ma żadnej wartości predykcyjnej, wtedy dodanie takiej zmiennej po prostu zwiększy wariancję i jeżeli uczyni to małą różnicę w obciążeniu wtedy wzrost wariancji predykcji może przekraczać korzyści uzyskane ze zmniejszenia obciążenia. Można zauważyć, że dodanie ekstra zmiennych nie redukuje obciążenia dla

każdego wektora $\mathbf{x}$ oraz, że najlepszy podzbiór zmiennych do predykcji jest funkcją zakresu wektorów $\mathbf{x}$ dla których chcemy robić predykcję. Jeśli liczba obserwacji n we wzorcowej próbce może być zwiększona, to wariancja przewidywana var_p będzie zazwyczaj zmniejszona. Tak więc wariancja przewidywana zależy od wielkości próbki, podczas gdy obciążenia pochodzące z usuwania zmiennych są niezależne od n . Takie obciążenie spowodowane usuwaniem zmiennych z modelu nazywane jest obciążeniem przez usuwanie zmiennych.

3.4.5. Obciążenia w estymatorach uzyskanych metodą najmniejszych kwadratów spowodowanych przez rodzaj planu

W pracy G.E.P. Boxa i K.B. Wilsona [67, 69] przedstawiono wpływ wyboru planu doświadczenia na szacowanie współczynników regresji. Porównano dwa plany: plan czynnikowy 3^2 i plan opisany na pięciokącie (Rys. 4). Założono, że do opisu badanego obiektu wystarczy wielomian dwóch zmiennych stopnia drugiego: $y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2$ (24), chociaż w tym przypadku bardziej adekwatny powinien być wielomian trzeciego stopnia (taki uwzględnia większą liczbę zmiennych, współdziałań i jest bardziej precyzyjny w przewidywaniu): $y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{111} x_1^3 + \beta_{222} x_2^3 + \beta_{112} x_1^2 x_2 + \beta_{122} x_1 x_2^2$ (25).



Rys. 4. Plany z rozmieszczonymi punktami w narożach a) kwadratu i b) pięciokątu

Założenie, że uproszczony model będzie dobry ma jednak pewne wady, ponieważ nie uwzględnia wpływu pozostałych pominiętych wyrazów, które także generują pewne efekty. Można pokazać, że dla macierzy planu trójwartościowego 3^2 :

$$\mathbf{X}_F = \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \\ -1 & -1 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & -1 \\ 1 & 1 \\ 1 & 0 \\ 1 & -1 \end{vmatrix}$$

otrzymamy, zgodnie z (22), macierz obciążeń $\mathbf{A}_F$:

$$\mathbf{A}_F = \begin{matrix} & b_{111} & b_{222} & b_{112} & b_{221} \\ \begin{matrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{11} \\ b_{22} \\ b_{12} \end{matrix} & \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \end{matrix}$$

gdzie cztery pochodne trzeciego rzędu są proporcjonalne do b_{111} , b_{222} , b_{112} , b_{122} , które są współczynnikami wyrazów x_1^3 , x_2^3 , $x_1^2x_2$ i $x_1x_2^2$, pominiętych w przyjętym modelu. Dlatego współczynniki w modelu uproszczonym będą obciążone zgodnie z macierzą $\mathbf{A}_F$, tzn:

$$b_0 \rightarrow b_0$$

$$b_1 \rightarrow b_1 + b_{111}$$

$$b_2 \rightarrow b_2 + b_{222}$$

$$b_{11} \rightarrow b_{11}$$

$$b_{22} \rightarrow b_{22}$$

$$b_{12} \rightarrow b_{12}$$

Drugi plan składa się z pięciu doświadczeń rozmieszczonych w wierzchołkach regularnego pięciokąta i z jednego, które znajduje się w środku:

$$\mathbf{X}_P = \begin{vmatrix} 0,5878 & 0,8090 \\ 0,9511 & 0,3090 \\ 0 & -1 \\ -0,9511 & -0,3090 \\ -0,5878 & 0,8090 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Macierz obciążeń $\mathbf{A}_p$ dla tego planu ma postać:

$$\mathbf{A}_p = \begin{matrix} & b_{111} & b_{222} & b_{112} & b_{221} \\ \begin{matrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{11} \\ b_{22} \\ b_{12} \end{matrix} & \left| \begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0,75 & 0 & 0 & 0,25 \\ 0 & 0,75 & 0,25 & 0 \\ 0 & 0,25 & -0,25 & 0 \\ 0 & -0,25 & 0,25 & 0 \\ -0,50 & 0 & 0 & 0,50 \end{array} \right| \end{matrix}$$

W przedstawionej macierzy $\mathbf{A}_p$ widać, że współczynniki mniejszego modelu są obciążone wszystkimi współdziałaniami drugiego rzędu. Stąd

$$\begin{aligned} b_0 &\rightarrow b_0 \\ b_1 &\rightarrow b_1 + 0,75b_{111} + 0,25 b_{122} \\ b_2 &\rightarrow b_2 + 0,75b_{222} + 0,25 b_{112} \\ b_{11} &\rightarrow b_{11} + 0,25b_{222} - 0,25 b_{112} \\ b_{22} &\rightarrow b_{22} - 0,25b_{222} + 0,25 b_{112} \\ b_{12} &\rightarrow b_{12} - 0,50b_{111} + 0,5 b_{122} \end{aligned}$$

Duże różnice w obciążeniach współczynników w obu planach wynikają z konstrukcji tych planów. Plan dwuczynnikowy 3^2 zawiera wszystkie możliwe kombinacje czynników na poziomach zmiennych -1, 0 i +1, dlatego można się spodziewać, że na obciążenie współczynników wpłynie głównie brak zmiennych uznanych za nieistotne. W drugim planie liczba układów wynosi 6 i jest o trzy układy mniejsza w porównaniu z modelem czynnikowym 3^2 . Tak mała liczba układów nie wyczerpuje też wszystkich ustawień zmiennych w planie, w którym każda zmienna opisana jest na czterech poziomach (powinno być $4^2=16$ układów). Dlatego na obciążenia współczynników w drugim planie oprócz nieobecnych zmiennych wpływa także mała liczba układów i sposób rozmieszczenia punktów planu (wartości wielkości wejściowych w poszczególnych układach). Wynika stąd, że wielkość możliwych obciążeń współczynników w modelu zależy od wyboru planu eksperymentu. Ponadto jeżeli do przedstawienia funkcji potrzeba więcej zmiennych niż eksperymentów, wtedy odrzucone nadmiarowe zmienne również będą obciążały estymatory albo pojawią się w resztowych stopniach swobody i obciążą błąd estymacji. Wyjątkiem od tej reguły jest obecność w planie jednej lub więcej kolumn $\mathbf{X}_s$, składających się całkowicie z zer. W tym przypadku nie pojawiają się nadmiarowe stałe.

3.4.6. Obciążenie modelu spowodowane zmianą liczby układów planu

Można pokazać na przykładzie planu czynnikowego, że ograniczanie liczby układów (rozdzielczości planu) prowadzi do większego obciążenia współczynników wybranego modelu [70]. W pełnym czynnikowym planie 2^k wymagana jest realizacja wszystkich kombinacji ustawień k zmiennych, które przyjmują wartości na dwóch poziomach (-1,+1). Dla $k = 2, 3, 4$ i 5 trzeba wykonać odpowiednio 4, 8, 16 i 32 doświadczeń. Uzyskane wyniki pozwolą na estymację tylko współczynników wyrazów liniowych i interakcji. Ponadto dla dużych wartości k nie zawsze jest możliwe i sensowne przeprowadzanie wszystkich doświadczeń z pełnego planu. Okazuje się, że można znacznie zmniejszyć liczbę eksperymentów dla danego k przez wprowadzenie tzw. zamienników zmiennych (ang. aliases). Ich użycie pozwala efektywnie ograniczyć ilość układów w planie, przy jednoczesnym zapewnieniu możliwości estymacji istotnych współczynników. Na przykład dla pełnego planu 2^3 można utworzyć macierz zmiennych niezależnych z interakcjami:

$$2^3 = \begin{matrix} & x_0 & x_1 & x_2 & x_3 & x_1x_2 & x_1x_3 & x_2x_3 & x_1x_2x_3 \\ \left| \begin{array}{l} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right. & \begin{array}{cccccccc} -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array} \end{matrix}$$

Na podstawie danych z przedstawionej macierzy można estymować maksymalnie osiem współczynników równania regresji. Po uwzględnieniu współczynników drugiego rzędu otrzymamy obciążenia współczynników wyrazów liniowych x_1 , x_2 i x_3 :

$$b_0 \rightarrow b_0 + b_{11} + b_{22} + b_{33}$$

$$b_1 \rightarrow b_1 + b_{111} + b_{122} + b_{133}$$

$$b_2 \rightarrow b_2 + b_{222} + b_{112} + b_{233}$$

$$b_3 \rightarrow b_3 + b_{333} + b_{113} + b_{223}$$

$$b_{12} \rightarrow b_{12}$$

$$b_{13} \rightarrow b_{13}$$

$$b_{23} \rightarrow b_{23}$$

$$b_{123} \rightarrow b_{123}$$

Można zmniejszyć liczbę doświadczeń w planie 2^3 np. z 8 do 4 przez zastosowanie zamienników zmiennych, czyli iloczynów zmiennych. W przedstawionej poniżej macierzy pokazano zmniejszony plan czynnikowy 2^3 dla trzech zmiennych. Wartości ostatniej zmiennej x_3 otrzymano w wyniku kombinacji dwóch pozostałych zmiennych x_1 i x_2 . Można zauważyć, że te wartości są identyczne z tymi jakie byłyby potrzebne do estymacji dwuczynnikowej interakcji x_1x_2 :

$$2^{3-1} = \begin{vmatrix} x_0 & x_1 & x_2 & x_3=x_1x_2 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

Ograniczenie liczby współczynników oraz mniejsza o połowę liczba układów powoduje wzrost obciążenia estymatorów b w większym stopniu w porównaniu z pełnym planem 2^3 , za co odpowiedzialne są estymatory b_{ij} współczynników pierwszego rzędu β_{ij} ($\beta_{ij} \gg \beta_{ijk}$):

$$b_0 \rightarrow b_0 + b_{11} + b_{22} + b_{33}$$

$$b_1 \rightarrow b_1 + b_{23}$$

$$b_2 \rightarrow b_2 + b_{13}$$

$$b_3 \rightarrow b_3 + b_{12}$$

Wszystkie te estymatory współczynników to tzw. estymatory uwikłane (wymieszane). W rzeczywistości współczynnik b_1 estymuje sumę efektów zmiennej 1 i iloczynu zmiennych 23 (gdzie 23 jest uproszczonym zapisem iloczynu 2·3), ponieważ wartości kolumny 1 można otrzymać w wyniku przemnożenia kolumny 2 z kolumną 3. Podobnie jest ze współczynnikami b_2 i b_3 . Taki skutek osiągnięto przez zastosowanie specjalnej równości $3 = 12$, gdzie 12 jest iloczynem kolumn 1 i 2. Jeżeli wymnożymy elementy jednej kolumny macierzy przez elementy drugiej identycznej kolumny to otrzymamy kolumnę jednostkową I z dodatnimi wartościami. Taka kolumna odpowiada kolumnie $1 \times 1 = 1^2 = I$ i podobnie $2^2 = I$ i $3^2 = I$ itd. Za pomocą takiej relacji można określać związki pomiędzy zmiennymi. W przedstawionym przykładzie $3=12$ po przemnożeniu obu stron tego równania przez 3 dostaniemy $3^2 = 123$ czyli $I = 123$. Zależność $3=12$ nazywana jest relacją generującą. W tym przykładzie jest tylko jedna relacja generująca, dlatego możliwy jest jeden kontrast $I = 123$, który jest kluczowy dla wszystkich związków istniejących pomiędzy efektami. Można więc określić, które efekty są wymieszane z głównymi efektami 1, 2 i 3. Są tylko trzy możliwości $1 = 23$, $2 = 13$ i $3 = 12$. Iloczyny 23, 13 i 12 są to tak zwane zamienniki zmiennych. W tym przypadku estymator np. efektu głównego 3 jest w rzeczywistości sumą estymatorów efektu

głównego 3 i dwuczynnikowej interakcji 12. Dla planów frakcyjnych z większą liczbą wielkości wejściowych można mieć więcej relacji generujących [65]. Zamienniki zmiennych stosowane są w celu ograniczenia liczby doświadczeń do niezbędnego minimum, ale zawsze powoduje to zwiększenie obciążenia. Na przykładzie planów frakcyjnych można zobaczyć, jak zmniejszenie liczby doświadczeń wpływa na obciążenie modelu. Plany frakcyjne charakteryzują się tak zwaną rozdzielczością. Plan o rozdzielczości R jest planem w którym żaden efekt czynnika p nie jest wymieszany z innym efektem zawierającym mniej niż R-p czynników. Przykładowo w planie o rozdzielczości III efekty główne nie są wymieszane z innymi efektami głównymi, ale tylko z efektami dwuczynnikowymi. Tylko dwuczynnikowe interakcje mieszają się wzajemnie. Planem o rozdzielczości III jest plan frakcyjny 2^{3-1} . W planach o rozdzielczości IV efekty główne nie mieszają się z innymi efektami głównymi i dwuczynnikowymi, tylko dwuczynnikowe mieszają się z innymi dwuczynnikowymi efektami itd. Rozdzielczość dwupoziomowego planu frakcyjnego jest równa długości najkrótszego ciągu liczb w kontraście (Tab. 8). W miarę jak wzrasta rozdzielczość planu rośnie też ich dokładność.

Tabela 8. Kontrast dla trzech planów frakcyjnych 2^{3-1} , 2^{4-1} i 2^{5-1}

Plan	Kontrast
2^{3-1}_{III}	$I = \pm 123$
2^{4-1}_{IV}	$I = \pm 1234$
2^{5-1}_V	$I = \pm 12345$

Zazwyczaj badacz będzie preferował używania planów o największej możliwej rozdzielczości. Znajomość powiązań efektów głównych z dwuczynnikowymi i wyższymi efektami pozwala tak zaprojektować plan doświadczenia, żeby uzyskać jak najmniejsze obciążenie planu przy niewielkiej liczbie doświadczeń. Można na przykład zbudować plan dla siedmiu zmiennych o rozdzielczości III lub IV z taką samą ilością doświadczeń [71]. W jednym i drugim przypadku otrzymamy inne uwikłania (wymieszania) efektów, które będą odmiennie wpływać na współczynniki modelu regresyjnego. W Tabeli 9 przedstawiono trzy plany a, b i c o rozdzielczości IV, w których wszystkie estymatory efektów głównych są nieuwikłane (nieobciążone) przy założeniu, że interakcje trójczynnikowe i wyższego rzędu są do pominięcia (nieistotne). Nie wszystkie estymatory dwuczynnikowe są wymieszane i dlatego nie ma ich w tabeli. Pokazano tylko tę część, która jest wymieszana z innymi efektami dwuczynnikowymi.

Najwięcej wymieszanych interakcji jest w planach a i b, najmniej w planie c. Na tej podstawie można stwierdzić, że plan c ma najlepsze własności ze wszystkich. Do budowy tych planów użyto różnych kontrastów. Dla planu a każdy kontrast zawiera cztery znaki czyli {4, 4, 4}, dla planu b jest to {4, 4, 6} i dla c {4, 5, 5}. Relacja generująca dla planu c ma tylko jeden kontrast złożony z czterech znaków, podczas gdy plan b ma dwa, natomiast plan a ma wszystkie kontrasty o tej samej długości. W tym przypadku plan c jest planem, który minimalizuje liczbę wyrazów (niepowtarzalnych) w relacji generującej. Takie plany nazywane są planami o najmniejszej aberracji. Kryterium wyboru przez aberrację, działa poprzez dobór takich kontrastów, które tworzą najmniejszą liczbę par uwikłanych interakcji rzędu krytycznego [72].

Tabela 9. Trzy różne plany frakcyjne 2_{IV}^{7-2} dla siedmiu zmiennych niezależnych ($k = 7$)

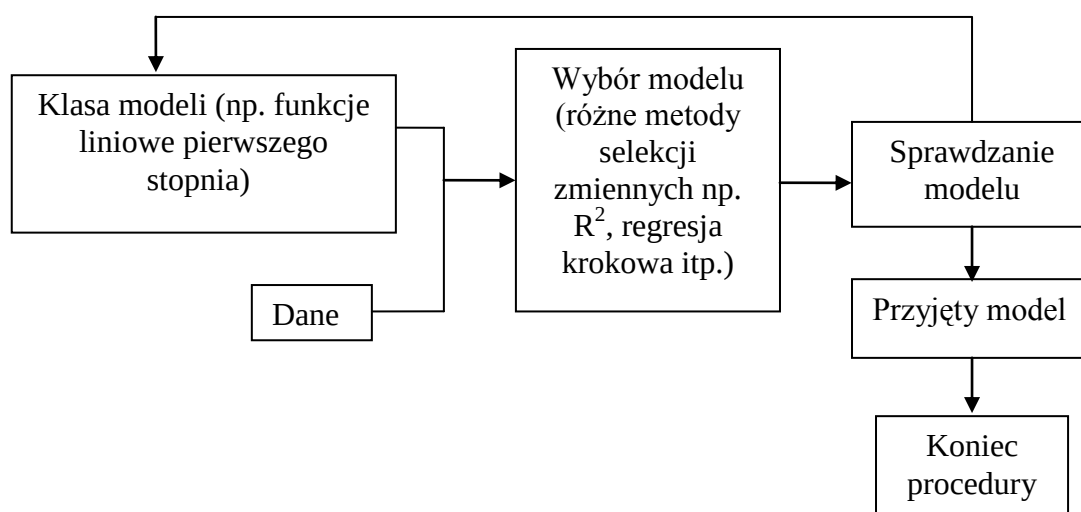
Plan	a	b	c
Relacje generujące	6=123, 7=234	6=123, 7=145	6=1234, 7=1235
Kontrasty	I=1236=2347=1467	I=1236=1457=234567	I=12346=12357=4567
Mieszane efekty dwuczynnikowych interakcji (interakcje trójczynnikowe i wyższego rzędu są pominięte)	12+36	12+36	45+67
	13+26	13+26	46+57
	14+67	14+57	47+56
	17+46	15+47	
	24+37	16+23	
	27+34	17+45	
	16+23+47		

3.4.7. Wybór najlepszego podzbioru zmiennych niezależnych do budowy modelu matematycznego

W zastosowaniach analizy regresji do celów predykcyjnych często zachodzi potrzeba wyboru ograniczonej liczby zmiennych niezależnych, na podstawie których zostanie zbudowany model funkcyjny badanego obiektu, zjawiska itp. Wynika to stąd, że nie wszystkie zmienne wejściowe wpływają jednakowo na odpowiedź układu Y. Zbyt wiele zmiennych niezależnych, wprowadzonych do równania predykcyjnego wymusza zbieranie dużych ilości informacji, co generuje dodatkowe koszty i utrudnia interpretację badanego zjawiska. Zazwyczaj dąży się do tego, żeby model charakteryzował się prostotą i był dobrze dopasowany do danych. Problem jednak polega na tym, w jaki sposób wybrać tylko zmienne

niezależne, które powinny być włączone do modelu [73]. Liczba wszystkich możliwych równań regresji zależy od ilości zmiennych, które mogą być wprowadzone do modelu. Wszystkich równań regresji (jako wielomiany), może być łącznie 2^t (gdzie t – liczba wszystkich wyrazów w równaniu tj. zmienne niezależne w postaci liniowej, kwadratowej i interakcji) [62]. Przykładowo dla trzech zmiennych niezależnych, jeżeli uwzględnimy dodatkowo ich kwadraty i interakcje, całkowita liczba wyrazów $t = 10$ ($x_0=1, x_1, x_2, x_3, x_1^2, x_2^2, x_3^2, x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3$), co oznacza, że trzeba sprawdzić 1024 możliwych równań regresji. Nie jest to dużo, ale dla 5 zmiennych z ich wyrazami kwadratowymi i interakcjami ($t = 20$) selekcja staje się bardziej złożona i do zbadania jest już 1 048 576 równań.

Wybór zmiennych i modelu, które mają być wprowadzone do równania regresyjnego jest częścią bardziej ogólnego problemu analizy struktury danych, jest pewnym procesem analitycznym, który można przedstawić za pomocą następującego schematu [74]:



Rys. 5. Uproszczony schemat wyboru najlepszego modelu

Zwykle zakłada się, że wszystkie zmienne są ujawnione, że znana jest odpowiednia postać funkcji oraz, że zebrane dane, z których będą wyprowadzane ewentualne wnioski, są „dobre”. Problem założenia, że zbiór posiadanych zmiennych („pula zmiennych”) zawiera wszystkie ważne zmienne i funkcje zmiennych nie jest łatwy. Wybór zmiennych i budowa modelu stanowi pierwszą fazę poszukiwań najlepszego predykcyjnego równania regresji (Rys. 5). Nie wystarczy otrzymanie jakiegoś modelu opisującego badany obiekt, ale konieczna jest jeszcze szczegółowa diagnostyka takiego modelu. Badanie modelu dotyczy przede wszystkim jego adekwatności, analizy reszt i współzależności zmiennych. Adekwatność modelu pozwala ocenić, czy wybrana postać funkcji jest właściwa. Analiza reszt może ujawnić różne postacie funkcyjne modelu, które mogłyby być rozważone i może sugerować wprowadzenie

zmiennych, które nie były początkowo włączone do modelu [75, 57] Może także ujawnić niedobre punkty w danych albo odchylenia. Współzależność zmiennych może pojawić się, kiedy dane nie pochodzą z eksperymentu planowanego, ale zostały wzięte np. ze źródeł historycznych. W statystycznych metodach planowania eksperymentu poziomy wartości zmiennych niezależnych są najczęściej tak ustalane, żeby na etapie planowania doświadczeń wykluczyć współzależność. Zapewnia się to przez ortogonalność jednych zmiennych względem drugih.

Przy wyborze najlepszych zmiennych można kierować się odpowiednim kryterium według którego będzie wybierany podzbiór zmiennych do równania. Mallows przedstawił listę potencjalnego wykorzystania równań regresji w funkcji odpowiednich kryteriów [76]. Jeżeli równanie regresji ma opisywać badany obiekt to powinno mieć małą resztową sumę kwadratów, natomiast jeżeli ma służyć do kontroli to powinno mieć dokładne estymatory współczynników regresji. Najwcześniej opracowane kryteria wyboru dla modeli liniowych, były oparte na wysiłkach zmniejszenia średniego błędu kwadratowego predykcji i redukcji resztowej sumy kwadratów, które dostarczały częściowo uporządkowanego modelu [77]. Różne kryteria odpowiadały różnym założeniom [73, 74]. Wykorzystując korzyści związane z łańcuchową strukturą podzbiorów, opracowano metody takie jak algorytm Furnivala i Wilsona (1974), gdzie zaproponowano eliminację dużej liczby modeli na podstawie logicznych przesłanek. Innym przykładem wyboru najlepszego równania była redukcja przeprowadzana za pomocą różnych wariantów metod krokowych, które w sposób sekwencyjny dodawały lub usuwały zmienne [78]. Obecnie można już wykorzystać specjalistyczne oprogramowanie umożliwiające przegląd wszystkich możliwych podzbiorów zmiennych z odpowiednim kryterium. Najczęściej używane kryteria w metodach przeszukiwania wszystkich możliwych podzbiorów to: C_p Mallowa, współczynnik korelacji wielokrotnej R^2 i poprawiony współczynnik korelacji wielokrotnej $R_{skor.}^2$. Mallow polecał użycie C_p jako wskaźnika pomocniczego przy wyborze szukanego dobrego podzbioru, ale ostrzegał przeciwko używaniu minimalnej wartości C_p jako kryterium wyboru (z powodu obciążenia wywołanego przez metodę selekcji) [85]. Często w praktyce do wyboru zmiennych podchodzi się w sposób bardziej elastyczny i kompleksowy i zaleca się wykorzystanie wielu różnych metod w celu znalezienia optymalnego podzbioru zmiennych wejściowych. Takie podejście do poszukiwania przedstawili Neter, Wasserman i Kutner. Zaproponowali oni połączenie metody wszystkich możliwych podzbiorów regresji z metodą regresji krokowej [79].

3.4.8. Procedury wyboru najlepszego podzbioru

3.4.8.1. Współczynnik korelacji wielokrotnej R^2

Ze znanych procedur [73, 74] przeszukiwania wszystkich możliwych podzbiorów najczęściej używaną procedurą selekcji jest szacowanie wartości współczynnika korelacji wielokrotnej R^2 dla wszystkich $2^k - 1$ podzbiorów zmiennych niezależnych według następującego wzoru:

$$R^2 = 1 - \frac{RSS_p}{SST} \quad (26)$$

gdzie RSS_p - suma kwadratów reszt (błędu) modelu zawierającego p parametrów modelu (liczba wszystkich estymowanych współczynników modelu razem z wyrazem wolnym β_0), SST - całkowita suma kwadratów.

Współczynnik R^2 [62] pozwala mierzyć użyteczność wyrazów występujących w modelu. Cechą charakterystyczną tej miary [66] jest to, że jej wartość rośnie ze zwiększaniem ilości zmiennych w modelu. Suma kwadratów reszt nie może zmniejszyć się, kiedy dodawane są nowe predyktory do równania, stąd wzrost liczby predyktorów zwiększa R^2 , również kiedy wartości nowych współczynników regresji są równe zeru (gdy nie ma związku pomiędzy zmienną niezależną i zmienną wyjściową)[80]. Wartości współczynnika korelacji wielokrotnej mogą być zawyżane przez powtórzenia w danych i przez zbyt bliskie położenie poziomów wyznaczających wartości zmiennych niezależnych (dla których są dostępne obserwacje Y). Interesujące jest, że wartość R^2 może wynosić 1 przez zastosowanie dużej ilości powtórzeń układów n lub przez zbyt bliskie ustawienie wartości wielkości wejściowych [62]. Stosowanie tej statystyki wymaga zachowania ostrożności, bowiem może wprowadzać w błąd, kiedy jest użyta do porównania stopnia dopasowania regresji, który obejmuje różną liczbę predyktorów [81, 80]. Poprawa wartości R^2 spowodowana dodaniem nowego członu do modelu powinna mieć rzeczywiste znaczenie i nie powinna wynikać z faktu, że liczba parametrów modelu jest bliska punktu nasycenia (tzn. że w modelu znajdują się wszystkie lub prawie wszystkie dostępne zmienne, ich interakcje i kwadraty)[82].

3.4.8.2. Skorygowany współczynnik korelacji wielokrotnej $R_{skor.}^2$

Statystyką związaną z R^2 jest skorygowany współczynnik korelacji wielokrotnej $R_{skor.}^2$ [62, 66] zdefiniowany jako:

$$R_{skor.}^2 = 1 - \frac{MSR_p(n-1)}{SST} = 1 - (1 - R^2) \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (27)$$

gdzie p - liczba parametrów w dopasowanym modelu (włączając wyraz wolny β_0), MSR_p - średni kwadrat reszt, SST - całkowita suma kwadratów a n całkowita liczba obserwacji.

Z przedstawionego wzoru wynika, że maksymalnie poprawione kryterium $R_{\text{skor.}}^2$ jest równoważne kryterium minimalnego średniego kwadratu reszt. Oznacza to, że prawdziwy model minimalizuje wyrażenie na wartość oczekiwaną $E(MSR_p)$. Dlatego podczas selekcji wybiera się taki podzbiór, który ma największą statystykę $R_{\text{skor.}}^2$. Współczynnik $R_{\text{skor.}}^2$ nie zawsze maleje przy wyłączaniu zmiennych z modelu, ponieważ bierze pod uwagę liczbę parametrów w modelu w odniesieniu do liczby stopni swobody [66, 83]. Skorygowany $R_{\text{skor.}}^2$ wskazuje stopień dopasowania wybranego równania regresji do innej próby z tej samej populacji [84].

3.4.8.3. Statystyka C_p Mallowa

Usunięcie niektórych zmiennych z modelu powoduje większe lub mniejsze obciążenie estymatorów współczynników regresji [66]. Zależy to od wielkości wkładu jaki wnosi dana zmienna do równania. Kryterium, które bierze pod uwagę wpływ wielkości obciążenia w zależności od liczby zmiennych wprowadzonych do modelu jest statystyka C_p Mallowa, zdefiniowana następująco [85]:

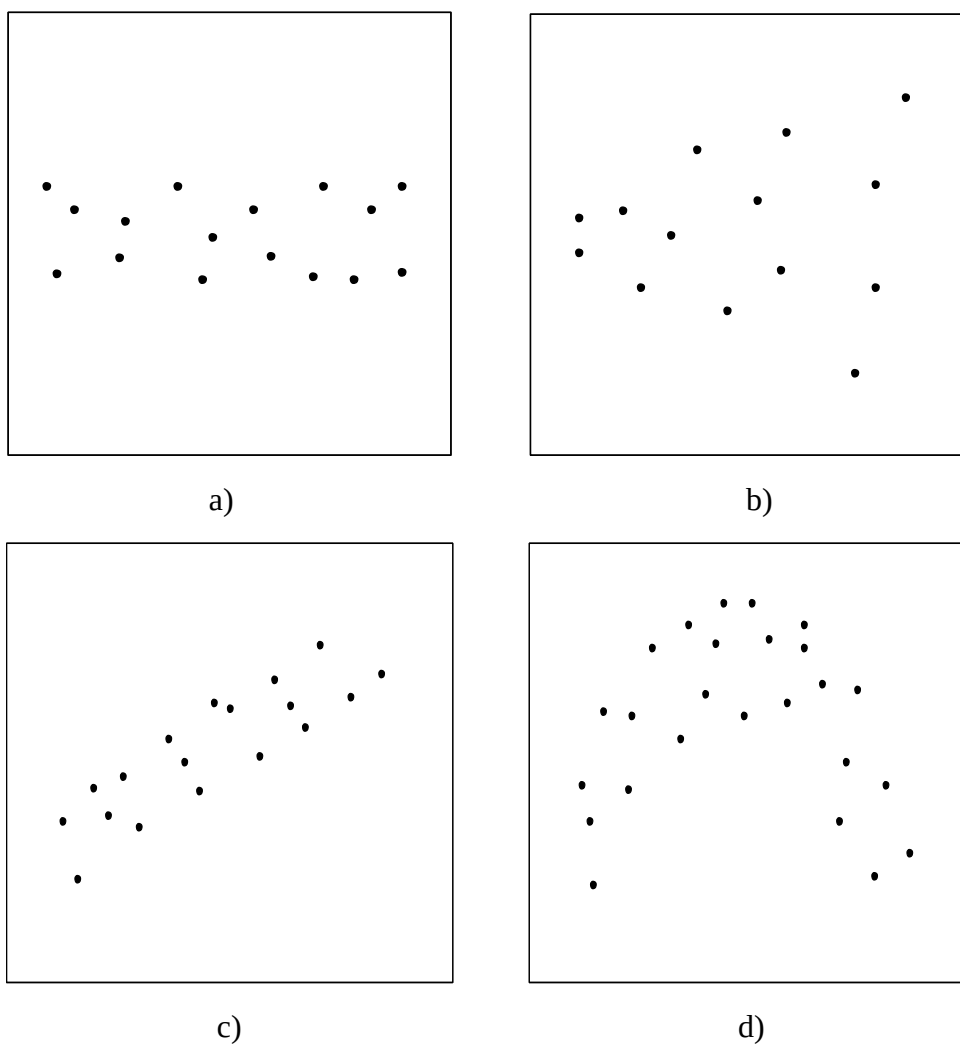
$$C_p = \frac{1}{\hat{\sigma}^2} RSS_p - n + 2p \quad (28)$$

gdzie $\hat{\sigma}^2$ - średni kwadrat reszt obliczony z równania zawierającego wszystkie zmienne (zakłada się, że jest on nieobciążonym estymatorem błędu wyrażonego przez wariancję σ^2), RSS_p - suma kwadratów reszt, p - liczba parametrów (wyluczając wyraz wolny β_0), a n - liczba obserwacji. Wartość oczekiwana resztowej sumy kwadratów może być zapisana jako suma wariancji i kwadratu obciążenia $E(RSS_p) = (n-p)\sigma^2 + B_p$ (B_p - obciążenie modelu spowodowane przez usunięcie części zmiennych z modelu) i dlatego można, przez odpowiedni dobór zmiennych, optymalizować średni kwadrat reszt i jednocześnie mieć duże obciążenie [66]. Jeśli równanie z p parametrami jest adekwatne i nie ma braku dopasowania to $E(C_p) \approx p$. Zależność wybranych podzbiorów zmiennych niezależnych od ich obciążenia przedstawia się za pomocą wykresu, na którym zaznaczona jest linia przechodząca dokładnie przez punkty w których $C_p = p$. Na takim wykresie znajdują się zarówno „modele adekwatne” jako punkty leżące blisko linii $C_p = p$ jak i równania obciążone ze znaczną stratą dopasowania (punkty leżące powyżej linii $C_p = p$). Dodawanie kolejnych składników do modelu w celu zmniejszenia RSS_p powoduje, że C_p zazwyczaj wzrasta [74]. Zaleca się szukać regresji z małą wartością C_p i zbliżone do p . Z uwagi na fakt, że każda metoda selekcji powoduje obciążenie modelu wynikające z przyjętego kryterium, powinno [66] się stosować większą liczbę metod aby umożliwić przegląd większej liczby modeli. W zależności od kryterium mogą być wybierane różne podzbiory, niekoniecznie najlepsze, ale najlepiej spełniające dane kryterium [82].

Wszystkie procedury selekcji są zasadniczo metodami dla uporządkowanego pokazania i przeglądu danych. Stosowane w zwykłym znaczeniu, mogą dawać użyteczne wyniki. Stosowane mechanicznie mogą być bezużyteczne lub mogą wprowadzić w błąd.

3.4.9. Diagnostyka modelu. Badanie reszt

Model uznany za adekwatny nie zawsze jest modelem dobrym. Samo badanie adekwatności modelu jest niewystarczające i powinno stanowić pierwszy krok w sprawdzaniu jego jakości. Zaleca się, w dalszej kolejności, przeprowadzić analizę zmiennych resztowych. Zmienne resztowe zdefiniowane są jako n różnic $\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i$, $i=1,2,...,n$, gdzie y_i jest obserwacją a $\hat{y}_i$ jest odpowiadającą jej przewidywaną wartością (aproksymowaną) obliczoną za pomocą dopasowanego równania regresji [75]. Reszty ε_i zawierają [62] informację o tym, czy model jest dopasowany do danych doświadczalnych. Wielkości tych nie można jednak wyjaśnić równaniem regresji i określa się je mianem błędów zaobserwowanych. W analizie regresji zakłada się, że błędy te są niezależne, mają zerową średnią, stałą wariancję σ^2 i podlegają rozkładowi normalnemu. Celem analizy reszt jest potwierdzenie, czy te założenia są spełnione oraz zbadanie zachowania reszt, aby uzyskać więcej informacji o dopasowaniu regresji. Prawie wszystkie procedury sprawdzania reszt są czułe na obecność odstających wartości. Najczęściej stosowane są metody graficzne, które są wystarczające i w sposób zadowalający ujawniają odchylenia od założeń. Metody numeryczne, będące miarami występujących nieprawidłowości, również mogą być użyte do testowania odstających wartości, ale wtedy zachodzi większe ryzyko pomyłki w interpretacji otrzymanych wartości liczbowych. Zaleca się stosowanie procedur numerycznych do badania reszt dopiero wtedy, gdy wartości odstające zostaną przedstawione graficznie. Zwykle analiza reszt polega na sporządzeniu szeregu wykresów, z których najważniejsze to: wykres ogólny, wykres według następstwa czasowego, wykres względem wartości dobranych $\hat{y}_i$ i wykres względem zmiennych niezależnych X_{ij} . Na Rys.6 a, b, c i d pokazano przykładowe nieprawidłowości w położeniu reszt [57]. Wykres a przedstawia normalną sytuację, podczas gdy wykresy b-d pokazują anomalię. Jeśli reszty układają się tak jak na rysunku b wtedy wariancja obserwacji może rosnąć w czasie, albo z wartością bezwzględną y_i albo z x_{ij} . Jeśli wykres reszt względem czasu ma wygląd c wtedy do modelu powinien być dodany składnik liniowy albo czas. Rozkład reszt c wskazuje na błąd w obliczeniach albo analizach. Resztowe wykresy które wyglądają jak d wskazują na nieadekwatność modelu to znaczy, że do modelu powinien być dodany składnik wyższego rzędu. Trzeba zauważyć, że jeżeli w przypadku dobranego i adekwatnego modelu reszty nie spełniają założeń, to zaleca się poprawienie modelu np. przez dodanie wyrzuconych zmiennych.

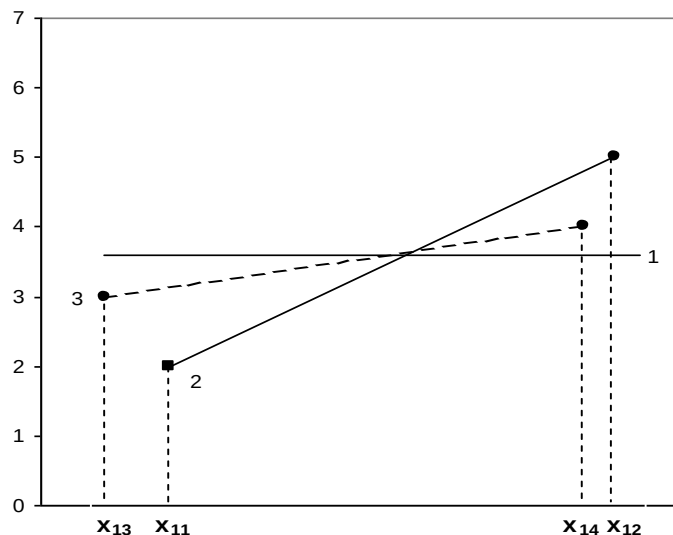


Rys. 6. Różne rozkłady reszt

3.4.10. Plany optymalne i optymalność

W drugiej połowie lat pięćdziesiątych J. Kiefer i J. Wolfowitz opracowali i sformalizowali podstawy nowych planów eksperymentu tzw. planów optymalnych. Idea budowy planów optymalnych polega na uzyskaniu możliwie najdokładniejszej funkcji obiektu badań, której dokładność będzie zależała od ustawienia zmiennych niezależnych w obszarze planowania [65]. W sposób uproszczony ideę optymalności przedstawiono na Rys. 7 na którym linia 1 pokazuje rzeczywisty przebieg funkcji $y=f(x)$ [61]. Widać na nim, że po wykonaniu badań w punktach x_{11} i x_{12} otrzymany przebieg funkcji oznaczony linią 2 bardziej odbiega od rzeczywistego obrazu funkcji 1 w porównaniu z linią 3, która powstała po przeprowadzeniu doświadczeń w dwóch innych punktach x_{13} i x_{14} . Zakłada się przy tym, że we wszystkich punktach błędy wynikające z przeprowadzonych doświadczeń są takie same.

Plany optymalne stanowią obecnie najlepszą grupę planów doświadczalnych, jeżeli bierze się pod uwagę zmniejszenie niedokładności funkcji aproksymującej. Jednak mają one też poważną wadę w postaci zbyt dużej liczby układów, co powoduje konieczność wykonania większej liczby doświadczeń w celu uzyskania modelu.



Rys. 7. Wpływ warunków początkowych realizacji badań na dokładność modelu matematycznego [61]

Obecnie kryteria optymalności są stosowane nie tylko do konstrukcji nowych planów, ale także do oceny znanych planów, które w różnym stopniu spełniają te kryteria, jednak w tym znaczeniu nie są one już planami optymalnymi, ale co najwyżej quasi-optymalnymi. Zwykle do oceny planów wykorzystywane są dwa kryteria D i G-optymalności.

3.4.11. Kryteria optymalności D E G i A

W pracach teoretycznych Kiefer i Wolfowitz rozważali pojęcie elipsoidy koncentracji, wcześniej opracowane przez Cramera. Na nim zdefiniowali cztery najważniejsze kryteria optymalności D E G i A [60].

Plany D-optymalne. W planach D-optymalnych za miarę jakości ocen współczynników $b_1, b_2, \dots, b_k$ otrzymanych z planu eksperymentu o macierzy wejść $\mathbf{X}$ i macierzy informacyjnej $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ przyjmuje się objętość elipsoidy koncentracji rozkładu ocen tych współczynników. Elipsoida koncentracji (29) dla współczynników $\mathbf{b}$ ma postać:

$$(\mathbf{b} - \boldsymbol{\beta})^T \left(\frac{1}{\sigma^2} \mathbf{X}^T \mathbf{X} \right) (\mathbf{b} - \boldsymbol{\beta}) = K + 2 \quad (29)$$

gdzie K -liczba wymiarów (kolumny macierzy), σ^2 -wariancja błędów wielkości wyjściowej $\boldsymbol{\beta}$ - wektor współczynników modelu. Plany, które minimalizują objętość elipsoidy koncentracji

dla współczynników b nazywane są planami D-optymalnymi. Minimalna objętość elipsoidy koncentracji odpowiada minimalnej wartości wyznacznika macierzy kowariancyjnej $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$ lub minimalizacji wyznacznika macierzy kowariancji $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \sigma^2$ nazywanej wariancją uogólnioną ocen współczynników modelu. Zamiast obliczania macierzy $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$ można przeprowadzić maksymalizację macierzy informacyjnej $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$, co również prowadzi do minimalizacji objętości elipsoidy koncentracji.

Plany E-optymalne. Miarą dobroci ocen współczynników $b_1, b_2, \dots, b_k$ w planach E-optymalnych jest największa oś elipsoidy koncentracji. Długość osi elipsoidy koncentracji L_K ma wzór:

$$L_K = 2 \sqrt{\frac{K+2}{N\lambda_K}} \sigma \quad k=1,2,\dots,K \quad (30)$$

gdzie λ_K - najmniejsza wartość własna unormowanej macierzy informacyjnej M , K -liczba wymiarów (kolumny macierzy), N -liczba układów

Minimalizacja największej wartości L_K sprowadza się do maksymalizacji najmniejszej wartości własnej λ_K . Ze statystycznego punktu widzenia oznacza to otrzymanie najmniejszych możliwych wariancji ocen współczynników modelu matematycznego.

Plany A-optymalne. Inną miarą jakości ocen współczynników modelu matematycznego jest minimum sumy kwadratów długości osi elipsoidy koncentracji, co jest równoznaczne z minimalizacją średniej wariancji ocen współczynników $b_1, b_2, \dots, b_k$. Średnią wariancję określa wzór

$$[\text{var}(\mathbf{b})]_{sr} = \frac{1}{K} [\text{var}(b_1) + \text{var}(b_2) + \dots + \text{var}(b_K)] = \frac{1}{K} \text{tr}[(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \sigma^2] = \frac{1}{KN} \sigma^2 \text{tr} \mathbf{M}^{-1} \quad (31)$$

gdzie $\mathbf{M} = \mathbf{X}^T \mathbf{X}$, tr -śląd macierzy

Plany A-optymalne otrzymuje się w wyniku minimalizacji średniej wariancji ocen współczynników. W praktyce sprowadza się to do minimalizacji śladu macierzy kowariancyjnej przez odpowiedni wybór macierzy planu $\mathbf{X}$:

$$\min_{\mathbf{X}} [\text{var}(\mathbf{b})]_{sr} \Rightarrow \min_{\mathbf{X}} \text{tr} \mathbf{M}^{-1} \quad (32)$$

Plany G-optymalne. Każdy plan eksperymentu o macierzy wejść $\mathbf{X}$ i macierzy informacyjnej $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ można określić za pomocą największej wartości wariancji przewidywanej wartości funkcji $\hat{y}(\mathbf{x})$ w punktach $\mathbf{x}$ dla tego planu eksperymentu.

Funkcja regresji ma wariancję $\text{var}[\hat{y}(\mathbf{x})] = 1/N \cdot \mathbf{f}^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x}) \sigma^2$, gdzie $\mathbf{f}^T = [1, f_1(\mathbf{x}), f_2(\mathbf{x}), \dots, f_k(\mathbf{x})]$ (33). Plany, które minimalizują największą wariancję prognozowanej wartości funkcji regresji $\hat{y}(\mathbf{x})$ nazywane są planami optymalnymi typu G.

3.4.12. Unormowana wariancja funkcji regresji

Wariancja funkcji regresji (33) zależy od liczby obserwacji N i od wariancji błędów obserwacji wielkości wyjściowej y badanego obiektu. Żeby można było porównywać plany z różną liczbą punktów wprowadzono unormowaną wariancję funkcji regresji – niezależną od N i od σ^2 . Pozwala to na uzyskanie informacji o niedokładności jaką jest obciążony pojedynczy punkt planu.

$$V(\mathbf{x}) = N \frac{\text{var}[y(\mathbf{x})]}{\sigma^2} = \mathbf{f}^T(\mathbf{x}) \mathbf{M}^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (34)$$

3.4.13. Porównanie planu jednoczynnikowego (tradycyjnego) z planem opartym na współczesnej metodologii eksperymentu

Zanim powstały pierwsze plany wieloczynnikowe znane i stosowane były już tzw. plany jednoczynnikowe (monoselekcyjne). Zakładały one, że w każdym kolejnym badaniu wpływu każdej z wielkości wejściowych na wielkość wyjściową pozostałe wielkości będą przyjmować wartości stałe podczas pomiarów [65]. Plany te są znacznie ograniczone przez swoją strukturę, ponieważ mogą być używane tylko tam, gdzie nie występują wzajemne interakcje między wielkościami wejściowymi oraz tam gdzie zakłada się liniowe modelowanie obiektu. Przy większych liczbach zmiennych niezależnych zakładanie liniowości zwykle nie ma większego sensu. Przeprowadzanie badań według planu jednoczynnikowego dla małych k bez powtórzeń jest dosyć efektywne, ale mało informatywne. Na przykład dla czterech zmiennych na trzech poziomach należy zrealizować 13 układów planu jednoczynnikowego, podczas gdy jedno z najbardziej efektywnych planów Dubovej i Fedorovej wymagają 15 doświadczeń. Ze wzrostem liczby zmiennych plany jednoczynnikowe przestają być użyteczne. Dla 5 zmiennych plan jednoczynnikowy składa się z 21 układów i tyle samo układów mają np. plany Rechtschaffnera i Katsaounis, a przy tym pozwalają na budowę modeli z wyrazami odpowiadającymi wszystkim możliwym oddziaływaniom pomiędzy zmiennymi niezależnymi a zmienną wyjściową. Ważna jest także ilość otrzymanej informacji z planu monoselekcyjnego, która może być niewystarczająca i może prowadzić do błędnych wniosków. Nowoczesne plany są zdecydowanie bardziej informatywne, ponieważ dzięki odpowiedniej kombinacji ustawień poziomów zmiennych niezależnych w układach zmniejszają liczbę koniecznych doświadczeń do minimum i

jednocześnie pozwalają na estymację dowolnych założonych efektów. Poniżej przedstawiono porównanie dokładności wariancji tradycyjnego dziewiętnastowiecznego planu eksperymentu ze współczesnym, który opiera się na teorii planowania eksperymentu [59]. Wychodząc z planu jednoczynnikowego (Tab. 10), w którym znajduje się siedem zmiennych:

Tabela 10. Plan jednoczynnikowy (XIX wiek)

n	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	y
1	0	0	0	0	0	0	0	y_1
2	+1	0	0	0	0	0	0	y_2
3	0	+1	0	0	0	0	0	y_3
4	0	0	+1	0	0	0	0	y_4
5	0	0	0	+1	0	0	0	y_5
6	0	0	0	0	+1	0	0	y_6
7	0	0	0	0	0	+1	0	y_7
8	0	0	0	0	0	0	+1	y_8

można zbudować model matematyczny zawierający tylko osiem estymatorów efektów głównych: $\hat{y}_n = b_0 + b_1x_{n1} + \dots + b_7x_{n7}$, gdzie $n = 1, 2, \dots$ - numery obserwacji.

Wyznaczenie estymatorów $b_1, b_2, \dots, b_7$ nieznanymi współczynnikami $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_7$ wymaga przeprowadzenia minimum 8 pomiarów. Przyjmuje się, że pomiary mogą być dokonywane w obszarze ograniczonym przez nierówności: $-1 \leq x_k \leq +1$ ($k = 1, 2, \dots, 7$). Dla tradycyjnego planu eksperymentu (1) układ równań przyjmuje postać:

$$\begin{aligned}
 y_1 &= \beta_0 + \dots + \varepsilon_1 \\
 y_2 &= \beta_0 + \beta_1 + \dots + \varepsilon_2 \\
 y_3 &= \beta_0 + \dots + \beta_2 + \dots + \varepsilon_3 \\
 &\dots \\
 y_8 &= \beta_0 + \dots + \beta_7 + \varepsilon_8
 \end{aligned}$$

gdzie współczynniki uzyskuje się za pomocą bezpośrednich rozwiązań:

$$\begin{aligned}
 b_0 &= y_1 \\
 b_1 &= y_2 - y_1 \\
 b_2 &= y_3 - y_1 \\
 &\dots \\
 b_7 &= y_8 - y_1
 \end{aligned}$$

Wyznaczone z równań współczynniki mają wariancje:

$$\text{var}(b_0)=\sigma^2$$

$$\text{var}(b_1)=2\sigma^2$$

$$\text{var}(b_2)=2\sigma^2$$

.....

$$\text{var}(b_7)=2\sigma^2$$

W Tab. 11 przedstawiono współczesny plan eksperymentu dla siedmiu zmiennych i 8 doświadczeń. Dla pierwszych trzech zmiennych x_1, x_2 i x_3 przyjęto plan dwupoziomowy 2^3 , a dla pozostałych zmiennych zastosowano relacje generujące:

$$x_4 = x_1x_2x_3$$

$$x_5 = -x_1x_2$$

$$x_6 = -x_1x_3$$

$$x_7 = -x_2x_3$$

Tabela 11. Plan współczesny (XXI wiek)

n	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	y
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	y_2
3	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	y_3
4	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	y_4
5	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	y_5
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	y_6
7	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	y_7
8	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	y_8

Plan (Tab. 11) jest symetryczny, ortogonalny i spełnia także warunek równości sum. Wartości współczynników modelu wyznaczane są z równań:

$$b_0=1/8(+y_1+y_2+y_3+\dots+y_8)$$

$$b_1=1/8(-y_1+y_2-y_3+\dots+y_8)$$

$$b_2=1/8(-y_1-y_2+y_3+\dots+y_8)$$

.....

$$b_7=1/8(-y_1-y_2+y_3+\dots-y_8)$$

Wariancje otrzymanych współczynników mają następującą postać:

$$\text{var}(b_0)=1/8\sigma^2$$

$$\text{var}(b_1)=1/8\sigma^2$$

$$\text{var}(b_2)=1/8\sigma^2$$

.....

$$\text{var}(b_7)=1/8\sigma^2$$

Porównanie wariancji planów (Tab. 10 i 11) wskazuje aż na szesnastokrotne zmniejszenie wariancji współczynników z 2 do 1/8 w planie poliselekcyjnym (nowoczesnym) w porównaniu z planem jednoczynnikowym. Wynika z tego, że plany monoselekcyjne nie spełniają wystarczająco warunku minimalizacji obciążeń współczynników modelu matematycznego i chociażby z tego powodu nie zaleca się ich stosowania.

3.5. Statystyczne plany eksperymentu

Dotychczas opracowano już wiele planów powierzchni odpowiedzi według różnych kryteriów, które określają charakter tych planów i przez to decydują o ich parametrach. W ich konstrukcji jednym z najważniejszych parametrów jest rozmieszczenie punktów w obszarze badanym. Najczęściej spotykane są plany, których układy opisują przestrzeń dla k zmiennych na sposób hipersześcianu (k -wymiarowy hipersześcian) lub hipersfery (k -wymiarowa sfera). Dla przypadku dwuwymiarowego mamy do czynienia z kwadratem i kołem, dla trójwymiarowego z sześcianem i sferą. Jeżeli [86] zakres x -sów jest unormowany dla wspólnego przedziału $-1 \leq x \leq 1$, wtedy eksperymentalny obszar staje się hipersześcianem i jest zdefiniowany: $-1 \leq x_i \leq 1$ (35), dla $i=1,2,\dots,k$ i dlatego zawiera wszystkie punkty na powierzchni albo wewnątrz hipersześcianu.

W planach rozciągniętych na hipersferze każda zmienna przyjmuje pięć poziomów $-\alpha$, -1 , 0 , 1 i α . Dla przypadku gdy liczba poziomów $n = 2$ można otrzymać jedynie model liniowy. Jeżeli $x_1, x_2, \dots, x_k$ odpowiadają zmiennym planu, które były kodowane i skalowane dla użycia ich w modelowanej odpowiedzi, to sferyczny obszar jest zdefiniowany jako

$$\sum_{i=1}^k x_i^2 \leq k \quad (36)$$

i dlatego zawiera wszystkie punkty na powierzchni albo wewnątrz hipersfery o promieniu k . Sferyczne obszary rozważane są częściej z powodu faktu [87], że zmiany wartości wielkości wyjściowej w obszarze danego maksimum mogą być często przeprowadzane za pomocą kilku zmiennych jednocześnie, bez wchodzenia w problemy operacyjne. Można powiedzieć, że eksperymentowanie w wierzchołkach hipersześcianu jest niemożliwe, jeśli rozmiar hipersześcianu jest zdefiniowany za pomocą wielkości dopuszczalnych zmian jednej albo kilku zmiennych na jednostkę czasu i wtedy główne przeszkody znajdują się po stronie operacyjnej. Zamiast zmniejszania poziomów dla każdego czynnika i eksploracji zmniejszonego hipersześcianu wpisanego w hipersferę, przyjmuje się sferyczny obszar, który umożliwia bezpieczniejsze badanie z szerszym zakresem dla każdego czynnika.

3.5.1. Plany ortogonalne Boxa-Wilsona

Box i Wilson [88] jako pierwsi zaproponowali plany o modułowej strukturze nazywane planami kompozycyjnymi. Budowa tych planów opiera się na kryterium ortogonalności. Można za N. R. Draperem i H. Smithem podać definicję ortogonalności kolumn: „Jeżeli suma iloczynów skrośnych odpowiednich elementów wiersza i i kolumny j równa się zeru, to i -ty wiersz jest ortogonalny do j -tej kolumny”. W przypadku macierzy planu doświadczenia oznacza to niezależność kolumn tej macierzy, a więc niezależność zmiennych x . Charakteryzują się one specyficzną konstrukcją, która obejmuje trzy moduły. Pierwszy moduł nazywany jądrem planu stanowi plan czynnikowy kompletny 2^k lub plan frakcyjny 2^{k-p} (gdzie k - liczba zmiennych, p - liczba redukująca ilość układów planu kompletnego) i pozwala weryfikować przydatność modelu liniowego jeszcze na etapie badań. W ortogonalnym planie pierwszego rzędu (jądro planu), zmienne określone są tylko przez dwie wartości i nie jest możliwe otrzymanie modelu kwadratowego, a jedynie model liniowy. Same plany kompletne i frakcyjne też nie dają szacunku błędu eksperymentu, chyba że zostaną powtórzone pewne wybrane układy. Otrzymanie modelu wyższego stopnia względem x wymaga, aby zmienne były na co najmniej trzech poziomach. Warunek ten dopełniają tzw. punkty gwiazdne $\pm\alpha$, które znajdują się w drugim module i są tak dobrane, aby można było otrzymać funkcję kwadratową. W ostatniej trzeciej części znajdują się punkty n_0 w centrum planu „0”. Nie wpływają one na współczynniki β_i (dla $i \geq 1$) wielomianu regresyjnego, ale poprawiają dopasowanie β_0 [57]. Wszystkie zmienne są normowane do wartości: $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$ i w takiej postaci są reprezentowane w planach. Wyjątkiem jest plan ortogonalny gdzie dla $-\alpha = -1$ i $+\alpha = +1$ wszystkie zmienne mają tylko po trzy wartości. Całkowitą liczbę układów tego planu określa równanie: $n=2^k+2k+n_0$, gdzie k jest liczbą zmiennych wejściowych, a n_0 liczbą doświadczeń w centrum planu.

Ortogonalność planu zapewnia właściwy wybór wartości punktów gwiazdnych. Wychodząc z warunku ortogonalności [59, 65] można wyznaczyć wzór na obliczanie poszukiwanej wartości ramienia gwiazdnego α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\sqrt{2^k (2^k + 2k + n_0)} - 2^k \right]} \quad (37)$$

Dla planów frakcyjnych, dla dużej ilości zmiennych, wzór na α przyjmuje postać

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\sqrt{2^{k-p} (2^{k-p} + 2k + n_0)} - 2^{k-p} \right]} \quad (38)$$

Odpowiednia wartość ramienia gwiazdnego zapewnia ortogonalność planowania i diagonalność macierzy kowariancji $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$. Główną zaletą tych planów jest możliwość weryfikacji liniowych zależności między zmiennymi (efekty główne nie mieszają się

wzajemnie [57]) jeszcze na etapie badań doświadczalnych oraz niezależność oszacowania poszczególnych współczynników regresji. Główną wadą tych planów jest zmienność wariancji $\text{var}(\hat{y}_i)$ wartości przewidywanej $\hat{y}_i$ na podstawie otrzymanego modelu kwadratowego, która zależy od kierunku i odległości wartości zmiennej (lub zmiennych) od środka planowanego eksperymentu. W szczególności można pokazać, że estymatory współczynników b wyznaczone z planu ortogonalnego, nie mają takiej samej wariancji,

$$\text{var}(b_0) = \hat{\sigma}_y^2 \left[\frac{1}{2^k + 2k + n_0} + k \frac{(2^k + 2\alpha^2)^2}{(2^k + 2k + n_0)^2} \right] \quad (39)$$

$$\text{var}(b_k) = \frac{\hat{\sigma}_y^2}{2^k + 2\alpha^2} \quad (40)$$

$$\text{var}(b_{kk}) = \frac{\hat{\sigma}_y^2}{2^k + 2\alpha^4 - \frac{(2^k + 2\alpha^2)^2}{2^k + 2k + n_0}} \quad (41)$$

i

$$\text{var}(b_{kj}) = \frac{\hat{\sigma}_y^2}{2^k} \quad (42)$$

gdzie rzeczywistą wariancję σ^2 zastąpiono estymatorem $\hat{\sigma}_y^2 = \frac{1}{n - \frac{k(k+3)}{2} - 1} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$,

dla $k, j = 1, 2, \dots, k$, $k < j$, $i = 1, 2, \dots, n$.

Z tego powodu funkcja regresji nie będzie jednakowo określona dla wszystkich punktów. Współczynniki regresji mają różne wariancje, ponieważ nie jest spełniony warunek równości sumy kwadratów we wszystkich kolumnach macierzy $\mathbf{X}$. Otrzymana funkcja regresji ma więc zmienną wariancję, która przy stałej odległości wartości zmiennej (lub zmiennych) od środkowego punktu planu zależy od kierunku (wartości ujemne lub dodatnie) jej zmian.

3.5.2. Plany rotalne

Niedokładność funkcji regresji drugiego stopnia, otrzymana z planu ortogonalnego i wyrażona w postaci wariancji, zależy przede wszystkim od wartości wielkości wejściowych. Przejście z jednego poziomu wartości zmiennej na inny zmienia całkowitą wariancję wielomianu kwadratowego. Aby uniknąć tej niedogodności i poprawić jakość funkcji regresji, zaproponowano plany o symetrii obrotowej tzw. plany rotalne (rotatabilne).

Pierwsze plany rotalne zostały opracowane przez G.E.P.Boxa i J.S.Huntera w 1957 roku [65]. Plany rotalne stanowią grupę planów, z których należy wymienić plany rotalno-uniformalne,

plany rotalno-quasi-uniformalne i plany rotalno-ortogonalne. Tylko plan rotalno-uniformalny zapewnia całkowite spełnienie kryterium rotalności. Plany rotalne są planami symetrycznymi i kompozycyjnymi. Podobnie jak plany ortogonalne, składają się z jądra planu (plan kompletny 2^k lub frakcyjny 2^{k-p}), z punktów gwiazdnych $\pm\alpha$ i punktów w centrum planu n_0 ($n_0 > 1$) (Rys. 8). Przy czym liczby α i n_0 dobiera się specjalnie tak, aby otrzymać plan o symetrii obrotowej, czyli taki, w którym wariancja $\text{var}(\hat{y}_i)$ wartości przewidywanej $\hat{y}_i$ nie będzie zależeć od kierunku zmiennych x_i , ale jedynie od odległości od centrum i to w możliwie najmniejszym stopniu [69].

Kryterium rotalności zakłada, że macierz kowariancji $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}$ (w macierzy kowariancji elementy diagonalne są wariancjami współczynników regresji b_i , natomiast pozostałe charakteryzują korelacje odpowiednich współczynników b_k i b_j , $\mathbf{X}$ -macierz wejść eksperymentu) nie zmienia się względem ortogonalnego obrotu współrzędnych. Jest to możliwe wtedy, gdy spełnione są następujące równania ujmujące zależności pomiędzy zmiennymi i ich wartościami [59]:

$$\sum_{i=1}^n x_{ij} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, K, \quad \text{gdzie } K - \text{liczba wszystkich zmiennych} \quad (43)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{ij} x_{iz} x_{ik} = 0 \quad j, z, k = 1, 2, \dots, K \quad (44)$$

oraz powinien być też spełniony warunek rotalności w postaci:

$$\sum_{i=1}^n x_{ij}^4 = 3 \sum_{i=1}^n x_{iz}^2 x_{ik}^2, \quad j, z, k = 1, 2, \dots, K \quad (45)$$

Warunki (43), (44) i (45) będą spełnione tylko przy szczególnych wartościach punktów gwiazdnych. Wzory do obliczania α wyznaczane są z macierzy wejść eksperymentu $\mathbf{X}$. Macierz $\mathbf{X}$ posiada $n=2^k+2k+n_0$ układów (doświadczeń) i $K+1=(k^2+3k+2)/2$ estymowanych współczynników. Można więc znaleźć odpowiednie wartości sum:

$$\sum_{i=1}^n x_{ik}^2 = 2^k + 2\alpha^2 \quad (46)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{iz}^2 x_{ik}^2 = 2^k \quad (47)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{ij}^4 = 2^k + 2\alpha^4 \quad (48)$$

które podstawione do warunku (47) dają równanie:

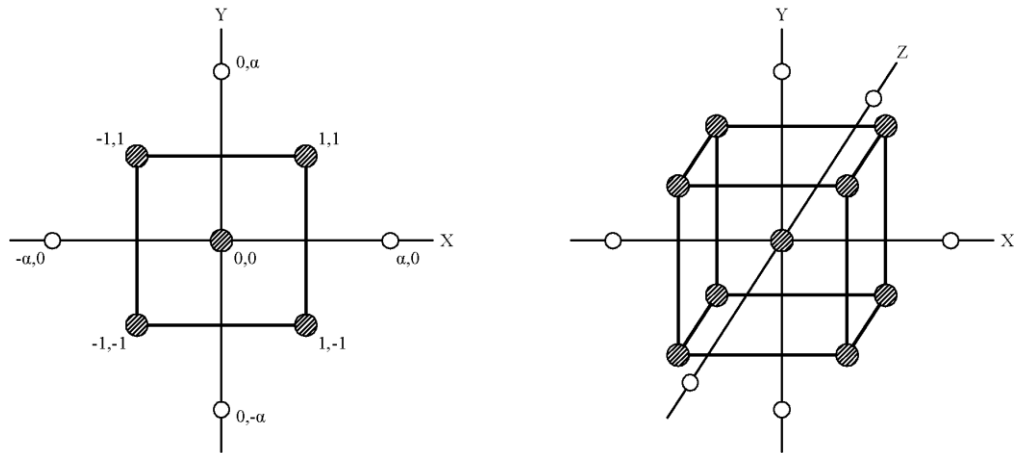
$$2^k + 2\alpha^4 = 3 \cdot 2^k \quad (49)$$

Z tego równania łatwo można wyznaczyć wartość ramienia gwiazdowego α

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (50)$$

a dla planów gdzie jądrem jest plan frakcyjny

$$\alpha = \sqrt[4]{2^{k-p}} \quad (51)$$



Rys. 8. Struktura planu kompozycyjnego dla dwóch zmiennych: (1,-1) – kodowane wartości wielkości wejściowych x_1 i x_2 , $\pm a$ – punkty gwiazdne, „0” – wartości centralne, punkty centrum planu. Na drugim rysunku przedstawiono strukturę planu dla trzech zmiennych x_1 , x_2 i x_3 . Położenie każdej zmiennej zdefiniowane jest za pomocą trzech wartości ($\pm a$, ± 1 , 0).

Tabela 12. Plany ortogonalne i rotalne dla 3 zmiennych

ORT	-1	-1	-1
	-1	-1	1
	-1	1	-1
	-1	1	1
	1	-1	-1
	1	-1	1
	1	1	-1
	1	1	1
	$-\alpha$	0	0
	α	0	0
	0	$-\alpha$	0
	0	α	0
	0	0	$-\alpha$
	0	0	α
	0	0	0
ROT	0	0	0
	0	0	0
	0	0	0
	0	0	0
	0	0	0

$$\alpha_{\text{ort}} = 1,215$$

$$\alpha_{\text{rot}} = 1,682$$

Do zalet tych planów należy to, że wariancja $\text{var}(\hat{y}_i)$ odpowiedzi $\hat{y}_i$ w punkcie $\mathbf{x}$ jest funkcją tylko odległości tego punktu od centrum planu, a nie funkcją kierunku. Natomiast wadą tych

planów jest to, że wymagają one większej liczby powtórzeń w centrum planu w porównaniu np. z planami ortogonalnymi. Różnice pomiędzy planem rotalnym a ortogonalnym dotyczą także odmiennych wartości α (Tab. 12). Trzeba jednak „pamiętać, że rotalność i ortogonalność są jedynie własnościami planów” [60, 69].

3.6. Przegląd innych planów powierzchni odpowiedzi

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie małymi statystycznymi planami doświadczeń. Są to plany nasycone lub prawie nasycone, w których liczba układów planu jest równa lub bliska liczbie estymowanych współczynników funkcji regresji. Zastosowanie małych planów powierzchni odpowiedzi [89] może wynikać z różnych przyczyn np.: a) z wysokiego kosztu każdego doświadczenia, b) z przyjęcia założenia, że potrzeba wewnętrznego błędu estymacji i wyboru dopasowania, a w szczególności potrzeba rozważania możliwych przekształceń zmiennych predykcyjnych nie będą brane pod uwagę jako ważne w szczególnych zastosowaniach, c) przedmiot badań może być aproksymowany lokalnie, za pomocą wielomianu i funkcja taka może być obliczona dokładnie przy danej kombinacji zmiennych wejściowych; tj. przy braku błędów eksperymentalnych.

Poniżej zostały przedstawione plany nasycone lub prawie nasycone dla maksymalnie 5 zmiennych. Pod względem liczby układów są one bardziej efektywne od planów ortogonalnych i rotalnych, ale z drugiej strony są mniej informatywne.

Plany Hartley’a. W planach kompozycyjnych Boxa i Wilsona i planach Boxa-Huntera dużą niedogodnością jest to, że przy zwiększaniu liczby zmiennych wejściowych ilość układów w jądrze planu szybko wzrasta (np. dla $k = 10$ liczba układów wynosi 1024). Hartley [90] zauważył, że pewne części planu można pominąć i zachować przy tym możliwość estymacji nieskorelowanych głównych efektów i interakcji dwuczynnikowych. Zaproponował, aby plany całkowite czynnikowe (jądro planu) zastąpić planami o zmniejszonej rozdzielczości. (Tab. 13). Niską rozdzielczość planów uzyskał przez zastosowanie kontrastu, który umożliwił określenie związków pomiędzy współczynnikami estymowanymi b_i , a rzeczywistymi współczynnikami β_i . Właściwy wybór kontrastu zapewnia estymacje współczynników kwadratowych i pierwszego rzędu b_{ij} oraz to, że efekty główne nie będą obciążone dwuczynnikowymi interakcjami (wyjątkiem są plany dla 2 i 3 zmiennych). Plany Hartley’a składają się z jądra planu, które jest regularnym planem frakcyjnym 2^{k-p} ze zmiennymi x_i na poziomach ± 1 ; z $2k$ układów, którym odpowiadają punkty gwiazdne $x_i = \pm \alpha_i$, $x_j = 0$ dla $j \neq i$ i $i = 1, 2, \dots, k$ i jednego punktu w centrum planu, gdzie $x_i = 0$ dla $i = 1, 2, \dots, k$.

Tabela 13. Plany Hartley’a dla 3, 4 i 5 zmiennych

-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1
1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1
1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
1,732	0	0	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1
-1,732	0	0	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1
0	1,732	0	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1
0	-1,732	0	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1
0	0	1,732	2	0	0	0	-1	1	1	1	-1
0	0	-1,732	-2	0	0	0	1	-1	1	1	-1
0	0	0	0	2	0	0	1	1	-1	-1	1
			0	-2	0	0	-1	-1	-1	-1	1
			0	0	2	0	-1	1	1	-1	1
			0	0	-2	0	1	-1	1	-1	1
			0	0	0	2	1	1	-1	1	-1
			0	0	0	-2	-1	-1	-1	1	-1
			0	0	0	0	2,236	0	0	0	0
							-2,236	0	0	0	0
							0	2,236	0	0	0
							0	-2,236	0	0	0
							0	0	2,236	0	0
							0	0	-2,236	0	0
							0	0	0	2,236	0
							0	0	0	-2,236	0
							0	0	0	0	2,236
							0	0	0	0	-2,236
							0	0	0	0	0

W zależności od tego jaką wartość przyjmie współczynnik α , rozróżniamy plany Hartley’a na hipersześcianie (hS) i wtedy zawsze $\alpha = \pm 1$ oraz plany na hiperkuli (hK), gdzie wyznaczamy $\alpha = \sqrt{k}$. Dla $k = 2$ i 3 zaleca się większą liczbę wartości wielkości wejściowych czyli przyjęcie planu na hiperkuli (hipersferze) i zwiększenie w ten sposób obszaru zmienności [65].

Plany Boxa-Behnkena. Praktyczna korzyść, wynikająca ze stosowania planów Boxa-Behnkena jest taka, że wymagają one tylko trzech poziomów dla każdego czynnika, co w przemysłowych zastosowaniach często odgrywa dużą rolę [91, 87]. Są to plany rotalne albo prawie rotalne z punktami osadzonymi na hipersferze albo w centrum hipersfery. Tworzone są przez łączenie dwupoziomowych czynnikowych planów z niekompletnymi (niecałkowitymi) planami blokowymi w szczególny sposób. W Tabeli 14 pokazano plany BB dla 3 i 4 zmiennych. Dodanie punktów w centrum planu jest konieczne, aby uniknąć problemów obliczeniowych przy wyznaczaniu momentów macierzy. Liczby punktów centralnych są tak wybrane aby profil wariancji był odpowiednio jednakowy w obszarze planu eksperymentalnego i stąd liczba punktów centrum pojawia się w każdym bloku.

Tabela 14. Plany Boxa-Behnkena dla 3 i 4 zmiennych

-1	-1	0	0	-1	-1	0
1	-1	0	0	1	-1	0
-1	1	0	0	-1	1	0
1	1	0	0	1	1	0
0	0	-1	-1	0	0	0
0	0	1	-1	-1	0	-1
0	0	-1	1	1	0	-1
0	0	1	1	-1	0	1
0	0	0	0	1	0	1
-1	0	0	-1	0	0	0
1	0	0	-1	0	-1	-1
-1	0	0	1	0	1	-1
1	0	0	1	0	-1	1
0	-1	-1	0	0	1	1
0	1	-1	0	0	0	0
0	-1	1	0			
0	1	1	0			
0	0	0	0			
0	-1	0	-1			
0	1	0	-1			
0	-1	0	1			
0	1	0	1			
-1	0	-1	0			
1	0	-1	0			
-1	0	1	0			
1	0	1	0			
0	0	0	0			

Również Pesotchinsky [92] otrzymał taki sam plan jak BB dla 3 zmiennych, ale bez punktów w centrum planu. Rozwazał on plany które pełniły funkcję „podzbiorów punktów” z których wybierano punkty do budowy optymalnych planów i otrzymał plany, które mają bardzo wysokie D- i G-efektywności. Jego plany nie mają jednak szerszego zastosowania w praktyce, gdyż zwykle wymagają około 50% więcej punktów niż plany kompozycyjne.

Plany Westlake’a. Wcześniej opracowane przez Boxa, Wilsona [1951] i Hartley’a [1959] plany kompozycyjne zawierały w jądrze planu regularne plany czynnikowe całkowite lub frakcyjne. Westlake [93] przebadiał plany kompozycyjne w których jądro planu stanowiło nieregularną (niesymetryczną) część, frakcję otrzymaną z kompletnego planu czynnikowego 2^n . Zauważył on, że dla $k = 5, 7, 9$ i wyższych liczb zmiennych istnieje możliwość poprawy efektywności planów przez użycie takich nieregularnych frakcji. Szczególnie efektywny jest plan Westlake’a dla 5 zmiennych (ma większą efektywność od planu Hartley’a, który ma 26 układów), który został opracowany na podstawie 3/8 części (frakcji) z planu czynnikowego 25 i zawiera tylko 22 układy na wymaganych 21 (Tab. 15).

Tabela 15. Plan Westlake'a dla 5 zmiennych

1	1	1	1	-1
1	1	-1	-1	-1
-1	1	1	-1	-1
-1	1	-1	1	-1
1	-1	1	1	1
1	-1	-1	-1	1
-1	-1	1	-1	1
-1	-1	-1	1	1
-1	1	-1	-1	1
-1	1	1	1	1
1	1	-1	1	1
1	1	1	-1	1
1	0	0	0	0
-1	0	0	0	0
0	1	0	0	0
0	-1	0	0	0
0	0	1	0	0
0	0	-1	0	0
0	0	0	1	0
0	0	0	-1	0
0	0	0	0	1
0	0	0	0	-1

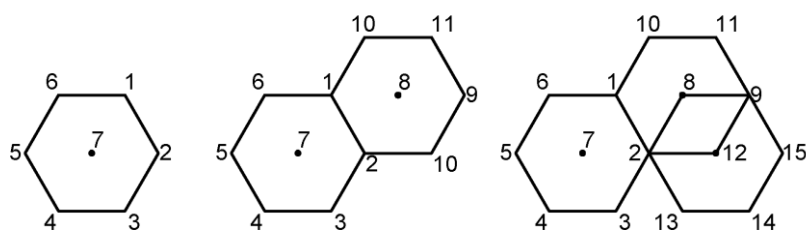
Plany Doehlerta (*Uniform Shell Design*). W 1970 roku Doehlert [94, 95] opracował plany w których punkty doświadczalne (układy planu) są równomiernie rozmieszczone na powierzchni k -wymiarowej hipersfery (każdy punkt znajduje się w jednakowej odległości od centrum planu), zmienne przyjmują różne poziomy (≥ 3) i w określonych warunkach plany te mogą pełnić rolę planów kompozycyjnych (Tab. 16).

Tabela 16. Plany Doehlerta dla dwóch i trzech zmiennych

0	0	0	0	0
1	0	1	0	0
0,5	0,866	0,5	0,866	0
-1	0	0,5	0,289	0,816
-0,5	-0,866	-1	0	0
0,5	-0,866	-0,5	-0,866	0
-0,5	0,866	-0,5	-0,289	-0,816
		0,5	-0,866	0
		0,5	-0,289	-0,816
		-0,5	0,866	0
		0	0,577	-0,816
		-0,5	0,289	0,816
		0	-0,577	0,816

Plany Doehlerta są planami rotalnymi. Całkowity plan Doehlerta zawiera $k^2+(k+1)$ punktów. Szczególną własnością tych planów jest to, że zawsze jedna zmienna niezależna występuje na trzech poziomach, jedna na pięciu a pozostałe zmienne na siedmiu poziomach. Największą liczbę poziomów przyjmuje się dla zmiennej, która może mieć największy wpływ na proces.

Macierze Doehlerta dają możliwość badania wpływu dodatkowych zmiennych niezależnych bez zmiany (powtarzania) już wykonanych doświadczeń. Na przykład dodanie do planu Doehlerta dla trzech zmiennych czwartej zmiennej wymaga przeprowadzenia tylko 8 nowych doświadczeń. Otrzymany plan będzie zawierał cztery zmienne i 21 doświadczeń, w tym 13 z poprzednich badań. Można rozszerzać macierz eksperymentu poza początkowy obszar badań, przez odpowiednie transformacje punktów planu Doehlerta. W ten sposób całkowita liczba doświadczeń, koniecznych do budowy nowego modelu będzie pomniejszona o część wcześniejszych wyników (Rys. 10).



Rys. 9. Rozszerzanie obszaru badanego przez odpowiednią transformację macierzy Doehlerta [95]

Plany Boxa-Drapera. Box i Draper [58] zaproponowali plany (Tab. 17), które zawierają minimalną wymaganą liczbę punktów n , wystarczającą do dopasowania modelu, gdzie $n=1/2(k+1)(k+2)$ oraz dają poprawę estymacji metodą najmniejszych kwadratów z minimalną uogólnioną wariancją, co oznacza, że wyznacznik $|\mathbf{X}^T\mathbf{X}|$ powinien być tak duży jak to tylko możliwe. Oznacza to, że wspólny przedział ufności dla współczynników w pełnym modelu będzie tak mały jak to tylko możliwe.

Tabela 17. Plan Boxa-Drapera dla 3 zmiennych

-1	-1	-1
1	-1	-1
-1	1	-1
-1	-1	1
0,1925	0,1925	-1
0,1925	-1	0,1925
-1	0,1925	0,1925
-0,291	0	0
0	-0,291	0
0	0	-0,291

Znalezienie takich planów dla $k \geq 4$ jest niezwykle trudnym problemem. Dlatego Box i Draper przedstawili uogólnioną formułę budowy planów dla k czynników w postaci przygotowanych czterech generatorów, tak aby ich budowa była procesem automatycznym.

Plany Drapera-Lina. Daraper i Lin [96] zaproponowali nowe małe plany kompozycyjne o stosunkowo dużej efektywności (Tab. 18). Plany te składają się z jądra planu, punktów gwiazdnych i centrum planu. Jądra tych planów są planami frakcyjnymi 2^{k-p} i tworzone są ze specjalnie wybranych kolumn pochodzących z planów Placketta-Burmana, aby zapewnić najwyższą wartość kryterium $D = |\mathbf{X}^T \mathbf{X}|/n^p$ (n – liczba wszystkich układów).

Tabela 18. Plany Drapera-Lina dla wielkości wejściowych $k=3, 4$ i 5

1	1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1
-1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1
1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1
-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
0	0	-1,41	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1
0	0	1,41	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1
0	-1,41	0	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
0	1,41	0	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	1
-1,41	0	0	-1,682	0	0	0	1	-1	1	-1	1
1,41	0	0	1,682	0	0	0	-1	1	1	1	-1
0	0	0	0	-1,682	0	0	-1	-1	-1	-1	-1
0	0	0	0	1,682	0	0	-1,82	0	0	0	0
1	1	1	0	0	-1,682	0	1,82	0	0	0	0
			0	0	1,682	0	0	-1,82	0	0	0
			0	0	0	-1,682	0	1,82	0	0	0
			0	0	0	1,682	0	0	-1,82	0,00	0
			0	0	0	0	0	0	1,82	0,00	0
							0	0	0	-1,82	0
							0	0	0	1,82	0
							0	0	0	0	-1,82
							0	0	0	0	1,82
							0	0	0	0	0

Plany Rechtschaffnera. Rechtschaffner [97] opisał nasycone plany kompozycyjne na bazie specjalnie wybranych planów frakcyjnych, otrzymanych z kompletnych planów czynnikowych 3^k dla liczby zmiennych $k=3, \dots, 10$, które umożliwiają estymację wszystkich efektów (Tab. 19). Podobnie jak Box-Draper Rechtschaffner także zaproponował do budowy planów użycie generatorów. Poniżej przedstawiono trzy plany Rechtschaffnera dla 3, 4 i 5 zmiennych niezależnych. Dodanie do każdego planu układu w którym wszystkie zmienne będą na poziomie „0” pozwolą estymować błąd modelu.

Metody konstrukcji planów tej klasy Notz oparł na wykorzystaniu tablic zrównoważonych, opracowanych przez Srivastava i Chopre. Uzyskał plany skonstruowane dla wymiarów $k \leq 6$, wśród których plany dla wymiarów 5 i 6 były lepsze niż plany generowane przez komputer i przedstawiane we wcześniejszej literaturze. Kryterium według którego wybierał on najlepsze plany było takie same jak przyjęte przez Mitchela i Bayne'a i było związane z maksymalizacją wyznacznika $|\mathbf{X}^T \mathbf{X}|$, co jest równoznaczne z otrzymaniem „minimalnej wartości” macierzy kowariancji współczynników wielomianu b . W przedstawiono plany Notza dla 2, 3, 4 i 5 zmiennych.

Plany hybrydowe. Plany hybrydowe [99] są planami kompozycyjnymi i zostały zbudowane w taki sposób, żeby spełnione były kryteria ortogonalności i rotalności (Tab. 21). Hybrydowe plany są bliskie hipersferze i mogą być pokazane (dla k zmiennych) jako plany kompozycyjne dla $k-1$ zmiennych (z punktem w centrum planu), które powiększono o kolumnę ze zmienną k i o jeden albo więcej wierszy. Taka konstrukcja prowadzi do planów o potencjalnych rozmiarach 10, 16, 25 i 28 punktów odpowiednio dla 3, 4, 5 i 6 zmiennych. Dla 5 zmiennych plan hybrydowy nie jest znacząco mniejszy niż istniejące plany kompozycyjne. Liczba punktów w centrum planu jest przybliżoną liczbą, która musi być dodana, aby uczynić kwadratowe współczynniki ortogonalnymi.

Tabela 21. Plany hybrydowe dla 3 i 4 zmiennych

311A			311B			416B			
0	0	2	0	0	2,4495	0	0	0	1,7317
0	0	-2	0	0	-2,4495	0	0	0	-0,2692
-1,4142	-1,4142	1	-0,7507	2,1063	1	-1	-1	-1	0,6045
1,4142	-1,4142	1	2,1063	0,7507	1	1	-1	-1	0,6045
-1,4142	1,4142	1	0,7507	-2,1063	1	-1	1	-1	0,6045
1,4142	1,4142	1	-2,1063	-0,7507	1	1	1	-1	0,6045
2	0	-1	0,7507	2,1063	-1	-1	-1	1	0,6045
-2	0	-1	2,1063	-0,7507	-1	1	-1	1	0,6045
0	2	-1	-0,7507	-2,1063	-1	-1	1	1	0,6045
0	-2	-1	-2,1063	0,7507	-1	1	1	1	0,6045
0	0	0	0	0	0	1,5177	0	0	-1,0498
						-1,5711	0	0	-1,0498
						0	1,5177	0	-1,0498
						0	-1,5711	0	-1,0498
						0	0	1,5177	-1,0498
						0	0	-1,5711	-1,0498

Najwięcej planów hybrydowych posiada jeden układ w centrum planu, co daje jeden stopień swobody do estymacji stopnia dopasowania i jest to częstym powodem wyboru tych planów. Kryterium wyboru tych planów może być także podatność danego planu na ekstrapolację, albo jakaś wybrana część obszaru planu inna niż centrum. Zakładając, że ważnym czynnikiem

będzie ekonomiczna część eksperymentu, wybór hybrydowych planów będzie zależał głównie od motywacji eksperymentatora i od tego czy mogą być wprowadzone dodatkowe punkty. W Tabeli 20 przedstawiono trzy plany hybrydowe, dwa dla trzech zmiennych i jeden dla czterech zmiennych. Wśród wszystkich hybrydowych planów dla 3 zmiennych plan 311A jest najbliższy planowi rotalnemu, natomiast plan 311B jest najbardziej efektywny. W grupie planów dla czterech zmiennych plan 416B jest planem który charakteryzuje się stosunkowo dużą rotalnością i efektywnością.

Plany Webb’a. Webb [100] przedstawił katalog małych dwu i trzypoziomowych niekompletnych czynnikowych planów z niewielką liczbą - maksymalnie do 20 układów. Zaproponował on zróżnicowane plany dostępne dla kombinacji poziomów i czynników, różniące się liczbą interakcji, jaka ma być estymowana. Założył bowiem, że eksperymentator może być w ogólności zainteresowany we wszystkich interakcjach obejmujących dany czynnik albo we wszystkich interakcjach pomiędzy ustawieniami czynników. Plany Webb’a pozwalają estymować efekty dla maksymalnie 9 zmiennych, ale tylko dla trzech zmiennych można wyznaczyć wszystkie efekty liniowe i kwadratowe. Plany Webba przedstawiane są w postaci różnych iloczynów np. 2^3 , 2^9 , $3^1 2^2, 3^1 2^7$, $3^2 2^5$, w których duże cyfry wskazują na możliwość estymacji efektów liniowych lub kwadratowych. Zakłada się przy tym, że wszystkie zmienne są zmiennymi ilościowymi i nie można tych planów traktować jako planów blokowych. Te plany są odpowiednie do estymacji wybranych interakcji, włączając składniki interakcji liniowych pomiędzy trzypoziomowymi czynnikami.

Tabela 22. Plany Webb’a dla 3, 4 i 5 zmiennych

3^3 A			$3^2 2^1$ B			$3^3 2^1$ C				$3^3 2^2$ D				
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1	-1	1	-1	0	0	-1	-1	-1	0	-1	-1	1	0	0
-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	0	-1	0	0	-1	0
1	-1	-1	0	-1	0	-1	0	0	-1	-1	1	-1	0	0
-1	1	1	0	0	-1	-1	1	-1	0	-1	1	1	-1	-1
1	-1	1	0	1	0	-1	1	1	-1	0	-1	0	-1	0
1	1	-1	1	-1	-1	0	-1	0	-1	0	0	-1	-1	0
0	0	1	1	0	0	0	0	-1	-1	0	0	1	0	-1
0	1	0	1	1	-1	0	0	1	0	0	1	0	0	-1
1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	1	-1	-1	0	0
						1	-1	-1	0	1	-1	1	-1	-1
						1	-1	1	-1	1	0	0	0	-1
						1	0	0	0	1	1	-1	-1	-1
						1	1	-1	-1	1	1	1	0	0
						1	1	1	-1					
						1	1	1	0					

W Tab. 22 pokazano przykładowe plany dla 3, 4 i 5 zmiennych w różnych kombinacjach. Plan A umożliwia estymację wszystkich efektów liniowych i nieliniowych, plan B daje równanie kwadratowe dla dwóch zmiennych i efekty liniowe dla trzeciej zmiennej. Dwa pozostałe plany C i D dają możliwość budowy modeli dla czterech i pięciu zmiennych, w tym tylko dla trzech zmiennych można oszacować wszystkie liniowe i kwadratowe współczynniki.

Plany Hoke’a. Hoke [101] zaproponował nowe, ekonomiczne, nieortogonalne plany drugiego rzędu, oparte na nieregularnych częściowo zrównoważonych planach frakcyjnych, otrzymanych z pełnych planów czynnikowych 3^k dla liczby czynników $k \geq 3$ (Tab. 23). Stanowią one uogólnienie planów Rechtschaffnera. Każdy plan Hoke’a składa się z układów, w których każda zmienna jest określona na poziomie 0, 1 i 2 co odpowiada wartościom -1, 0 i 1. Do ich tworzenia wykorzystywał on specjalną tablicę zdefiniowaną przez I. M. Chakravarti, w której znajdował układy wyjściowe do swoich planów. Ustawienia takich układów wyjściowych odpowiadały zdegenerowanym częściowo zrównoważonym tablicom (pewną ich część).

Tabela 23. Plany Hoke’a dla 3 i 4 zmiennych

-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1	1	-1	1	1	1	1	-1
1	-1	1	1	1	-1	1	1
-1	1	1	1	-1	1	1	1
1	-1	-1	-1	1	1	1	1
-1	1	-1	1	1	1	-1	-1
-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
0	0	-1	1	-1	-1	-1	1
0	-1	0	-1	1	1	1	-1
-1	0	0	-1	1	-1	-1	1
1	1	0	-1	-1	1	1	1
1	0	1	-1	0	0	0	0
0	1	1	0	-1	0	0	0
			0	0	-1	0	
			0	0	0	-1	
			1	1	1	0	
			1	1	0	1	
			1	0	1	1	
			0	1	1	1	

Plany Katsaounis. Katsaounis [102] przedstawiła nasycone trzypoziomowe D-optymalne plany czynnikowe opisane na hipersześcianie (Tab. 24). Najlepszy wybór potencjalnych punktów był rozważany w odniesieniu do minimalizacji uogólnionej wariancji parametrów modelu. Przy konstrukcji tych planów wykorzystywała ona częściowo tablice zrównoważone opisane przez Srivastav’a i tablice oznaczone jako PB1 (tablice rozszerzone częściowo

zrównoważone). Otrzymane przez nią plany są małymi planami drugiego rzędu i charakteryzują się lepszymi własnościami niż wcześniej publikowane inne plany, szczególnie dla dużych wartości liczb zmiennych k . Układy zaznaczone grubą czcionką pełnią w pewien sposób rolę punktów gwiazdnych. Jednak ich ilość w planach Katsaounis nie wynosi 2^k jak w planach kompozycyjnych, ale zależy od stopnia spełnienia kryterium D-efektywności.

Tabela 24. Plany Katsaounis dla 3, 4 i 5 zmiennych (III, III i V – rozdzielczości)

III			III				V				
-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1
-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1
-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1
-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1
1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1
-1	0	0	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1
0	-1	0	-1	-1	0	-1	-1	1	1	1	-1
0	0	-1	-1	-1	1	0	1	-1	-1	-1	-1
1	1	0	-1	0	-1	-1	1	-1	-1	1	1
			-1	1	-1	0	1	-1	1	-1	1
			0	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
			1	-1	-1	0	1	1	-1	-1	1
			1	1	1	0	1	1	-1	1	-1
			0	0	0	1	1	1	1	-1	-1
							1	1	1	1	1
							0	0	0	-1	0
							1	0	0	0	0
							0	-1	1	0	0
							0	0	-1	0	1
							0	1	0	0	-1

Inne plany. Z innych planów powierzchni odpowiedzi należy jeszcze wymienić plany Dubowej-Fedorowej, Lucasa, John’a i Koshala [89] (Tab. 25). Z planów opracowanych przez Dubową-Fedorową szczególnie wyróżnia się plan dla $k=4$, który w większym stopniu spełnia kryterium D-optymalności niż plan dla czterech zmiennych zaproponowany przez Boxa-Drapera. Lucas porównywał różne plany pod kątem kryteriów G- i D-optymalności i zaproponował inne, które charakteryzują się dużą efektywnością. Plany Lucasa są planami symetrycznymi i mogą być rozciągnięte na hipersferze lub hipersześcianie. Jeżeli jednak mają spełniać warunek minimalnej ilości układów to wtedy będzie to hipersześcian z optymalnymi punktami gwiazdnymi $\alpha = \pm 1$.

Do mniej efektywnych planów należy zaliczyć plany frakcyjne $\frac{3}{4}$ John’a [103]. Są to plany dwupoziomowe, które wymagają realizacji tylko trzech czwartych układów z wszystkich możliwych układów pełnego planu czynnikaowego. Na przykład zamiast przeprowadzania wszystkich 16 doświadczeń (jądro planu) wymaganych przez plan czynnikaowy 2^4 wystarczy wykonać tylko 12 z nich. Plany te, a właściwie jądra tych planów mogą być użyte, jako

bardziej ekonomiczne ze względu na o 25% mniejszą ilość układów w porównaniu z pełnymi planami czynnikowymi, ale także z uwagi na specyficzne ustawienie interakcji. Innym przykładem planów bardzo efektywnych, które zawierają dokładnie taką samą liczbę układów, ile jest estymowanych współczynników zaproponował Koshal (1933). Jego zamiarem było określenie maksymalnej funkcji wiarygodności która mogłaby być obliczona numerycznie dla zadanej wartości, ale było to trudne dla operacji analitycznych i w celu uproszczenia obliczeń powstały te plany. Ich efektywność sprowadza się głównie do minimalnej liczby układów i prostoty obliczeń, ale dokładność otrzymanych modeli matematycznych będzie dużo mniejsza w porównaniu z innymi planami o tej samej wielkości (np. z planami kompozycyjnymi).

Tabela 25. Plany Lucasa dla 3 (PL3) i 4 (PL4) zmiennych, plan Dubovej i Fedorovej dla 4 zmiennych (DF), plan Koshala i plan frakcyjny $\frac{3}{4}$ John'a dla 4 zmiennych

PL3	PL4	DF	Koshala	John'a
-1 -1 -1	1 1 1 1	-1 1 0 -1	0 0 0	-1 -1 1 1
1 0 0	1 1 -1 -1	1 -1 1 -1	1 0 0	1 -1 -1 -1
0 1 0	1 -1 1 -1	-1 -1 -1 -1	0 1 0	-1 1 1 -1
0 0 1	-1 1 1 -1	-1 -0,3 -0,3 -0,3	0 0 1	1 1 -1 1
1 -1 -1	-1 -1 1 1	1 1 -1 -1	-1 0 0	-1 -1 -1 -1
-1 1 -1	-1 1 -1 1	-0,3 0 1 -1	0 -1 0	1 -1 1 1
-1 -1 1	1 -1 -1 1	-1 0 -1 1	0 0 -1	-1 1 -1 1
1 1 -1	-1 -1 -1 -1	1 1 1 -0,5	1 1 0	1 1 1 -1
1 -1 1	-1 0 0 0	1 -1 -1 1	1 0 1	-1 -1 1 -1
-1 1 1	0 -1 0 0	-0,3 1 -1 0	0 1 1	1 -1 -1 1
1 1 1	0 0 -1 0	-0,3 -1 0 1		-1 1 1 1
	0 0 0 -1	-1 1 1 1		1 1 -1 -1
	1 0 0 0	-1 -1 1 0		2 0 0 0
	0 1 0 0	1 -0,5 1 1		-2 0 0 0
	0 0 1 0	1 1 -0,5 1		0 2 0 0
	0 0 0 1			0 -2 0 0
				0 0 2 0
				0 0 -2 0
				0 0 0 2
				0 0 0 -2
				0 0 0 0
				0 0 0 0

Przedstawione plany są planami nasycenymi lub prawie nasycenymi. Oznacza to, że do estymacji p współczynników wielomianu drugiego rzędu dla danej liczby zmiennych k wystarczy minimalna konieczna liczba układów równa liczbie estymowanych współczynników $p=(k+1)/(k+2)/2$. Ma to negatywny wpływ na dokładność funkcji aproksymacyjnej, ale pomimo tego plany nasyczone zdobywają coraz większą popularność i są coraz częściej stosowane w praktyce. Jeżeli efektywność planu zostanie wyrażona w postaci liczby układów (punktów) planu, to można przeprowadzić porównanie tych planów. W Tab.

26 zestawiono omówione powyżej plany pod kątem liczby punktów w jądrze planu i w całkowitym planie z wyłączeniem układów w centrum planu.

Tabela 26. Liczba układów w jądrze i wszystkich układów w wybranych planach z wyłączeniem układów w centrum planu

	Liczba punktów w jądrze planu (hipersześcian)			Całkowita liczba punktów w planie z wyłączeniem punktów w centrum planu		
zmienne, k	3	4	5	3	4	5
Liczba układów	10	15	21	10	15	21
Minimalna liczba	4	7	11			
Box-Wilson (BW)	8	16	16	15	24	26
Box-Hunter (BH)	8	16	16	14	24	26
Hartley (Ha)	4	8	16	10	16	26
Westlake (We)	-	-	12	-	-	22
Rechtschaffner (Re)	7	11	16	10	15	21
Webb (Wb)	7	-	-	10	-	-
Hoke (Ho)	7	11	16	13	19	26
Mitchell/Bayne(MB)	5	7	13	10	14	21
Notz (No)	7	11	16	10	15	21
Draper-Lin (DL)	4	8	11	10	16	21
Katsaounis (Ka)	6	7	16	10	15	21
Lucas (Lu)	8	8	-	11	16	-
Box-Behnken (BB)	-	-	-	12	24	40
Doehlert (De)	-	-	-	13	20	30
Hybrydowe (Hy)	-	-	-	10	16	-
Box-Draper (BD)	-	-	-	10	15	21

Z danych z Tab. 26 widać, że dla $k=3$ aż 9 planów ma liczbę układów równą liczbie współczynników, z których plany Ha, DL, MB i Ka mają najmniej układów w jądrze planu (odpowiednio 4, 4, 5 i 6), co powoduje, że otrzymane na ich podstawie modele będą miały słabsze właściwości aproksymacyjne, szczególnie w tym obszarze. Dokładniej opisane efekty liniowe można uzyskać stosując plany No, Re lub Ka, które mają więcej układów w jądrze planu. Przy wyborze małych planów powierzchni odpowiedzi zalecany jest wybór takich planów, w których zmienne występują na więcej niż trzech poziomach (pozwala to uzyskać więcej informacji). W tym przypadku zalecane jest jednak ograniczenie punktów w jądrze planu jak to ma miejsce w planach Ha i DL. Dla 4 zmiennych ($p = 15$) można wskazać 5 efektywnych planów (Re, No, MB, Ka i BD). Plany takie jak BW, Ha, DL, Lu i Hy mają tylko o jeden układ więcej ($n = 16$), ale dla realizatora badań może być tutaj istotny sposób rozmieszczenia punktów planu (układów planu) np. większe zagęszczenie punktów w jakimś obszarze badań. Położenie punktów często stanowi kluczowy argument za przyjęciem takiego a nie innego planu (nie wszystkie plany mają symetrycznie rozmieszczone punkty w jądrze planu). Szczególnie interesujące mogą tutaj być własności takich planów jak De, Hy czy Wb.

Dla $k = 5$ ($p = 21$) można wskazać 7 efektywnych planów tj. We, Re, MB, No, DL, Ka i BD. Tylko w planach DL i BD zmienne mogą przyjmować więcej niż trzy poziomy. Z tych dwóch planów wyróżnia się plan DL, który w jadrze planu ma 11 układów (plan BD ma tylko 6 punktów rozmieszczonych na hipersześcianie) i jest planem w pełni kompozycyjnym. Plany Ha, które dla $k = 3$ i 4 mają podobną konstrukcję, dla $k = 5$ mają aż o 5 układów więcej niż plany DL. Plany BB i Do są wyjątkowo nieefektywne (odpowiednio 40 i 30 układów), ale jak wspomniano wcześniej o wyborze decydują także specyficzne własności planów.

3.7. Cel i zakres badań

Potrzeba ciągłego rozwoju w badaniach naukowych i rozwoju technologii, a także coraz większa złożoność badanych obiektów (całych systemów, układów) wymaga nowoczesnego podejścia do eksperymentu. Takie możliwości stwarzają statystyczne plany doświadczeń, oparte na rachunku prawdopodobieństwa i statystyce matematycznej. Do najważniejszych zalet metod planowania zalicza się ich efektywność, to znaczy możliwość badania dużej liczby zmiennych przy małej liczbie doświadczeń oraz przedstawianie zależności pomiędzy zmiennymi wejściowymi i wyjściowymi w postaci modelu matematycznego. Istnieje wiele planów doświadczeń z których największe znaczenie mają plany frakcyjne, plany centralne kompozycyjne (np. ortogonalne, rotalne), plany dla mieszanin, plany optymalne itp. Wszystkie zostały zbudowane na podstawie pewnych matematycznych kryteriów i dlatego wybór odpowiedniego planu jest jednocześnie wyborem kryterium oraz decyduje o jakości otrzymanych wyników i wyznaczonej funkcji aproksymującej. Spełnienie danego kryterium wiąże się często z przeprowadzeniem pewnej ustalonej ilości doświadczeń. Na przykład wśród planów kompozycyjnych dużym uznaniem cieszą się plany ortogonalne (kryterium ortogonalności – niezależność zmiennych) i plany rotalne (kryterium rotalności – związane z ujednoliceniem niedokładności wielomianu aproksymującego). Dla trzech zmiennych w planie ortogonalnym trzeba wykonać 15 doświadczeń, w planie rotalnym jest ich już 20. Powstaje więc pytanie, który plan wybrać. Nie zawsze jest opłacalne wykonanie większej liczby doświadczeń tylko w tym celu, żeby mieć bardziej dokładną funkcję. Każde doświadczenie to dodatkowy czas i koszty. Może zaistnieć sytuacja, kiedy wystarczy tylko określenie przybliżonego obszaru obejmującego z pewnym prawdopodobieństwem wartości optymalne. W literaturze bardzo mało miejsca poświęcono omawianiu jakości różnych planów doświadczalnych i aspektom praktycznym. Takie porównanie mogłoby przynieść więcej informacji o przydatności w warunkach rzeczywistych, planów teoretycznie słabszych i lepszych. Celem omawianej pracy jest porównanie dwóch statystycznych planów eksperymentów: ortogonalnego i rotalnego w odniesieniu do epoksydacji 1,5,9-cis,trans,trans-cyklododekatrienu wodoronadtlenkiem tert-butyłu w obecności sześciokarbonyłku molibdenu oraz prezentacja innych efektywnych planów eksperymentów. Część doświadczalna obejmuje więc:

1. Przeprowadzenie serii epoksydacji 1,5,9-cis,trans,trans-cyklododekatrienu wodoronadtlenkiem tert-butyłu w obecności sześciokarbonyłku molibdenu w oparciu o plan ortogonalny i rotalny.

2. Statystyczną analizę otrzymanych wyników – korelacje liniowe, analiza efektów i analiza wariancji).
3. Wybór istotnych zmiennych do budowy modeli matematycznych z uwzględnieniem analizy reszt i zastosowanie metod wyboru najlepszego podzbioru zmiennych R^2 , $R_{\text{skor.}}^2$ i C_p Mallowa do budowy optymalnych modeli matematycznych.
4. Budowę modeli matematycznych w oparciu o konwersję CDT (K_{CDT}), konwersję WNTB (K_{WNTB}), selektywność ECDD/CDT ($S_{\text{ECDD/CDT}}$) i wydajność ECDD/CDT ($W_{\text{ECDD/CDT}}$) na podstawie wyników otrzymanych z każdego planu (ortogonalnego i rotalnego).
5. Optymalizację parametrów procesu epoksydacji 1,5,9-cis,trans,trans-cyklododekatrienu w oparciu o konwersję CDT, konwersję WNTB, selektywność ECDD/CDT i wydajność ECDD/CDT.
6. Porównanie planu ortogonalnego z planem rotalnym przez analizę ich macierzy kowariancji $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}$ i macierzy obciążeń $\mathbf{A}$ oraz ocenę wpływu tych obciążeń na dokładność estymatorów b i dokładność szacowania wartości wielkości wyjściowych $\hat{y}$.
7. Porównanie otrzymanych modeli matematycznych w teście Chow, w walidacji krzyżowej i przez nakładanie powierzchni odpowiedzi wygenerowanych przez te modele oraz ocenę modeli zbudowanych na normowanych i nienormowanych zmiennych.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Wybór modelowej reakcji – wpływ parametrów procesowych

Jako reakcję modelową wybrano epoksydację CDT za pomocą WNTB w obecności katalizatora molibdenowego $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Wybór tej reakcji wynika zarówno ze znaczenia procesu otrzymywania ECDD w oparciu o CDT, jak i z korzystnych jej parametrów i właściwości reagentów. Cyklododekatrien, z uwagi na trzy wiązania podwójne $\text{C}=\text{C}$ jest związkiem reaktywnym, ale jego utlenianie przebiega stereoselektywnie głównie w pozycji cis. Rzadziej dochodzi także do utleniania w pozycji trans, ale nie są to ilości znaczące i można je pominąć. Z danych literaturowych wynika, że użycie WNTB jako czynnika utleniającego jest bardziej korzystne w porównaniu z H_2O_2 . Produktem rozkładu H_2O_2 jest woda, którą trzeba usuwać z układu reakcyjnego i która może obniżać selektywność przemiany. Z kolei niezbyt wysokie wartości stosunku molowego CDT/WNTB są pożądane ze względu na możliwość uzyskania wyższej wydajności epoksydu, konwersji WNTB i selektywności przemiany do produktu.

Innym istotnym czynnikiem wpływającym na przebieg epoksydacji jest rodzaj i stężenie katalizatora. Dobrym rozwiązaniem jest zastosowanie sześciokarbonylku molibdenu $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Jest on znany i stosowany w produkcji przemysłowej tlenku propylenu z propylenu za pomocą wodoronadtlenków organicznych [104]. W porównaniu z innymi metalami przejściowymi (wolfram, tytan, ren) wykazuje on większą aktywność katalityczną w reakcjach epoksydacji olefin. Jednocześnie wielu autorów twierdzi, że każda rozpuszczalna w środowisku reakcji forma molibdenu jest przydatna jako katalizator epoksydacji. Ponadto przeprowadzone badania kinetyczne z tym katalizatorem aż do 70% konwersji WNTB nie wskazywały na powstawanie kompleksu hamującego epoksydację (kompleksu molibden-alkohol tert-butyłowy). Rozpuszczalnik procesu epoksydacji powinien być raczej polarny, nie powinien tworzyć kompleksów z katalizatorem i uczestniczyć w powstawaniu produktów ubocznych. W dużym stopniu warunki te spełnia 1,2-dichloroetan (DCE), który jest wykorzystywany jako rozpuszczalnik w utlenianiu innych olefin i dienów. Został on sprawdzony w reakcjach epoksydacji CDT w ITChO PS. Jednocześnie tworzy on inertne środowisko reakcji epoksydacji, w którym zachodzi bardzo dobrze rozpuszczanie katalizatora molibdenowego. Podwyższenie temperatury i czasu reakcji powoduje wzrost wydajności, ale może też wpływać na obniżenie selektywności. Zbyt wysoka temperatura stwarza ponadto niebezpieczeństwo eksplozji nadtlenku, może także powodować rozerwanie wiązania epoksydowego i w efekcie wpływać na obniżenie wydajności epoksydu.

W oparciu o wcześniejsze badania epoksydacji CDT przeprowadzone w ITChO ZUT [105] przyjęto następujące zakresy zmian tych parametrów:

- stosunek molowy CDT do WNTB: 1:1-5:1,
- stężenie katalizatora - $\text{Mo}(\text{CO})_6$: 0,000528-0,00528 g/cm³,
- czas reakcji: 20 – 120 min.,
- temperatura: – ze względu na bezpieczeństwo pracy przyjęto stałą temperaturę reakcji na poziomie 70°C,
- rozpuszczalnik: DCE - wprowadzany w takiej ilości, żeby całkowita masa reagentów razem z rozpuszczalnikiem wynosiła 20 g.

4.2. Materiały i metody opisu procesu

Zbadano wpływ stosunku molowego *cis,trans,trans*-1,5,9-cyklododekatrienu do wodoronadtlenku *tert*-butylu, stężenia katalizatora i czasu reakcji na przebieg procesu epoksydacji *cis,trans,trans*-1,5,9-cyklododekatrienu za pomocą wodoronadtlenku *tert*-butylu w obecności sześciokarbonylku molibdenu. Badania wykonano przy zastosowaniu statystycznych metod planowania eksperymentu. Otrzymano modele matematyczne, opisujące wpływ parametrów na konwersję *cis,trans,trans*-1,5,9-cyklododekatrienu, selektywność przemiany do epoksycyklododekadienu i wydajność epoksycyklododekadienu. Przeprowadzono analizę otrzymanych wyników i reszt oraz wyznaczono optymalne wartości konwersji *cis,trans,trans*-1,5,9-cyklododekatrienu, selektywności przemiany do epoksycyklododekadienu i wydajności epoksycyklododekadienu.

Do wszystkich badań używano 46 proc. roztworu WNTB w 1,2-dichloroetanie (DCE), który został otrzymany w wyniku ekstrakcji wodnego 70-proc. roztworu WNTB za pomocą 1,2-dichloroetanu. CDT o stężeniu >98% wag. firmy Sigma Aldrich. Sześciokarbonylek molibdenu $\text{Mo}(\text{CO})_6$ o czystości > 95% wag., firmy Merck. 1,2-dichloroetan firmy POCH S.A.

4.2.1. Sposób prowadzenia procesu epoksydacji

Wszystkie doświadczenia wykonywano według jednakowej procedury. Do kolby trójszyjnej o objętości 25 cm³, zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne, wprowadzano ściśle odważone ilości CDT i roztworu WNTB w DCE. Kolbę zanurzano w łaźni olejowej i uruchamiano mieszadło. Po osiągnięciu temperatury mieszaniny reakcyjnej 70°C, jednorazowo dodawano katalizator molibdenowy rozpuszczony w DCE. Całkowitą ilość wprowadzanych substratów uzupełniano tak, aby objętość mieszaniny reakcyjnej była stała i wynosiła 18 cm³. Po zakończeniu reakcji kolbę z mieszaniną

poreakcyjną szybko chłodzono w łaźni z lodem do temperatury pokojowej w celu zatrzymania przebiegu reakcji. Zawartość kolby ważono, poddawano analizie chromatograficznej i jodometrycznej i sporządzano bilans masowy.

4.3. Wybór modeli na podstawie wyników planu rotalnego

Doświadczenia według planu rotalnego wykonywano w kolejności losowej. Do badań wybrano trzy czynniki niezależne: stosunek molowy CDT/WNTB (X_1), stężenie katalizatora $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (X_2) i czas reakcji (X_3). W Tabeli 27 przedstawiono wartości czynników w postaci normowanej (x_i) i odpowiadające im wartości w postaci rzeczywistej (X_i). Wszystkie doświadczenia były prowadzone w stałej temperaturze 70°C.

Tabela 27. Wartości normowane i rzeczywiste czynników niezależnych

Wartość czynnika w postaci normowanej x_i (lub x_i)	Stosunek molowy CDT/WNTB [mol/mol] X_1	Stężenie katalizatora $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [g/cm ³] X_2	Czas reakcji [min.] X_3
$-\alpha$	1	$5,28 \cdot 10^{-4}$	20
-1	1,8109	$1,49 \cdot 10^{-3}$	40
0	3	$2,90 \cdot 10^{-3}$	70
1	4,1891	$4,32 \cdot 10^{-3}$	100
$+\alpha$	5	$5,28 \cdot 10^{-3}$	120

Dla trzech wielkości wejściowych wykonano łącznie 20 doświadczeń (8 w jądrze planu, 6 w punktach gwiazdnych i 6 w centrum planu). Na podstawie wyników analiz chromatograficznych i jodometrycznych obliczano konwersję CDT ($K_{\text{CDT}} = (\text{ilość przereagowanego CDT} / \text{ilość wprowadzonego CDT}) \times 100$), konwersję WNTB ($K_{\text{WNTB}} = (\text{ilość przereagowanego WNTB} / \text{ilość wprowadzonego WNTB}) \times 100$), selektywność ECDD/CDT ($S_{\text{ECDD/CDT}} = (\text{ilość otrzymanego ECDD} / \text{ilość CDT która przereagowała}) \times 100$), wydajność ECDD/CDT ($W_{\text{ECDD/CDT}} = (\text{ilość otrzymanego ECDD} / \text{ilość wprowadzonego CDT}) \times 100$). W Tabeli 28 przedstawiono macierz planowania doświadczeń w postaci normowanej i wyniki doświadczenia: konwersji CDT (K_{CDT}), konwersji WNTB (K_{WNTB}), selektywności ECDD/CDT ($S_{\text{ECDD/CDT}}$) i wydajności ECDD/CDT ($W_{\text{ECDD/CDT}}$).

Tabela 28. Plan rotalny z wynikami doświadczeń

Nr. dośw.	x_1	x_2	x_3	$K_{CDT}\%$	$K_{WNTB}\%$	$S_{ECDD/CDT}\%$	$W_{ECDD/CDT}\%$
1	-1	-1	-1	19,5	73,6	63,9	12,5
2	-1	-1	1	38,9	96,3	75,7	29,4
3	-1	1	-1	26,7	89,8	76,8	20,5
4	-1	1	1	46,3	100	77,2	35,7
5	1	-1	-1	10,1	81,8	85,2	8,6
6	1	-1	1	12,9	89,6	85,2	11,0
7	1	1	-1	9,8	82,2	88,3	8,6
8	1	1	1	23,2	100	79,8	18,5
9	-1,682	0	0	57,5	99,2	71,0	40,8
10	1,682	0	0	13,8	97,4	83,9	11,6
11	0	-1,682	0	19,3	100	79,1	15,3
12	0	1,682	0	24,0	98,8	88,9	21,4
13	0	0	-1,682	6,4	83,9	70,4	4,5
14	0	0	1,682	30,1	100	83,6	25,2
15(C)	0	0	0	23,0	99,5	81,0	18,6
16(C)	0	0	0	25,2	100	82,1	20,7
17(C)	0	0	0	26,1	99,8	77,1	20,2
18(C)	0	0	0	27,2	98,4	80,1	21,8
19(C)	0	0	0	29,3	100	81,8	24,0
20(C)	0	0	0	27,6	100	81,2	22,4
(C) – centrum planu, doświadczenia 15 - 20							

Na podstawie otrzymanych wyników zbudowano modele drugiego stopnia w postaci ogólnej:

$$y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_{11}x_1^2+b_{22}x_2^2+b_{33}x_3^2+b_{12}x_1x_2+b_{13}x_1x_3+b_{23}x_2x_3+\varepsilon$$

Ich charakterystyki oraz istotności statystyczne poszczególnych zmiennych niezależnych przedstawiono w odpowiednich tabelach analizy wariancji.

4.4. Normowanie zmiennych

Po określeniu przedziałów zmienności wybranych zmiennych niezależnych, z planów ortogonalnego i rotalnego wyznaczono za pomocą równania 52 wartości rzeczywiste tych zmiennych, odpowiadające wartościom normowanym. Do tego celu wykorzystano tzw. relację normowania:

$$x_i = \frac{x_k - \bar{x}_k}{x_{kmax} - \bar{x}_k} \times \alpha \quad (52)$$

gdzie x_i - wartość normowana z planu (np. -1) dla której wyznaczono odpowiadającą jej w przedziale liczb rzeczywistych wartość x_k , x_{kmax} - rzeczywista dolna i górna wartość przedziału danej zmiennej, $\bar{x}_k$ - jest wartością środkową (średnią obliczoną z x_{kmin} i x_{kmax}), α - największa wartość z przedziału normowanego dla wybranej zmiennej. Przeskalowanie zmiennych umożliwia wyznaczenie unormowanej macierzy planowania doświadczeń X.

Obliczenia w rozdziale dotyczącym porównania planów przeprowadzono według przedstawionych poniżej algorytmów. Do większości obliczeń wykorzystano rachunek macierzowy, dlatego zapis działań matematycznych jest także pokazany w tej postaci.

4.5. Opis wykorzystywanych obliczeń

a) Macierz kowariancji

$$(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} = \mathbf{C}^{-1}$$

gdzie $\mathbf{X}$ – oznacza macierz planu eksperymentu – (plan ortogonalny lub rotalny), T – transpozycja

b) Macierz obciążeń $\mathbf{A}$

$$\mathbf{A} = (\mathbf{X}_p^T \mathbf{X}_p)^{-1} \mathbf{X}_p^T \mathbf{X}_s$$

gdzie $\mathbf{X}_p$ – macierz złożona z kolumn odpowiadających zmiennym unormowanym x_1, x_2, x_3 (z planu eksperymentu), ich kwadratów i interakcjom $x_1^2, x_2^2, x_3^2, x_1x_2, x_1x_3$ i x_3x_2 , które mają być wprowadzone do modelu; $\mathbf{X}_s$ – macierz złożona z kolumn odpowiadających wyrazom pominiętym w modelu (estymacja współczynników drugiego rzędu i innych np. b_{ijk}). Macierze $\mathbf{A}$ i $\mathbf{C}^{-1} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$ zależą tylko od rozmieszczenia punktów eksperymentalnych w obszarze badanym (wartości zmiennych niezależnych w układach planu), a nie od szczególnego ułożenia obserwacji y_i , które mogłyby być oznaczone w tych punktach [67]. Z tego powodu macierze te stanowią obiektywną podstawę do porównania planów, uwzględniając ich precyzję i obciążenie. Jeśli liczba obserwacji w dwóch planach, które są porównywane, nie jest taka sama, to dokładność estymatorów może być wzięta za podstawę i określona jako względna ilość wariancji estymatorów na obserwację. Jest możliwe porównanie planów różniących się skalą przez uwzględnienie liczby układów. Dla pierwszego planu (rotalny) obliczono wartość $N_1 \mathbf{C}_1^{-1}$ i porównano z wartością $N_2 \mathbf{C}_2^{-1}$ dla drugiego planu (ortogonalny) (N – liczba układów), po wyskalowaniu.

Skalowanie przeprowadzono według następującego schematu:

b1) Obliczono dla każdej zmiennej wartości rozszerzenia według wzoru

$$s_i^2 = \left\{ \sum_{u=1}^N (x_{iu} - \bar{x}_i)^2 \right\} / N$$

b2) Obliczono przelicznik w_{pl} dla planu dla trzech zmiennych

$$w_{pl} = \left(\sum_{i=1}^3 s_i^2 \right) / 3N$$

b3) Każdy przelicznik wybranego planu dzielono przez przelicznik otrzymany dla planu rotalnego ($w = w_{pl} / w_{plrot}$) i przez tak otrzymaną wartość mnożono każdą liczbę z macierzy wybranego planu.

w· $\mathbf{X}$ =nowy przeskalowany plan $\mathbf{X}$

c) Test Chow

Porównanie dwóch dopasowanych modeli może być przeprowadzone przy użyciu testu Chow, który weryfikuje hipotezę zerową, tzn. że porównywane próbki pochodzą ze wspólnej populacji (z tej samej populacji). Jeżeli hipoteza jest prawdziwa, to nie ma podstawy do jej odrzucenia, a to oznacza, że zbudowane na ich podstawie modele mają jednakowe współczynniki regresji. Statystyka testu Chow ma postać:

$$F = \frac{(SSR - SSR_1 - SSR_2)/(p+1)}{(SSR_1 + SSR_2)/(n_1 + n_2 - 2(p+1))}$$

gdzie SSR oznacza sumę kwadratów reszt pochodzącą z modelu regresyjnego, otrzymanego z mieszanej próbki ($n_1 + n_2$) zawierającego wspólny parametr β . SSR_1 , SSR_2 – resztowe sumy kwadratów dla modelu 1 i 2, pochodzące z analizy wariancji. Dwie badane próbki mają po n_1 i n_2 obserwacji. Jeśli hipoteza zerowa jest prawdziwa to statystyka F będzie miała rozkład z $(p+1)$ i (n_1+n_2-2p-2) stopniami swobody.

d) Walidacja przez przewidywanie

Jeśli dodatkowe dane mogą być otrzymane z tej samej populacji z dodatkowych próbek, wtedy idealne podejście do sprawdzenia modelu polega na porównaniu dopasowanych modeli przy wykorzystaniu różnych próbek. Jeżeli dodatkowe próbki nie są dostępne, wtedy duży zbiór danych może być podzielony na podzbiory w taki sposób, żeby można było przeprowadzić porównanie pomiędzy tymi podzbiorymi. Takie techniki podziału i wykorzystania danych nazywane są walidacją krzyżową. Założono, że obie próbki z planu ortogonalnego i rotacyjnego pochodzą z tego samego zbioru. Dane dla dwóch próbek oznaczono jako $\mathbf{y}^{(1)}$, $\mathbf{y}^{(2)}$ – wyniki uzyskane z 1 i 2 próbki (macierze o wymiarach $n_1 \cdot 1$ i $n_2 \cdot 1$), $\mathbf{X}^{(1)}$ i $\mathbf{X}^{(2)}$ – macierze planów eksperymentu. Estymatory współczynników regresji otrzymane metodą najmniejszych kwadratów, otrzymane na oddzielnych regresjach są dane przez $\mathbf{b}^{(1)} = (\mathbf{X}^{(1)T} \mathbf{X}^{(1)})^{-1} \mathbf{X}^{(1)T} \mathbf{y}^{(1)}$ i $\mathbf{b}^{(2)} = (\mathbf{X}^{(2)T} \mathbf{X}^{(2)})^{-1} \mathbf{X}^{(2)T} \mathbf{y}^{(2)}$. Sumy kwadratów reszt są dane przez $SSR^{(1)}$, $SSR^{(2)}$, a współczynniki korelacji wielokrotnej R^2 przez $R^{(1)2}$ i $R^{(2)2}$. Najważniejszą badaną charakterystyką jest tutaj stabilność estymowanych współczynników regresji w odniesieniu do tych dwóch próbek. Używając estymatora parametru $\mathbf{b}^{(1)}$ z pierwszej próbki, przewidywania dla drugiej próbki otrzymuje się z planu $\mathbf{X}^{(2)}$ używając $\tilde{\mathbf{y}}_{(1)}^{(2)} = \mathbf{X}^{(2)} \mathbf{b}^{(1)}$. Suma

kwadratów błędów dla tych predykcji jest dana przez $SSR_{(1)}^{(2)} = \sum_{i=1}^{n_2} (\tilde{\mathbf{y}}_{(1)i}^{(2)} - y_i^{(2)})^2$ i średni

kwadrat jest dany przez $MSR_{(1)}^{(2)} = SSR_{(1)}^{(2)} / n_2$. Ten średni kwadrat reszt porównuje się ze

średnim kwadratem reszt otrzymanym przez użycie $\mathbf{b}^{(1)}$ w pierwszej próbce $MSR^{(1)} = SSR^{(1)}/n_1$. Jeśli całkowita zmienność $\mathbf{X}$ zmiennych dookoła ich środka jest podobna w dwóch próbkach to wartości MSR powinny być porównywalne. Inną użyteczną miarą jest obliczenie korelacji pomiędzy $\mathbf{y}^{(2)}$ i $\tilde{\mathbf{y}}_{(1)}^{(2)}$. Oznaczając korelację przez $R_{(1)}^{(2)}$ można ją porównać z wartością $R^{(1)^2}$ pierwszej próbki. Jeżeli te dwie wartości są bliskie wtedy model jest stabilny dla dwóch próbek.

Procedura podwójnej krzyżowej walidacji polega na powtórzeniu powyższego procesu przez zamianę dwóch próbek. Otrzymany model z drugiej próbki jest testowany na pierwszej próbce przez obliczenie predykcji $\tilde{\mathbf{y}}_{(2)}^{(1)} = \mathbf{X}^{(1)}\mathbf{b}^{(2)}$ dla $\mathbf{y}^{(1)}$ i wyznaczenie

$$SSR_{(2)}^{(1)} = \sum_{i=1}^{n_1} (\tilde{y}_{(2)i}^{(1)} - y_i^{(1)})^2. \text{ Średni kwadrat reszt dany jest przez } MSR_{(2)}^{(1)} = SSR_{(2)}^{(1)} / n_1, \text{ a}$$

współczynnik korelacji wynosi $R_{(2)}^{(1)^2}$.

e) Kryteria optymalności

$D = 1/N^R |\mathbf{X}^T \mathbf{X}|$, gdzie N - liczba układów planu, R – rząd macierzy,

$E = \lambda_{\min}$, gdzie $\lambda_{\min}$ – najmniejsza wartość własna macierzy danego planu,

$A = 1/N \sum (\text{var}(b_1) + \text{var}(b_2) + \dots + \text{var}(b_k))$ – suma wariancji współczynników dzielona przez liczbę układów,

G - optymalność = $\text{var}(x)_{\max}$, maksymalna wariancja unormowana

f) Wariancja unormowana w punkcie $\mathbf{x}$ (wektor)

$\text{var}(\mathbf{x}) = N \cdot \mathbf{x}^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X}) \cdot \mathbf{x}$, N - liczba układów planu.

g) Efekt – przyrost dodatni lub ujemny wartości wyjściowej (mierzonej) zaobserwowany przy zmianie wartości wielkości wejściowych i obliczany jako różnica pomiędzy wynikami otrzymanymi w dwóch różnych doświadczeniach, w których przynajmniej jedna wielkość wejściowa przyjmowała inne wartości.

h) Reszty standaryzowane obliczono według wzoru: $s^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2 / (n-p)$, gdzie n -liczba wszystkich doświadczeń, p - liczba wszystkich estymowanych współczynników włącznie z b_0 .

i) Test Shapiro – Wilka [106] – test, który służy do testowania normalności rozkładu.

W teście Shapiro – Wilka za statystykę testową przyjęto zmienną losową:

$$W = \frac{(\sum_i a_i(n)(x_{(n-i+1)} - x_{(i)}))^2}{\sum_1^n (x_j - \bar{x})^2}$$

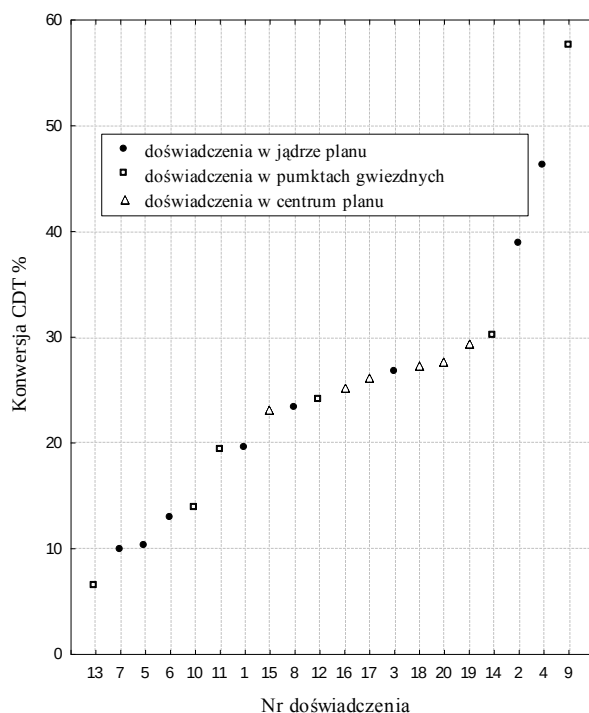
gdzie $i=1,2,\dots,[n/2]$, x – zmienne losowe, $x_{(n-i+1)} - x_{(i)}$ – tzw. quasi-rozstępy rzędu i , $a_i(n)$ – stałe zależne od liczności próbki oraz od i .

Hipotezę o normalności rozkładu odrzuca się na poziomie istotności α , jeżeli wartość W_d statystyki W obliczona z próbki leży poza przedziałem $\langle W(1/2\alpha, n), W(1-1/2\alpha, n) \rangle$. Wartości $a_i(n)$ i W odczytuje się ze specjalnie opracowanych tablic.

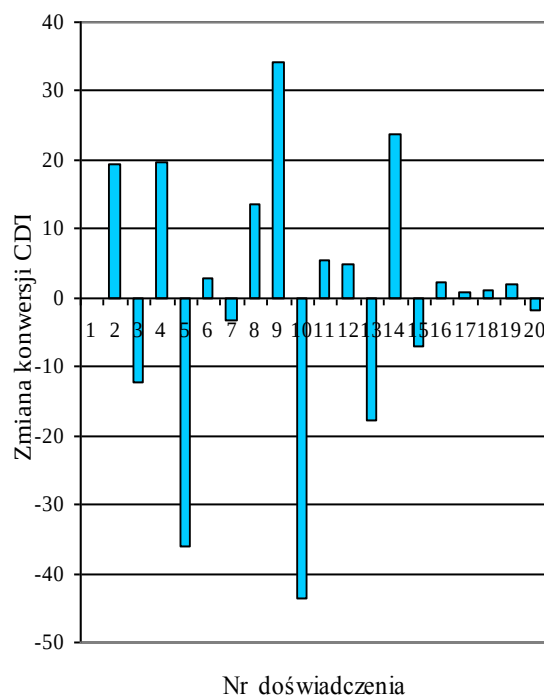
4.6. Konwersja CDT wg planu rotalnego

4.6.1. Analiza danych

Przed przystąpieniem do testów statystycznych związanych z badaniem otrzymanych modeli regresyjnych, wyniki z przeprowadzonych oświadczeń poddano wstępnej analizie. Celem analizy było właściwe rozpoznanie struktury i jakości otrzymanych danych. Na Rys. 10 przedstawiono posortowane rosnąco otrzymane wartości konwersji CDT. Można zauważyć, że wyniki uzyskane w jądrze planu znajdują się pomiędzy wynikami pochodzącymi z punktów gwiazdnych. Wskazuje to na duży udział efektów liniowych, za które odpowiadają układy w jądrze planu. Trzy ostatnie punkty (doświadczenia 2, 4 i 9) znacznie różnią się od pozostałych. W doświadczeniach 2 i 4 stosunek molowy CDT/WNTB jest na poziomie -1, a w doświadczeniu 9 przyjmuje najniższą możliwą wartość -1,682. Znaczny wpływ stosunku molowego CDT/WNTB potwierdzają szczególnie duże efekty widoczne w układach 5, 9 i 10 (Rys. 11), w których zmieniany był tylko poziom stosunku molowego CDT/WNTB.



Rys. 10. Wartości konwersji CDT ułożone rosnąco



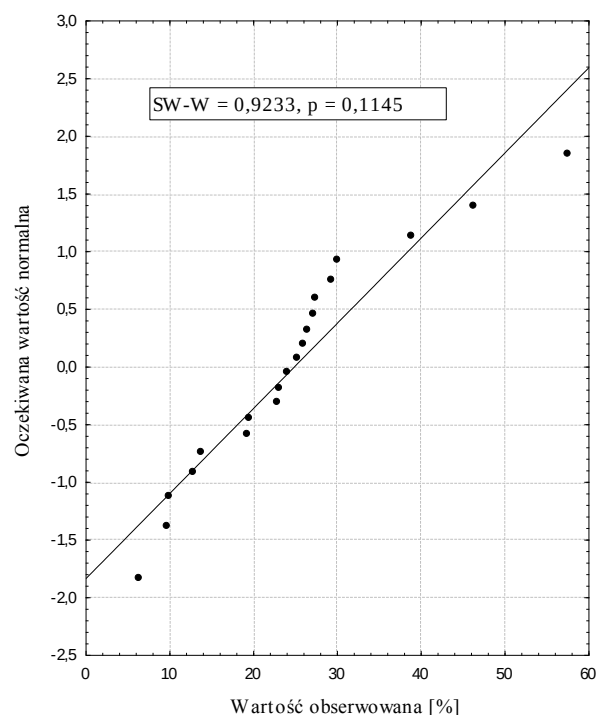
Rys. 11. Zmiany konwersji CDT wywołane zmianami wartości parametrów wejściowych

Za ujemne efekty odpowiada wysoki stosunek molowy i małe stężenie katalizatora, za dodatnie niski stosunek CDT/WNTB (Rys. 11 i Tab. 29). W pozostałych układach 2, 4, 13 i 14 dodatnie efekty w postaci wysokich wartości konwersji CDT otrzymano po długim czasie

reakcji. Wyniki doświadczalne mają rozkład normalny (Rys. 12). Założenie normalności rozkładu badanej próbki (wyniki) jest konieczne, jeżeli na tej próbce mają być przeprowadzone testy statystyczne. Z wyznaczonych współczynników korelacji pomiędzy zmiennymi niezależnymi a konwersją CDT (Tab. 29) wynika, że istotny wpływ ma stosunek molowy CDT/WNTB (współczynnik korelacji $r = -0,74$). Tak wysoka korelacja została częściowo wygenerowana sztucznie, przez sposób obliczania konwersji CDT, gdzie we wzorze obliczeniowym do mianownika wprowadzana jest liczba moli cyklododekatrienu wyrażona w gramach. Drugą zmienną związaną z konwersją CDT jest czas reakcji. Wysokie prawdopodobieństwo $p = 0,493$ dla współczynnika korelacji pomiędzy stężeniem katalizatora a konwersją CDT wskazuje na bardziej przypadkowy niż liniowy charakter tej zależności.

Tabela 29. Współczynniki korelacji r parametrów procesu z wynikami konwersji CDT

CDT/WNTB [mol/mol]	$r = -0,7472$
	$p = 0,000$
Katalizator Mo(CO) ₆ [g/cm ³]	$r = 0,1629$
	$p = 0,493$
Czas reakcji [min]	$r = 0,4773$
	$p = 0,033$
p – prawdopodobieństwo istotności dla współczynnika korelacji liniowej r	



Rys. 12. Normalność rozkładu wartości konwersji CDT z testem Shapiro-Wilka

4.6.2. Analiza wariancji

W Tab. 30 analizy wariancji przedstawiono udziały poszczególnych zmiennych wejściowych w sumie kwadratów (SS), to znaczy w całej oznaczonej zmienności wielkości wyjściowej. Widoczne jest wyraźne zróżnicowanie w wartościach średnich kwadratów (MS) pomiędzy poszczególnymi wyrazami. Istotny wpływ na K_{CDT} wywierają przede wszystkim efekty liniowe tj. stosunek molowy CDT/WNTB (x_1) i czas reakcji (x_3) oraz ich kwadraty.

Błąd czysty nie różni się statystycznie od błędu dopasowania, co oznacza, że równanie regresyjne zawierające wszystkie zmienne z Tab. 30 będzie adekwatne statystycznie.

Tabela 30. Analiza wariancji wyników całego planu ($R^2 = 96,6$; $R_{\text{skor.}}^2 = 93,6$)

	SS	df	MS	F	p
$b_1(x_1)$	1621,4	1	1621,4	345,9	0,000008
$b_2(x_2)$	77,0	1	77,0	16,4	0,009791
$b_3(x_3)$	661,5	1	661,5	141,1	0,000074
$b_{11}(x_1^2)$	123,8	1	123,8	26,4	0,003647
$b_{22}(x_2^2)$	59,2	1	59,2	12,6	0,016299
$b_{33}(x_3^2)$	152,8	1	152,8	32,6	0,002303
$b_{12}(x_1x_2)$	2,7	1	2,7	0,6	0,483298
$b_{13}(x_1x_3)$	64,5	1	64,5	13,8	0,013860
$b_{23}(x_2x_3)$	15,0	1	15,0	3,2	0,133505
Brak dopas.(MS _L)	73,5	5	14,7	3,1	0,117585
Czysty błąd (s_e^2)	23,4	5	4,7		
Całk. SS	2903,9	19			

SS - suma kwadratów, df - stopnie swobody, MS - średni kwadrat, F - wartości rozkładu F-Snedecora., p – wartości prawdopodobieństwa obliczone dla wyznaczonych wartości rozkładu F

4.6.3. Wstępny wybór modelu

Wstępny wybór równania opisującego wpływ zmiennych x_1 , x_2 i x_3 na konwersję CDT przeprowadzono w oparciu o dane przedstawione na Rys. 13 do 20 i dane zawarte w Tabeli 31. Na Rys. 13 do 16 przedstawiono wartości zmierzone w porządku rosnącym i odpowiadające im wartości aproksymowane oraz reszty surowe. Na Rys. 13 (pełny model) widoczne są znaczne odchylenia w doświadczeniach 1, 15 i 9. Zmiany spowodowane usuwaniem zmiennych x_1x_2 i x_2x_3 z pełnego modelu nie są znaczące. Usunięcie nieistotnych zmiennych x_1x_2 i x_2x_3 powoduje powstanie większych różnic pomiędzy wartościami zmierzonymi a aproksymowanymi w doświadczeniach 7, 5, 6, 8 i 2 (Tab. 30). Wprowadzenie ósmej zmiennej x_2x_3 ($p(x_2x_3) = 0,13 < p(x_1x_2) = 0,48$) do równania zawierającego 7 zmiennych poprawia dopasowanie wartości przewidywanych (w porównaniu z modelem 2) w punktach 7, 5, 6 (obszar małych konwersji) oraz zmniejsza odchylenie w doświadczeniu 2 w obszarze dużych konwersji (Rys. 15). Ważne jest także to, że rozrzut reszt dla tego modelu jest zbliżony do rozrzutu dla pełnego modelu. Z kolei wprowadzenie wyrazu x_1x_2 do modelu 2 daje podobny rozkład reszt jak na Rys. 13 z odchyleniami w doświadczeniach od 5 do 8 i od 19 do 9 (Rys. 14).

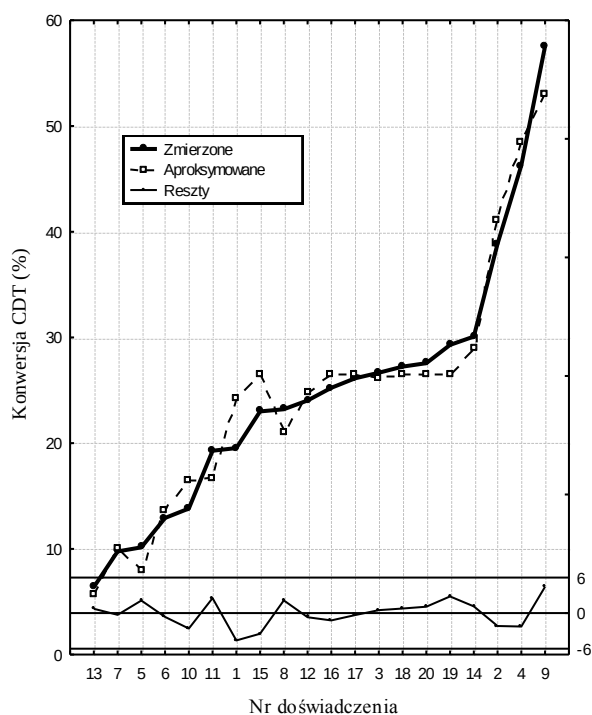
Rozrzut reszt względem kolejności wykonywanych doświadczeń ujawnia duże podobieństwo widoczne na Rys. 17 do 19 oraz 18 i 20. Położenie reszt na Rys. 17 i 19 jest prawie identyczne, co oznacza, że usunięcie zmiennej x_1x_3 nie ma wpływu na jakość modelu. Większość punktów leży w zakresie -3, +3, ale o niedokładności aproksymacji w tych modelach decydują odchylenia w doświadczeniach 9, 1, 19 i 15 (Rys. 17). Jeżeli zamiast x_1x_2 z pełnego modelu zostanie zabrana zmienna x_2x_3 to dyspersja reszt w centralnej części rysunku wzrośnie (Rys. 18) i jednocześnie spowoduje wyrównanie odchylenia we wszystkich układach, w których była prowadzona aproksymacja. Na przedstawionych rysunkach nie widać żadnych nietypowych odchyleń i trendów.

W Tab. 31 pokazano wartości współczynników korelacji wielokrotnej R^2 , skorygowanego współczynnika korelacji wielokrotnej $R_{\text{skor.}}^2$ i średniego kwadratu reszt (MSR). Modele 1 i 3 mają bardzo podobne współczynniki R^2 , ale model 3 ma najlepsze wyznaczone wartości statystyk $R_{\text{skor.}}^2$ i MSR a współczynnik korelacji wielokrotnej R^2 różni się tylko o 0,1% od R^2 obliczonego dla pełnego modelu 1. Dodany wyraz x_2x_3 do modelu 2 to interakcja katalizatora i czasu reakcji. Chociaż interakcja x_2x_3 jest nieistotna statystycznie to jednak w pewnym stopniu poprawia dokładność przewidywanej odpowiedzi dla wysokich wartości konwersji CDT (Rys. 15, dośw. 2). Z powodu mniejszego wpływu stężenia katalizatora na konwersję CDT korzystne jest pozostawienie zmiennej x_2x_3 w równaniu. Umożliwi to uzyskanie nieco lepszej oceny wpływu stężenia katalizatora na konwersję CDT.

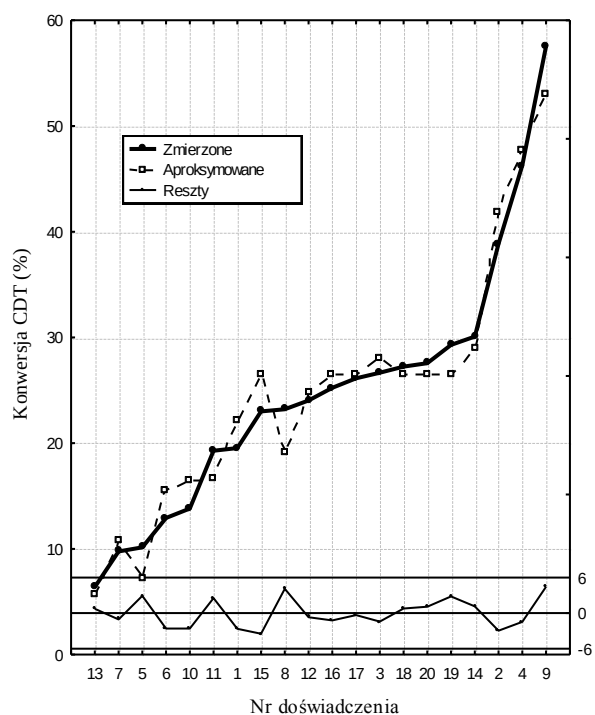
Tabela 31. Współczynnik korelacji wielokrotnej R^2 , skorygowany współczynnik korelacji wielokrotnej $R_{\text{skor.}}^2$ i średni kwadrat reszt MSR, wyznaczone dla wybranych równań

Model	Liczba wyrazów w modelu	R^2	$R_{\text{skor.}}^2$	Średni kwadrat reszt (MSR)*
Model 1	9	96,7	93,6	14,7
Model 2	7	96,1	93,7	13,0
Model 3	8	96,6	94,1	12,7
Model 4	8	96,1	93,3	14,7

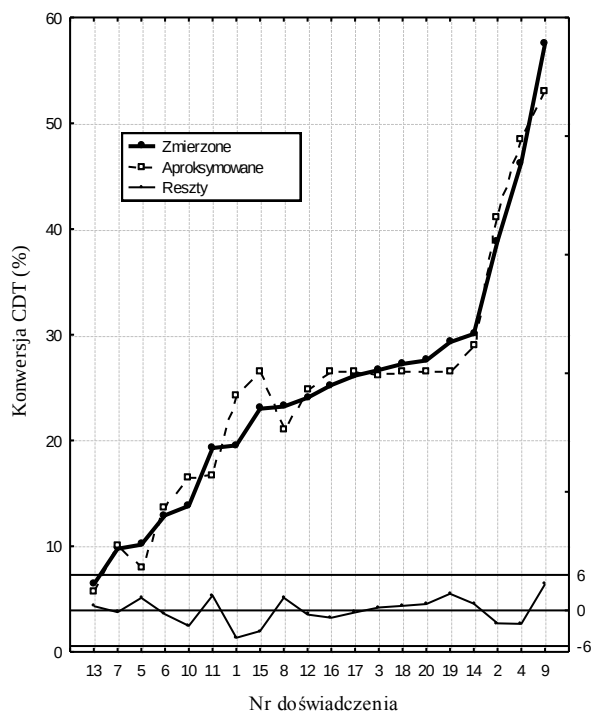
*do obliczenia MSR wykorzystano resztowe sumy kwadratów SS



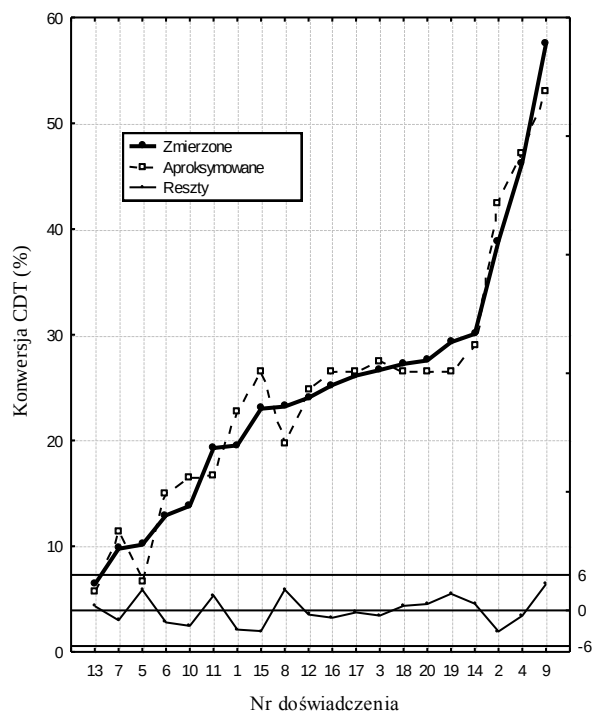
Rys. 13. Wartości aproksymowane i reszty względem uszeregowanych rosnąco wartości zmierzonych dla pełnego modelu



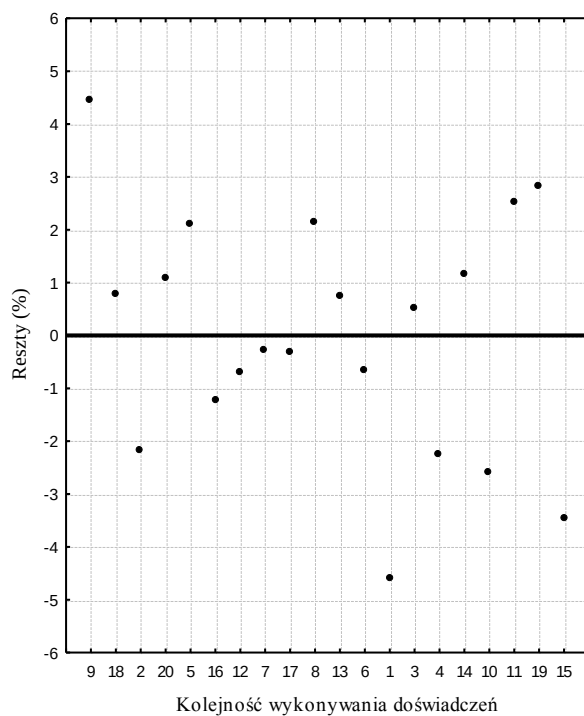
Rys. 14. Wartości aproksymowane i reszty względem uszeregowanych rosnąco wartości zmierzonych dla modelu zawierającego 7 zmiennych istotnych i zmienną x_1x_2



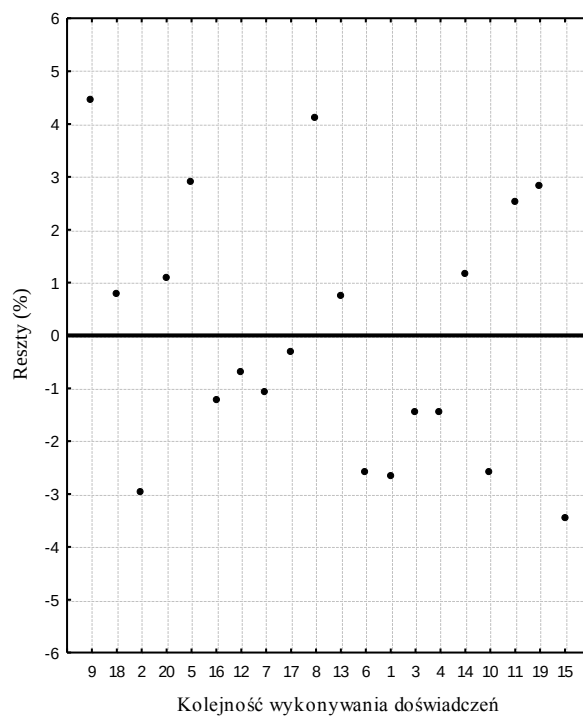
Rys. 15. Wartości aproksymowane i reszty względem uszeregowanych rosnąco wartości zmierzonych dla modelu zawierającego 7 zmiennych istotnych i zmienną x_2x_3



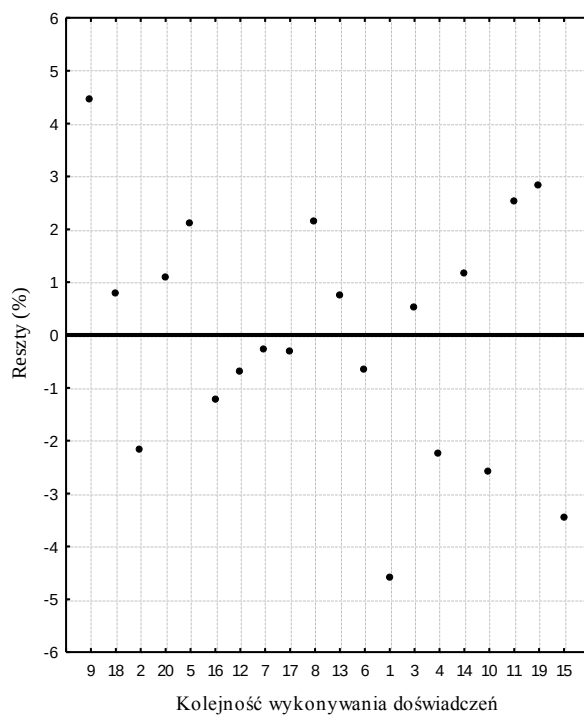
Rys. 16. Wartości aproksymowane i reszty względem uszeregowanych rosnąco wartości zmierzonych dla modelu zawierającego 7 zmiennych



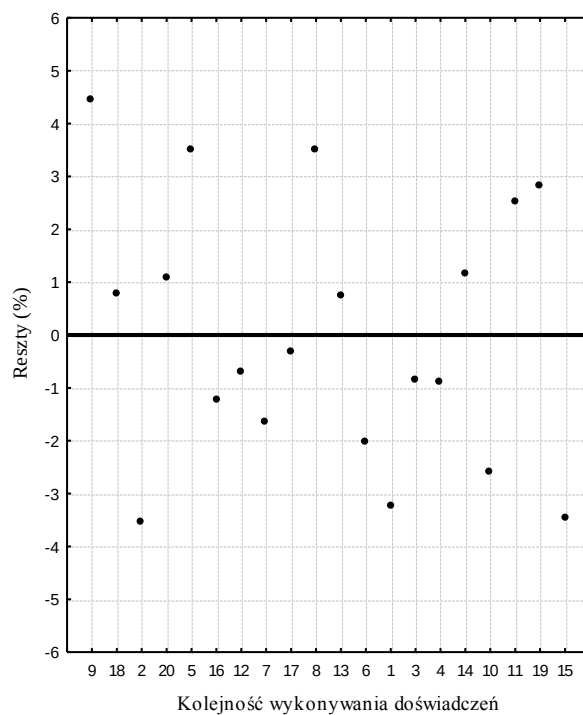
Rys. 17. Wartości reszt względem kolejności wykonywanych doświadczeń dla pełnego modelu



Rys. 18. Wartości reszt względem kolejności wykonywanych doświadczeń dla modelu zawierającego 7 zmiennych istotnych i zmienną x_1x_2



Rys. 19. Wartości reszt względem kolejności wykonywanych doświadczeń dla modelu zawierającego 7 zmiennych istotnych i zmienną x_2x_3



Rys. 20. Wartości reszt względem kolejności wykonywanych doświadczeń dla modelu zawierającego 7 zmiennych

4.6.4. Model matematyczny konwersji CDT

Do modelu matematycznego opisującego wpływ wybranych zmiennych x_1 , x_2 i x_3 na konwersję CDT wchodzi wyrażenie, których współczynniki b_i są istotne statystycznie oraz interakcja x_2x_3 . Otrzymane równanie regresji dla konwersji CDT jest adekwatne dla przyjętego przedziału ufności na poziomie 95%, ma wysoką wartość współczynnika korelacji wielokrotnej $R^2 = 96,6\%$ i przyjmuje postać kwadratową względem zmiennych niezależnych:

$$K_{CDT} = 26,47 - 10,9x_1 + 2,37x_2 + 6,99x_3 + 2,93x_1^2 - 2,03x_2^2 - 3,30x_3^2 - 2,84x_1x_3 + 1,37x_2x_3$$

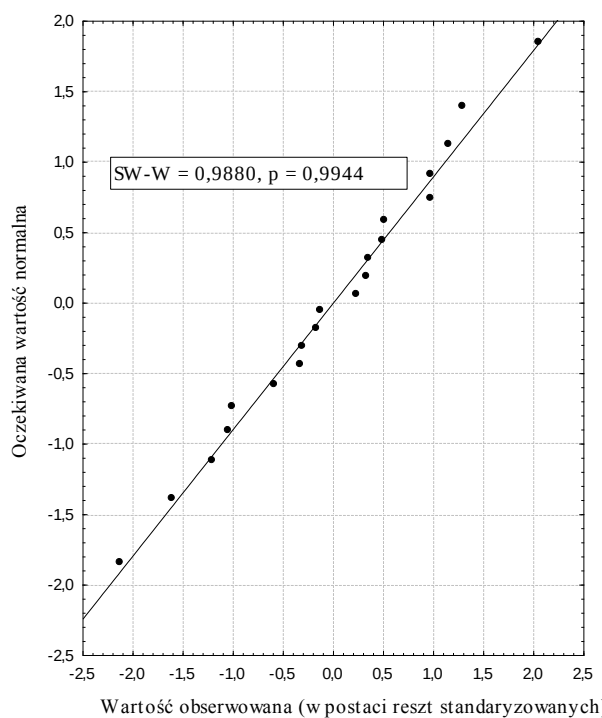
Maksymalną wartość funkcji $K_{CDT} = 66,2\%$, uzyskano przy następujących wartościach czynników wejściowych: stosunek molowy CDT/WNTB – 1, stężenie katalizatora $\text{Mo}(\text{CO})_6$ – $0,00453 \text{ g/cm}^3$ i czas reakcji 120 minut.

4.6.5. Badanie wybranego modelu - reszty

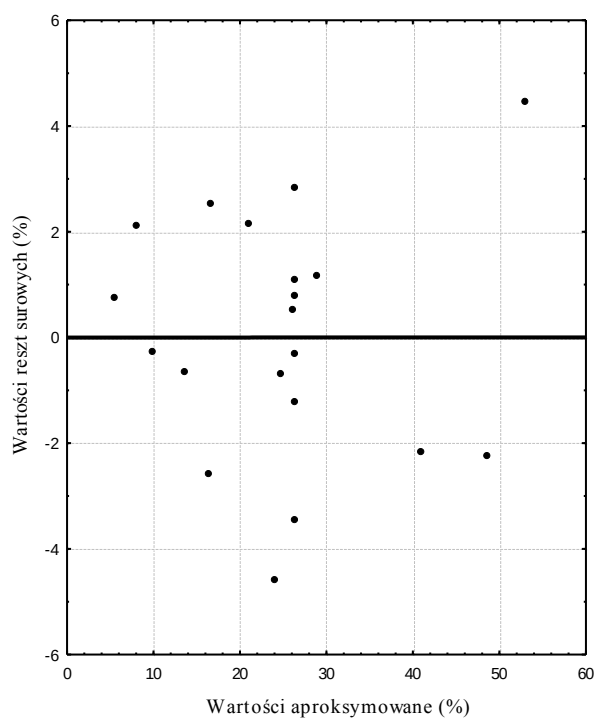
Wybrany model zweryfikowano dodatkowo przez zbadanie normalności rozkładu reszt, rozkładu reszt względem wartości aproksymowanych i porównanie wartości aproksymowanych ze zmierzonymi. Porównanie to świadczy o dużej zgodności reszt (Rys. 21 i Tab. 32).

Tabela 32. Wartości zmierzone, aproksymowane, reszty i reszty standaryzowane dla konwersji CDT

Nr. dośw.	Wartości zmierzone	Wartości aproksymowane	Reszty	Reszty stand.
1	19,5	24,1	-4,6	-1,5
2	38,9	41,0	-2,2	-0,7
3	26,7	26,1	0,5	0,2
4	46,3	48,5	-2,3	-0,8
5	10,1	8,0	2,1	0,7
6	12,9	13,6	-0,7	-0,2
7	9,8	10,0	-0,3	-0,1
8	23,2	21,1	2,1	0,7
9	57,5	53,1	4,4	1,5
10	13,8	16,4	-2,6	-0,9
11	19,3	16,7	2,5	0,8
12	24,0	24,7	-0,7	-0,2
13	6,4	5,7	0,7	0,2
14	30,1	28,9	1,1	0,4
15(C)	23,0	26,5	-3,5	-1,2
16(C)	25,2	26,5	-1,2	-0,4
17(C)	26,1	26,5	-0,3	-0,1
18(C)	27,2	26,5	0,8	0,3
19(C)	29,3	26,5	2,8	0,9
20(C)	27,6	26,5	1,1	0,4

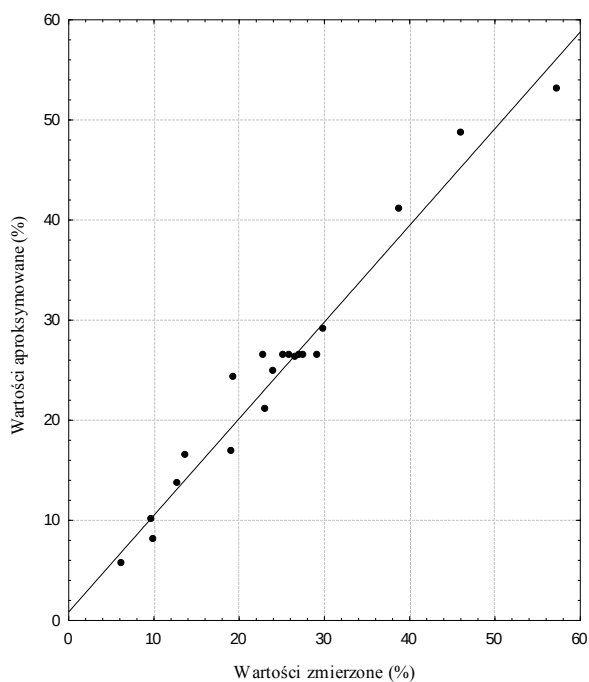


Rys. 21. Rozkład normalności reszt standaryzowanych (w ramce są wyniki testu Shapiro-Wilka)



Rys. 22. Rozkład reszt względem wartości aproksymowanych

Dla wybranej funkcji regresji - konwersji CDT wyznaczono wartości aproksymowane w układach planu rotalnego (Tab. 28) i porównano ich zgodność z danymi rzeczywistymi (Rys. 23).



Rys. 23. Wartości aproksymowane względem zmierzonych

Największe odchylenia od linii zgodności dopasowania wartości aproksymowanych i obserwowanych dla konwersji CDT według planu rotalnego mieszczą się w zakresie od 18 do 24%. Wyznaczają one maksymalny poziom zmienności wartości aproksymowanych. Dla wysokich wartości konwersji (>35%) punkty zbieżności nie leżą centralnie na prostej, ale mieszczą się w określonym wyżej poziomie odchylen. W tym przypadku należy uznać ich dopasowanie za zadowalające, biorąc pod uwagę, że są to tylko trzy punkty, które odpowiadają za jakość predykcyjną wybranego modelu w obszarze wysokich konwersji CDT. W podobny sposób, na podstawie danych uzyskanych z planu rotalnego, przeprowadzono analizę otrzymanych wyników i budowę modeli dla konwersji WNTB, selektywności ECDD/CDT i wydajności ECDD/CDT. Rezultaty przedstawiono poniżej.

4.7. Model matematyczny konwersji WNTB wg planu rotalnego

Otrzymany model matematyczny konwersji WNTB jest adekwatny statystycznie i ma postać: $K_{WNTB}=89,16+3,82x_2+7,32x_3-1,12x_1x_2$. Najwyższą wartość konwersji WNTB =100% (obliczona z równania wynosi 101,8%, ale wartość 100% znajduje się w przedziale ufności dla przewidywanej wartości optymalnej) otrzymano dla następujących wartości badanych parametrów: stosunek molowy CDT/WNTB (x_1) – 1,81, stężenie katalizatora (x_2) - 0,004317 g/cm³, czas reakcji (x_3) – 93,6 minut.

4.8. Model matematyczny selektywności ECDD/CDT wg planu rotalnego

Dla selektywności ECDD/CDT równanie regresji przyjmuje następującą postać:
 $S_{ECDD/CDT}=80,51+4,88x_1+2,09x_2+1,90x_3-1,19x_1^2+1,13x_2^2-1,37x_3^2-2,07x_1x_2-2,57x_1x_3-2,48x_2x_3$
 Otrzymane równanie regresji dla selektywności ECDD/CDT jest adekwatne i ma dosyć wysoką wartość współczynnika korelacji wielokrotnej $R^2 = 89,5\%$ dla przyjętego przedziału ufności na poziomie 95% ($\alpha=0,05$). Wartość maksymalną funkcji $S_{ECDD/CDT} = 93,5\%$, otrzymano przy następujących wartościach czynników wejściowych: stosunek molowy CDT/WNTB – 5, stężenie katalizatora Mo(CO)₆ - 0,00528 g/cm³ i czas reakcji 20 minut.

4.9. Model matematyczny wydajności ECDD/CDT wg planu rotalnego

Dla wydajności ECDD/CDT równanie regresji ma postać:
 $W_{ECDD/CDT}=21,34-7,36x_1+2,35x_2+5,82x_3+1,42x_1^2-1,38x_2^2-2,66x_3^2-0,85x_1x_2-2,48x_1x_3$
 Otrzymane równanie regresji jest adekwatne. Współczynnik korelacji wielokrotnej R^2 dla przyjętego współczynnika istotności 0,05 jest wysoki i wynosi 96,5%. Przeprowadzona analiza reszt wykazała, że funkcja regresji dla wydajności ECDD/CDT ($W_{ECDD/CDT}$) jest dobrze dopasowana do danych doświadczalnych i nie ma znaczących obciążeń, które mogłyby

powodować błędy w aproksymacji. Wartość maksymalną funkcji $W_{ECDD/CDT} = 49,6\%$, otrzymano dla stosunku molowego CDT/WNTB – 1, stężenia katalizatora $Mo(CO)_6$ – $0,004838 \text{ g/cm}^3$ i czasu reakcji 120 minut.

4.10. Plan ortogonalny

Doświadczenia według planu ortogonalnego przeprowadzono dla tych samych parametrów, według tej samej metodyki jak w przypadku planu rotacyjnego. Do badań wybrano trzy zmienne niezależne: stosunek molowy CDT/WNTB (X_1), stężenie katalizatora $Mo(CO)_6$ (X_2) i czas reakcji (X_3). W Tab. 33 przedstawiono wartości zmiennych w postaci normowanej (x_i) i rzeczywistej (X_i). Wykonano łącznie 15 doświadczeń (8 w jądrze planu, 6 w punktach gwiazdnych i 1 w centrum planu). Na podstawie analiz chromatograficznych i jodometrycznych obliczono konwersje CDT ($K_{CDT} = (\text{ilość przereagowanego CDT} / \text{ilość wprowadzonego CDT}) \times 100$), konwersje WNTB ($K_{WNTB} = (\text{ilość przereagowanego WNTB} / \text{ilość wprowadzonego WNTB}) \times 100$), selektywność ECDD/CDT ($S_{ECDD/CDT} = (\text{ilość otrzymanego ECDD} / \text{ilość CDT która przereagowała}) \times 100$) i wydajność ECDD/CDT ($W_{ECDD/CDT} = (\text{ilość otrzymanego ECDD} / \text{ilość wprowadzonego CDT}) \times 100$).

Tabela 33. Wartości normowane i rzeczywiste czynników niezależnych

Wartość czynnika w postaci normowanej x_i (lub x_i)	Stosunek molowy CDT/WNTB [mol/mol] X_1	Stężenie katalizatora $Mo(CO)_6$ [g/cm ³] X_2	Czas reakcji [min.] X_3
$-\alpha$	1	$5,28 \cdot 10^{-4}$	20
-1	1,3539	$9,48 \cdot 10^{-4}$	29
0	3	$2,904 \cdot 10^{-3}$	70
1	4,64	$4,86 \cdot 10^{-3}$	111
$+\alpha$	5	$5,28 \cdot 10^{-3}$	120

W Tab. 34 przedstawiono macierz planowania doświadczeń w postaci normowanej i wyniki rzeczywiste konwersji, selektywności i wydajności.

Tabela 34. Plan ortogonalny z wynikami doświadczeń

Nr. dośw.	Stosunek molowy x_1	Stężenie katalizatora x_2	Czas reakcji x_3	$K_{CDT}\%$	$K_{WNTB}\%$	$S_{ECDD/CDT}\%$	$W_{ECDD/CDT}\%$
1	-1	-1	-1	16,2	74,0	62,3	10,1
2	-1	-1	1	45,0	97,0	74,1	33,4
3	-1	1	-1	29,0	82,5	83,5	24,2
4	-1	1	1	58,1	100	74,3	43,2
5	1	-1	-1	7,6	79,5	82,2	6,2
6	1	-1	1	6,6	76,0	88,7	5,9
7	1	1	-1	2,8	67,5	91,0	2,5
8	1	1	1	19,9	100	84,6	16,8
9	-1,215	0	0	56,8	98,0	69,1	39,3
10	1,215	0	0	13,0	95,3	86,6	11,2
11	0	-1,215	0	14,6	83,9	77,2	11,2
12	0	1,215	0	19,8	98,4	89,8	17,8
13	0	0	-1,215	7,6	70,4	73,8	5,6
14	0	0	1,215	28,8	99,7	80,3	23,3
15(C)	0	0	0	27,9	100,0	76,7	21,4
(C) – centrum planu							

Na podstawie danych uzyskanych z planu ortogonalnego, przeprowadzono analizę otrzymanych wyników i budowę modeli konwersji CDT, selektywności ECDD/CDT i wydajności ECDD/CDT według metodyki przedstawionej w punkcie 4.12 dla konwersji WNTB. Rezultaty przedstawiono poniżej.

4.11. Model matematyczny konwersji CDT wg planu ortogonalnego

Opracowane równanie regresji dla konwersji CDT jest adekwatne dla przyjętego współczynnika istotności na poziomie 0,05 i ma postać:

$$K_{CDT}=25,55-15,05x_1+3,73x_2+9,11x_3+6,87x_1^2-5,14x_2^2-4,41x_3^2-2,17x_1x_2-5,23x_1x_3+2,30x_2x_3$$

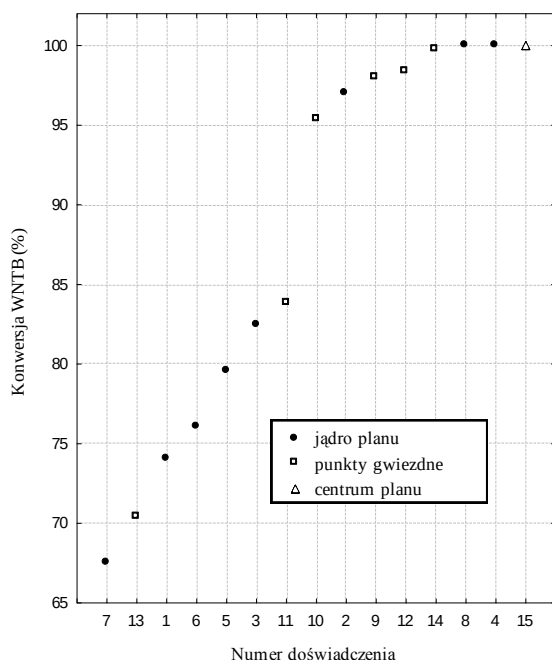
Wartość optymalną funkcji $K_{CDT}=70,3\%$ uzyskano przy następujących wartościach czynników wejściowych: stosunek molowy CDT/WNTB – 1, stężenie katalizatora $\text{Mo}(\text{CO})_6$ – $0,004646 \text{ g/cm}^3$ i czas reakcji 120 minut.

4.12. Konwersja WNTB wg planu ortogonalnego

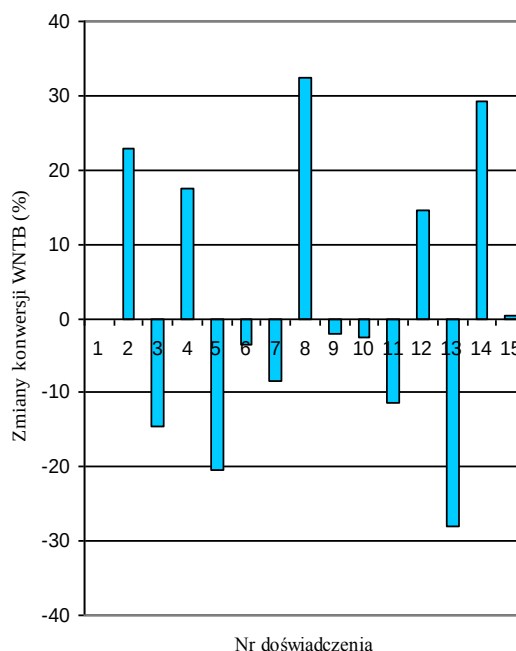
4.12.1. Analiza danych

W uszeregowanych rosnąco wartościach konwersji WNTB zauważa się dwie grupy wyników (Rys. 24): jedna to konwersje poniżej 85% i druga z wartościami powyżej 95%. W pierwszej podgrupie widoczny jest jednostajny przyrost konwersji WNTB w szerokim zakresie od 67 do prawie 84%. Większe różnice pomiędzy tymi wynikami pozwalają zbadać wpływ poszczególnych zmiennych przez analizę efektów. W drugiej podgrupie znajduje się

więcej niż połowa wyników, ale ich rozrzut jest niewielki i wynosi tylko 5% (95 – 100%). Wysokie konwersje WNTB oraz mały rozrzut w przedziale od 95 do 100%, może świadczyć o osiągnięciu parametrów optymalnych, co wydaje się mało prawdopodobne (byłoby 8 ustawień optymalnych dla różnych wartości parametrów w jednym procesie), albo o silnym wpływie jednej lub kilku zmiennych. Dodatkowe informacje o wpływie wybranych zmiennych wnosi badanie efektów zmian konwersji (Rys. 25). Analiza zmian konwersji WNTB przeprowadzona na podstawie uzyskanych danych (Tab. 34) potwierdza słabe oddziaływanie stosunku molowego i stężenia katalizatora oraz znaczący wpływ czasu reakcji. Z doświadczeń 9 i 10 wynika, że zmiana stosunku molowego CDT/WNT z 5 do 1 (stężenie katalizatora = 0,002904 g/cm³, czas reakcji – 70 minut) powoduje niewielki efekt rzędu 2,7%. Podobny efekt (3%) daje zmiana stężenia katalizatora w doświadczeniach 2 i 4 (stosunek molowy CDT/WNTB – 1,35, czas reakcji – 111 minut). Wskazuje to brak lub bardzo słabą zależność konwersji WNTB od stosunku molowego i stężenia katalizatora. Największe przyrosty efektów: 23,0%, 32,5% i 29,3% zaobserwowano w parach doświadczeń (1 i 2), (7 i 8) i (13 i 14), w których stosunek molowy i stężenie katalizatora przyjmowały stałe wartości, odpowiednio na poziomach -1, 0 i 1. Zmieniany był tylko czas reakcji. W tym przypadku najwyższe konwersje WNTB uzyskano po czasie 111 i 120 minut, ale tak samo efektywny był czas reakcji - 70 minut w doświadczeniach 9, 10, 11 i 15.

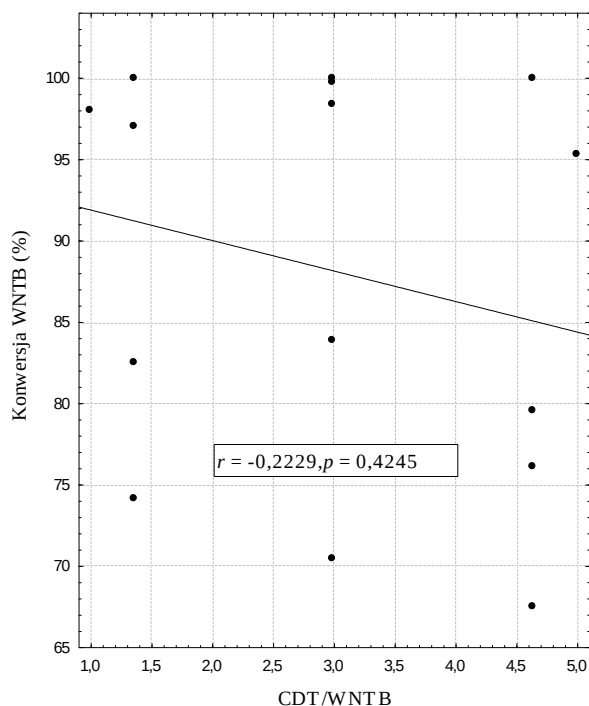


Rys. 24. Wartości konwersji WNTB uszeregowane rosnąco z zaznaczonymi punktami w jądrze, punktach gwiazdnych i centrum planu

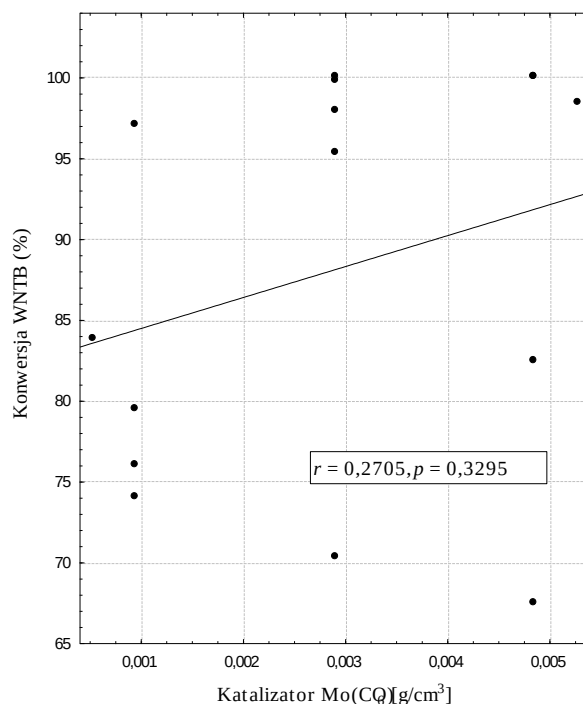


Rys. 25. Efekty zmian konwersji WNTB wywołane zmianami wartości parametrów wejściowych

Wpływ czasu reakcji, stężenia katalizatora i stosunku molowego na konwersję WNTB przedstawiono na Rys. 26, 27 i 28. Linie przechodzące przez wyznaczone punkty otrzymano metodą najmniejszych kwadratów dla funkcji $Y = a + bX$, która oddaje związek pomiędzy badanymi zmiennymi z wykresów. W celu wykazania liniowych zależności pomiędzy badanymi parametrami a konwersją WNTB obliczono współczynniki korelacji liniowej r . Nachylenie linii dopasowania pokazuje kierunek zmian konwersji WNTB i jest zgodne ze znakiem liniowego współczynnika korelacji r . Na Rys. 26 i 27 widać duży rozrzut punktów na każdym poziomie stosunku molowego CDT/WNTB i stężenia katalizatora. Istotne różnice parametrów (np. stosunek molowy CDT/WNTB = 1 i 5) nie powodują żadnych widocznych zmian konwersji WNTB. Z nachylenia linii dopasowania wynika, że bardziej preferowane będą niskie stosunki molowe (korelacja ujemna) i wyższe stężenia katalizatora (korelacja dodatnia).



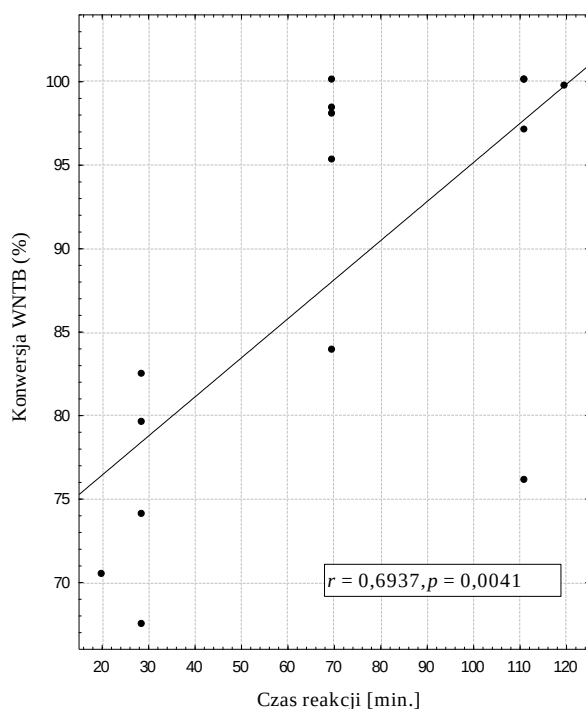
Rys. 26. Konwersje WNTB w zależności od zmian stosunku molowego CDT/WNTB



Rys. 27. Konwersje WNTB w zależności od zmian stężenia katalizatora

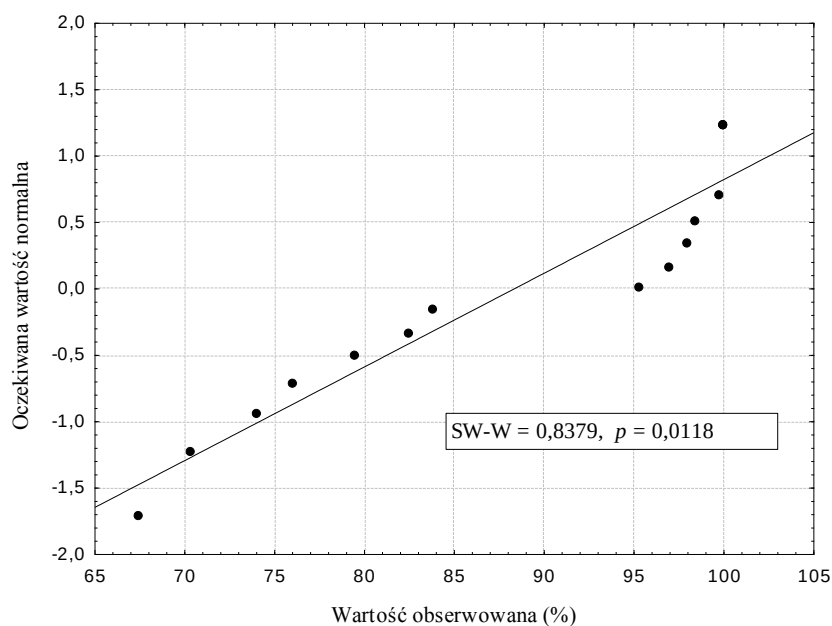
Silna zależność pomiędzy czasem reakcji i konwersją WNTB jest widoczna na Rys. 28. Świadczy o tym większe zagęszczenie punktów dla czasów reakcji poniżej 30 i powyżej 70 min. oraz bardziej ostre nachylenie linii dopasowania. Potwierdza to wysoka dodatnia korelacja $r = 0,69$ (dla $p = 0,0041$). Wyjątek stanowią dwa mocno odbiegające punkty z wartościami konwersji WNTB mniejszymi niż 85% (70 i 111 minut, doświadczenia 11 i 6). W doświadczeniach 11 i 6 stężenie katalizatora było na niższych poziomach (0,000528 i

0,000948 g/cm³), a reakcje prowadzono z nadmiarem CDT (stosunek molowy odpowiednio 3,0 i 4,64). Po odrzuceniu tych punktów widać, że rozrzut wyników konwersji z wartościami powyżej 95% po czasie reakcji 70 minut jest zbliżony do rozrzutu dla 111 minut. Oznacza to, że po czasie 70 minut i dłuższym konwersja WNTB osiąga najprawdopodobniej optymalne wartości 95-100%. Fakt, że nie zawsze jest to 100% może spowodować wiele czynników, najczęściej niedokładność pomiarów itp. Na konwersję WNTB silnie wpływa więc czas reakcji a górny poziom czasu nie powinien przekraczać 70 minut.



Rys. 28. Konwersje WNTB w zależności od zmian czasu reakcji

Żeby należycie wykorzystać testy statystyczne i przeprowadzić analizę wariancji otrzymane wyniki powinny charakteryzować się rozkładem normalnym. Badana próbka (15 wyników) ma rozkład normalny dla $\alpha = 0,0118$ (Rys. 29). Niższy niż 0,05 poziom istotności α wynika z odchylenia wartości konwersji WNTB od prostej w zakresie 95 do 100%. Po odrzuceniu najwyższych wartości (>95%) pozostałe wyniki należą do jądra planu ortogonalnego i mają rozkład normalny. Z tego powodu można założyć, że faktyczny rozkład wszystkich wartości konwersji WNTB jest normalny.



Rys. 29. Wykres normalności rozkładu konwersji WNTB z testem Shapiro-Wilka

4.12.2. Analiza wariancji

W Tab. 35 przedstawiono analizę wariancji dla wyników otrzymanych w jądrze planu. Wynika z niej, że żadna z badanych zmiennych nie wpływa istotnie na konwersję WNTB. Nie jest to zgodne z obliczonym współczynnikiem korelacji liniowej $r = 0,69$ (Rys. 28), który wskazuje na występowanie zależności konwersji od czasu reakcji. Jedną z przyczyn braku powiązania zmiennych z konwersją WNTB może być zbyt duży średni błąd modelu, spowodowany nieuwzględnieniem nieliniowych zależności parametrów. Interesujący jest przypadek zmiennej x_1x_2 , dla której suma kwadratów i średni kwadrat są bliskie zeru.

Tabela 35. Analiza wariancji wyników doświadczeń w jądrze planu ($R^2 = 81,1$; $R_{\text{skor.}}^2 = 0$)

	SS	df	MS	F	p
$b_1(x_1)$	116,7	1	116,7	0,5	0,595520
$b_2(x_2)$	68,3	1	68,3	0,3	0,673047
$b_3(x_3)$	604,8	1	604,8	2,8	0,342050
$b_{12}(x_1x_2)$	0,04	1	0,04	0,0	0,991121
$b_{13}(x_1x_3)$	16,4	1	16,4	0,1	0,828207
$b_{23}(x_2x_3)$	116,4	1	116,4	0,5	0,595911
Resztowy błąd modelu - MSR	214,6	1	214,6		
Całk. SS	1137,3	7			

W Tab. 36 analizy wariancji uwzględniono wyrazy kwadratowe, które można było wyznaczyć po wykonaniu pozostałych doświadczeń w punktach gwiazdnych i w centrum planu.

Tabela 36. Analiza wariancji wyników doświadczeń planu całkowitego ($R^2=86,7$; $R_{\text{skor.}}^2=62,8$)

	SS	df	MS	F	p
$b_1(x_1)$	104,4	1	104,4	1,9	0,229900
$b_2(x_2)$	153,8	1	153,8	2,8	0,158068
$b_3(x_3)$	1011,4	1	1011,4	18,1	0,008061
$b_{11}(x_1^2)$	3,1	1	3,1	0,1	0,823877
$b_{22}(x_2^2)$	91,0	1	91,0	1,6	0,257938
$b_{33}(x_3^2)$	326,6	1	326,6	5,8	0,060300
$b_{12}(x_1x_2)$	0,0	1	0,0	0,0	0,979250
$b_{13}(x_1x_3)$	16,4	1	16,4	0,3	0,611044
$b_{23}(x_2x_3)$	116,4	1	116,4	2,1	0,208560
Resztowy błąd modelu - MSR	279,4	5	55,9		
Całk. SS	2101,5	14			

Wprowadzenie wyrazów kwadratowych znacznie poprawiło jego dopasowanie do wyników doświadczalnych. Jest to widoczne przede wszystkim we wzroście współczynnika korelacji wielokrotnej R^2 z 81,1% do 86,7% i skorygowanego współczynnika korelacji wielokrotnej $R_{\text{skor.}}^2$ od 0 do 62,8%. Prawie czterokrotne zmniejszenie średniego resztowego błędu modelu z 214,6 do 55,9 świadczy o mniejszej niedokładności modelu (mniejsza wariancja modelu). Pomimo dużej poprawy jakości modelu, w dalszym ciągu tylko jedna zmienna x_3 ma statystycznie istotny wpływ na konwersję WNTB.

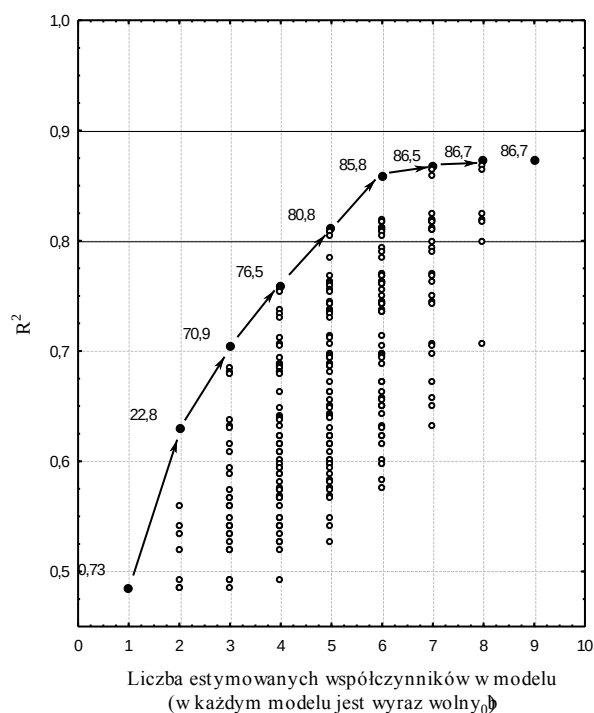
Dane z Tabel 35 i 36 wskazują, że nie można zbudować dobrego modelu liniowego lub kwadratowego. Pełny model jaki można uzyskać z planu ortogonalnego dla trzech zmiennych może zawierać maksymalnie 9 wyrazów (liniowe, kwadratowe i interakcje). Przy założeniu, że w każdym modelu znajduje się wyraz wolny b_0 , można otrzymać $2^9 = 512$ modeli. Każdy taki model zawiera określony podzbiór predyktorów, który składa się z różnej liczby zmiennych niezależnych, ich interakcji i kwadratów. Z tego względu do poszukiwań najlepszego podzbioru zastosowano numeryczne procedury przeszukiwań wszystkich możliwych podzbiorów.

Na Rys. 30 - 32 przedstawiono wartości współczynników korelacji wielokrotnej R^2 , skorygowanych współczynników korelacji wielokrotnej $R_{\text{skor.}}^2$ i statystyki C_p Mallowa, obliczone dla równań regresji uzyskanych z wszystkich możliwych podzbiorów zmiennych.

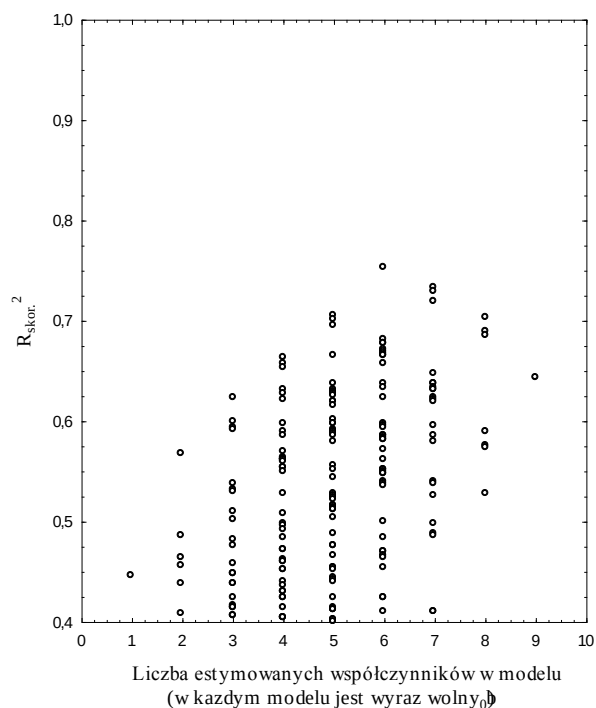
Na Rys. 31 widać, że zewnętrzne punkty na wykresie tworzą tzw. grzbiet, którego nachylenie wskazuje na większy lub mniejszy wpływ poszczególnych zmiennych na wartość R^2 . Istotny przyrost współczynnika R^2 obserwuje się od pierwszego podzbioru, zawierającego jedną zmienną aż do miejsca gdzie występuje tzw. kolanko, w którym znajduje się podzbiór 5 (Tab. 37) złożony z sześciu zmiennych. Dodanie zmiennych 7, 8 i 9 nie ma większego znaczenia i wartość współczynnika R^2 pozostaje na prawie niezmienionym poziomie.

Na Rys. 31 zaznaczono punkty z najwyższymi wartościami skorygowanych współczynników korelacji wielokrotnej $R_{\text{skor.}}^2$. Widoczny jest początkowy wzrost tego współczynnika do wartości 75,1%, odpowiadającej modelowi zbudowanemu z sześciu zmiennych. Po osiągnięciu tej wartości rozszerzenie modelu o dodatkowe trzy zmienne (Tab. 37) nie jest już efektywne i każda kolejna zmienna obniża wartość $R_{\text{skor.}}^2$. Różnica pomiędzy wyznaczonymi współczynnikami $R_{\text{skor.}}^2$ dla podzbioru 5 (6 zmiennych) i dla pełnego modelu wynosi aż 12,4%. Ponadto położenie punktów na Rys. 31 jest inne niż na Rys. 30. Wynika to z tego, że przy obliczaniu skorygowanych współczynników korelacji wielokrotnej $R_{\text{skor.}}^2$ nie uwzględnia się liczby zmiennych w modelu.

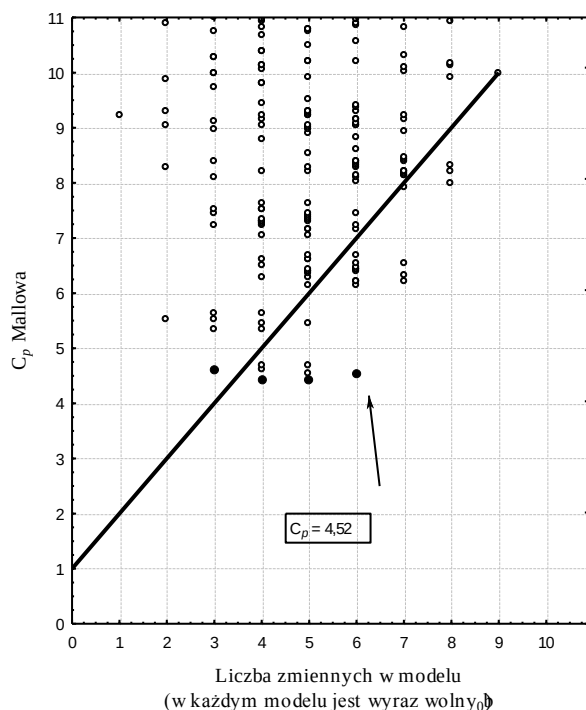
Punkty odpowiadające statystykom C_p (wszystkie modele zawierają wyraz wolny b_0) pokazano na Rys. 32. Tylko niewielka część punktów ma wartości C_p mniejsze od 10 i do analizy nadają się tylko te punkty (podzbiory), które leżą najbliżej linii wyznaczającej optymalną wartość C_p (Rys. 35). Dla większych podzbiorów 3 i 4 wartości C_p wynoszą odpowiednio 8 i 6,2. Modele otrzymane z tych podzbiorów nie będą obciążone nieodpowiednim doбором zmiennych, dodatkowo podzbiór 4 będzie miał mniejszą wariancję resztową. Korzystniejszą wartość $C_p = 4,52$ znaleziono dla podzbioru 5. Jest ona niższa od wartości $C_p = 6$, a to z kolei oznacza, że model otrzymany z podzbioru 5 nie będzie obciążony przez błędny wybór zmiennych i będzie charakteryzował się najmniejszym z wszystkich podzbiorów średnim kwadratem resztowym. Podział punktów na dwie grupy widoczny na Rys. 33 jest spowodowany albo brakiem albo obecnością najsilniejszej zmiennej predykcyjnej x_2 w poszczególnych podzbiorach.



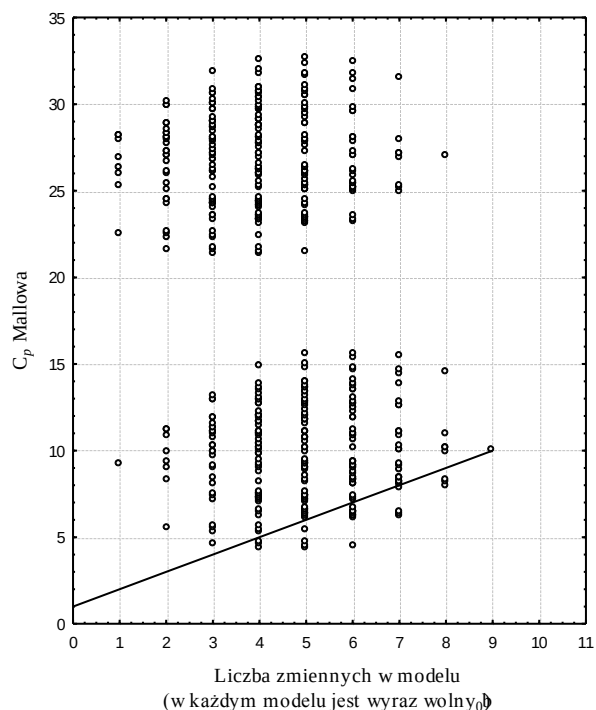
Rys. 30. Wartości współczynnika korelacji wielokrotnej R^2 obliczone dla wybranych podzbiorów zmiennych niezależnych



Rys. 31. Wartości współczynnika korelacji wielokrotnej $R^2_{skor.}$ obliczone dla wybranych podzbiorów zmiennych niezależnych



Rys. 32. Wartości C_p Mallowa obliczone dla wybranych podzbiorów zmiennych niezależnych



Rysunek 33. Wartości C_p Mallowa obliczone dla wszystkich podzbiorów zmiennych niezależnych

Wszystkie procedury wyboru najlepszego podzbioru zmiennych wskazały na podzbiór sześćcioelementowy, który wyróżnia się spośród pozostałych najmniejszym średnim

kwadratem reszt MSR, najmniejszym obciążeniem ($C_p=4,52$) i znacznie większym poprawionym współczynnikiem korelacji wielokrotnej $R_{\text{skor.}}^2$ (Tab. 37).

Tabela 37. Najlepsze podzbiory zmiennych niezależnych do budowy modeli opisujących konwersję WNTB, znalezione za pomocą procedur przeszukiwania wszystkich możliwych podzbiorów R^2 , $R_{\text{skor.}}^2$ i C_p

Procedura wyboru podzbioru	Nr podzbioru. (modelu)	Liczba predyktorów w modelu	C_p	R^2	$R_{\text{skor.}}^2$	MSR	x_1	x_2	x_3	x_1^2	x_2^2	x_3^2	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3
Pełny model	2	9	10	86,7	62,7	55,8	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	3	8	8	86,7	68,9	46,6	*	*	*	*	*	*		*	*
	4	7	6,2	86,5	73,1	40,4	*	*	*		*	*		*	*
Najlepszy podzbiór R^2 , $R_{\text{skor.}}^2$ i C_p	5	6	4,52	85,7	75,1	37,8	*	*	*		*	*			*
* - gwiazdka oznacza, że dana zmienna znajduje się w modelu															

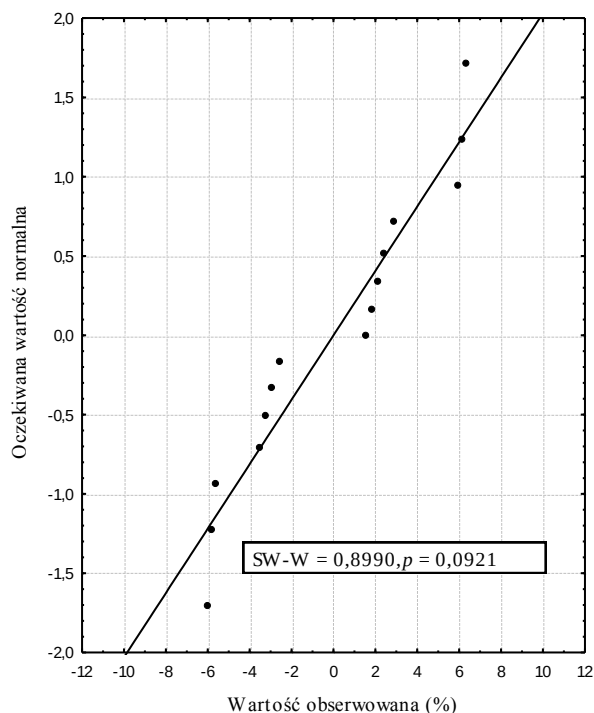
Wartość współczynnika korelacji wielokrotnej R^2 z powodu mniejszej liczby zmiennych, traci tylko 1% w stosunku do współczynnika R^2 , obliczonego dla pełnego modelu (podzbiór 2). Dodawanie kolejnych zmiennych x_1^2 , x_1x_3 i x_1x_2 do podzbioru 5 (podzbiory 7, 8 i 9) powoduje tylko niewielki wzrost współczynnika R^2 , za to znacznie bardziej pogarsza wartości statystyk $R_{\text{skor.}}^2$ i MSR.

4.12.3. Porównanie modeli uzyskanych z podzbiorów 2, 3, 4 i 5

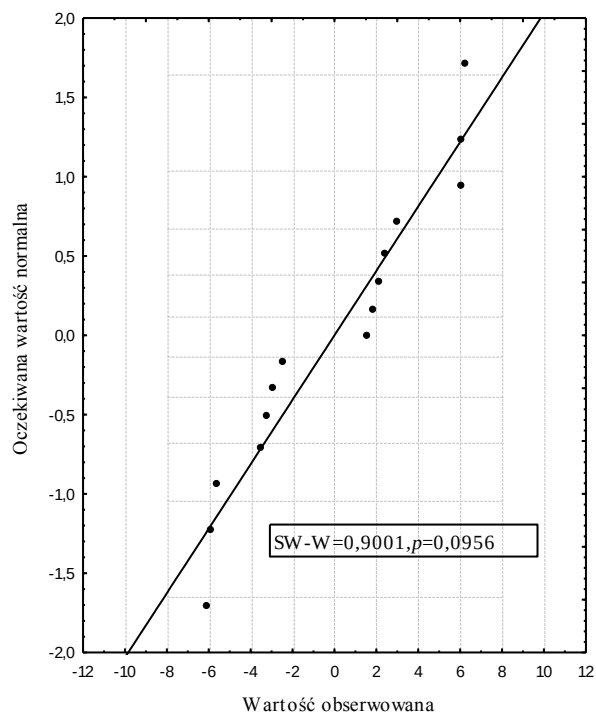
Jakość predykcji wybranego modelu zależy od liczby i rodzaju zmiennych. Wykorzystane metody wyboru najlepszego podzbioru zmiennych do budowy modelu matematycznego konwersji WNTB pozwala ocenić jakość modelu tylko za pomocą pojedynczych liczbowych statystyk R^2 , $R_{\text{skor.}}^2$, MSR i C_p . Te statystyki traktują wskazane podzbiory sumarycznie i nie można za ich pomocą sprawdzić jak zachowuje się model w różnych wybranych częściach obszaru badań, dlatego należy jeszcze przeprowadzić diagnostykę modelu w punktach w których była prowadzona aproksymacja.

Żeby sprawdzić dokładność predykcji w układach planu ortogonalnego wykonano rysunki normalności rozkładu reszt, rysunki położenia reszt standaryzowanych względem wartości aproksymowanych i położenia reszt standaryzowanych względem kolejności wykonywanych doświadczeń dla modelu pełnego (podzbiór 2) i dla podzbiorów 3, 4 i 5. Do analiz używano reszty standaryzowane, które powinny mieścić się w przyjętym 95-proc. przedziale ufności tj. w zakresie (-1,96; 1,96). Reszty, które wychodzą poza granice tego przedziału traktowane są jako tzw. istotne nieprzypadkowe odchylenia.

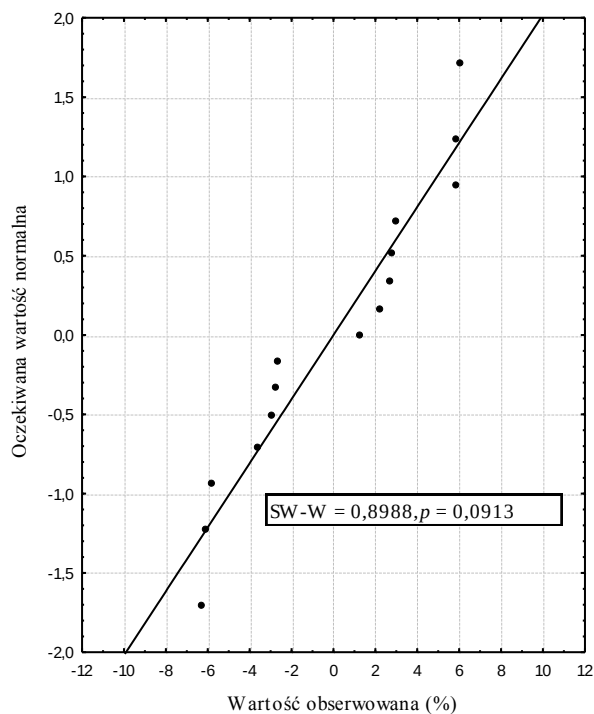
Na Rys. 34 do 37 przedstawiono rozkład normalności reszt z obliczonymi statystykami Shapiro-Wilka, służącymi do weryfikacji normalności rozkładu reszt.



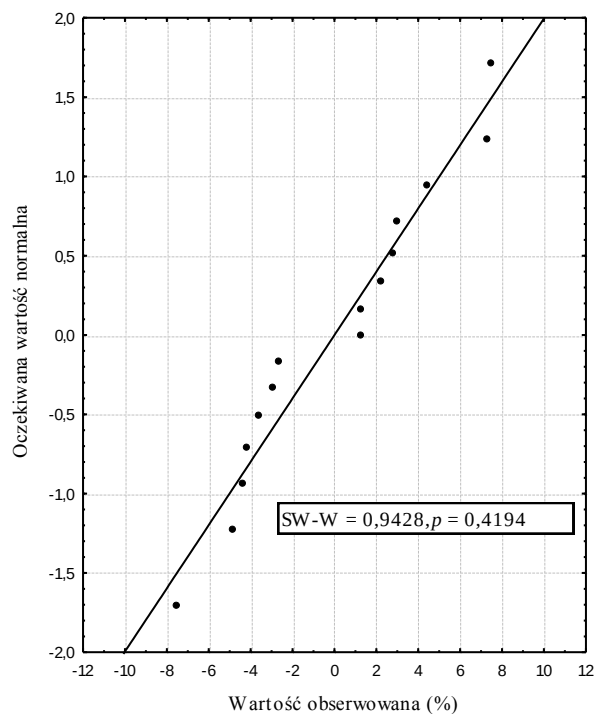
Rys. 34



Rys. 35



Rys. 36



Rys. 37

Rys. 34 - 37. Normalność rozkładu reszt dla pełnego modelu (Rys. 34), podzbioru 3 (Rys. 35), podzbioru 4 (Rys. 36) i podzbioru 5 (Rys. 37). W ramkach podano wartości statystyki Shapiro-Wilka

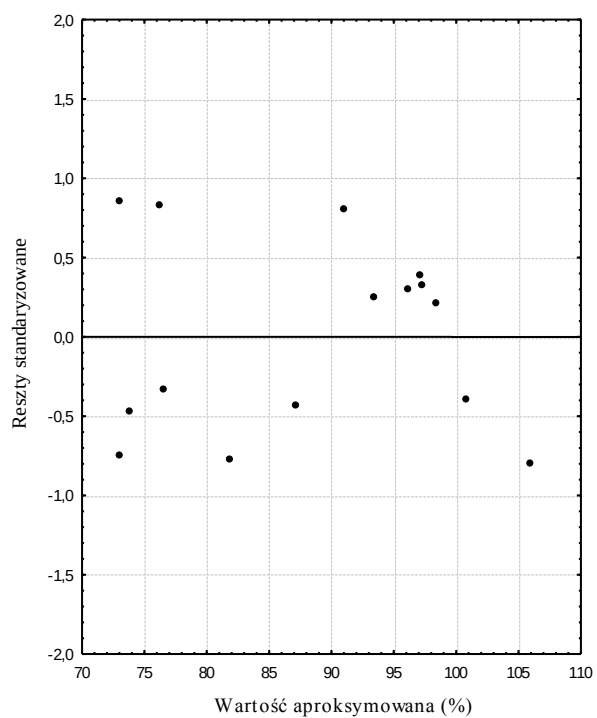
W przypadku pełnego modelu i podzbiorów 3 i 4 widoczny jest podział reszt na cztery mniejsze podgrupy, w których punkty wyraźnie odstają od linii „normalności” rozkładu. Odchylenia te nie są na tyle duże, żeby zakładać inną postać rozkładu niż normalny. Otrzymane statystyki Shapiro-Wilka (SW-W) dla tych podzbiorów są mniejsze od wartości SW-W=0,94 ($p = 0,419$), wyznaczonej dla podzbioru 5. Wynika to stąd, że reszty obliczone dla podzbioru 5 łączą się w większe grupy i układają się bliżej prostej, co znacznie poprawia normalność rozkładu w porównaniu z pozostałymi podzbiarami. Duże prawdopodobieństwo $p=0,419$ oznacza, że uzyskany rozkład z próby nie różni się praktycznie od rozkładu normalnego.

Na Rys. 38 do 41 przedstawiono położenia reszt względem aproksymowanych konwersji WNTB. Na wszystkich widoczny jest większy rozrzut reszt w zakresie mniejszych wartości konwersji WNTB (<90%) względem wartości aproksymowanych. Rozrzut nie ujawnia żadnych nietypowych odchylen. W przypadku wysokich wartości konwersji WNTB (>95%) i w małym przedziale zmienności (95-100%) odchylenia uległy częściowemu zagęszczeniu.

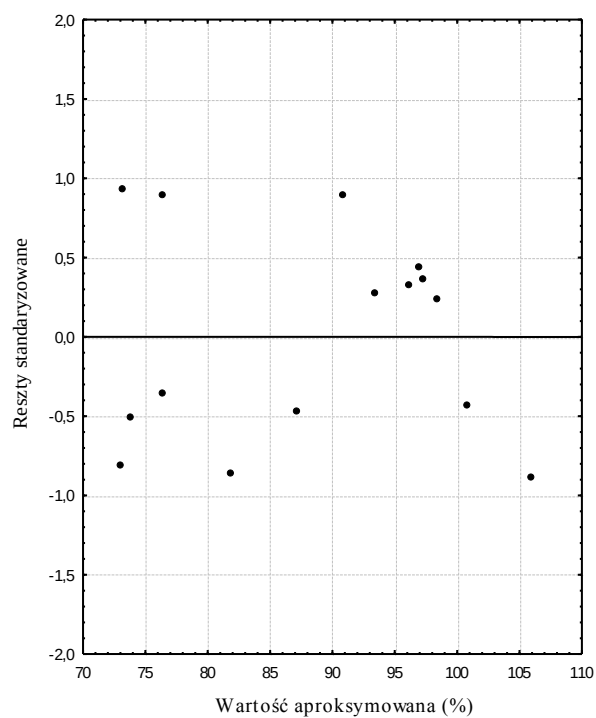
Stopniowe usuwanie zmiennych z pełnego modelu w kolejności x_1x_2 , x_1^2 i x_1x_3 powoduje wzrost odchylenia niektórych reszt i jest on tym większy im więcej zmiennych zostanie wyłączonych z równania. Na Rys. 41 widać największy (w porównaniu z pełnym modelem i podzbiarami 3 i 4) rozrzut reszt, z których dwie przyjmują wartości +1,2 i -1,2 oraz jedna -1,19. W rzeczywistości nie są to odchylenia znaczące, ponieważ wartości reszt standaryzowanych $\pm 1,2$ obejmują przedział 78,1%, który mieści się wewnątrz 95-proc. przedziału ufności (przedział -1,96 i +1,96). Maksymalna wyznaczona różnica reszt surowych, otrzymanych z modelu pełnego i z podzbioru 5 wynosi 1,7% (Tab. 38).

Na Rys. 42 - 45 pokazano ułożenie reszt standaryzowanych w kolejności wykonywanych doświadczeń. Również tutaj nie widać nietypowych odchylen reszt, a podobna wielkość rozrzutu świadczy o tym, że doświadczenia były realizowane z podobną dokładnością. Zwraca jednak uwagę seria czterech niskich ujemnych wartości reszt, położonych blisko siebie w doświadczeniach 6, 4, 7 i 13. Żeby sprawdzić, czy takie odchylenie jest istotne przeprowadzono medianowy test liczby serii i wykazano, że ma ono charakter losowy.

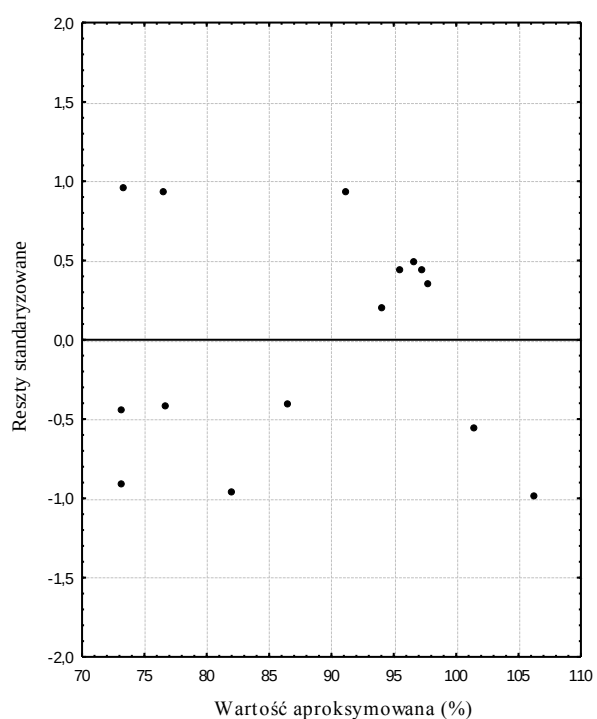
Z rysunków wynika, że najlepiej dopasowane konwersje WNTB daje model pełny, bowiem ma najmniejszy rozrzut reszt. Podobne położenie reszt obserwuje się dla podzbiorów 3 i 4. W podzbiornie 5 rozrzut reszt (Rys. 45) jest nieco większy (suma kwadratów reszt wzrasta po usunięciu zmiennych x_1x_2 , x_1^2 i x_1x_3), ale rozkład tych reszt jest najbardziej zbliżony do rozkładu normalnego. Różnica wartości współczynników korelacji wielokrotnej R^2 dla pełnego modelu a otrzymanego z podzbioru 5 wynosi tylko 1%, a więc zmienne x_1x_2 , x_1^2 i x_1x_3 nie mają większego wpływu na konwersję WNTB.



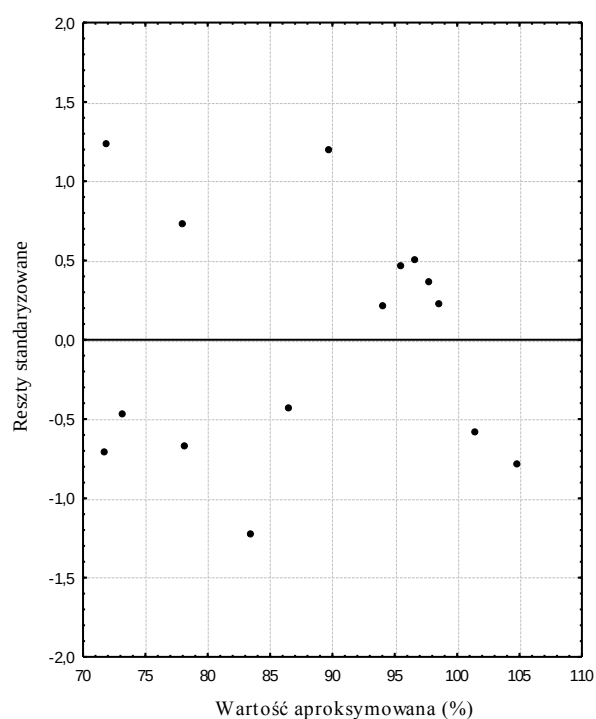
Rys. 38



Rys. 39

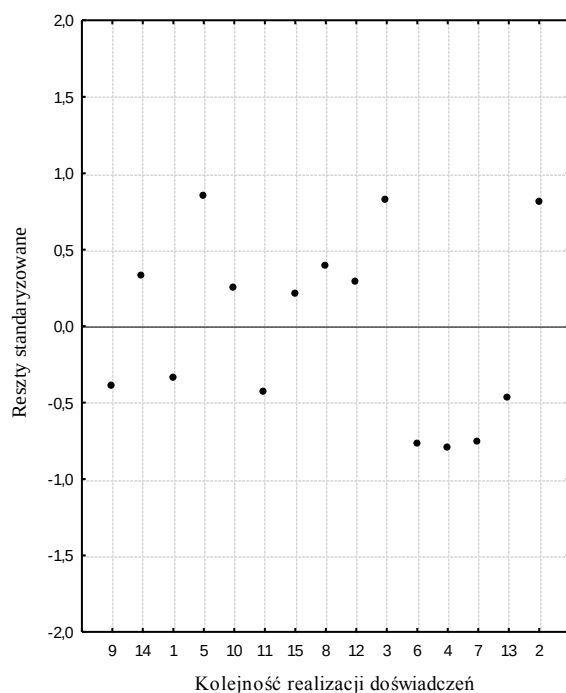


Rys. 40

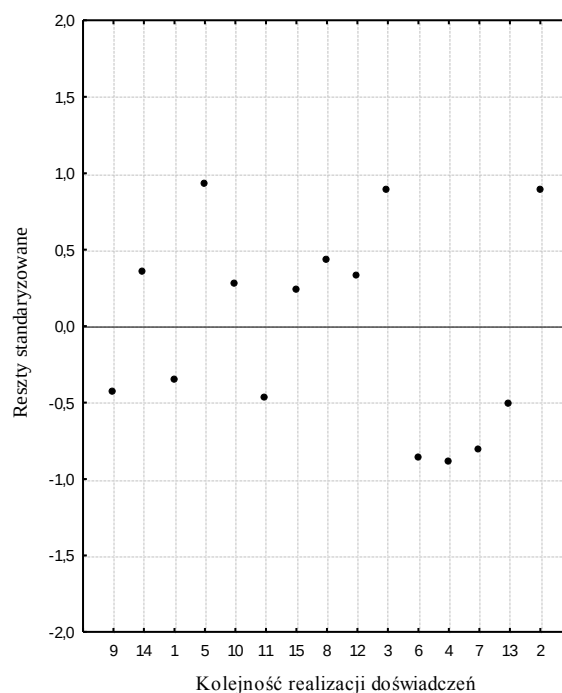


Rys. 41

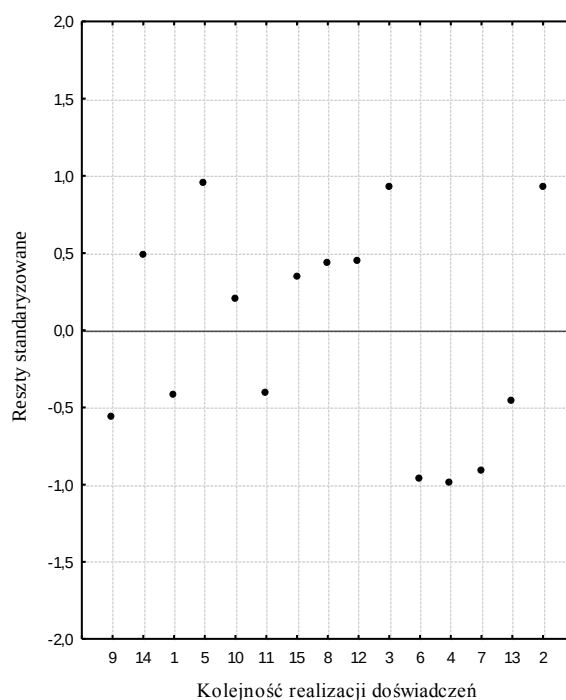
Rys. 38 - 41. Reszty standaryzowane względem wartości aproksymowanych dla pełnego modelu (Rys. 38), podzbioru 3 (Rys. 39), podzbioru 4 (Rys. 40) i podzbioru 5 (Rys. 41)



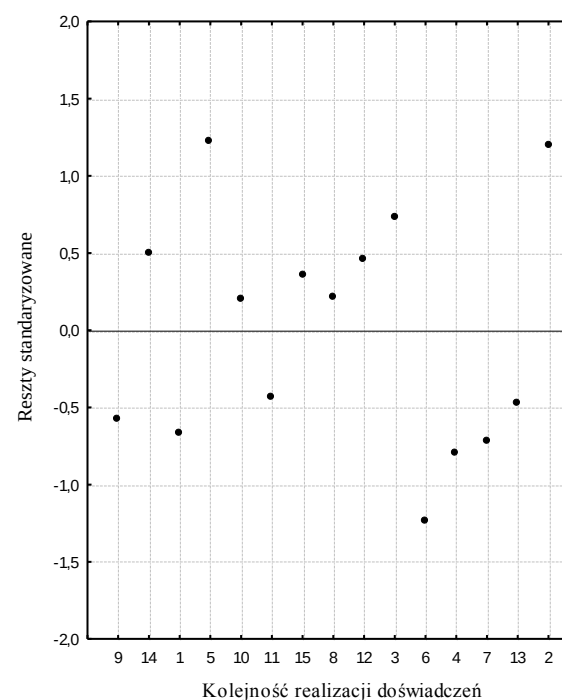
Rys. 42



Rys. 43



Rys. 44

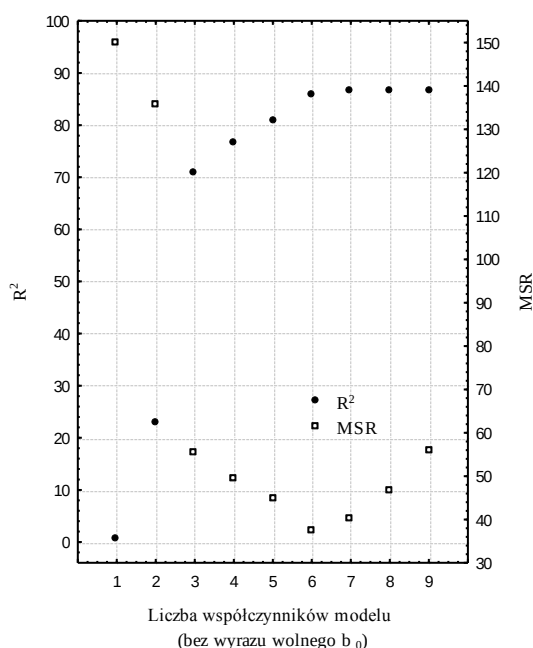


Rys. 45

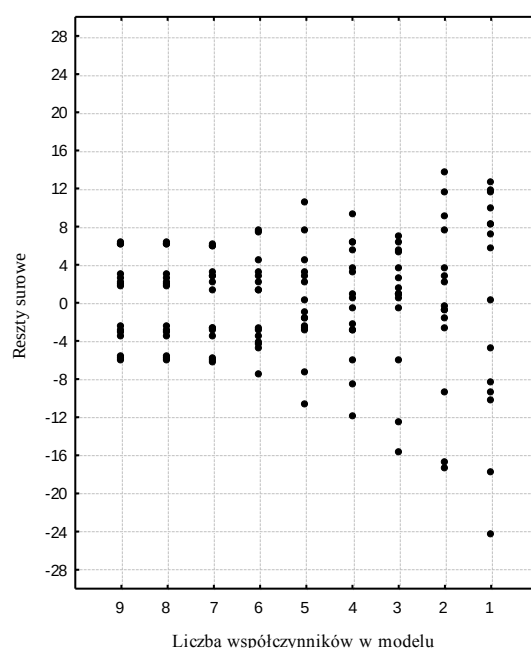
Rys. 42 - 45. Reszty standaryzowane względem kolejności przeprowadzanych doświadczeń dla pełnego modelu (Rys. 42), podzbioru 3 (Rys. 43), podzbioru 4 (Rys. 44) i podzbioru 5 (Rys. 45)

Oprócz wysokiej wartości współczynnika korelacji R^2 ważne jest, żeby model miał jak najmniejszą wartość MSR (estymator wariancji resztowej modelu σ^2). Na Rys. 46 przedstawiono najwyższe wartości współczynników korelacji wielokrotnej R^2 znalezione w każdej grupie podzbiorów, zawierających 1 do 9 zmiennych i odpowiadające im wartości średnich kwadratów reszt MSR. Dodawanie zmiennych, począwszy od modelu

jednoelementowego, zwykle powoduje obniżenie wartości MSR. W analizowanym przypadku wartości MSR maleją tylko w podzbiorze zawierającym 6 zmiennych przy jednoczesnym wzroście współczynnika R^2 . Dodanie kolejnej zmiennej 7, 8 i 9 prowadzi do wzrostu błędu modelu (MSR) przy niewielkim przyroście współczynnika R^2 . Jest to wyraźny sygnał, że zmienne x_1x_2 , x_1^2 i x_1x_3 zwiększają niedokładność modelu. Chociaż usuwanie tych zmiennych z pełnego modelu zmniejsza dopasowanie modelu do danych doświadczalnych (np. R^2 maleje) to jest to zmiana mniej istotna i większe znaczenie ma obniżenie średniego kwadratu reszt, bowiem poprawia jakość modelu (przy niewielkim spadku wartości R^2 można uzyskać korzystniejsze MSR, Rys. 46). Na Rys. 47 przedstawiono rozrzut reszt surowych obliczonych dla podzbiorów zawierających od 1 do 9 zmiennych dla których otrzymano najwyższe współczynniki korelacji wielokrotnej R^2 . Stopniowe usuwanie zmiennych z pełnego modelu powoduje wzrost rozrzutu wartości odchyleń (mniejszą zgodność z rzeczywistymi wynikami). W pełnym modelu i w podzbiorach 3 i 4 reszty mają podobny zakres rozrzutu (pomiędzy -7 a 7%), w podzbiorze 6 jest on już nieco większy bo -8 do 8% i potem znacząco rośnie. Stąd dalsze zmniejszanie liczby zmiennych poniżej 6 pogarsza jakość modelu i znacznie ogranicza możliwości interpretacji wpływu wybranych zmiennych na konwersję WNTB.



Rys. 46. Optymalne wartości R^2 i MSR znalezione dla najlepszych podzbiorów w grupach zawierających od 1 do 9 zmiennych



Rys. 47. Rozrzut reszt surowych dla najlepszych podzbiorów w grupach zawierających od 1 do 9 zmiennych

W rezultacie otrzymano następujące równanie regresji dla konwersji WNTB:

$$K_{WNTB} = 97,79 - 3,09x_1 + 3,75x_2 + 9,6x_3 - 4,57x_2^2 - 8,62x_3^2 + 3,81x_2x_3$$

Funkcja K_{WNTB} uzyskuje wartość optymalną 100% (w rzeczywistości z równania wychodzi 106%, ale wartość 100% znajduje się w przedziale ufności dla przewidywanej wartości

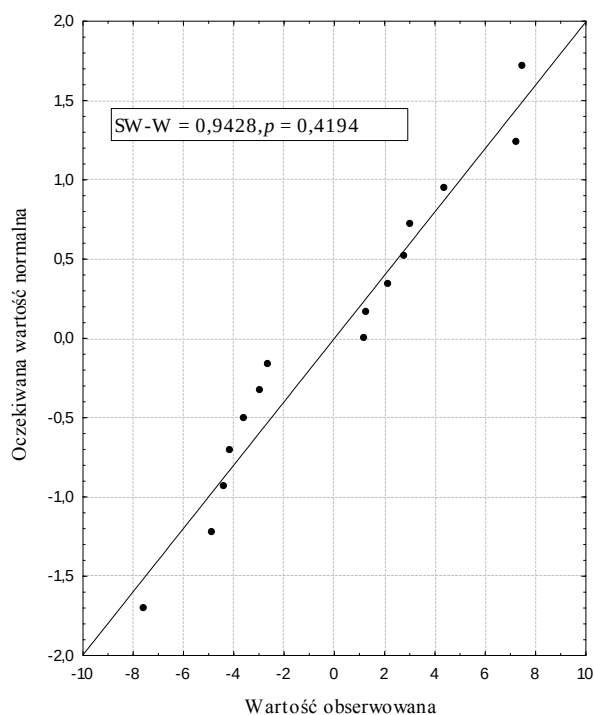
optymalnej) przy następujących wartościach czynników wejściowych: stosunek molowy CDT/WNTB – 1, stężenie katalizatora $\text{Mo}(\text{CO})_6$ - $0,004382 \text{ g/cm}^3$ i czas reakcji 104 min..

4.12.4. Badanie modelu

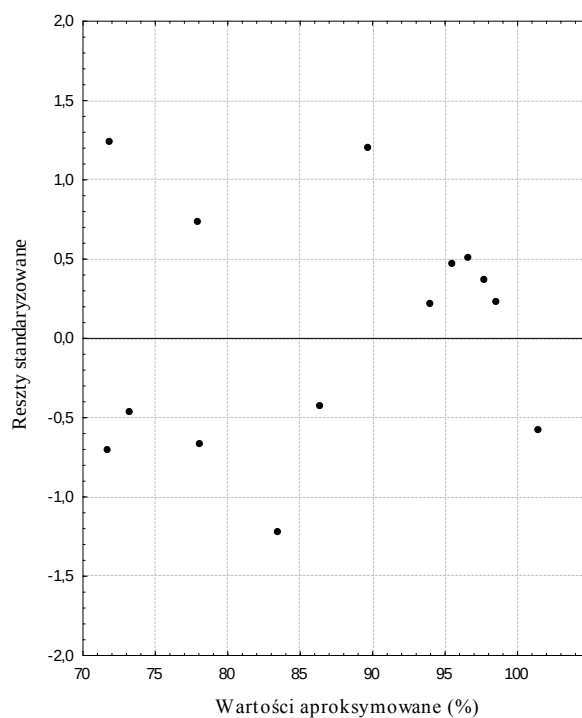
Wartości reszt standaryzowanych otrzymanych z modelu zbudowanego na podstawie podzbioru 5 nie są duże i większość z nich mieści się w zakresie (-1, +1) (Rys. 45). Reszty standaryzowane mają rozkład normalny (Rys. 48). Ich rozrzut względem wartości aproksymowanych (Rys. 49) nie ujawnia żadnych nietypowych odchyień z wyjątkiem wysokich konwersji WNTB (>95%). Na Rys. 50 rozrzutu reszt względem kolejności wykonywania doświadczeń można zauważyć trzy duże odchylenia w doświadczeniach 5, 6 i 2, które określają wielkość przedziału zmienności reszt. Pozostałe reszty nie wychodzą poza przedział (-1, +1). Wartości aproksymowane nie nakładają się najlepiej na wartości zmierzone (Rys. 51) o czym świadczy nachylenie prostej, które jest mniejsze niż 45° . Nachylenie wskazuje, że w obszarze niskich konwersji model aproksymuje nieco wyższe wartości od zmierzonych.

Tabela 38. Wartości reszt surowych obliczonych z modelu pełnego i z modelu otrzymanego z podzbioru 5

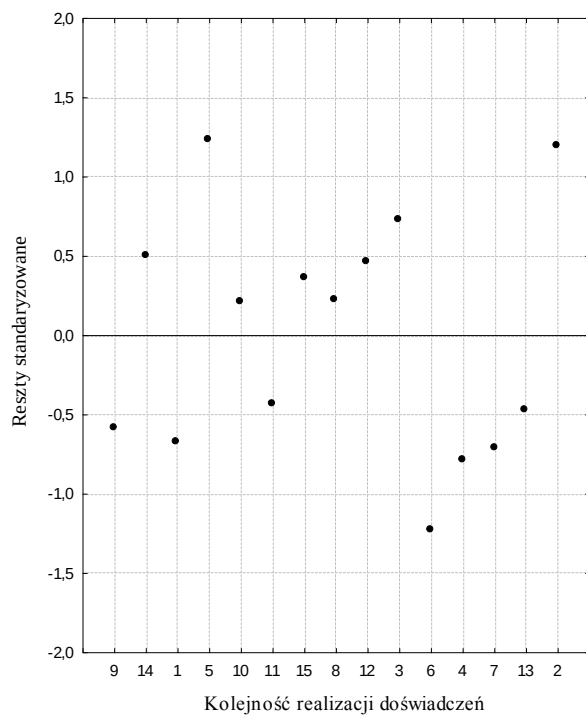
Nr dośw.	Pełny model [%]	Podzbiór 5 [%]	Różnica [%]
	a	b	a-b
1	-2,5	-4,1	1,6
2	6,0	7,3	-1,3
3	6,2	4,5	1,7
4	-6,0	-4,9	-1,1
5	6,4	7,5	-1,1
6	-5,8	-7,5	1,7
7	-5,6	-4,4	-1,2
8	2,9	1,3	1,6
9	-2,9	-3,6	0,7
10	1,9	1,3	0,6
11	-3,2	-2,6	-0,6
12	2,2	2,8	-0,6
13	-3,5	-2,9	-0,6
14	2,4	3,1	-0,7
15	1,6	2,2	-0,6



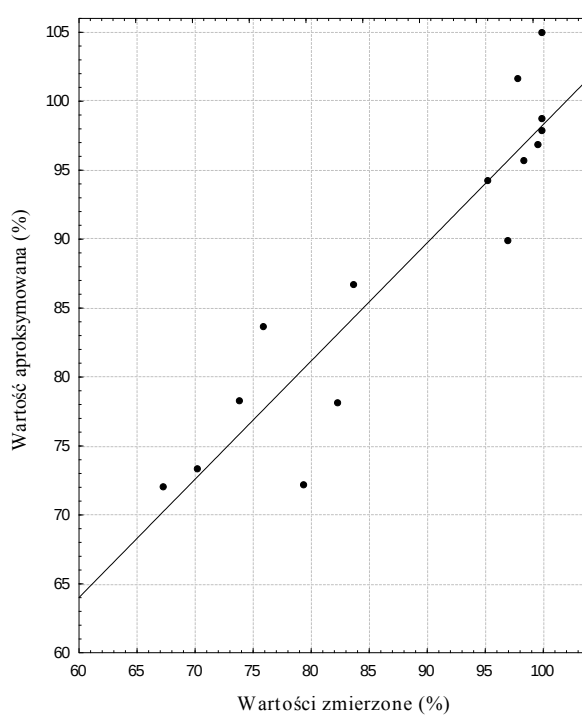
Rys. 48. Rozkład normalności reszt standaryzowanych (w ramce wyniku testu Shapiro-Wilka)



Rys. 49. Rozkład reszt względem wartości aproksymowanych



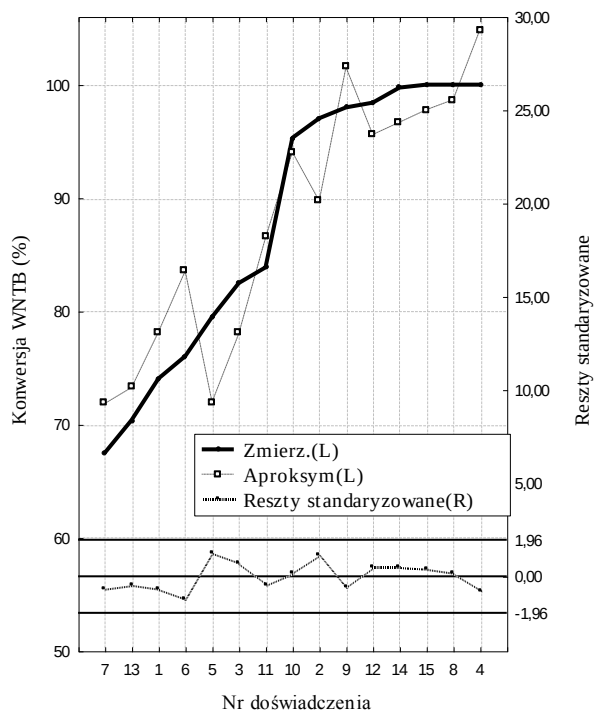
Rys. 50. Reszty ułożone w kolejności wykonywania doświadczeń



Rys. 51. Wartości aproksymowane względem zmierzonych

Na Rys. 52 przedstawiono rozkład wartości aproksymowanych wokół uszeregowanych rosnąco wartości zmierzonych. Większe błędy w dopasowaniu widoczne są w doświadczeniach 6, 5 i 2. W wartościach rzeczywistych odchylenia nie są większe niż 7% a

sam przedział (rozstęp), jeżeli wyłączy się wyniki powyżej 95% wynosi tylko 16,4% (dla 7 wyników). W tym przedziale największe różnice pomiędzy wartościami rzeczywistymi a aproksymowanymi widoczne są w doświadczeniach 1, 6, 5 i 3 i obejmują zakres 11,6% a więc większą część z 16,4%. W tym obszarze trzeba się więc liczyć z większą niedokładnością aproksymacji. Podobny wpływ odchyłeń występuje w doświadczeniach 2 i 9.



Rys. 52. Wartości aproksymowane i reszty standaryzowane względem uszeregowanych rosnąco wartości zmierzonych

4.13. Model matematyczny selektywności ECDD/CDT wg planu ortogonalnego

Przyjęte równanie regresji dla selektywności ECDD/CDT jest adekwatne dla założonego współczynnika istotności na poziomie $\alpha=0,05$ i przyjmuje postać:

$$S_{ECDD/CDT}=77,70+6,72x_1+3,78x_2+0,97x_3+3,51x_2^2-0,86x_3^2-2,09x_1x_2-4,24x_2x_3$$

Optymalną wartość funkcji aproksymującej $S_{ECDD/CDT}=96,4\%$ otrzymano dla następujących wartości zmiennych wejściowych: stosunek molowy CDT/WNTB – 5, stężenie katalizatora $\text{Mo}(\text{CO})_6$ – $0,00528 \text{ g/cm}^3$ i czas reakcji 20 minut.

4.14. Model matematyczny wydajności ECDD/CDT wg planu ortogonalnego

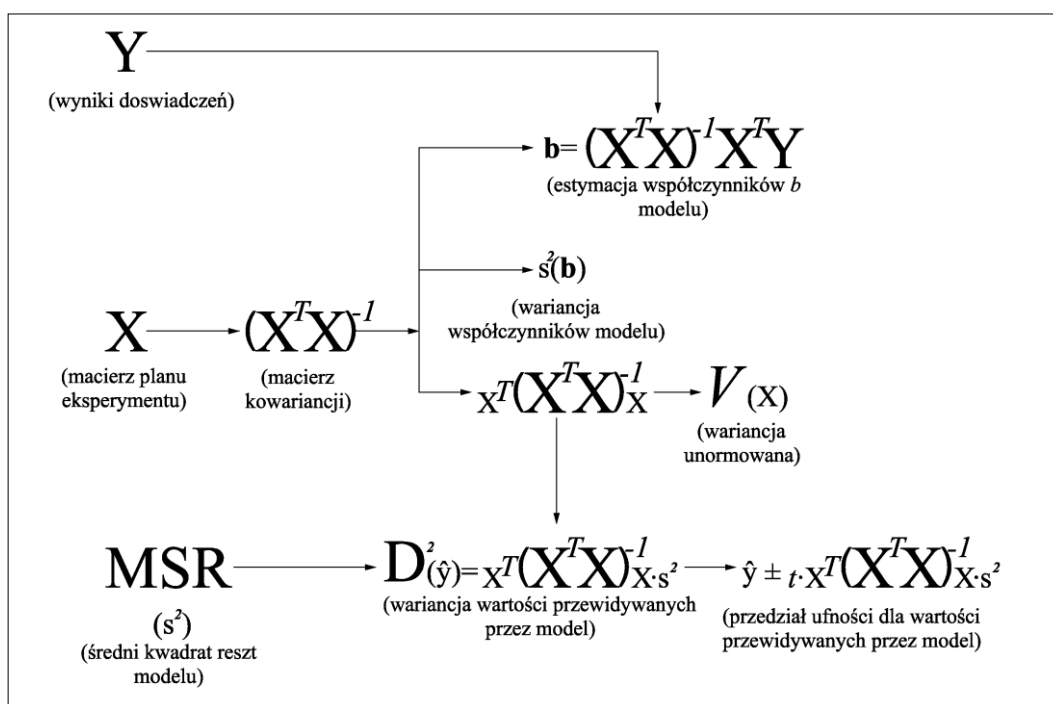
Funkcja aproksymująca wydajności ECDD/CDT jest adekwatna dla przyjętego współczynnika istotności $\alpha = 0,05$ i ma postać:

$$W_{ECDD/CDT} = 19,68 - 10,36x_1 + 3,57x_2 + 7,1x_3 + 4,17x_1^2 - 3,11x_2^2 - 3,13x_3^2 - 2,09x_1x_2 - 3,53x_1x_3 + 1,28x_2x_3$$

Wartość optymalną funkcji $W_{ECDD/CDT} = 52,4\%$ uzyskano przy następujących wartościach czynników wejściowych: stosunek molowy CDT/WNTB – 1, stężenie katalizatora Mo(CO)_6 – 0,00528 g/cm³ i czas reakcji 120 minut.

4.15. PORÓWNANIE PLANU ROTALNEGO I ORTOGONALNEGO

Konstrukcja zastosowanych statystycznych planów eksperymentów umożliwiła budowę modeli w postaci wielomianów drugiego rzędu. Precyzję dopasowania modeli do danych empirycznych opisano za pomocą ogólnych statystyk jak: R^2 , $R_{\text{skor.}}^2$, C_p i MSR. Wykorzystano je również do wyboru lepszego modelu. W badaniu modeli wskaźniki te są niewystarczające i dlatego uwzględniono również miary, które pozwalają ocenić precyzję oszacowania poszczególnych składników modeli. Wyróżnia się cztery podstawowe składniki, których dokładność wskazuje na użyteczność modeli: współczynniki wielomianu b (b_i , b_{ii} , b_{ij}) (dla $i=1, \dots, k$ oraz $j=1, \dots, k$, $i \neq j$, k -liczba zmiennych w modelu), wielkości wejściowe x , wartości zmierzone y i wartości przewidywane $\hat{y}$. Ważną statystyką opisującą jakość współczynników wielomianów b jest błąd standardowy $s(b)$ (gdzie $b=b_i$, b_{ii} lub b_{ij}), który mówi z jakim odchyleniem (błędem) estymowany jest dany współczynnik. Obliczany jest on jako wektor $s(b)=(\sigma^2(X^T X)^{-1})^{1/2}$ (gdzie dla $k=3$ $b^T=[b_1, b_2, b_3, b_{11}, b_{22}, b_{33}, b_{12}, b_{13}, b_{23}]$). Dla wartości przewidywanych $\hat{y}$ (które są funkcją wartości rzeczywistych) oblicza się wariancję $D^2(\hat{y})=x_k^T(X^T X)^{-1}x_k\sigma^2$ ($x_k^T=[1, x_1, x_2, x_3]$) które pozwalają ocenić dokładność predykcji.



Rys. 53. Wpływ macierzy planu eksperymentu, wyników doświadczeń i błędu modelu (średni kwadrat reszt MSR) na dokładność współczynników modelu matematycznego i jakość przewidywania

W każdym z przedstawionych wzorów znajduje się macierz informacyjna Fishera $(X^T X)^{-1}$ oraz estymator wariancji błędu s^2 (nieznana wariancję σ^2 błędu modelu zastępuje się estymatorem wariancji błędu s^2 czyli średnim kwadratem reszt MSR). Wynika stąd, że stopień

oszacowania współczynników wielomianów b i wartości przewidywanych $\hat{y}$ zależy głównie od tego z jak dużym błędem są oznaczane wyniki pomiarów i od ustawienia wartości zmiennych niezależnych x w planie eksperymentu (Rys. 56). Analizę porównawczą przeprowadzono w oparciu o te statystyki, które pozwalają wskazać różnice pomiędzy porównywanymi planami i modelami otrzymanymi z tych planów.

4.15.1. Porównanie macierzy kowariancji i macierzy obciążeń

Statystyczne plany eksperymentów zostały opracowane głównie do budowy uproszczonych modeli drugiego stopnia, które zawierają tylko współczynniki rzędu pierwszego b_{ij} i współczynniki wyrazów kwadratowych b_{ii} . Wynika to z maksymalnego ograniczenia ilości układów planów doświadczeń, które pozwalają na estymację z góry narzuconej liczby współczynników w funkcji regresji. Zwykle w takich planach pomija się układy, które umożliwiłyby estymację współczynników rzędu drugiego b_{ijk} . Pominięcie w równaniu regresji współczynników drugorzędowych, przy założeniu, że są mniej znaczące, powoduje obciążenie pozostałych współczynników. Takie podejście jest ogólnie przyjęte, ponieważ zakłada się, że wiele zjawisk wystarczająco dobrze opisuje wielomian drugiego stopnia ze współdziałaniami rzędu pierwszego. Dotyczy to również planu rotalnego i ortogonalnego, które ze względu na efektywność nie są najlepsze. W planie ortogonalnym znajduje się 15 układów, a w planie rotalnym jest aż o 5 układów więcej. W odniesieniu do wymaganych minimum 10 doświadczeń koniecznych do estymacji 10 współczynników b nadmiar pięciu i dziesięciu układów w tych planach stanowi w rzeczywistości 50 i 100% więcej doświadczeń, które trzeba przeprowadzić. Z drugiej strony większa liczba układów to także często mniejsza wariancja przewidywana. Oba plany różnią się też innym sposobem rozmieszczenia punktów doświadczalnych w obszarze badań, co decyduje o obciążeniu współczynników b . Z tego powodu dokonano oceny niedokładności współczynników b i oceniono jakie obciążenia powoduje brak współczynników wyższego rzędu w planie ortogonalnym i rotalnym. Wyniki dotyczące precyzji współczynników b przedstawiono w Tab. 39 i 40 (macierze kowariancji współczynników regresji).

Porównanie macierzy kowariancji obu planów pokazuje, że elementy diagonalne w Tabeli 39, które charakteryzują wariancje współczynników regresji szacowanych z planu rotalnego, mają mniejsze wartości od wyznaczonych w macierzy otrzymanej z planu ortogonalnego (Tab. 40). Wyjątkiem są jednakowe wariancje współczynników interakcji w obu planach. Brak obciążeń wariancji współczynników efektów głównych i interakcji oznacza, że można je estymować niezależnie od siebie. Wynika to stąd, że jądra w obu planach stanowią całkowite plany czynnikowe o rozdzielczości V i dlatego współczynniki wyznaczone dla efektów

głównych b_1 , b_2 , b_3 i dla współdziałań pierwszego rzędu (interakcje) nie są obciążone przez inne efekty (rozdzielczość planu jest maksymalna).

Tabela 39. Macierz kowariancji współczynników regresji planu rotalnego

	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
b_0	0,17				-0,06	-0,06	-0,06			
b_1		0,073								
b_2			0,073							
b_3				0,073						
b_{11}	-0,06				0,069	0,01	0,01			
b_{22}	-0,06				0,01	0,069	0,01			
b_{33}	-0,06				0,01	0,01	0,069			
b_{12}								0,125		
b_{13}									0,125	
b_{23}										0,125

Tabela 40. Macierz kowariancji współczynników regresji planu ortogonalnego

	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
b_0	0,51				-0,19	-0,19	-0,19			
b_1		0,091								
b_2			0,091							
b_3				0,091						
b_{11}	-0,19				0,229	0,02	0,02			
b_{22}	-0,19				0,02	0,229	0,02			
b_{33}	-0,19				0,02	0,02	0,229			
b_{12}								0,125		
b_{13}									0,125	
b_{23}										0,125

Współczynniki wyrazu wolnego b_0 i wyrazów kwadratowych b_{11} , b_{22} i b_{33} mają niższe wartości w planie rotalnym, przy czym trzeba zauważyć, że w obu planach są one wzajemnie uwikłane (tzn. że wariancja każdego z tych estymatorów jest skorelowana z innymi estymatorami np. wariancja wyrazu b_0 zależy także od współczynników b_{11} , b_{22} i b_{33}). Powoduje to, że nie można ich oszacować osobno. Inne spojrzenie na dokładność współczynników daje analiza macierzy obciążeń **A**.

Macierze obciążeń **A_{ort}** i **A_{rot}** (Tab. 41 i 42) uzyskane z macierzy kowariancji umożliwiają ocenę wielkości obciążeń generowanych w szacowanych współczynnikach wielomianu przez wyrazy, które zostały celowo pominięte w obu modelach (współczynniki drugorzędowe i wyrazy b_{iii}):

Tabela 41. Macierz obciążeń współczynników regresji efektami pochodzącymi od wyrazów b_{iii} i wyrazów drugiego rzędu w planie rotalnym (A_{rot})

	b_{111}	b_{222}	b_{333}	b_{112}	b_{113}	b_{122}	b_{133}	b_{223}	b_{233}
b_0									
b_1	1,76					0,59	0,59		
b_2		1,76		0,59					0,59
b_3			1,76		0,59			0,59	
b_{11}									
b_{22}									
b_{33}									
b_{12}									
b_{13}									
b_{23}									

Tabela 42. Macierz obciążeń współczynników regresji efektami pochodzącymi od wyrazów b_{iii} i wyrazów drugiego rzędu dla planu ortogonalnego (A_{ort})

	b_{111}	b_{222}	b_{333}	b_{112}	b_{113}	b_{122}	b_{133}	b_{223}	b_{233}
b_0									
b_1	1,19					0,71	0,71		
b_2		1,19		0,71					0,71
b_3			1,19		0,71			0,71	
b_{11}									
b_{22}									
b_{33}									
b_{12}									
b_{13}									
b_{23}									

Na podstawie macierzy obciążeń A_{rot} i A_{ort} wykonano oceny współczynników w równaniach planu rotalnego:

$$b_0 = b_0$$

$$b_1 = 1,76b_{111} + 0,59b_{122} + 0,59b_{133}$$

$$b_2 = 1,76b_{222} + 0,59b_{112} + 0,59b_{233}$$

$$b_3 = 1,76b_{333} + 0,59b_{113} + 0,59b_{223}$$

$$b_{11} = b_{11}$$

$$b_{22} = b_{22}$$

$$b_{33} = b_{33}$$

$$b_{12} = b_{12}$$

$$b_{13} = b_{13}$$

$$b_{23} = b_{23}$$

i dla planu ortogonalnego

$$b_0=b_0$$

$$b_1=1,19b_{111}+0,71b_{122}+0,71b_{133}$$

$$b_2=1,19b_{222}+0,71b_{112}+0,71b_{233}$$

$$b_3=1,19b_{333}+0,71b_{113}+0,71b_{223}$$

$$b_{11}=b_{11}$$

$$b_{22}=b_{22}$$

$$b_{33}=b_{33}$$

$$b_{12}=b_{12}$$

$$b_{13}=b_{13}$$

$$b_{23}=b_{23}$$

Z powyższych równań wynika, że tylko estymatory współczynników efektów głównych b_1 , b_2 i b_3 w obu planach są obciążone współdziałaniami drugiego rzędu. Takich macierzy nie można jednak porównywać wprost ze względu na skalę. Box i Wilson zaznaczają, że porównanie pomiędzy planami, jeżeli ma być sensowne to powinno brać pod uwagę ten sam „rozmiar” czyli skalę [67]. Aby uzyskać porównywalność obu modeli przeskalowano plan ortogonalny do wymiaru planu rotalnego. Macierz kowariancji współczynników regresji w planie ortogonalnym pomnożono przez 15, a macierz kowariancji planu rotalnego przez 20 (według procedury przedstawionej w rozdziale 4.5 b) i otrzymano nowe macierze (Tab. 43 i Tab. 44):

Tabela 43. Przeskalowana macierz kowariancji współczynników regresji planu rotalnego

	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
b_0	3,33				-1,14	-1,14	-1,14			
b_1		1,46								
b_2			1,46							
b_3				1,46						
b_{11}	-1,14				1,39	0,14	0,14			
b_{22}	-1,14				0,14	1,39	0,14			
b_{33}	-1,14				0,14	0,14	1,39			
b_{12}								2,5		
b_{13}									2,5	
b_{23}										2,5

Tabela 44. Przeskalowana macierz kowariancji współczynników regresji planu ortogonalnego

	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
b_0	7,58				-3,5	-3,5	-3,5			
b_1		1,62								
b_2			1,62							
b_3				1,62						
b_{11}	-3,5				4,6	0,6	0,6			
b_{22}	-3,5				0,6	4,6	0,6			
b_{33}	-3,5				0,6	0,6	4,6			
b_{12}								2,79		
b_{13}									2,79	
b_{23}										2,79

Po skalowaniu widać, że różnice w wariancjach współczynników regresji planu rotalnego i ortogonalnego są większe. Przede wszystkim obciążenie współczynnika b_0 w modelu ortogonalnym jest ponad dwukrotnie wyższe i wynosi 7,58 wobec 3,33 w modelu rotalnym. Kowariancje współczynników b_{ii} wyrazów kwadratowych obciążające wyraz wolny wzrosły trzykrotnie z -1,14 do -3,5. Różnice pomiędzy wariancjami wyrazów liniowych oraz kwadratowych pozostały zachowane z korzyścią dla współczynników rotalnych. Poza wyrazami wolnymi największy przyrost i różnice w wartościach porównywanych wariancji współczynników obserwuje się dla wyrazów kwadratowych (b_{11} , b_{22} i b_{33}). Wariancje tych współczynników w planie rotalnym są dużo mniejsze od wariancji współczynników w planie ortogonalnym i wynoszą odpowiednio 1,39 dla modelu rotalnego i aż 4,6 dla modelu ortogonalnego.

Tabela 45. Macierz obciążeń współczynników regresji planu ortogonalnego po przeskalowaniu z efektami pochodzącymi od wyrazów drugiego rzędu dla planu ortogonalnego (A_{ort})

	b_{111}	b_{222}	b_{333}	b_{112}	b_{113}	b_{122}	b_{133}	b_{223}	b_{233}
b_0									
b_1	17,89					10,61	10,61		
b_2		17,89		10,61					10,61
b_3			17,89		10,61			10,61	
b_{11}									
b_{22}									
b_{33}									
b_{12}									
b_{13}									
b_{23}									
b_{123}									

Tabela 46. Macierz obciążeń współczynników regresji planu rotalnego (A_{rot}) efektami pochodzącymi od wyrazów drugiego rzędu (macierz obciążeń planu rotalnego pozostaje bez zmian)

	b_{111}	b_{222}	b_{333}	b_{112}	b_{113}	b_{122}	b_{133}	b_{223}	b_{233}
b_0									
b_1	1,76					0,59	0,59		
b_2		1,76		0,59					0,59
b_3			1,76		0,59			0,59	
b_{11}									
b_{22}									
b_{33}									
b_{12}									
b_{13}									
b_{23}									
b_{123}									

Po wyrównaniu rozmiarów obu planów obciążenia efektów głównych w planie ortogonalnym zwiększyły się znacznie w stosunku do pierwotnych wartości w planie przed skalowaniem (Tab. 42 i 45). Obciążenie spowodowane przez każdy z wyrazów b_1^3 , b_2^3 i b_3^3 wzrosło ponad 15.- krotnie, a pozostałych wyrazów prawie 18 razy. Widać stąd, że konstrukcja planu ortogonalnego nie jest najlepsza i powoduje, że efekty główne w tym planie są dużo bardziej obciążone przez efekty drugiego rzędu niż w planie rotalnym.

Z przedstawionych danych wynika, że estymowane współczynniki liniowe b_i i kwadratowe b_i^2 ($=b_{ii}$) dla modelu otrzymanego na podstawie planu ortogonalnego charakteryzują się mniejszą dokładnością wyrażoną przez większą wariancję. Ponadto współczynniki liniowe b_i są bardziej obciążone przez usunięcie z modelu wyrazów dla których byłaby możliwa estymacja współczynników drugiego rzędu. Ma to praktyczne znaczenie przy estymacji błędów standardowych współczynników regresji, które wyznacza się przy współudziale macierzy kowariancji według wzoru $s(\mathbf{b})=(\text{MSR}(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1})^{1/2}$.

4.15.2. Wariancje i błędy standardowe współczynników b_i , b_{ii} i b_{ij}

W uzyskanych modelach konwersji CDT, selektywności ECDD/CDT i wydajności ECDD/CDT można określić wpływ konstrukcji planu rotalnego lub ortogonalnego na ich dokładność. W Tab. 47 przedstawiono wartości średnich kwadratów reszt MSR, wariancji b^{cov} współczynników b i błędów standardowych współczynników $s(b)$ dla konwersji CDT w planie rotalnym i ortogonalnym. Przede wszystkim zwraca uwagę, że na wielkość błędów standardowych współczynników wpływają dwa czynniki: wartość współczynnika b_i^{cov} z macierzy kowariancji $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}$ i średni kwadrat reszt MSR.

Tabela 47. Wartości średnich kwadratów reszt MSR, wariancji współczynników b_i i błędów standardowych współczynników $s(b_i)$ dla konwersji CDT (obydwa modele)

Konwersja CDT									
<i>Wspł.rot</i>	MSR	$b^{\text{cov}}_{\text{rot}}$	$s(b)^*$	ILRK	<i>Wspł.ort</i>	MSR	$b^{\text{cov}}_{\text{ort}}$	$s(b)^*$	ILOK
$b_0=26,47$	9,1	0,166	1,23	4,6%	$b_0=25,55$	19,4	0,433	2,9	11,4%
$b_1=-10,9$	9,1	0,073	0,82	7,5%	$b_1=-15,05$	19,4	0,091	1,33	8,8%
$b_2=2,37$	9,1	0,073	0,82	34,6%	$b_2=3,73$	19,4	0,091	1,33	35,7%
$b_3=6,99$	9,1	0,073	0,82	11,7%	$b_3=9,11$	19,4	0,091	1,33	14,6%
$b_1^2=2,93$	9,1	0,069	0,79	27,0%	$b_1^2=6,87$	19,4	0,229	2,11	30,7%
$b_2^2=-2,03$	9,1	0,069	0,79	38,9%	$b_2^2=-5,14$	19,4	0,229	2,11	41,1%
$b_3^2=-3,30$	9,1	0,069	0,79	23,9%	$b_3^2=-4,41$	19,4	0,229	2,11	47,8%
					$b_{12}=-2,17$	19,4	0,125	1,56	71,9%
$b_{13}=-2,84$	9,1	0,125	1,07	37,7%	$b_{13}=-5,23$	19,4	0,125	1,56	29,8%
$b_{23}=1,37$	9,1	0,125	1,07	78,1%	$b_{23}=2,3$	19,4	0,125	1,56	67,8%
b^{cov} – kolumna z wartościami wariancji współczynników z macierzy $(X^T X)^{-1}$, $*s(b)=(\text{MSR} \cdot b^{\text{cov}})^{1/2}$, $\text{ILRK} = s(b)/\text{Wspł.rot} \cdot 100$, $\text{ILOK} = s(b)/\text{Wspł.ort} \cdot 100$									

Wielkość obciążenia współczynników b^{cov} zależy od sposobu rozmieszczenia punktów planu (układów) w przestrzeni planowania doświadczeń (obszarze badań) i od liczby układów, która decyduje o tym ile współczynników można estymować. W porównywanych modelach konwersji CDT współczynniki dla wyrazów liniowych i kwadratowych (b_i^{cov} i b_{ii}^{cov}), pochodzące z planu rotalnego mają mniejsze wartości (odpowiednio 0,073 i 0,069) od współczynników z planu ortogonalnego (0,091 i 0,229), co oznacza mniejszą niedokładność błędów standardowych $s(b_i)$ i $s(b_{ii})$ współczynników w tych modelach (por. Tab. 39). To samo dotyczy pozostałych modeli (Tab. 48 i Tab. 49).

Średni kwadrat reszt MSR mówi o dopasowaniu wartości aproksymowanych do zmierzonych i zależy głównie od dokładności przeprowadzanych doświadczeń jak i od postaci wybranego modelu. W Tab. 47 widać, że jest on czynnikiem, który w dużo większym stopniu wpływa na wielkość błędów $s(b)$ niż wartości b^{cov} . Model rotalny konwersji CDT jest lepiej dopasowany do danych doświadczalnych i dlatego ma mniejszy błąd modelu wyrażony przez MSR, który wynosi 9,1. W modelu ortogonalnym jest on ponad dwa razy większy (MSR=19,4). W tym przypadku, dla modelu rotalnego zachodzi najbardziej korzystny układ, w którym zarówno wariancje współczynników b jak i średni kwadrat reszt MSR przyjmują najmniejsze wartości i dlatego błędy standardowe współczynników $s(b)$ także są najmniejsze.

Podobne spostrzeżenia dotyczą wydajności ECDD/CDT według modelu rotalnego i ortogonalnego (Tab. 48). Tutaj również wariancje współczynników b jak i średni kwadrat reszt MSR są mniejsze w modelu rotalnym i z tego powodu jest on bardziej dokładny. Oba modele mają jednak dużo lepsze dopasowanie do danych doświadczalnych (MSR=5,6 i 11,8)

niż modele konwersji CDT (MSR=9,1 i 19,4). Również współczynniki wielomianu b w tych modelach są oszacowane z większą precyzją w porównaniu ze współczynnikami modeli konwersji CDT.

Tabela 48. Wartości średnich kwadratów reszt MSR, obciążonych współczynników b_i i błędów standardowych współczynników $s(b_i)$ dla wydajności ECDD/CDT (obydwa modele)

Wydajność ECDD/CDT									
<i>Wspł.rot</i>	MSR	$b^{\text{cov}}_{\text{rot}}$	$s(b)^*$	ILRW	<i>Wspł.ort</i>	MSR	$b^{\text{cov}}_{\text{ort}}$	$s(b)^*$	ILOW
$b_0=21,34$	5,6	0,166	0,96	4,5%	$b_0=19,68$	11,8	0,433	2,26	11,5%
$b_1=-7,36$	5,6	0,073	0,64	8,7%	$b_1=-10,36$	11,8	0,091	1,04	10,0%
$b_2=2,35$	5,6	0,073	0,64	27,2%	$b_2=3,57$	11,8	0,091	1,04	29,1%
$b_3=5,82$	5,6	0,073	0,64	11,0%	$b_3=7,1$	11,8	0,091	1,04	14,6%
$b_1^2=1,42$	5,6	0,069	0,62	43,7%	$b_1^2=4,17$	11,8	0,229	1,64	39,3%
$b_2^2=-1,38$	5,6	0,069	0,62	44,9%	$b_2^2=-3,11$	11,8	0,229	1,64	52,7%
$b_3^2=-2,66$	5,6	0,069	0,62	23,3%	$b_3^2=-3,13$	11,8	0,229	1,64	52,4%
$b_{12}=-0,85$	5,6	0,125	0,84	98,8%	$b_{12}=-2,09$	11,8	0,125	1,21	57,9%
$b_{13}=-2,48$	5,6	0,125	0,84	33,9%	$b_{13}=-3,53$	11,8	0,125	1,21	34,3%
					$b_{23}=1,28$	11,8	0,125	1,21	94,5%
b^{cov} – kolumna z wartościami wariancji współczynników z macierzy $(X^T X)^{-1}$, $*s(b)=(\text{MSR} \cdot b^{\text{cov}})^{1/2}$, $\text{ILRW} = s(b)/\text{Wspł.rot} \cdot 100$, $\text{ILOW} = s(b)/\text{Wspł.ort} \cdot 100$									

Model ortogonalny selektywności ECDD/CDT jest lepiej dopasowany do danych doświadczalnych i dlatego ma mniejszy błąd modelu wyrażony przez MSR, który wynosi 4,7. Interesującym przypadkiem jest specyficzny podział wpływu wariancji b^{cov} i MSR w obu modelach otrzymanych dla selektywności ECDD/CDT. W modelu rotalnym pomimo większej wartości średniego kwadratu reszt MSR i dzięki dużo mniejszej wariancji b^{cov} wyrazu wolnego b_0 i współczynników liniowych, obliczone błędy standardowe $s(b_0)$ i $s(b_1)$ dla tych współczynników są mniejsze niż w modelu ortogonalnym. W pozostałych przypadkach błędy standardowe przyjmują korzystniejsze wartości w modelu ortogonalnym. Z przedstawionych tabeli wynika, że wybór planu wpływa na dokładność estymacji współczynników wielomianu aproksymującego. Przy założeniu, że użycie planu rotalnego lub ortogonalnego doprowadzi do otrzymania modeli z jednakową dokładnością dopasowania do danych doświadczalnych, jest rzeczą oczywistą, że bardziej preferowany będzie wybór planu rotalnego, w którym wartości b^{cov} są niższe. Można więc wpływać na dokładność modelu jeszcze przed realizacją badań przez wybór planu dającego mniejsze obciążenie współczynników b lub przez zapewnienie maksymalnej dokładności w wykonywanych doświadczeniach i zmniejszanie eksperymentalnego błędu do minimum (Tab. 47, 48 i 49).

Tabela 49. Wartości średnich kwadratów reszt MSR, obciążonych współczynników b_i i błędów standardowych współczynników $s(b_i)$ dla selektywności ECDD/CDT (obydwa modele)

Selektywność ECDD/CDT									
<i>Wspł.rot</i>	MSR	$b^{\text{cov}}_{\text{rot}}$	$s(b)^*$	ILRS	<i>Wspł.ort</i>	MSR	$b^{\text{cov}}_{\text{ort}}$	$s(b)^*$	ILOS
$b_0=80,51$	7,5	0,166	1,12	1,4%	$b_0=77,7$	4,7	0,433	1,43	1,8%
$b_1=4,88$	7,5	0,073	0,74	15,2%	$b_1=6,72$	4,7	0,091	0,65	9,7%
$b_2=2,09$	7,5	0,073	0,74	35,4%	$b_2=3,78$	4,7	0,091	0,65	17,2%
$b_3=1,90$	7,5	0,073	0,74	39,0%	$b_3=0,97$	4,7	0,091	0,65	67,0%
$b_1^2=-1,19$	7,5	0,069	0,72	60,5%					
$b_2^2=1,13$	7,5	0,069	0,72	63,7%	$b_2^2=3,51$	4,7	0,229	1,04	29,6%
$b_3^2=-1,37$	7,5	0,069	0,72	52,6%	$b_3^2=-0,86$	4,7	0,229	1,04	120,9%
$b_{12}=-2,07$	7,5	0,125	0,97	46,9%	$b_{12}=-2,09$	4,7	0,125	0,77	36,8%
$b_{13}=-2,57$	7,5	0,125	0,97	37,7%					
$b_{23}=-2,48$	7,5	0,125	0,97	39,1%	$b_{23}=-4,24$	4,7	0,125	0,77	18,2%
b^{cov} – kolumna z wartościami wariancji współczynników z macierzy $(X^T X)^{-1}$, $*s(b)=(\text{MSR} \cdot b^{\text{cov}})^{1/2}$, $\text{ILRS} = s(b)/\text{Wspł.rot} \cdot 100$, $\text{ILOS} = s(b)/\text{Wspł.ort} \cdot 100$									

Przedstawione porównania przeprowadzono na współczynnikach wyznaczonych z nieprzeskalowanych planów na unormowanych wartościach parametrów i sprowadzenie ich do podobnej skali zwiększyłoby jeszcze bardziej błędy standardowe współczynników wyrazów głównych i kwadratowych planu ortogonalnego (Tab. 43 i 44).

Istotne jest także to, że przeprowadzenie tych samych obliczeń na wartościach nienormowanych (a więc w tej samej skali) również wskazuje na plan rotalny jako lepszy z punktu widzenia dokładności funkcji (Tab. 50).

Tabela 50. Wartości obciążeń współczynników b_i , b_{ii} , b_{ij} obliczone na podstawie rzeczywistych wartości parametrów w układzie planu ortogonalnego i rotalnego

	Ortogonalny	Rotalny
	$b^{\text{cov}}_{\text{ort}}$	$b^{\text{cov}}_{\text{rot}}$
b_0	7,42	7,21
b_1	1,29	0,92
b_2	755 734	497 157
b_3	0,002	0,001
b_1^2	0,031	0,018
b_2^2	15 657 091 943	8 969 284 643
b_3^2	0,00000000	0,00000011
b_{12}	12 025	47 206
b_{13}	0,000021	0,000044
b_{23}	19	36

Wyznaczone wartości $b^{\text{cov}}_{\text{rot}}$ są mniejsze dla wyrazów liniowych i kwadratowych (z wyjątkiem b_3^2). Brak wycentrowania (sprowadzenia do jednakowej skali) wartości rzeczywistych zmiennych niezależnych powoduje, że wariancje współczynników b^{cov} przyjmują skrajnie małe i duże wartości. Szczególnie widać to w przypadku stężenia katalizatora i czasu reakcji. Taka postać wariancji nie jest zbyt czytelna i w konsekwencji uniemożliwia dokonanie prawidłowej klasyfikacji stopnia dokładności poszczególnych wyrazów. Można jednak praktycznie wykorzystać jednostki $s(b)$ otrzymane z planów z unormowanymi wielkościami wejściowymi. Na przykład dzieląc wartość błędu standardowego $s(b_i)$ przez wartość współczynnika b_i otrzymujemy iloraz, który pomnożony przez 100 przedstawia procentowe odchylenie (błąd) względem wartości średniej współczynnika b_i . W ogólności, najmniejszymi odchyleniami charakteryzują się współczynniki tych zmiennych niezależnych, które dają najsilniejsze efekty (np. x_1). Z kolei niskie wartości współczynników nieistotnych zmiennych mają bardzo duże odchylenia

W Tab. 47 widać, że dla współczynnika b_0 wartość ilorazu $ILRK$ wynosi 4,6% i jest ponad dwukrotnie mniejsza od ilorazu $ILOK=11,4\%$. Jest to spowodowane niską wartością współczynnika b_0^{cov} wyznaczonego z macierzy kowariancji. Wartości ilorazów $ILRK$ dla współczynników b_i i b_i^2 są także mniejsze, ale odchylenia wyrazów b_{ij} wypadły gorzej. W Tab. 48 tylko dwa współczynniki w modelu ortogonalnym - b_1^2 i b_{12} mają mniejsze odchylenia. Procentowe odchylenia $ILOW$ współczynników liniowych b_1 , b_2 i b_3 są podobne do odchyleń $ILRW$, ale już współczynniki b_2^3 , b_3^2 , b_{12} i b_{23} mają odchylenia przekraczające 50%. Te bardziej obciążone błędami współczynniki obniżają wiarygodność modelu ortogonalnego w porównaniu z modelem rotalnym.

Z tab. 49 widać, że wartości ilorazów $ILRS$, pomimo tego że są wyższe, to charakteryzują się mniejszą zmiennością niż wartości $ILOS$. Wartości zbliżone mają współczynniki b_2 , b_3 , b_{13} i b_{23} oraz b_1^2 i b_2^2 (model rotalny). Wyrazy kwadratowe b_1^2 i b_2^2 są nieistotne statystycznie, co potwierdzają ich duże odchylenia przekraczające 60%. W modelu rotalnym odchylenie wyrazu wolnego $ILRS(b_0)=1,39\%$ jest także mniejsze od $ILOS(b_0)=1,84\%$. Prawie wszystkie wyrazy modelu ortogonalnego z wyjątkiem b_3 i b_3^2 mają większą dokładność niż w modelu rotalnym. W grupie wyrazów liniowych b_0 , b_1 , b_2 i b_3 odchylenie rośnie od 1,84 do 67,01% ($ILOS$) i dla b_3^2 osiąga 120,93%. Takie zróżnicowanie odchyleń świadczy o słabości modelu ortogonalnego.

4.15.3. Wpływ jakości otrzymanych wyników i rodzaju planu na jakość modeli aproksymacyjnych

Konstruowanie matematycznego modelu dla wybranego obiektu badań w oparciu o wyniki doświadczalne wymaga aby spełnione były dwa warunki związane z jakością

otrzymywanych wyników. Pierwszy dotyczy dokładności z jaką uzyskiwane są wyniki badań, natomiast drugi wymaga, żeby odległości pomiędzy ustawieniami każdego parametru wejściowego były wystarczająco duże (zwykle przyjmuje się odległość dwóch przedziałów ufności dla niedokładności parametru wejściowego) aby zapewnić, że obszary niepewności pomiarowej każdego parametru w innych jego ustawieniach nie będą się nakładały. Odległości pomiędzy poziomami wartości danej zmiennej niezależnej definiuje się na etapie planowania przy ustalaniu zakresu obszaru badań. Rozmieszczenie punktów zależy od rodzaju planu i przez to jest funkcją przyjętego kryterium według którego dany plan został opracowany. W porównywanych planach układy z jądra planu są bardziej oddalone od centrum w planie ortogonalnym niż w planie rotacyjnym i dlatego można się spodziewać, że otrzymane wyniki w tych układach nie będą takie same. Porównanie pierwszych 8 wyników z planu rotacyjnego (kolumna R, Tab. 51) i ortogonalnego (kolumna O) konwersji CDT i wydajności ECDD/CDT (Tab. 51) pokazuje, że wyniki uzyskane w planie rotacyjnym nie nakładają się na wyniki z planu ortogonalnego.

Tabela 51. Wartości efektów konwersji CDT i wydajności ECDD/CDT dla wyników otrzymanych z planu rotacyjnego i ortogonalnego

Konwersja CDT	Jądro planu rot. R ² = 98,9; MSR = 13,5 Jądro planu ort. R ² = 98,5; MSR = 39,7				
R	O	ef _{rot}	ef _{ort}	ef _{rot} -ef _{ort}	
1 19,5	16,2				
2 38,9	45,0	19,3	28,8	9,5	
3 26,7	29,0	-12,2	-16,0	-3,8	
4 46,3	58,1	19,6	29,1	9,5	
5 10,1	7,6	-36,1	-50,6	-14,4	
6 12,9	6,6	2,8	-1,0	-3,8	
7 9,8	2,8	-3,2	-3,8	-0,6	
8 23,2	19,9	13,5	17,1	3,7	
9 57,5	56,8	34,3	36,9	2,6	
10 13,8	13,0	-43,7	-43,9	-0,2	
11 19,3	14,6	5,5	1,6	-3,8	
12 24,0	19,8	4,8	5,2	0,5	
13 6,4	7,6	-17,7	-12,2	5,4	
14 30,1	28,8	23,7	21,3	-2,4	
15 23,0	27,9	-7,1	-0,9		
16 25,2		2,2			
17 26,1		0,9			
18 27,2		1,1			
19 29,3		2,1			
20 27,6		-1,7			

Wydajność ECDD/CDT	Jądro planu rot. R ² = 98,5; MSR = 10,6 Jądro planu ort. R ² = 97; MSR = 44,6				
R	O	ef _{rot}	ef _{ort}	ef _{rot} -ef _{ort}	
12,5	10,1				
29,4	33,4	16,9	23,3	6,3	
20,5	24,2	-8,9	-9,1	-0,2	
35,7	43,2	15,2	19,0	3,7	
8,6	6,2	-27,1	-37,0	-9,9	
11,0	5,9	2,4	-0,3	-2,7	
8,6	2,5	-2,4	-3,4	-1,0	
18,5	16,8	9,9	14,3	4,4	
40,8	39,3	22,3	22,4	0,1	
11,6	11,2	-29,2	-28,1	1,2	
15,3	11,2	3,7	0,0	-3,6	
21,4	17,8	6,1	6,5	0,4	
4,5	5,6	-16,9	-12,2	4,7	
25,2	23,3	20,7	17,7	-2,9	
18,6	21,4	-6,5	-1,9		
20,7		2,1			
20,2		-0,6			
21,8		1,7			
24,0		2,1			
22,4		-1,6			

Różnice pomiędzy nimi są wyższe jeżeli zbliżają się do obszaru optymalnego (np. dośw. 2 i 4) albo niższe jeżeli są oddalone od niego (np. dośw. 5, 6 i 7) w porównaniu z wynikami z planu rotalnego. Wyższe wartości konwersji CDT w układach 2 i 4 planu ortogonalnego częściowo wyjaśniają dlaczego w planie ortogonalnym uzyskano wyższą wartość odpowiedzi niż w planie rotalnym.

Jeżeli efekty mają mieć istotny udział w wyjaśnianiu wpływu poszczególnych zmiennych, to muszą mieć odpowiednio wysoką albo niską wartość i powinny charakteryzować się dużą zmiennością. W wynikach konwersji CDT i wydajności ECDD/CDT widać, że są one silnie zróżnicowane w doświadczeniach od 1 do 5, 8, 9, 13 i 14 nie tylko przez przyjęcie dodatniego lub ujemnego znaku, ale także pod względem wartości. (Tab. 51, kolumny ef_{rot} , ef_{ort}). Budowa obu planów i sposób normowania narzucają w punktach gwiazdnych i w centrum planu jednakowe wartości zmiennych wejściowych i dlatego należy się spodziewać podobnych wyników. Na podstawie doświadczeń 9 do 14 można zauważyć, że takie podobieństwo zachodzi zarówno dla planu ortogonalnego jak i rotalnego.

W wynikach selektywności ECDD/CDT osobno dla każdego z planów widać, że są one znacznie zróżnicowane nie tylko przez przyjęcie dodatniego lub ujemnego znaku, ale także pod względem wartości. (Tab. 52, kolumny ef_{rot} , ef_{ort}).

Tabela 52. Wartości efektów selektywności ECDD/CDT dla wyników otrzymanych z planu rotalnego i ortogonalnego

Selektywność ECDD/CDT	Jądro planu rot. $R^2=99,7$; MSR = 1 Jądro planu ort. $R^2=98,6$; MSR = 8,3				
	R	O	ef_{rot}	ef_{ort}	$ef_{rot}-ef_{ort}$
1	63,9	62,3			
2	75,7	74,1	11,8	11,8	0,0
3	76,8	83,5	1,1	9,4	8,3
4	77,2	74,3	0,4	-9,2	-9,6
5	85,2	82,2	8,0	7,9	-0,1
6	85,2	88,7	0,0	6,5	6,4
7	88,3	91,0	3,1	2,3	-0,8
8	79,8	84,6	-8,4	-6,4	2,0
9	71,0	69,1	-8,9	-15,5	-6,7
10	83,9	86,6	12,9	17,5	4,6
11	79,1	77,2	-4,8	-9,5	-4,6
12	88,9	89,8	9,8	12,6	2,9
13	70,4	73,8	-18,5	-16,0	2,5
14	83,6	80,3	13,2	6,5	-6,7
15	81,0	76,7	-2,7	-3,5	
16	82,1		1,2		
17	77,1		-5,0		
18	80,1		3,0		
19	81,8		1,7		
20	81,2		-0,6		

Generalnie gorzej wypadają efekty selektywności ECDD/CDT, otrzymane z pełnego planu rotalnego, gdzie liczba dużych efektów jest mniejsza niż w wynikach otrzymanych z planu ortogonalnego (Tab. 52, kolumna ef_{rot}). W planie ortogonalnym występuje większa liczba (12) wyraźnie zaznaczonych efektów (pomijając punkty w centrum planu) i dlatego powinny one dawać model liniowy o lepszych charakterystykach.

Zaskakujący jest fakt, że dla obu statystyk lepiej dopasowanym modelem do danych doświadczalnych selektywności jest model rotalny, a nie ortogonalny. Dopasowanie modelu do wyników w jądrze planu rotalnego jest prawie idealne ($MSR=1$). Wyniki od 1 do 7 doświadczenia rosną i z tego powodu efekty przyjmują dodatnie wartości. Stały przyrost selektywności, chociaż czasami niewielki, jest skorelowany ze zmianami w ustawieniach wartości wejściowych w układach planu rotalnego. W rezultacie każdej zmianie wielkości wejściowej odpowiada zmiana – w tym przypadku dodatni efekt. Wynika z tego, że z pozoru lepiej zaznaczone efekty, nie zawsze muszą dawać lepsze modele w rozumieniu wyższych wartości statystyk R^2 i MSR , czego przykładem jest model ortogonalny selektywności ECDD/CDT. Bardziej wnikliwa analiza efektów w jądrze planu wskazuje na duży wpływ wyników, które się powtarzają albo mają bardzo podobne wartości. W planie ortogonalnym w doświadczeniach 2 i 4 oraz 3 i 5 uzyskane wyniki są prawie jednakowe, co przy różnych ustawieniach zmiennych wejściowych w tych układach może wprowadzać w błąd. W modelu rotalnym zauważalne podobieństwo wyników jest widoczne w doświadczeniach 3 i 4, a także 5 i 6, co powoduje powstawanie nieistotnych efektów (0 i 0,4). W konsekwencji w doświadczeniach, w których wyniki mają takie same wartości przy różnych ustawieniach wejściowych zmiennych dochodzi do osłabienia wpływu tego parametru, którego zmiana miała wywołać określony efekt, a to z kolei pogarsza własności modelu. Za dobre statystyki R^2 i MSR w jądrze planu w modelu rotalnym selektywności odpowiada prawidłowy wybór zmiennych wejściowych, ale przede wszystkim ułożenia i wartości wyników. Taki model może wnieść pewne informacje na temat badanego obiektu, ale nie jest w pełni wiarygodny ze względu na fakt, że bardzo mały średni błąd resztowy odpowiada bardzo małym zmianom wartości selektywności. Duże podobieństwo wyników stanowi często problem i zdarza się, że takie dane nie stanowią wiarygodnego źródła informacji dla realizatora badań, a mogą tylko utrudniać proces analizy. W tym przypadku realizacja dodatkowych doświadczeń w centrum planu pozwoliła na określenie wielkości błędu doświadczalnego i wydzielenie istotnych efektów. Przeprowadzone doświadczenia w punktach gwiazdnych wskazują na większe różnice w efektach (ef_{ort} od 9 do 12) i brak powtarzalności wyników w modelu ortogonalnym oraz na słabsze efekty i dwa podobne wyniki w doświadczeniach 10 i 14 w modelu rotalnym.

Następuje więc poprawa jakości modelu ortogonalnego ($MSR=4,7$, Tab. 61) i w pewnym sensie osłabienie modelu rotalnego ($MSR=7,5$, Tab. 61).

4.15.4. Wariacje unormowane i wariacje wartości przewidywanych

Jeżeli jakieś punkty planu położone są w tej samej odległości od środka planu to powinny mieć taką samą wariację unormowaną. Z punktu widzenia dokładności przewidywania najlepszy plan powinien charakteryzować się jednakową wariacją we wszystkich układach planu. W Tab. 53 przedstawiono wariacje unormowane $V(x)$ dla wybranych planów. Widać, że w porównywanych planach kompozycyjnych prawie jednakową wariację w jądrze planu (5,40) i w punktach gwiazdnych (5,14) ma plan rotalny, w którym rotalność jest dobrze zaznaczona przez niewielkie różnice w zmienności wariacji w jądrze planu i w punktach gwiazdnych. W planie ortogonalnym różnice pomiędzy wariacjami w jądrze planu (5,10) i w punktach gwiazdnych (3,02) są dużo większe. Oznacza to, że dokładność estymacji jest w większym stopniu uzależniona od sposobu rozmieszczenia punktów planu w obszarze badań i będzie podlegała większym zmianom w zależności od tego czy te punkty będą znajdować się bliżej czy dalej od centrum planu.

Tabela 53. Wariacje unormowane $V(x)$ dla wybranych planów doświadczeń

Nr doświadczenia	Ortogonalny	Rotalny
1	5,10	5,40
2	5,10	5,40
3	5,10	5,40
4	5,10	5,40
5	5,10	5,40
6	5,10	5,40
7	5,10	5,40
8	5,10	5,40
9	3,02	5,14
10	3,02	5,14
11	3,02	5,14
12	3,02	5,14
13	3,02	5,10
14	3,02	5,10
15	1	1

W praktyce przekłada się to na dokładność szacunku wartości aproksymowanych. Ich dokładność zależy poza niedokładnością pomiarów, od stopnia dopasowania modelu do uzyskanych wyników oraz od rodzaju zastosowanego planu eksperymentu. Taka zależność wynika bezpośrednio ze wzoru na wariację średniej wartości przewidywanej $\hat{y}_k$, który ma

postać $D^2(\hat{y}_k) = \mathbf{x}_k^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_k \sigma^2$ (gdzie $\mathbf{x}_k^T = (1, x_{k1}, \dots, x_{ki})$, $\mathbf{X}$ – macierz wejść, σ^2 – błąd modelu (jeżeli nie jest znana jego rzeczywista wartość to zastępuje się go estymatorem s^2 (MSR) wyznaczonym z wyników). Wartość $\mathbf{x}_k^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_k$ można uzyskać przez podzielenie wartości $V(x)$ z danego wiersza z wybranego planu przez liczbę układów tego planu (Tab. 47, 48 i 49). W Tab. 54 można zobaczyć na przykładzie modeli selektywności ECDD/CDT jaki wpływ na wariancję średniej wartości aproksymowanej $D^2(\hat{y}_k)$ ma rodzaj planu i błąd modelu. Również w tym przypadku, podobnie jak przy szacowaniu dokładności błędu standardowego współczynników można częściowo wpływać na precyzję z jaką będą przewidywane wartości odpowiedzi. Można to robić przez odpowiedni wybór planu eksperymentu, tak aby minimalizować wartości $\mathbf{x}_k^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_k$ lub przez właściwy dobór zmiennych do budowy modelu i zwiększenie stopnia dokładności pomiarów tak, aby wartość s^2 (MSR) była możliwie mała.

Każdy wiersz w trójczynnikowym planie ortogonalnym lub rotalnym w przestrzeni trójwymiarowej stanowi układ współrzędnych punktu, który określa miejsce, gdzie ma być przeprowadzony eksperyment w przestrzeni badań. Od tego jak w tej przestrzeni rozmieszczone są te punkty zależy wielkość części wariancji $D^2(\hat{y}_k)$, wyrażonej przez $\mathbf{x}_k^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_k$. Jeżeli w takim planie istnieją punkty, zdefiniowane przez układy jednakowo odległe od centrum planu, to wyznaczone wartości części wariancji $\mathbf{x}_k^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_k$ dla tych punktów również będą jednakowe. W każdym z badanych planów układy z jądra planu (normowane) mają tę samą odległość od środka planu, ale różni się ona od odległości punktów gwiazdnych. W planie ortogonalnym każdy punkt w jądrze planu ma wartość $\mathbf{x}_k^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_k$ równą 0,27 a w punktach gwiazdnych 0,13. Wartości $\mathbf{x}_k^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_k$ przyjmują zawsze takie same wartości zarówno dla zmiennych w postaci normowanej jak i rzeczywistej. Dlatego wartości $D^2(\hat{y}_k)$ obliczone dla przedstawionych danych z macierzy planu ortogonalnego i rotalnego można porównać. W Tab. 54 widać, że wartości przewidywane przez model rotalny mają wyższe wartości niż wartości z modelu ortogonalnego, ale zmiany w wariancji $D^2(\hat{y}_k)$ w jądrze (1,65) nie różnią się znacznie od wartości w punktach gwiazdnych (1,58). Wartości przewidywane $\hat{y}$ przez model ortogonalny mają mniejszy błąd, ale przejście z układów punktów gwiazdnych do układów w jądrze planu powoduje ponad dwukrotny wzrost wariancji $D^2(\hat{y}_k)$, co nie jest korzystne bo warunkuje dokładność wartości przewidywanych od ustawienia wartości wielkości wejściowych. W tym przypadku wartości aproksymowane w punktach gwiazdnych będą obarczone mniejszym błędem. Plan rotalny natomiast zapewnia, że wariancje we wszystkich układach będą podobne i przez to bardziej odporne na zmianę położenia punktów.

Tabela 54. Wariancje $D^2(\hat{y}_k)$ średnich wartości aproksymowanych selektywności ECDD/CDT z modelu ortogonalnego i rotalnego

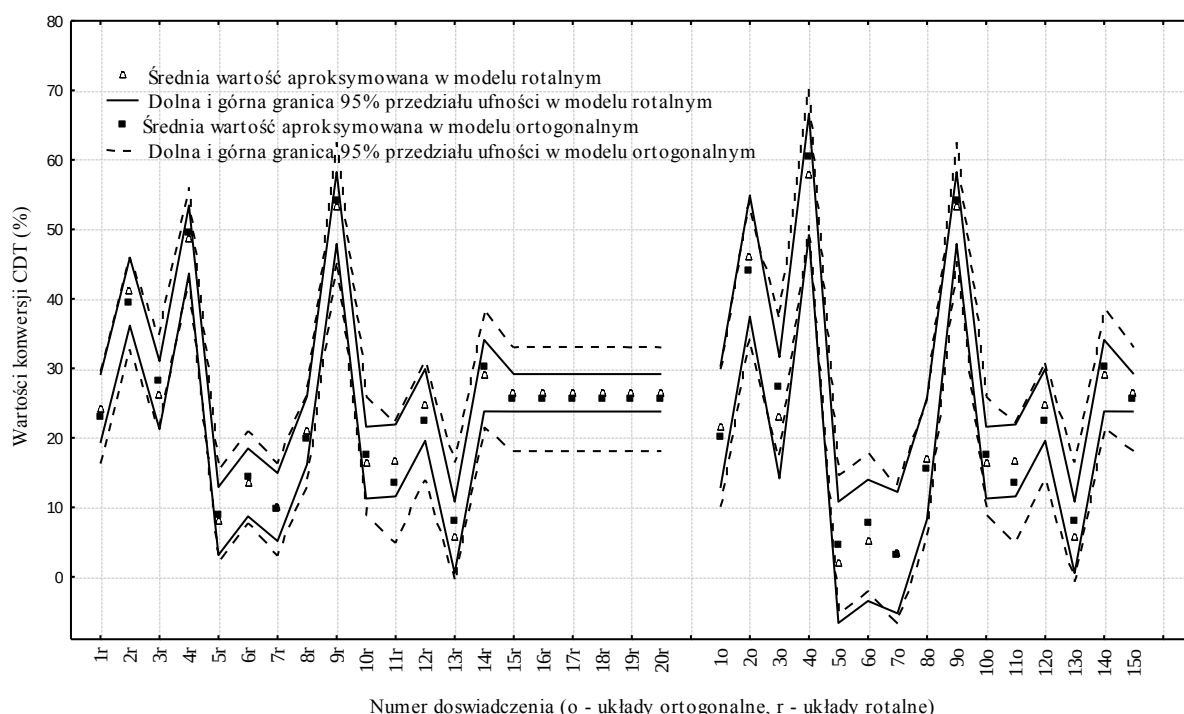
Ortogonalny				Rotalny		
	$\mathbf{x}_k^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_k$	s^2 (MSR)	$D^2(\hat{y}_k)_{\text{ort}}$	$\mathbf{x}_k^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_k$	s^2 (MSR)	$D^2(\hat{y}_k)_{\text{rot}}$
1	0,27	4,7	1,27	0,22	7,5	1,65
2	0,27	4,7	1,27	0,22	7,5	1,65
3	0,27	4,7	1,27	0,22	7,5	1,65
4	0,27	4,7	1,27	0,22	7,5	1,65
5	0,27	4,7	1,27	0,22	7,5	1,65
6	0,27	4,7	1,27	0,22	7,5	1,65
7	0,27	4,7	1,27	0,22	7,5	1,65
8	0,27	4,7	1,27	0,22	7,5	1,65
9	0,13	4,7	0,61	0,21	7,5	1,58
10	0,13	4,7	0,61	0,21	7,5	1,58
11	0,13	4,7	0,61	0,21	7,5	1,58
12	0,13	4,7	0,61	0,21	7,5	1,58
13	0,13	4,7	0,61	0,21	7,5	1,58
14	0,13	4,7	0,61	0,21	7,5	1,58
15	0	4,7	0	0	7,5	0

Wielkość wariancji $D^2(\hat{y}_k)$ ma duże znaczenie również z tego względu, że na jej podstawie obliczane są przedziały ufności wartości przewidywanych. Przedział ufności dla wartości średniej $\hat{y}_0$ w punkcie $\mathbf{x}_k$ oblicza się z wzoru: $\hat{y}_0 \pm t(df, 1-\frac{1}{2}\alpha) s(\mathbf{x}_k^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_k)^{1/2}$ (t – statystyka t-Studenta, df – liczba stopni swobody dla s). Z przedstawionego wzoru wynika, że na wielkość błędu estymacji, poza wartościami t i MSR ($s = \text{MSR}^{1/2}$), wpływa tylko odległość wyznaczonego punktu przez wartości zmiennych niezależnych od centrum planu. W modelach z normowanymi zmiennymi warunek równych odległości punktów znajdujących się w jednakowym położeniu względem środka planu jest spełniony. Dlatego w układach pochodzących z jądra planu wyznaczone przedziały ufności będą takie same, podobnie w układach z centrum planu.

Na Rys. 54 - 56 przedstawiono nałożone przedziały ufności dla predykcji wartości przewidywanych na podstawie nienormowanych zmiennych niezależnych z modeli rotalnych i ortogonalnych konwersji CDT, wydajności ECDD/CDT i selektywności ECDD/CDT (wartości przewidywane ułożono w kolejności układów w planach).

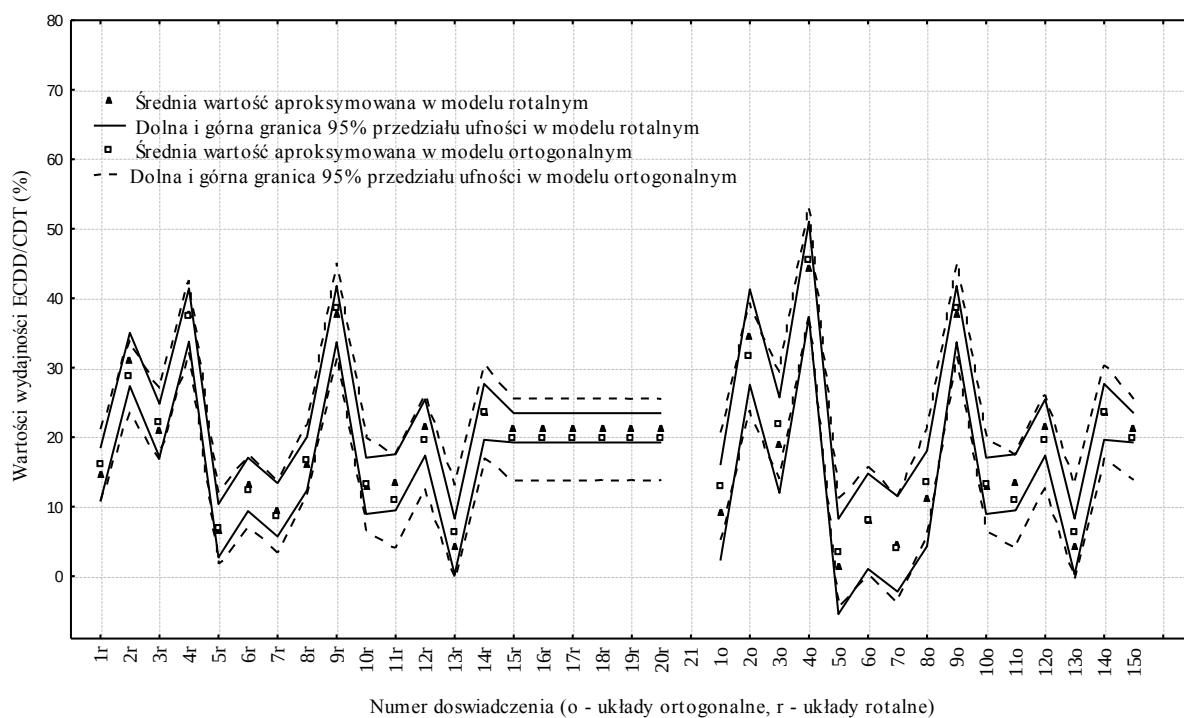
Na Rys. 54 i 55 widać, że otrzymane przedziały ufności dla wartości przewidywanych przez model rotalny w układach planu rotalnego są mniejsze od przedziałów wyznaczonych z modelu ortogonalnego w tych samych układach (układy od 1r do 20r). Szczególnie duże różnice, na korzyść modelu rotalnego, widać w powtórzeniach w centrum planu, gdzie następuje duże zawężenie przedziałów ufności (układy od 15r do 20r). Przejście z układów rotalnych na ortogonalne (1o – 14o) wyraźnie pokazuje przyrost szerokości przedziałów ufności wyznaczonych przez oba modele rotalny i ortogonalny (układy 1o do 8o). Jest to

spowodowane wyłącznie zmianą układów rotalnych na ortogonalne, gdyż pozostałe wielkości z wzoru na obliczanie przedziałów ufności pozostają niezmiennie dla każdego modelu. Przejście z układów rotalnych w ortogonalne ($\mathbf{x}_k^T(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{x}_k$ rośnie od 0,22 do 0,27, Tab. 54) powoduje, że punkty w jądrze planu oddalają się od centrum planu, a więc rośnie również wariancja unormowana i wariancja wartości przewidywanych. I odwrotnie przy przejściu z układów ortogonalnych na rotalne wariancja maleje. W punktach gwiazdnych i w centrum planu przedziały ufności, przy zmianie układów rotalnych (ortogonalnych) na ortogonalne (rotalne), mają stałą wartość. W tych układach planu rotального i ortogonalnego rzeczywiste wartości zmiennych wejściowych są takie same.

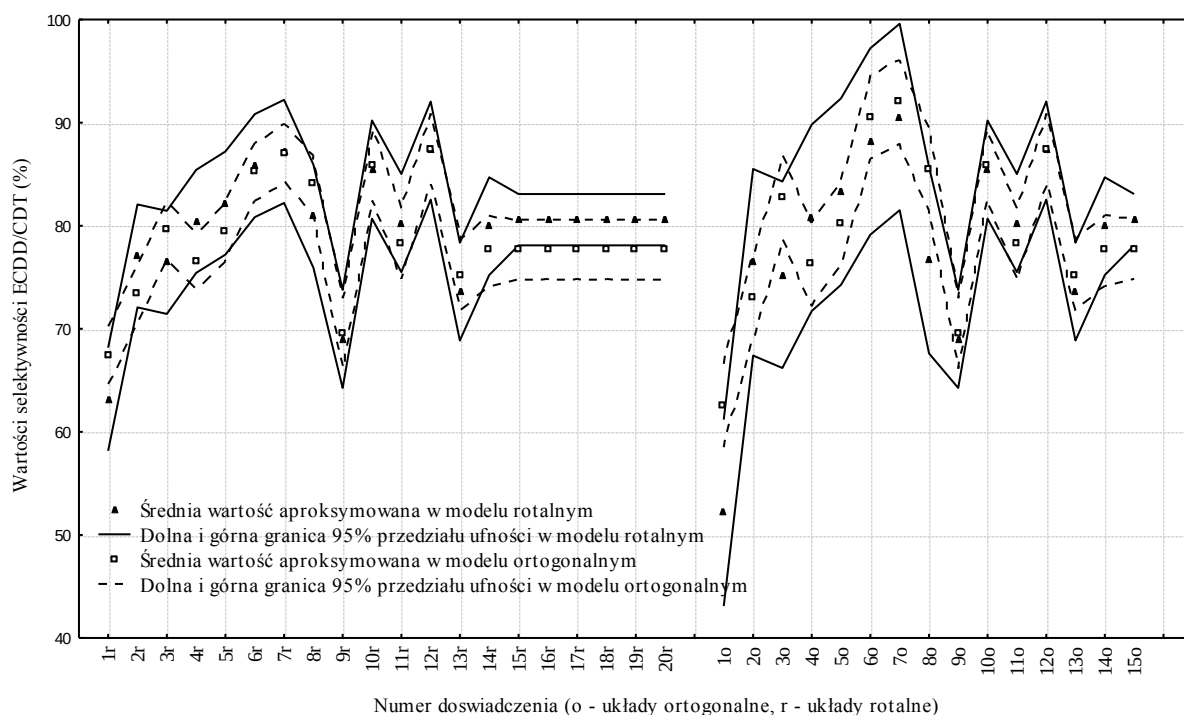


Rys. 54. Nakładane przedziały ufności, otrzymane w modelu ortogonalnym i rotalnym konwersji CDT

Na Rys. 56 przedstawiono nałożone przedziały ufności dla wartości przewidywanych na podstawie nienormowanych zmiennych niezależnych z modeli rotalnych i ortogonalnych selektywności ECDD/CDT (wartości przewidywane zostały ułożone na rysunkach w kolejności układów w planach).



Rys. 55. Nakładane przedziały ufności, otrzymane w modelu ortogonalnym i rotacyjnym wydajności ECDD/CDT



Rys. 56. Nakładane przedziały ufności, otrzymane w modelu ortogonalnym i rotacyjnym selektywności ECDD/CDT

Największe różnice widać w przedziałach ufności selektywności ECDD/CDT aproksymowanych przez oba modele w układach z planu rotacyjnego i ortogonalnego. W

układach z planu rotalnego (układy od 1r do 20r) wyznaczone przedziały ufności dla selektywności aproksymowanych przez model ortogonalny (jądro planu- $\pm 2,80\%$, punkty gwiazdne - $\pm 3,42\%$, centrum planu - $\pm 2,86\%$) są mniejsze z wyjątkiem układów 15 – 20 (przedziały ufności wartości aproksymowanych przez model rotalny: jądrowy planu- $\pm 5\%$, punkty gwiazdne - $\pm 4,76\%$, centrum planu - $\pm 2,49\%$). Z kolei przejście do układów ortogonalnych (układy od 1o do 14o) pokazuje znaczny wzrost szerokości przedziałów ufności wartości przewidywanych przez model rotalny w doświadczeniach z jądra planu (1o – 8o, gdzie w jądrze planu- $\pm 9,05\%$), podczas gdy przedziały ufności dla wyników obliczonych z modelu ortogonalnego wzrosły w jądrze planu do $\pm 4,05\%$.

Model rotalny jest słabszy, ponieważ jego zdolność aproksymowania przy zmienionych wartościach parametrów (zmienne przyjmują większe wartości w układach 1o – 8o niż w układach 1r - 8r) jest obciążona większym błędem. Decydują o tym własności tego modelu, które są pochodną uzyskanych wyników.

Przedstawione wyżej rysunki potwierdzają, że własności planu rotalnego dają lepsze ustawienia wartości wielkości wejściowych w jądrze planu. Nie zawsze jednak otrzymane na ich podstawie modele pozwalają uzyskać precyzyjniejsze oszacowanie wartości aproksymowanych, czego przykładem jest lepszy model ortogonalny dla selektywności ECDD/CDT.

4.15.5. Porównanie funkcji

Z powodu dużych różnic w modelach matematycznych konwersji WNTB (model ortogonalny jest drugiego rzędu, a model rotalny pierwszego rzędu) modele te nie nadają się do porównania. Do dalszych porównań wykorzystano tylko modele konwersji CDT, selektywności ECDD/CDT i wydajności ECDD/CDT. Plany rotalny i ortogonalny różnią się skalą i dlatego modeli otrzymanych z tych planów nie można porównywać wprost. Można jednak dokonać przybliżonej oceny modeli matematycznych skonstruowanych w oparciu o plany rotalne i ortogonalne, które otrzymano na normowanych i nienormowanych (rzeczywistych) wartościach parametrów. W Tab. 55 - 60 przedstawiono wartości współczynników, błędy standardowe, prawdopodobieństwa i przedziały ufności wyznaczone dla trzech funkcji odpowiedzi. Użycie nienormowanych wartości parametrów powoduje duże zróżnicowanie wartości współczynników b w danym modelu. Utrudnia to interpretację wpływu poszczególnych zmiennych na wielkości wyjściowe. Przybliżonym wskaźnikiem wpływu wartości nienormowanego (niekodowanego) parametru na wielkość wyjściową może być wartość prawdopodobieństwa p , określająca istotność statystyczną współczynnika b . Porównanie wartości p , wyznaczonych w modelach otrzymanych ze zmiennych

normowanych i nienormowanych pokazuje, że w każdym analizowanym przypadku przejście z jednostek normowanych na rzeczywiste powoduje zmianę kolejności istotności p efektów głównych. Na przykład w modelu o_{wu} (o - model ortogonalny, w – wydajność, u - zmienne unormowane) wartości prawdopodobieństwa współczynników efektów głównych układają się w kolejności $px_1 < px_3 < px_2$, natomiast w modelu o_{wr} przyjmują inną kolejność $px_3 < px_2 < px_1$. Prowadzi to do utraty przez zmienną x_1 istotnych własności predykcyjnych (Tab. 60). Wynika to stąd, że zmienne niezależne w obu porównywanych modelach mierzone są w różnych skalach (np. czas reakcji i stężenie katalizatora). W większości analizowanych tutaj przypadków efekty kwadratowe i interakcje w badanych modelach są odporne na zmianę skali w odniesieniu do prawdopodobieństwa p . Wyjątek stanowią modele r_{ku} i r_{kr} (r - rotalny, k -konwersja, u -unormowany i r -rzeczywiste), gdzie prawdopodobieństwa p dla kwadratów i współdziałań nie są jednakowe (Tab. 55). W modelach zbudowanych ze zmiennych nienormowanych (jednakowa skala) współczynniki mogą przyjmować bardzo małe wartości i jednocześnie być istotne statystycznie. Przykładowo w modelach r_{kr} , r_{wr} i r_{sr} współczynniki obliczone dla wyrazu kwadratowego x_3^2 należą do najniższych, a mimo to są istotne.

Dwa wielomiany uważane są za równe, gdy mają te same współczynniki przy odpowiadających sobie jednomianach [107]. W tym znaczeniu porównywane funkcje nie są identyczne. Gdyby dwie funkcje miały taką samą liczbę wyrazów o podobnym poziomie istotności to możliwe byłoby wykorzystanie testu F do porównywania tych samych współczynników w dwóch porównywanych modelach. Jednak wybrane funkcje różnią się liczbą wyrazów, ale także stopniem ich istotności. Podobieństwo współczynników zweryfikowano za pomocą testu Chow (rozdz. 4.15.6).

Funkcje konwersji CDT otrzymane z planu ortogonalnego i rotalnego różnią się nie tylko liczbą wyrazów (Tab. 47). Wszystkie współczynniki b w modelach r_{kr} i o_{kr} , wyznaczone na podstawie zmiennych nienormowanych dla konwersji CDT mają zbliżone wartości, z wyjątkiem b_2 . Duże różnice pomiędzy wartościami b obserwuje się w modelach r_{ku} i o_{ku} . W modelu r_{kr} sześć wyrazów z dziewięciu zachowuje istotność statystyczną (tracą b_0 i b_2) w porównaniu z modelem o_{kr} (o - ortogonalny, k -konwersja, u -unormowany i r -rzeczywiste), gdzie nieistotnych jest 6 wyrazów, z których dwa b_0 i b_2 (dla x_2) w modelu o_{ku} miały wartość predykcyjną. Stężenie katalizatora x_3 jest najslabszą zmienną (rozdz. 3.4.8.4), która ma najmniejszy wpływ na konwersję CDT (prawdopodobieństwo p tej zmiennej jest większe od p wyznaczonych dla x_1 i x_3 , Tab. 55 i 56). Zakładając, że przy przejściu z wartości unormowanych na rzeczywiste lepszy model „zachowa” więcej istotnych wyrazów (lub wyrazów z mniejszym prawdopodobieństwem p), to tutaj lepszym modelem jest model rotalny.

Tabela 55. Charakterystyki współczynników wielomianów w modelach rotalnych konwersji CDT, obliczone z wartości zmiennych niezależnych w postaci unormowanej (model r_{ku}) i rzeczywistej (model r_{kr})

K _{CDT}	Model r_{ku}					Model r_{kr}				
	Wspł.	Błąd std.	p	-95%	95%	Wspł.	Błąd std.	p	-95%	95%
b ₀	26,47	1,23	0	23,77	29,17	15	8,1	0,1289	-6	36
b ₁	-10,9	0,82	0	-12,69	-9,1	-16	2,9	0,00262	-23	-9
b ₂	2,37	0,82	0,01404	0,58	4,17	5317	2127	0,05449	-150	10785
b ₃	6,99	0,82	0	5,19	8,78	0,9	0,1	0,00081	0,6	1,2
b ₁ ²	2,93	0,79	0,00352	1,19	4,67	2,1	0,4	0,00365	1	3,1
b ₂ ²	-2,03	0,79	0,02665	-3,77	-0,28	-1015671	285693	0,0163	-1750069	-281274
b ₃ ²	-3,3	0,79	0,00174	-5,07	-1,53	-0,004	0,001	0,0023	-0,01	-0,002
b ₁₃	-2,84	1,07	0,02186	-5,18	-0,5	-0,08	0,02	0,01386	-0,13	-0,02
b ₂₃	1,37	1,07	0,22438	-0,97	3,71	32	18,1	0,13351	-14	79

Tabela 56. Charakterystyki współczynników wielomianów w modelach ortogonalnych konwersji CDT, obliczone z wartości zmiennych niezależnych w postaci unormowanej (model o_{ku}) i rzeczywistej (model o_{kr})

K _{CDT}	Model o_{ku}					Model o_{kr}				
	Wspł.	Błąd	p	-95%	95%	Wspł.	Błąd	p	-95%	95%
b ₀	25,55	2,9	0,00031	18,09	33	14	12	0,27415	-16	44
b ₁	-15,05	1,33	0,00009	-18,47	-11,63	-17	5	0,02234	-30	-4
b ₂	3,73	1,33	0,03783	0,31	7,15	9722	3829	0,05193	-119	19564
b ₃	9,11	1,33	0,00101	5,69	12,52	0,7	0,2	0,01384	0,23	1,3
b ₁ ²	6,87	2,11	0,02251	1,45	12,29	2,5	0,78	0,02251	0,53	5
b ₂ ²	-5,14	2,11	0,05888	-10,56	0,28	-1343057	551133	0,05888	-2759790	73675
b ₃ ²	-4,41	2,11	0,08967	-9,81	0,99	-0,0026	0	0,08967	-0,006	0,0006
b ₁₂	-2,17	1,56	0,22181	-6,17	1,83	-674	483	0,22181	-1917	568
b ₁₃	-5,23	1,56	0,02014	-9,23	-1,23	-0,08	0,02	0,02014	-0,14	-0,018
b ₂₃	2,3	1,56	0,1994	-1,7	6,3	29	19	0,1994	-21	79

Błędy standardowe współczynników w modelu o_{kr} są większe niż w modelu r_{kr} i z tego powodu przedziały ufności współczynników regresji w modelu ortogonalnym są szersze (większa wartość średniego kwadratu reszt) (Tab. 56). Obie funkcje mają podobne wartości współczynników korelacji wielokrotnej R^2 , które wynoszą 96,6% dla modelu rotalnego i 97,8% dla ortogonalnego i mniejsze poprawione współczynniki korelacji wielokrotnej $R_{skor.}^2$ – 94,1%, 93,8%. Obciążenie modelu r_{ku} - $C_p = 7,8$ i jest mniejsze od teoretycznego $C_p = 10$ dopuszczalnego dla 10 wyrazów (Tab. 61). Większa liczba istotnych wyrazów w modelu rotalnym, mniejsza różnica pomiędzy współczynnikami R^2 i $R_{skor.}^2$ oraz mniejsze obciążenie i dużo mniejszy średni błąd kwadratu reszt $MSR = 9,1$ świadczy o lepszym dopasowaniu tej funkcji do danych doświadczalnych i większej dokładności w przewidywaniu.

W przypadku selektywności ECDD/CDT efekt skali jest szczególnie widoczny w zmianach istotności współczynników głównych b_1 , b_2 i b_3 . (Tab. 57 i 58). Przy przejściu z

modelu o_{su} zbudowanego na jednostkach unormowanych do modelu o_{sr} (o - ortogonalny, s - selektywność, u -unormowane i r -rzeczywiste) znacząco zmienia się wartość prawdopodobieństwa p współczynnika b_2 zmiennej x_2 (stężenie katalizatora) z $p=0,00068$ na $p=0,27913$, co powoduje, że traci on istotność statystyczną. W przypadku zmiennej x_3 , która w modelu o_{su} jest nieistotna, następuje jej wzmocnienie przez spadek wartości prawdopodobieństwa p z 0,18285 do 0,03022. Podobne efekty obserwuje się w modelach rotalnych r_{su} i r_{sr} (s -selektywność). W modelu o_{sr} współczynnik b_0 ($p=0,00001$) ma taki sam wpływ na odpowiedź układu jak w modelu o_{su} , natomiast w modelu r_{sr} nie ma on większego znaczenia ($p=0,33608$).

Tabela 57. Charakterystyki współczynników wielomianów w modelach rotalnych selektywności ECDD/CDT, obliczone z wartości zmiennych niezależnych w postaci unormowanej (model r_{su}) i rzeczywistej (model r_{sr})

S _{ECDD/CDT}	Model r_{su}					Model r_{sr}				
	Wspł.	Błąd std.	p	-95%	95%	Wspł.	Błąd std.	p	-95%	95%
b_0	80,59	1,12	0	78,1	83,08	11,5	11,4	0,33608	-14	37
b_1	4,88	0,74	0,00006	3,23	6,53	17,8	4	0,00131	9	27
b_2	2,09	0,74	0,01823	0,44	3,74	5987	3200	0,09091	-1144	13117
b_3	1,9	0,74	0,02851	0,24	3,56	0,7	0,2	0,00177	0,3	1
b_1^2	-1,19	0,72	0,13111	-2,79	0,42	-0,8	0,5	0,13111	-2	0,3
b_2^2	1,13	0,72	0,14957	-0,48	2,73	564503	361612	0,14957	-241219	1370226
b_3^2	-1,37	0,72	0,09059	-3	0,26	-0,0015	0,0008	0,09059	-0,0033	0,0003
b_{12}	-2,07	0,97	0,05877	-4,22	0,09	-1230	577	0,05877	-2515	55
b_{13}	-2,57	0,97	0,02427	-4,73	-0,41	-0,1	0,03	0,02427	-0,13	-0,01
b_{23}	-2,48	0,97	0,0284	-4,64	-0,32	-59	23	0,0284	-109	-8

Błędy standardowe współczynników wyrazów liniowych i interakcji są mniejsze w modelu o_{su} niż w r_{su} . W rezultacie przedziały ufności w modelu ortogonalnym są węższe, a estymatory współczynników b bardziej dokładne. Po przejściu z modelu r_{su} zbudowanego na unormowanych zmiennych do modelu skonstruowanego na wartościach rzeczywistych zmiennych niezależnych większy wzrost błędów standardowych współczynników i znacznie bardziej rozszerzone granice przedziałów ufności widoczne są w modelu r_{sr} . Oznacza to pogorszenie dokładności przewidywania tego modelu. Interesującym przykładem jest model r_{sr} selektywności ECDD/CDT, w którym przedziały ufności współczynników wyrazów liniowych są tylko nieznacznie większe niż w modelu o_{sr} , pomimo znacznie gorszych statystyk opisujących jakość modelu. Przejście na zmienne unormowane wskazuje jednak na większe błędy w szacowanych współczynnikach b tego modelu.

Funkcja selektywności ECDD/CDT otrzymana z planu ortogonalnego ma dużo wyższe wartości statystyk $R^2 = 96,5\%$, $R_{skor.}^2 = 92,9\%$ i wyjątkowo małą wariancję modelu $MSR =$

4,7 w porównaniu z analogicznymi statystykami wyznaczonymi dla modelu rotalnego: $R^2 = 89,5\%$, $R_{\text{skor.}}^2 = 80\%$ i $\text{MSR} = 7,5$. Ponadto fakt, że model ortogonalny przy przejściu z jednostek parametrów unormowanych na rzeczywiste utrzymał istotność trzech współczynników b_0 , b_1 i b_3 oraz ma mniejsze przedziały ufności świadczy o jego większej odporności na zmianę skali.

Tabela 58. Charakterystyki współczynników wielomianów w modelach ortogonalnych selektywności ECDD/CDT, obliczone z wartości zmiennych niezależnych w postaci unormowanej (model o_{su}) i postaci rzeczywistej (model o_{sr})

$S_{\text{ECDD/CDT}}$	Model o_{su}					Model o_{sr}				
	Wspł.	Błąd std.	p	-95%	95%	Wspł.	Błąd std.	p	-95%	95%
b_0	77,7	1,43	0	74,84	80,56	47	4,4	0,00001	36,6	57
b_1	6,72	0,65	0,00002	5,17	8,26	6	0,8	0,00014	4,1	8
b_2	3,78	0,65	0,00068	2,23	5,33	2247	1885	0,27193	-2209	6704
b_3	0,97	0,65	0,18285	-0,58	2,51	0,2	0,1	0,03022	0,03	0,47
b_2^2	3,51	1,04	0,01173	1,06	5,96	917382	271289	0,01173	275884	1558879
b_3^2	-0,86	1,04	0,43101	-3,31	1,58	-0,0005	0,0006	0,43101	-0,002	0,001
b_{12}	-2,09	0,77	0,02957	-3,9	-0,28	-648	238	0,02957	-1211	-86
b_{23}	-4,24	0,77	0,00088	-6,05	-2,42	-52,8	9,6	0,00088	-75,4	-30

Model ortogonalny został zbudowany na wynikach, które dają silniejsze i lepiej rozdzielone efekty, co przełożyło się na wartości R^2 , $R_{\text{skor.}}^2$ i MSR . Niewielki błąd funkcji modelu ortogonalnego świadczy o małej niedokładności modelu. C_p Mallowa modelu ortogonalnego o_{su} jest małe i wynosi 6,15, a więc w tym przypadku niedokładności w dopasowaniu modelu są spowodowane raczej przyczynami losowymi niż systematycznymi

W przypadku wydajności ECDD/CDT w modelach r_{wr} i o_{wr} (r - rotalny, o - ortogonalny, w - wydajność, u -unormowane i r -rzeczywiste) widoczne są większe różnice (Tab. 59 i 60). W modelu r_{wr} jest 5 wyrazów istotnych, natomiast w modelu o_{wr} tylko dwa. Błędy standardowe współczynników w modelu ortogonalnym o_{wu} są prawie dwukrotnie wyższe niż w modelu rotalnym r_{wu} . Różnice w szerokościach estymowanych przedziałów ufności (-95%,+95%) modeli są nieco mniejsze, ale korzystniejsze w modelu rotalnym r_{wr} , z wyjątkiem współczynnika interakcji x_1x_3 . Funkcje odpowiedzi wydajności ECDD/CDT otrzymane z planu ortogonalnego i rotalnego mają podobne wartości współczynników korelacji wielokrotnej odpowiednio $R^2 = 97,4$ i $96,1\%$ i skorygowanych współczynników $R_{\text{skor.}}^2 = 92,6$ i $93,2\%$. Różnica pomiędzy współczynnikiem korelacji wielokrotnej R^2 a współczynnikiem $R_{\text{skor.}}^2$ dla funkcji rotalnej wynosi 2,9%, a dla ortogonalnej 4,8%. Model rotalny ma o ponad połowę mniejszy średni kwadrat reszt, który wynosi 5,6 w porównaniu ze średnim kwadratem

reszt planu ortogonalnego 11,8. Obciążenie modelu rotalnego $C_p = 8,74$ i jest mniejsze od teoretycznego $C_p=9$ (Tab. 61).

Tabela 59. Charakterystyki współczynników wielomianów w modelach rotalnych wydajności ECDD/CDT, obliczone z wartości zmiennych niezależnych w postaci unormowanej (model r_{wu}) i rzeczywistej (model r_{wr})

$W_{ECDD/CDT}$	Model r_{wu}						Model r_{wr}				
	Wspł.	Błąd std.	p	-95%	95%		Wspł.	Błąd std.	p	-95%	95%
b_0	21,34	0,96	0	19,22	23,46		-9	9	0,34839	-29	10,98
b_1	-7,36	0,64	0	-8,76	-5,95		-6	3,5	0,11817	-13	1,75
b_2	2,35	0,64	0,00365	0,94	3,75		7182	2386	0,01186	1931	12434
b_3	5,82	0,64	0	4,41	7,23		0,8	0,1	0,00003	0,5	1,09
b_1^2	1,42	0,62	0,04313	0,05	2,79		1	0,4	0,04313	0,037	1,97
b_2^2	-1,38	0,62	0,04858	-2,74	-0,01		-690339	311314	0,04858	-1375536	-5142
b_3^2	-2,66	0,62	0,00143	-4,05	-1,27		-0,003	0,0007	0,00143	0	0
b_{12}	-0,85	0,84	0,33197	-2,68	0,99		-504	497	0,33197	-1597	588,98
b_{13}	-2,48	0,84	0,01254	-4,32	-0,65		-0,07	0	0,01254	-0,12	-0,02

Z analizy wynika, że rotalne modele konwersji CDT i wydajności ECDD/CDT mają lepsze właściwości i są bardziej odporne na zmianę skali w porównaniu z ortogonalnymi. Prawdopodobnie decydują o tym nie tylko wyniki doświadczeń, ale również własności planów rotalnych, które pozwalają uzyskać mniejsze błędy standardowe współczynników i mniejsze przedziały ufności.

Tabela 60. Charakterystyki współczynników wielomianów w przyjętych modelach ortogonalnych dla wydajności ECDD/CDT, obliczone z wartości zmiennych niezależnych w postaci unormowanej (model o_{wu}) i rzeczywistej (model o_{wr})

$W_{ECDD/CDT}$	Model o_{wu}						Model o_{wr}				
	Wspł.	Błąd std.	p	-95%	95%		Wspł.	Błąd std.	p	-95%	95%
b_0	19,68	2,26	0,00033	13,86	25,5		6	9	0,5629	-18	28,8
b_1	-10,36	1,04	0,00017	-13,03	-7,69		-10	4,1	0,05739	-20	0,5
b_2	3,57	1,04	0,01836	0,91	6,24		7385	2987	0,05634	-292	15062
b_3	7,1	1,04	0,00102	4,43	9,76		1	0,16	0,01718	0,15	0,9
b_1^2	4,17	1,64	0,05236	-0,06	8,39		2	0,61	0,05236	-0,02	3,1
b_2^2	-3,11	1,64	0,11686	-7,34	1,11		-813996	429924	0,11686	-1919152	291159
b_3^2	-3,13	1,64	0,11416	-7,34	1,08		-0,002	0,001	0,11416	-0,0044	0,0006
b_{12}	-2,09	1,21	0,14515	-5,22	1,03		-650	377	0,14515	-1620	318,9
b_{13}	-3,53	1,21	0,03353	-6,65	-0,41		-0,05	0,02	0,03353	-0,1	-0,01
b_{23}	1,28	1,21	0,3385	-1,84	4,41		16	15,1	0,3385	-23	54,9

Zmniejszenie przedziałów ufności współczynników b zmiennych niezależnych ogranicza ryzyko, że w ich obszarze znajdzie się zero czyli, że prawdopodobieństwo któregoś

współczynnika $p > \alpha$. W konsekwencji estymowane współczynniki regresji modeli są lepiej doszacowane i odznaczają się nieco większą mocą i stabilnością. Ten sam czynnik, który powoduje, że współczynniki wyznaczone w/g planu rotalnego z unormowanymi wartościami wejściowymi parametrów są dokładniejsze, powoduje również lepsze doszacowanie tych samych współczynników, ale otrzymanych w oparciu o nienormowane wartości parametrów. Z punktu widzenia statystyk R^2 , $R_{\text{skor.}}^2$, C_p i MSR lepsze modele z planu rotalnego uzyskano dla konwersji CDT i wydajności ECDD/CDT, natomiast z planu ortogonalnego dla selektywności ECDD/CDT.

Tabela 61. Wartości statystyk C_p , R^2 , $R_{\text{skor.}}^2$ i MSR dla wybranych modeli

	Model	$C_{p\text{teor}}$	C_p	R^2	$R_{\text{skor.}}^2$	MSR
Konwersja CDT	ortogonalny	10	10	97,8	93,8	19,4
	rotalny	9	7,8	96,6	94,1	9,1
Selektywność ECDD/CDT	ortogonalny	8	6,1	96,5	92,9	4,7
	rotalny	10	10	89,5	80,0	7,5
Wydajność ECDD/CDT	ortogonalny	10	10	97,4	92,6	11,8
	rotalny	9	8,7	96,1	93,2	5,6

Tabela 62. Wartości optymalne wybranych modeli i modeli pełnych (zawierających wszystkie zmienne)

	Model	Stosunek molowy CDT/WNTB	Stężenie katalizatora [g/cm ³]	Czas reakcji [min]	Wartość optymalna [%]
Konwersja CDT	ortogonalny	1	0,004646	120	70,3
	rotalny	1	0,00453	120	66,2
Selektywność ECDD/CDT	ortogonalny	5	0,00528	20	96,4
	rotalny	5	0,00528	20	93,5
Wydajność ECDD/CDT	ortogonalny	1	0,00528	120	52,4
	rotalny	1	0,004838	120	49,6

4.15.6. Test Chow

Z uwagi na różnice w budowie porównywanych modeli i różnice w istotnościach współczynników do wykazania podobieństw modeli ortogonalnych i rotalnych zastosowano test Chow. Wyniki testu Chow przedstawiono w Tab. 63. Do porównań zostały użyte pełne modele zawierające po 10 wyrazów, tak aby było możliwe przyporządkowanie każdemu współczynnikowi b z modelu ortogonalnego odpowiadającego mu współczynnika b z modelu rotalnego. Test Chow umożliwia porównanie dwóch modeli przez weryfikację hipotezy zerowej, która zakłada, że wszystkie wyniki uzyskane z obu planów (próbka – zbiór

otrzymanych wyników z jednego planu) pochodzą z tej samej populacji, a zatem i współczynniki regresji są takie same. Analizie poddano sumy kwadratów reszt (SSR), które wskazują jak dużej ilości z całej sumy kwadratów (SST) nie można wyjaśnić za pomocą wybranych czynników.

W Tab. 63 resztowe sumy kwadratów konwersji CDT ($SSR_1=97$ i $SSR_2=96,9$) i wydajności ECDD/CDT ($SSR_1=56,9$ i $SSR_2=58,9$) w modelu rotalnym i ortogonalnym są podobne. Wyznaczone wartości statystyki F dla tych próbek są niewielkie i wynoszą odpowiednio 0,13 i 0,24 i nie przekraczają dopuszczalnego poziomu 2,54.

Tabela 63. Wyniki testu Chow

		Konwersja CDT	Selektywność ECDD/CDT	Wydajność ECDD/CDT
Plan złożony z planu ortogonalnego i rotalnego	SST	211	181	134,45
Plan rotalny	SSR_1	97	75,1	56,9
Plan ortogonalny	SSR_2	96,9	31,7	59
Liczba układów w planie rotalnym	n_1	20	20	20
Liczba układów w planie ortogonalnym	n_2	15	15	15
Liczba estymowanych współczynników zmiennych w modelu	p	9	9	9
Statystyka F-Snedecora	F	0,13	1,04	0,24
Statystyka F dla testu Chow	$F < F_{teor.}$	$0,13 < 2,54$	$1,04 < 2,54$	$0,24 < 2,54$
SSR – sumy kwadratów reszt, SST – całkowita suma kwadratów				

W przypadku selektywności ECDD/CDT wartość sumy kwadratów reszt w planie ortogonalnym $SSR_2=31,7$ jest ponad dwukrotnie mniejsza od sumy kwadratów reszt $SSR_1=75,1$ otrzymanej w/g modelu rotalnego. Nie jest to znacząca różnica i dlatego obliczona wartość statystyki $F=1,03 < 2,54$. Na podstawie przeprowadzonego testu nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Otrzymane równania konwersji CDT, selektywności ECDD/CDT i wydajności ECDD/CDT mają współczynniki wielomianu nie różniące się statystycznie ($b_1^{ort} = b_1^{rot}, \dots, b_n^{ort} = b_n^{rot}$), a zatem można przyjąć, że otrzymane wyniki pochodzą z tych samych populacji i że porównywane funkcje są podobne.

4.15.7. Walidacja przez przewidywanie

Walidacja dwóch wybranych modeli przez przewidywanie umożliwia wybór lepszego modelu. Zastosowana tutaj procedura oparta jest na podwójnej walidacji krzyżowej i pozwala stwierdzić czy wybrane podzbiory (plany ortogonalny i rotalny – jako próbki) dają podobne modele o zbliżonych charakterystykach. Weryfikacji poddawano zdolność predykcji poszczególnych modeli na podstawie wartości parametrów wejściowych, pochodzących z innych podzbiorów. Każdy podzbiór wyników posiada inną wariancję i dlatego może mieć wpływ na wybór różnych zmiennych i w konsekwencji na otrzymywanie różnych modeli. Przed wykonaniem obliczeń założono, że układy planów rotalnego (próbka 1) i ortogonalnego (próbka 2) traktowane są jak próbki pobrane losowo z tej samej populacji, w której znajdują się wszystkie możliwe kombinacje układów zmiennych wejściowych. Obliczenia wykonano na modelach zbudowanych z nienormowanych wartości wielkości wejściowych. W Tab. 64 i 65 przedstawiono wyniki walidacji krzyżowej dla wybranych modeli otrzymanych z planów ortogonalnego i rotalnego.

Z wyników w Tab. 64 można zauważyć wpływ jakości porównywanych modeli na dokładność predykcji wartości aproksymowanych. Wymiana współczynników b^{rot} z modelu rotalnego na współczynniki ortogonalne b^{ort} (podstawienia 1 i 3) w modelach konwersji CDT i wydajności ECDD/CDT, powoduje w przyjętych układach planu rotalnego X^{rot} obniżenie średniego kwadratu reszt MSR odpowiednio z 9,1 do 6,6 i z 5,6 do 4,9. Podobne zmiany obserwuje się przy wymianie modeli ortogonalnych 14 i 16 na modele rotalne (podstawienia 4 i 6), gdzie wartość MSR dla konwersji obniżyła się z 19,4 na 11,3 a dla wydajności z 11,8 na 8,1. Najmniejsze obciążenia wartości przewidywanych ($MSR=6,6$ i $4,9$) w układach planu rotalnego generują modele ortogonalne konwersji i wydajności, Bardziej istotne w tym przypadku jest porównanie wpływu ustawień wartości wielkości wejściowych na dokładność aproksymacji. W planie rotalnym rzeczywiste wartości wielkości wejściowych w układach w jądrze planu są położone bliżej centrum planu niż w planie ortogonalnym i wpływa to na dokładność aproksymacji. Z tego względu należy spodziewać się, że wartości aproksymowane przez modele rotalne 11 i 13 w podstawieniach 4 i 6 będą miały nieco gorsze średnie kwadraty reszt. Jak widać, nie są to duże różnice. Świadczy to o ich większej odporności i lepszym oszacowaniu współczynników b w modelach rotalnych konwersji CDT i wydajności.

Podstawienie w modelu ortogonalnym 14 konwersji CDT w miejsce planu ortogonalnego X^{ort} planu rotalnego X^{rot} (podstawienie 1) daje największą zmianę średniego kwadratu reszt z 19,4 do 6,6 (różnica 12,8). Z kolei aproksymacja konwersji za pomocą modelu rotalnego 11 w

układach planu ortogonalnego X^{ort} (podstawienie 4) daje niewielki przyrost MSR z 9,1 do 11,3 (różnica 2,2).

Tabela 64. Wyniki walidacji przez przewidywanie. Porównanie średnich kwadratów reszt MSR

	Nr podstawienia	$\tilde{y}_{ort}^{rot} = X^{rot} b^{ort}$	Nr modelu	$y_{rot} = X^{rot} b^{rot}$
		MSR		MSR
Konwersja CDT	1	6,6	11	9,1
Selektywność ECDD/CDT	2	10,7	12	7,5
Wydajność ECDD/CDT	3	4,9	13	5,6

	Nr podstawienia	$\tilde{y}_{rot}^{ort} = X^{ort} b^{rot}$	Nr modelu	$y_{ort} = X^{ort} b^{ort}$
		MSR		MSR
Konwersja CDT	4	11,3	14	19,4
Selektywność ECDD/CDT	5	21,1	15	4,7
Wydajność ECDD/CDT	6	8,1	16	11,8

Podobne zmiany w dokładności przewidywania zauważalne są również w modelu ortogonalnym 16 w przypadku wydajności ECDD/CDT, gdzie zmiana ustawień wartości wejściowych z planu ortogonalnego X^{ort} na ustawienia z planu rotalnego X^{rot} wpływa na obniżenie MSR z 11,8 do 4,9, co daje różnicę w wysokości 6,9. Aproksymacja wydajności za pomocą modelu rotalnego 13 w układach z planu ortogonalnego X^{ort} (podstawienie 6) powoduje przyrost MSR z 5,6 do 8,1 (różnica 2,5). Z punktu widzenia stałości niedokładności wartości aproksymowanych modele ortogonalne 14 i 16 konwersji i wydajności nie są najlepsze, ponieważ zmiana wartości wielkości wejściowych z X^{ort} na X^{rot} prowadzi do zbyt dużych różnic w MSR w wartościach aproksymowanych. Wskazuje to na większą zależność tych modeli od ustawień parametrów wejściowych.

Inaczej zachowuje się model rotalny i ortogonalny selektywności ECDD/CDT. Wprowadzenie modelu ortogonalnego selektywności (podstawienie 2) w miejsce modelu rotalnego 12 w układach z planu rotalnego X^{rot} powoduje nieduży wzrost średniego kwadratu reszt (MSR) z 7,5 do 10,7. Pomiedzy wartościami 7,5 i 10,7 też nie ma zbyt dużej różnicy i można przyjąć, że w układach rotalnych oba modele aproksymują z podobną dokładnością. Jednak aproksymacja w układach ortogonalnych X^{ort} przez model ortogonalny 15 i rotalny (podstawienie 5) prowadzi do jeszcze większych różnic w wartościach MSR odpowiednio 4,7

i 21,1. Te wyniki wskazują na mniejszą elastyczność estymatorów współczynników b w modelu rotalnym. Model ortogonalny selektywności w układach rotalnych X^{rot} przewiduje mniej dokładnie (MSR=10,7) niż w układach ortogonalnych X^{ort} (MSR=4,7) (model 15 i podstawienie 2). W tym zestawieniu model rotalny zachowuje się jeszcze gorzej przy zmianie zmiennych niezależnych. Przejście z układów rotalnych X^{rot} (model 12) na układy ortogonalne X^{ort} (podstawienie 5) zwiększa niedokładność modelu prawie trzykrotnie z MSR=7,5 do 21,7.

Drugie porównanie modeli w walidacji krzyżowej jest związane z analizą współczynnika korelacji wielokrotnej R^2 i współczynników korelacji liniowych $R_{k_{rot}}^2$ i $R_{k_{ort}}^2$. Współczynnik korelacji liniowej $R_{k_{rot}}^2$ opisuje stopień zgodności dopasowania wartości rzeczywistych y_{ort} z planu ortogonalnego z wartościami aproksymowanymi $\tilde{y}_{rot}^{ort}$ przez model rotalny w układach planu ortogonalnego. Analogicznie wyznaczono wartości współczynnika $R_{k_{ort}}^2$, który opisuje stopień zgodności dopasowania wartości rzeczywistych y_{rot} , otrzymanych z planu rotalnego z wartościami $\tilde{y}_{ort}^{rot}$ aproksymowanymi przez model ortogonalny dla wartości wejściowych z planu rotalnego. Porównanie statystyki $R_{k_{ort}}^2$ dla wybranego modelu (np. rotalnego) z wartością R^2 wyznaczoną dla drugiego modelu (np. ortogonalnego) pozwala sprawdzić z jaką dokładnością przewidują te dwa różne modele w jednakowych układach z tego samego planu (ortogonalnego) i dokonać oceny podobieństwa obu modeli.

W większości omawianych przypadków wartości przewidywane nie odpowiadają idealnie wartościom rzeczywistym (Tab. 65). Duże podobieństwo w statystykach R^2 i $R_{k_{ort}}^2$ widoczne jest w modelu 17 i podstawieniu 7 dla konwersji CDT, w modelu 19 i podstawieniu 9 dla wydajności ECDD/CDT w układach wartości wejściowych dla planu rotalnego X^{rot} oraz w modelach 20 i 22 i odpowiadających im podstawieniach 10 i 12 w układach z planu ortogonalnego. Na podstawie tego podobieństwa można stwierdzić, że modele rotalne i ortogonalne konwersji CDT i wydajności ECDD/CDT nie różnią się w sposób istotny. Niska wartość statystyki $R_{k_{ort}}^2=85,4\%$ w podstawieniu 8 dla modelu ortogonalnego dla selektywności ECDD/CDT oznacza, że wartości aproksymowane przez model ortogonalny nakładają się w mniejszym stopniu na wartości rzeczywiste, otrzymane z planu rotalnego. Z drugiej strony „niewydolność” modelu rotalnego jest podobna (model 18). Współczynnik korelacji wielokrotnej dla tego modelu wynosi 89,5% i analogicznie wartości aproksymowane przez ten model są zgodne z wynikami tylko w 89,5%. Zatem oba modele w układach rotalnych przewidują z niewielką różnicą $89,5\%-85,4\%=4,1\%$. Szczególnie dużą niezgodność predykcyjną obu modeli dla selektywności ECDD/CDT ujawnia słaba korelacja wartości aproksymowanych przez model rotalny w układach ortogonalnych z wynikami z planu ortogonalnego (podst. 11, Tab. 65). Korelacja ta wskazuje tylko na 86,8% podobieństwo

porównywanych zbiorów danych (wyników i wartości aproksymowanych). W tym przypadku model ortogonalny jest jednak dużo lepszy w aproksymacji w układach ortogonalnych, gdyż jego współczynnik korelacji jest dużo wyższy ($R^2=96,5\%$). A więc różnica w przewidywaniu w układach ortogonalnych pomiędzy porównywanymi modelami wynosi aż $96,5\%-86,8\%=9,7\%$.

Tabela 65. Porównanie współczynników korelacji wielokrotnej R^2 ze współczynnikami korelacji liniowej R_k^2

		$\tilde{y}_{ort}^{rot} = X^{rot} b^{ort}$		$y_{rot} = X^{rot} b^{rot}$
	Nr podstawienia	$R_{k_{ort}}^2$ [%]	Nr modelu	R^2 [%]
Konwersja CDT	7	97,8	17	96,6
Selektywność ECDD/CDT	8	85,4	18	89,5
Wydajność ECDD/CDT	9	96,2	19	96,5
		$\tilde{y}_{ort}^{ort} = X^{ort} b^{rot}$		$y_{ort} = X^{ort} b^{ort}$
	Nr podstawienia	$R_{k_{rot}}^2$ [%]	Nr modelu	R^2 [%]
Konwersja CDT	10	98,1	20	97,8
Selektywność ECDD/CDT	11	86,8	21	96,5
Wydajność ECDD/CDT	12	97,4	22	97,4

4.15.8. Porównanie nałożonych powierzchni odpowiedzi wyznaczonych dla konwersji CDT, selektywności ECDD/CDT i wydajności ECDD/CDT z planu ortogonalnego i rotalnego

3.4.8.4. Konwersja CDT

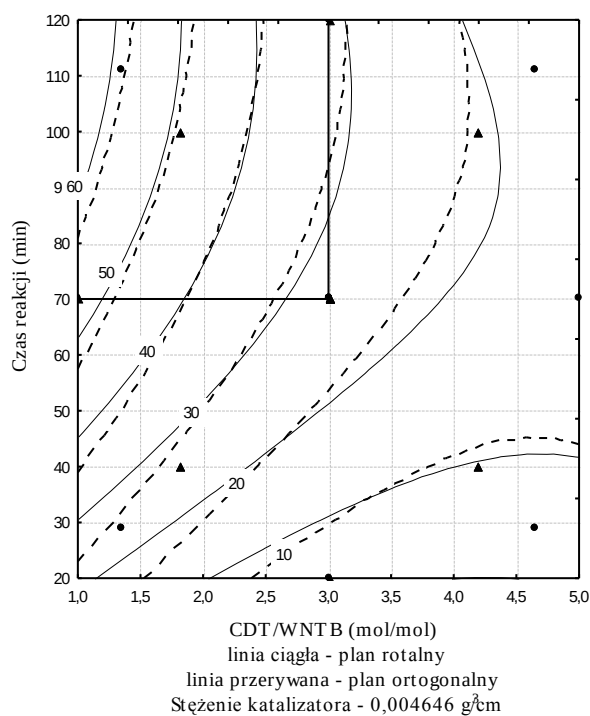
Inny obraz podobieństwa porównywanych funkcji otrzymano przez nałożenie wykresów przedstawiających zmiany wartości funkcji odpowiedzi w zależności od zmian wartości wielkości wejściowych w całym określonym obszarze badań. Dla tych funkcji aproksymujących, w których wyznaczone wartości optymalne zmiennych niezależnych były takie same wykonywano jeden wspólny rysunek. Na każdym rysunku zaznaczano w postaci punktów (trójkąty – plan rotalny, koła – plan ortogonalny) miejsca w których były przeprowadzane doświadczenia. Wpływ wybranych parametrów na konwersję cyklododekatrienu oraz porównanie wybranych modeli matematycznych przedstawiono za pomocą rysunków warstwicowych 57 a, b i c.

a) wpływ wybranych parametrów na konwersję CDT w modelu ortogonalnym i rotalnym

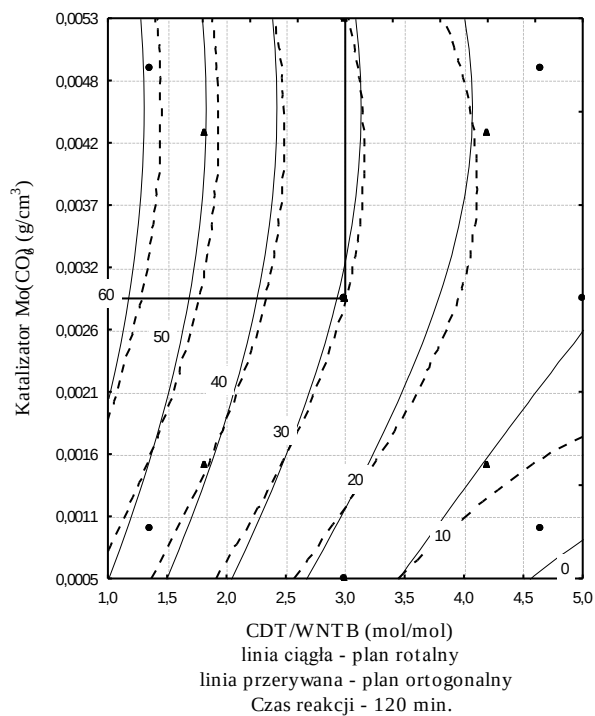
Maksymalną wartość konwersji CDT $K_{CDT}^{ROT}=66,2\%$ w oparciu o plan rotalny, uzyskano przy następujących wartościach czynników wejściowych: stosunek molowy CDT/WNTB = 1, stężenie katalizatora $\text{Mo}(\text{CO})_6$ - $0,00453 \text{ g/cm}^3$ i czas reakcji 120 minut. Optymalną wartość w oparciu o plan ortogonalny $K_{CDT}^{ORT}=70,3\%$ otrzymano dla stosunku molowego CDT/WNTB=1, stężenia katalizatora $\text{Mo}(\text{CO})_6$ - $0,004646 \text{ g/cm}^3$ i czasu reakcji 120 minut.

Rys. 57a powstał przez nałożenie funkcji aproksymujących konwersji CDT otrzymanych w/g planu rotalnego i ortogonalnego przy stężeniu katalizatora $0,00453 \text{ g/cm}^3$. Nałożenie tych funkcji przy stężeniu katalizatora $0,004646 \text{ g/cm}^3$ daje prawie identyczny przebieg izolinii i dlatego porównanie ograniczono do jednego rysunku.

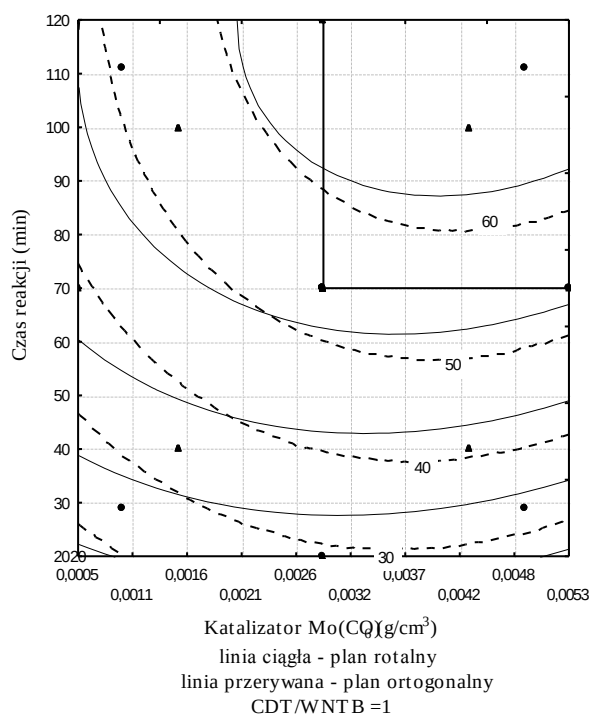
Z przedstawionego rysunku wynika, że konwersja CDT przebiega najefektywniej ($K_{CDT}>50\%$) przy niskim stosunku CDT/WNTB w zakresie od 1 do 1,5 mola i po długim czasie reakcji od 100 do 120 minut. Przy stężeniu katalizatora $0,00453 \text{ g/cm}^3$ i czasie reakcji 120 minut obniżenie stosunku molowego CDT/WNTB od 5 do 1 powoduje wzrost konwersji CDT w modelu rotalnym od 13,6 do 66,2%, a w ortogonalnym od 13,9 do 70,3%. Taki kierunek zmian parametrów prowadzi do największej konwersji cyklododekatrienu.



a



b



c

Rys. 57 a, b i c. Wpływ wybranych parametrów na konwersję CDT a) wpływ stosunku molowego CDT/WNTB i czasu reakcji, b) wpływ stosunku molowego CDT/WNTB i stężenia katalizatora, c) wpływ stężenia katalizatora i czasu reakcji

W obszarze stosunku molowego CDT/WNTB - od 3 do 5 i krótkiego czasu reakcji: 20 do 50 minut, uwidaczniają się efekty współdziałania ze stosunkiem molowym, ale wartości konwersji w tym obszarze są niskie (izolinie przyjmują bardziej poziome położenie w stosunku do osi odciętych).

Dla stosunku molowego CDT/WNTB większego niż 3, bez względu na długość czasu reakcji, konwersje CDT aproksymowane przez oba modele nie przekraczają 32%. Powyżej 100 minut na konwersję CDT wpływa głównie zmiana stosunku molowego CDT/WNTB.

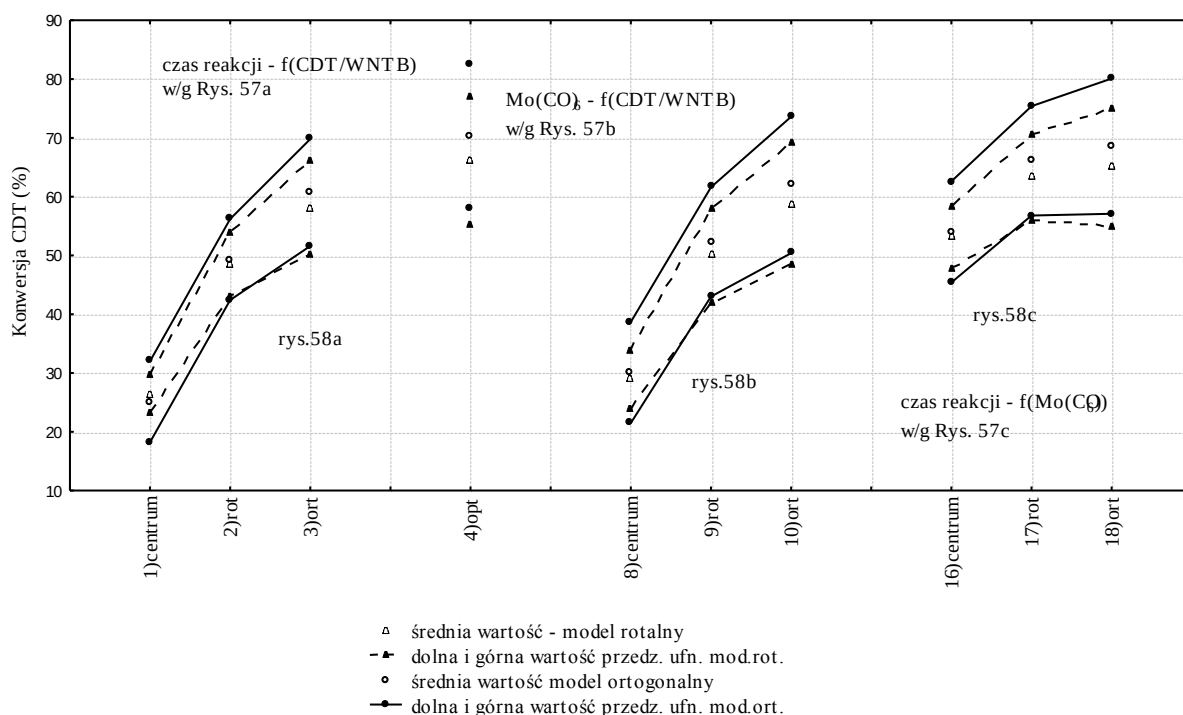
Przebieg izolinii konwersji CDT na Rys. 57b (czas reakcji 120 minut) także wskazuje na najsilniejszy wpływ stosunku molowego CDT/WNTB, przy dużo mniejszym wpływie stężenia katalizatora. W modelu rotalnym dla najbardziej korzystnego stosunku molowego CDT/WNTB = 1, obniżenie stężenia katalizatora od 0,00453 do 0,000528 g/cm³ zmniejsza konwersję CDT od 66,2% do 49,9% (spadek o 16%). W przypadku modelu ortogonalnego zmniejszenie stężenia katalizatora w podobnym zakresie od 0,004646 do 0,000528 g/cm³ obniża aproksymowane wartości konwersji CDT o 22% (od 70,3 do 47,5%). Nieco silniejszy efekt wpływu stężenia katalizatora obserwuje się więc w modelu ortogonalnym. Powyżej stosunku molowego CDT/WNTB = 3,5 konwersje CDT są niewielkie i zmieniają się w zakresie od 9,3 do 25% dla modelu rotalnego i od 9,5 do 24% dla modelu ortogonalnego.

Wpływ czasu reakcji i stężenia katalizatora na konwersję CDT (stosunek molowy CDT/WNTB=1) przedstawia Rys. 57c. Widać na nim, że wydłużenie czasu reakcji, niezależnie od stężenia katalizatora, zawsze powoduje znaczny wzrost konwersji CDT. Dla optymalnego stężenia katalizatora - 0,004530 g/cm³ (w modelu rotalnym) i 0,004646 g/cm³ (w ortogonalnym) wydłużenie czasu reakcji z 20 do 120 minut powoduje znaczny wzrost konwersji CDT odpowiednio z 21,7 do 66,2% i z 27,7 do 70,3%. Przy najniższym stężeniu katalizatora 0,000528 g/cm³ po czasie 120 minut konwersja CDT w modelu ortogonalnym osiąga wartości powyżej 47% (w modelu rotalnym 49,9%). Świadczy to, że czas reakcji w większym stopniu niż stężenie katalizatora determinuje konwersję CDT.

Z analizy wpływu poszczególnych zmiennych niezależnych widać, że oba modele aproksymują konwersje CDT w podobnych zakresach. Położenie izolinii na rysunkach warstwicznych nie dostarcza jednak wszystkich informacji o dopasowaniu nakładanych powierzchni. Izolinie mogą się nakładać, ale nie oznacza to jeszcze, że średnie wartości aproksymowane utworzone przez izolinie można uznać za jednakowe. Wszystkie średnie wartości aproksymowane charakteryzują się określoną zmiennością, wyrażoną za pomocą przedziałów ufności i je także należy ocenić.

b) analiza przedziałów ufności

Na Rys. 58 pokazano aproksymowane wartości konwersji CDT z przedziałami ufności dla modelu rotalnego i ortogonalnego. Przedstawiono na nim wartości aproksymowane z wybranych układów planów z obszarów optymalnych (punkty w ramkach na Rys. 57 a, b, c).



Rys. 58. Konwersje CDT aproksymowane przez model rotalny i ortogonalny z wyznaczonymi przedziałami ufności (opis punktów w Tab. 66)

Widać, że niedokładność przewidywania każdego modelu rośnie w miarę jak doświadczenia są przeprowadzane w coraz bardziej oddalonych od centrum punktach obszaru badań (planu). W pierwszym obszarze (Rys. 58a) przedział ufności wartości aproksymowanej przez model rotalny w centrum planu (ukł.1, Tab. 66) wynosi $\pm 3,2\%$, w układzie rotalnym $\pm 5,3\%$ (ukł.2), w ortogonalnym $\pm 8\%$ (ukł.3), a w optymalnym już $\pm 11\%$ (ukł.4). Wzrost przedziału ufności i jego wielkość wynika z kryterium na podstawie którego zbudowano plan. Bezpośrednio przekłada się to na wartość macierzy $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$ we wzorze na wariancję $D^2(\hat{y}_k)$. Całkowity wzrost szerokości przedziału wynosi ponad 7%. Podobne zmiany obserwuje się dla modelu ortogonalnego, który w centrum planu aproksymuje wartości konwersji z większymi przedziałami ufności niż model rotalny, ale przyrost ich szerokości jest mniejszy i obejmuje zakres od $\pm 6,9\%$ do $\pm 12,3\%$, co stanowi $\pm 5,4\%$ ($=12,35-6,9\%$).

Także różnice pomiędzy wartościami aproksymowanymi przez model rotalny i ortogonalny ($\hat{y}_{i\text{ort}} - \hat{y}_{i\text{rot}}$) rosną w kierunku od centrum planu do wartości optymalnych. Na przykład zmiana ustawień zmiennych wejściowych przy przejściu od układu 16 do układu 17, 18 i 4 (Tab. 66) powoduje wzrost różnic pomiędzy średnimi o 0,9, 2,8, 3,6% i 4,1% (Rys. 58c). Oznacza to, że dopasowanie wartości aproksymowanych przez oba modele maleje ze wzrostem konwersji CDT w kierunku wartości optymalnych.

Tabela 66. Aproxymowane wartości konwersji CDT i przedziały ufności w wybranych układach planu rotalnego i ortogonalnego

Konwersja CDT	Katalizator x_2	CDT/WNTB x_1	Czas reakcji x_3	$\hat{y}_{irot}$ [%]	$\hat{y}_{iort}$ [%]	$\hat{y}_{iort} - \hat{y}_{irot}$ [%]	U_{rot} [%]	U_{ort} [%]
Układ				Rys. 58a				
1) centrum	0,00453	3	70	26,5	25,1	-1,4	$\pm 3,2$	$\pm 6,9$
2) rot	0,00453	1,8109	100	48,5	49,3	0,9	$\pm 5,3$	$\pm 6,9$
3) ort	0,00453	1,3539	111	58,1	60,7	2,5	$\pm 8,0$	$\pm 9,1$
				Rys. 58b				
8) centrum	0,002904	3	120	28,9	30,1	1,2	$\pm 5,1$	$\pm 8,6$
9) rot	0,004317	1,8109	120	50,1	52,3	2,2	$\pm 8,0$	$\pm 9,3$
10) ort	0,00486	1,3539	120	58,8	62	3,2	$\pm 10,4$	$\pm 11,6$
				Rys. 58c				
16) centrum	0,002904	1	70	53,1	54	0,9	$\pm 5,2$	$\pm 8,6$
17) rot	0,004317	1	100	63,3	66,1	2,8	$\pm 7,4$	$\pm 9,3$
18) ort	0,00486	1	111	65	68,6	3,6	$\pm 10,0$	$\pm 11,5$
4) optymalny	0,00453	1	120	66,2	70,2	4,1	$\pm 11,0$	$\pm 12,3$
$\hat{y}_{irot}$ - średnie wartości aproxymowane - model rotalny [%] $\hat{y}_{iort}$ - średnie wartości aproxymowane - model ortogonalny [%] $\hat{y}_{iort} - \hat{y}_{irot}$ - różnica pomiędzy średnimi wartościami aproxymowanymi [%] U_{ort} - szerokość przedziału ufności dla wartości aproxymowanych przez model ortogonalny [%] U_{rot} - szerokość przedziału ufności dla wartości aproxymowanych przez model rotalny [%]								

Nakładanie się przedziałów ufności otrzymanych z modelu rotalnego i ortogonalnego jest duże w układach rotalnych i ortogonalnych (Tab. 66, ukł. 2, 3, 9, 10, 17 i 18) i oba modele aproxymują tam z prawie jednakową dokładnością. Widać również, że model ortogonalny aproxymuje w prawie każdym układzie nieco wyższe konwersje niż model rotalny. Jest to spowodowane strukturą i wartościami otrzymanych w epoksydacji wyników i postacią modelu. Pomimo tego można przyjąć, że uśrednione wartości przewidywane (aproxymowane) z modelu rotalnego nie różnią się istotnie statystycznie od wartości uśrednionych z modelu ortogonalnego.

Przy porównywaniu stopnia nakładania się powierzchni odpowiedzi należy uwzględnić wartości brzegowe. Pozwalają one ocenić dokładność aproxymacji modelu rotalnego i ortogonalnego w warunkach, w których poziomy wybranych zmiennych niezależnych przyjmują wartości graniczne minimalne lub maksymalne.

Różnice w dokładności aproxymacji w układach „brzegowych” są dosyć znaczne. W modelu rotalnym najmniejszy wyznaczony przedział ufności w układach „brzegowych” wynosi $\pm 5,7\%$ a największy $\pm 9,7\%$ (ukł. 5 i 12, U_{rot} , Tab. 67). Model ortogonalny aproxymuje wartości konwersji CDT z większą niedokładnością i w tych samych układach, jak w modelu rotalnym, szerokości przedziałów ufności wynoszą odpowiednio $\pm 9,06$ i $\pm 11,3\%$.

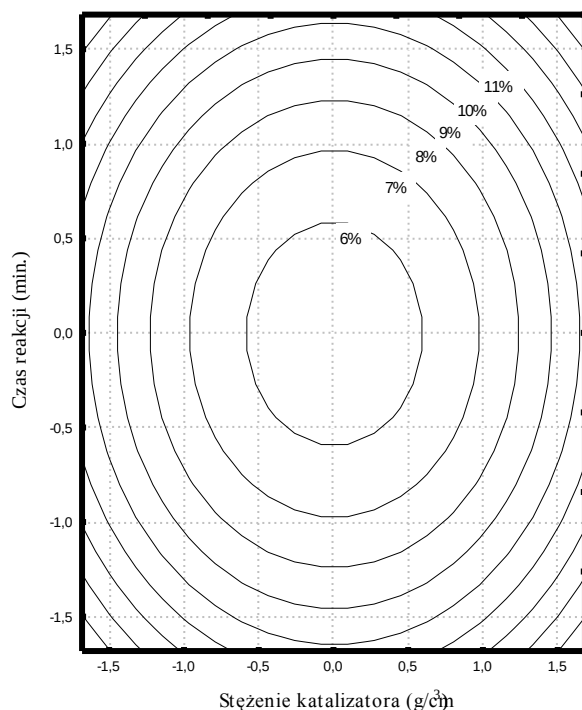
Tabela 67. Aproxymowane wartości konwersji CDT i przedziały ufności dla wybranych układów brzegowych planu rotalnego i ortogonalnego

Konwersja CDT	Katalizator x_2	CDT/WNTB x_1	Czas reakcji x_3	$\hat{y}_{irot}$ [%]	$\hat{y}_{iort}$ [%]	$\hat{y}_{iort} - \hat{y}_{irot}$ [%]	U_{rot} [%]	U_{ort} [%]
Układ				Rys. 58a				
1) centrum	0,00453	3	70	26,5	25,1	-1,4	$\pm 3,2$	$\pm 6,9$
5) brzeg 1	0,00453	1	70	53,1	55,7	2,58	$\pm 5,7$	$\pm 9,06$
6) brzeg 2	0,00453	3	120	31,6	32	0,36	$\pm 7,20$	$\pm 9,09$
				Rys. 58b				
8) centrum	0,002904	3	120	28,9	30,1	1,2	$\pm 5,1$	$\pm 8,6$
12) brzeg 3	0,002904	1	120	63,5	66,3	2,74	$\pm 9,7$	$\pm 11,3$
14) brzeg 4	0,00528	3	120	31	30,5	-0,59	$\pm 9,7$	$\pm 11,3$
				Rys. 58c				
16) centrum	0,002904	1	70	53,1	54	0,9	$\pm 5,2$	$\pm 8,6$
20) brzeg 5	0,002904	1	120	63,5	66,3	2,74	$\pm 9,7$	$\pm 11,3$
21) brzeg 6	0,00528	1	70	51,4	54,1	2,78	$\pm 7,1$	$\pm 11,2$

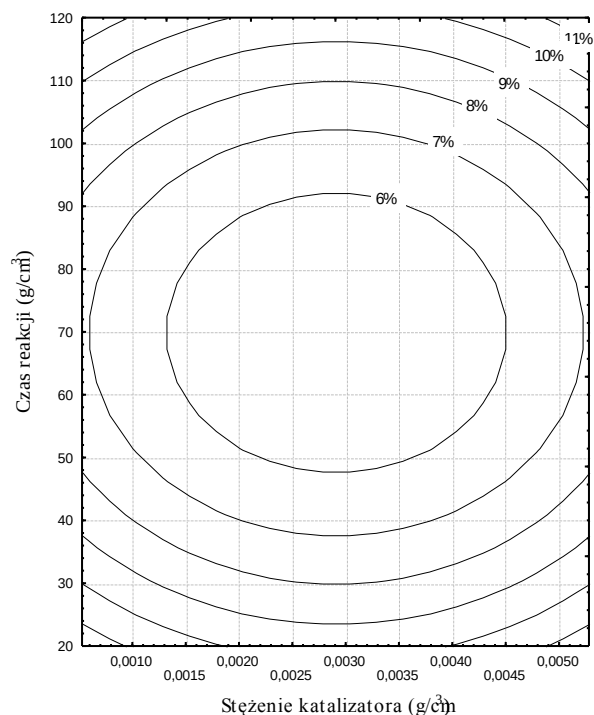
Niejednakowe są też wartości przedziałów ufności w układach „brzegowych”. Można zauważyć, że w modelu ortogonalnym szerokości przedziałów ufności w układach z tą samą stałą zmienną (np. $x_2 = 0,00452 \text{ g/dm}^3$) są zbliżone (np. $\pm 9,06$ i $\pm 9,09\%$ w układach ort. 5 i 6), natomiast w modelu rotalnym są mniejsze, ale niejednakowe ($\pm 5,7\%$ i $\pm 7,2\%$, układy rot. 5 i 6, Tab. 67). W pozostałych układach jest podobnie. Duże różnice pomiędzy szerokościami przedziałów w układach „brzegowych” i w centrum planu można wyjaśnić ustawieniem rzeczywistych wartości wielkości wejściowych x_1 , x_2 i x_3 i ich różną skalą.

Interesujące jest, że najmniejsze przedziały ufności U_{rot} i U_{ort} z Tab. 66 i 67 otrzymano w układach, gdzie stężenie katalizatora miało stałą wartość 0,00453. Wpływ stężenia katalizatora jest zmienną obciążoną największą niepewnością.

Aproxymacja w układach „brzegowych” dla normowanych zmiennych, prowadzi do jednakowej szerokości przedziałów ufności wartości aproxymowanych niezależnie od ustawień parametrów. Izolinie konwersji CDT na Rys. 59 rozchodzą się symetrycznie w każdym kierunku, natomiast na Rys. 60 widoczny jest brak symetrii, gdzie położenie izolinii zależy od kierunku zmian wartości zmiennych niezależnych. Maksymalna szerokość przedziału ufności możliwa do uzyskania dla czasu reakcji 70 minut dla najmniejszego i największego stężenia katalizatora wynosi około $\pm 7\%$. Ale już wydłużenie czasu reakcji od 70 do 120 minut przy stężeniu katalizatora $0,002904 \text{ g/cm}^3$ powoduje wzrost odchylenia niedokładności do około $\pm 9,5\%$, co dowodzi, że rozkład szerokości przedziału wyznaczany w oparciu o zmienne unormowane zależy od skali.



59



60

Rysunki 59 i 60. Przedziały ufności wartości aproksymowanych konwersji CDT w układzie zmiennych normowanych (Rys. 59) i zmiennych rzeczywistych (Rys. 60)

3.4.8.5. Selektyność ECDD/CDT

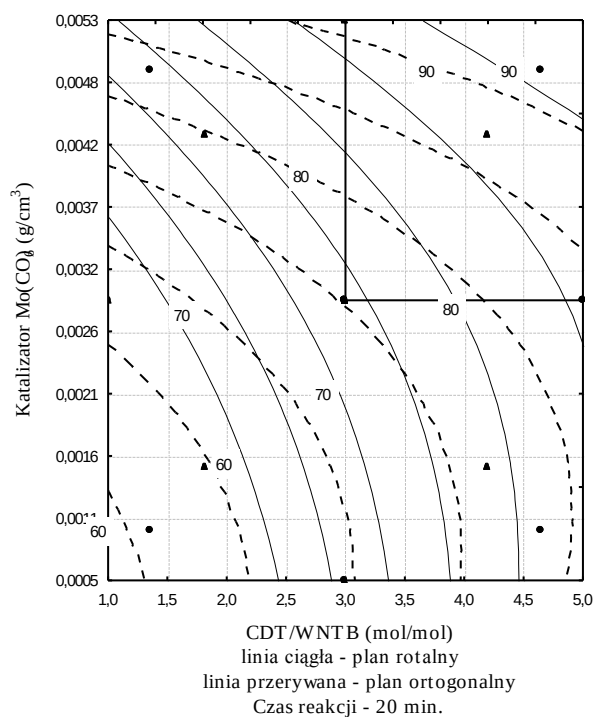
Wpływ wybranych parametrów na selektyność ECDD/CDT oraz porównanie wybranych modeli matematycznych przedstawiono na rysunkach warstwicznych 61 a, b i c.

a) wpływ wybranych parametrów na selektyność przemiany ECDD/CDT w modelu ortogonalnym i rotalnym

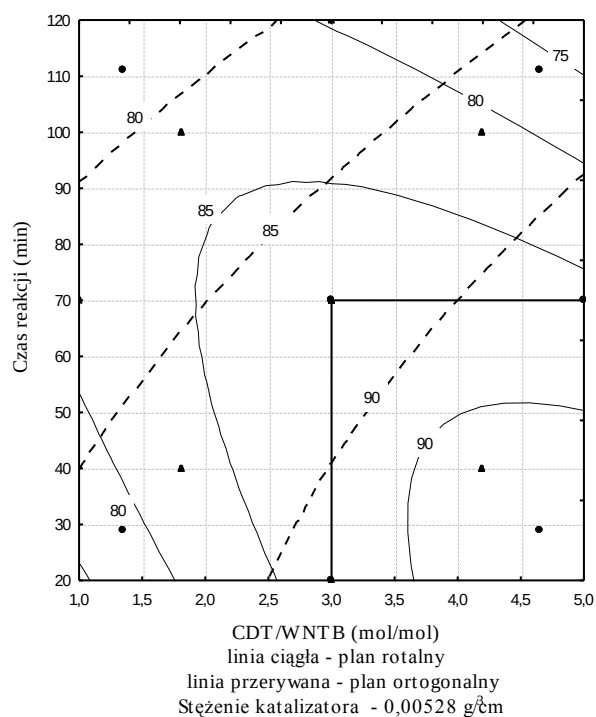
Maksymalne selektyności przemiany w odniesieniu do zużytego CDT według planu rotalnego $S_{ECDD/CDT}^{ROT}=93,5\%$, a według planu ortogonalnego $S_{ECDD/CDT}^{ORT}=96,4\%$ otrzymano przy tych samych wartościach czynników wejściowych: stosunek molowy CDT/WNTB – 5, stężenie katalizatora $Mo(CO)_6$ - $0,00528\text{ g/cm}^3$ i czas reakcji 20 minut.

Na Rys. 61a pokazano wpływ stosunku molowego CDT/WNTB i stężenia katalizatora na selektyność ECDD/CDT. Izolinie selektyności dla obydwu planów wskazują podobne kierunki wzrostu. Nie są one takie same i dlatego niedopasowanie izolin rośnie wraz z obniżaniem stosunku molowego i podwyższaniem stężenia katalizatora. Wysokie stężenie katalizatora pozwala uzyskać najwyższe selektyności przemiany ECDD/CDT. Wzrost stężenia katalizatora od $0,000528$ do $0,005280\text{ g/cm}^3$ przy równoczesnym podwyższeniu

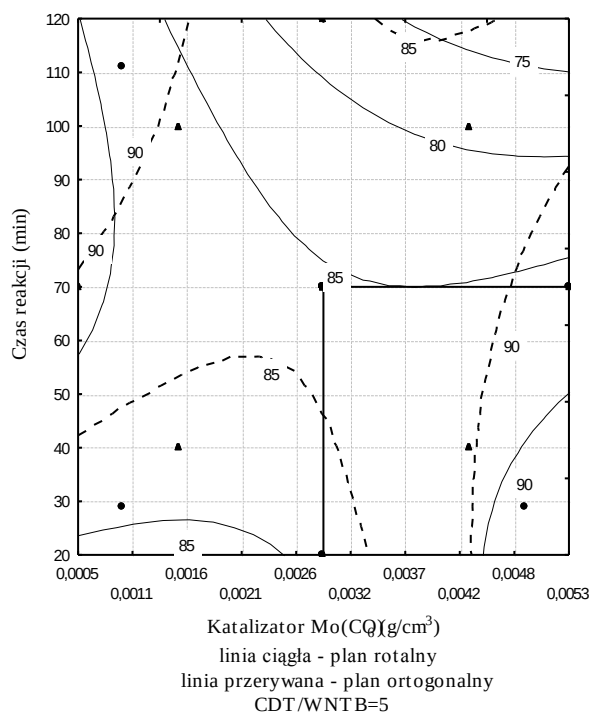
stosunku molowego od 1 do 5 powoduje wzrost selektywności ECDD/CDT od 58,3 do 93,5% (model rotalny) i od 58,4 do 96,4% (model ortogonalny).



a



b



c

Rys. 61 a, b i c. Wpływ wybranych parametrów na selektywność przemiany ECDD/CDT a) wpływ stosunku molowego CDT/WNTB i stężenia katalizatora, b) stosunku molowego CDT/WNTB i czasu reakcji, c) stężenia katalizatora i czasu reakcji

Przebieg izolinii wskazuje ponadto dużo większy wpływ stosunku molowego CDT/WNTB. Przy stosunku CDT/WNTB=5 wysoką, przewidywaną selektywność rzędu 80% można uzyskać już przy najniższym stężeniu katalizatora $0,00528 \text{ g/cm}^3$, według obydwu modeli.

Z Rys. 61b wynika, że selektywność ECDD/CDT rośnie przy jednoczesnym zwiększaniu stosunku molowego CDT/WNTB i obniżaniu czasu reakcji. Położenie i kształt izolinii wyznaczonych z obu planów różni się, ale wskazują ten sam kierunek wzrostu selektywności ECDD/CDT. W modelu ortogonalnym kształt izolinii wskazuje na większy udział efektów głównych i interakcji. W modelu rotalnym podwyższanie stosunku molowego CDT/WNTB od 1 do 5 i obniżanie czasu reakcji ze 120 do 20 minut zwiększa selektywność przemiany ECDD/CDT, od 81,2 do 93,5% a w modelu ortogonalnym od 76% do 96,4%. Przy optymalnym stosunku molowym CDT/WNTB=5 wydłużenie czasu reakcji od 20 do 120 minut obniża selektywność przemiany od 93,5 do 71,5% (model rotalny) i od 96,4 do 86,2% (model ortogonalny).

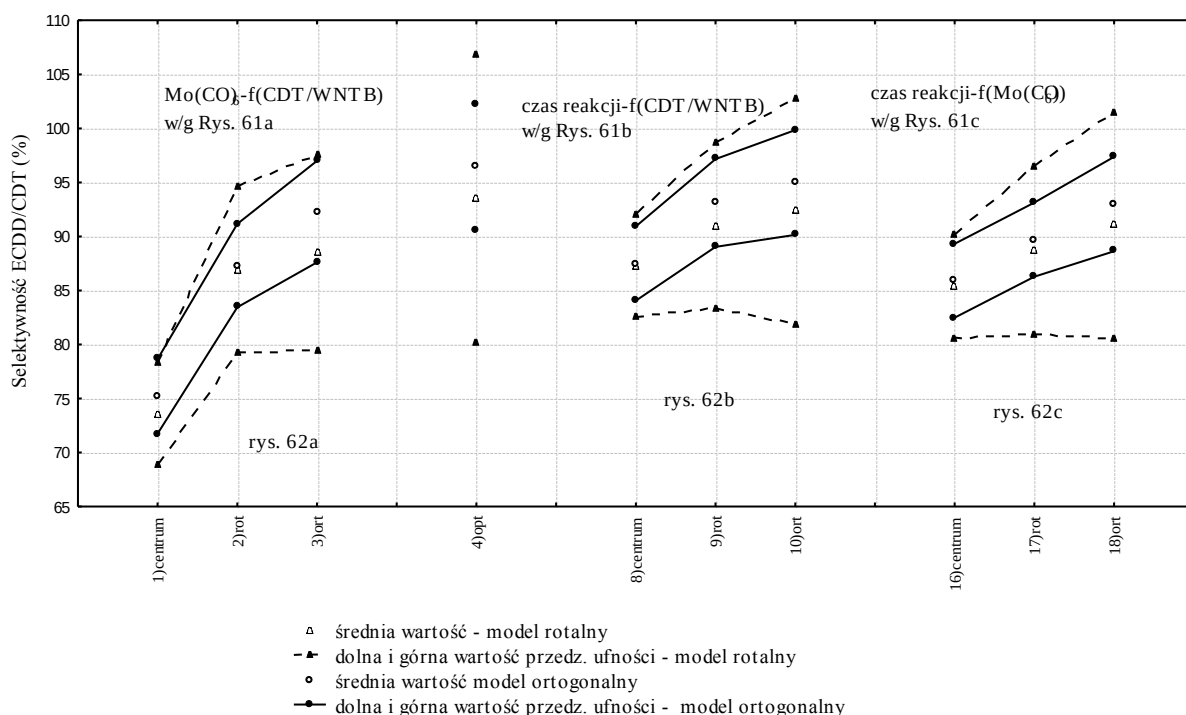
Ze współdziałania czasu reakcji i stężenia katalizatora widać, że najwyższe selektywności ECDD/CDT (>90%) uzyskuje się w dwóch obszarach wyznaczonej powierzchni odpowiedzi (Rys. 61c). W/g planu rotalnego przy czasie reakcji 20 minut, podwyższenie stężenia katalizatora od $0,000528$ do $0,00528 \text{ g/cm}^3$ zwiększa selektywność od 84,2 do 93,5% a w planie ortogonalnym od 80,8 do 96,4%. Wydłużenie czasu reakcji do 90 minut i obniżenie stężenia katalizatora do $0,000528 \text{ g/cm}^3$ również pozwala osiągnąć wysokie selektywności. Według obydwu modeli rzędu 91,5%. W przypadku tego typu procesów preferowany jest jednak krótki czas reakcji. Jego wydłużanie zawsze wiąże się z ryzykiem obniżenia selektywności. Obniżenie selektywności obserwuje się w obszarach, w których stężenie katalizatora i czas reakcji przyjmują jednocześnie niskie albo wysokie wartości. Także niskie stężenia katalizatora nie zapewniają najwyższych selektywności przy optymalnym stosunku molowym (Rys. 61a). W obu modelach największy wpływ na selektywność wywiera stosunek molowy CDT/WNTB, mniejszy czas reakcji i najmniejszy stężenie katalizatora.

b) analiza przedziałów ufności

Na Rys. 62 przedstawiono aproksymowane wartości selektywności ECDD/CDT z przedziałami ufności, otrzymane w/g modelu rotalnego i ortogonalnego. Niedokładność wartości aproksymowanych w wybranych układach obszarów optymalnych (zaznaczonych ramkami na Rys. 61a-61c) rośnie podczas dochodzenia do wartości optymalnych parametrów wejściowych. Największy wzrost selektywności ECDD/CDT występuje w obszarze optymalnym na Rys. 62a (Tab. 68). Przewidywana selektywność w planie rotalnym rośnie od

73,6 do 88,5% (różnica 14,9%), a w modelu ortogonalnym od 75,2 do 92,3% (różnica 10,6%). Jednocześnie rośnie niedokładność wartości aproksymowanych, która dla powierzchni odpowiedzi na Rys. 62a jest najmniejsza dla modelu rotalnego. Przedział ufności wartości aproksymowanych przez model rotalny w centrum planu (ukł.1, U_{rot} , Tab. 68) wynosi $\pm 4,7\%$, w układzie rotalnym $\pm 7,7\%$ (ukł.2, Tab. 68), a w ortogonalnym $\pm 9,1\%$ (ukł.3, Tab. 68). Na Rys. 62b i 62c przedziały ufności są większe: w centrum planu (ukł.8, Tab. 68) $\pm 4,8\%$, w układzie rotalnym $\pm 7,7\%$ (ukł.9, Tab. 68) a w ortogonalnym $\pm 10,5\%$ (ukł.10, Tab. 68). Najmniejsze błędy wartości aproksymowanych z modelu ortogonalnego otrzymano dla stałego stosunku molowego CDT/WNTB=5: w centrum planu (ukł.16, Tab. 68) $\pm 3,4\%$, w układzie rotalnym $\pm 3,4\%$ (ukł.17) i w ortogonalnym $\pm 4,4\%$ (ukł.18). Wyznaczone przedziały ufności dla wartości aproksymowanych z modelu ortogonalnego zachowują większą stabilność, to znaczy zmieniają się w węższym zakresie (średnia szerokość przedziału ufności dla wartości przewidywanych z modelu ortogonalnego znajduje się w pobliżu $\pm 4,3\%$) (Tab. 68). Największe niedokładności selektywności ECDD/CDT stwierdzono w układzie optymalnym, gdzie przedział ufności wynosi $\pm 13,3\%$ według modelu rotalnego i $5,8\%$ według ortogonalnego (ukł.4). Wynika to stąd, że optymalne wartości parametrów (dla których uzyskano największą selektywność ECDD/CDT) są wartościami granicznymi, brzegowymi (określają najdalej położony punkt obszaru badań).

Niezależnie od tego, która zmienna przyjmuje stałe wartości w procesie aproksymacji, zmiana warunków prowadzenia reakcji w każdym analizowanym obszarze (Rys. 62) powoduje wzrost różnic pomiędzy średnimi aproksymowanymi. Najbardziej dopasowane wartości aproksymowane znajdują się w obszarze przedstawionym na Rys. 62c, gdzie różnice pomiędzy średnimi w centrum i w układach rotalnym i ortogonalnym wynoszą 0,4, 1,0 i 1,9 % ($\hat{y}_{iort} - \hat{y}_{irot}$, Tab. 68). Na Rys. 62a widać, że dopasowanie wartości aproksymowanych przez model rotalny i ortogonalny zmienia się w sposób nieprzewidywalny ze wzrostem selektywności ECDD/CDT (1,6%, 0,4% i 3,8%). W układach w centrum planu nakładanie się przedziałów ufności z modelu rotalnego i ortogonalnego jest dobre, ale maleje w miarę oddalania się od środka powierzchni odpowiedzi.



Rys. 62. Selektywności ECDD/CDT aproksymowane przez model rotalny i ortogonalny z wyznaczonymi przedziałami ufności

Tabela 68. Wartości aproksymowane selektywności ECDD/CDT i przedziały ufności w wybranych układach planu rotalnego i ortogonalnego

Selektywność ECDD/CDT	Katalizator x_2	CDT/WNTB x_1	Czas reakcji x_3	$\hat{y}_{i\text{rot}}$ [%]	$\hat{y}_{i\text{ort}}$ [%]	$\hat{y}_{i\text{ort}} - \hat{y}_{i\text{rot}}$ [%]	U_{rot} [%]	U_{ort} [%]
Nr ukl.				Rys. 62a				
1) centrum	0,002904	3	20	73,6	75,2	1,6	$\pm 4,7$	$\pm 3,5$
2) rot	0,004317	4,1891	20	86,9	87,3	0,4	$\pm 7,7$	$\pm 3,9$
3) ort	0,00486	4,6461	20	88,5	92,3	3,8	$\pm 9,1$	$\pm 4,7$
				Rys. 62b				
8) centrum	0,00528	3	70	87,3	87,5	0,2	$\pm 4,8$	$\pm 3,4$
9) rot	0,00528	4,1891	40	91	93,1	2,1	$\pm 7,7$	$\pm 4,1$
10) ort	0,00528	4,6461	29	92,4	95	2,6	$\pm 10,5$	$\pm 4,9$
				Rys. 62c				
16) centrum	0,002904	5	70	85,4	85,9	0,4	$\pm 4,8$	$\pm 3,4$
17) rot	0,004317	5	40	88,7	89,7	1	$\pm 7,7$	$\pm 3,4$
18) ort	0,00486	5	29	91,1	93	1,9	$\pm 10,5$	$\pm 4,4$
4) opt	0,00528	5	20	93,5	96,4	2,9	$\pm 13,3$	$\pm 5,8$

Różnice w przedziałach ufności w układach rotalnych i ortogonalnych, aproksymowanych z tych planów są na tyle duże, że nie można ich zaniedbać. Przedziały ufności dla wartości aproksymowanych z modelu ortogonalnego w układach rotalnych i w ortogonalnych są w przybliżeniu dwukrotnie mniejsze od przedziałów uzyskanych w tych samych układach z modelu rotalnego. Na przykład w układzie 10 $U_{\text{rot}} = \pm 10,5$, a w U_{ort} jest $\pm 4,9\%$ (Tab. 68).

Duże różnice w przedziałach ufności wskazują na różne dokładności modelu ortogonalnego i rotacyjnego. W tym przypadku współczynniki b oszacowane są z mniejszym błędem w modelu ortogonalnym.

W układach „brzegowych” przedziały ufności otrzymane z modelu rotacyjnego są większe. Model ortogonalny aproksymuje selektywności z mniejszą niedokładnością, ale za to z większą zmiennością. W układach brzegowych dla wartości przewidywanych z modelu ortogonalnego szerokości przedziałów ufności wynoszą: $\pm 3,9\%$, $\pm 4,7\%$ i $\pm 4,8\%$ (Tab. 69) i co trzeba podkreślić nie są one wyższe od przedziałów ufności otrzymanych w innych układach (U_{ort} , Tab. 68). Oznacza to, że model ortogonalny aproksymuje prawie jednakowo w całym badanym obszarze. Wyjątkiem jest tylko wielkość przedziału ufności w układzie 4. Jest pożądanym, żeby niedokładności wartości aproksymowanych w układach brzegowych były jak najbardziej zbliżone do niedokładności w centrum planu. Z tego punktu widzenia wiarygodność przewidywania modelu rotacyjnego w układach oddalonych od centrum planu jest słabsza.

Tabela 69. Aproksymowane wartości selektywności ECDD/CDT i przedziały ufności w wybranych układach brzegowych planu rotacyjnego i ortogonalnego

Selektywność ECDD/CDT	Katalizator x_2	CDT/WNTB x_1	Czas reakcji x_3	$\hat{y}_{irot}$ [%]	$\hat{y}_{iort}$ [%]	$\hat{y}_{iort} - \hat{y}_{irot}$ [%]	U_{rot} [%]	U_{ort} [%]
Układ				Rys. 61a				
5) brzeg	0,002904	5	20	85,7	83,4	-2,3	$\pm 8,9$	$\pm 3,9$
6) brzeg	0,00528	3	20	87,3	91,3	4,0	$\pm 8,9$	$\pm 4,8$
				Rys. 61b				
11) brzeg	0,00528	3	20	87,3	91,3	4,0	$\pm 8,9$	$\pm 4,8$
12) brzeg	0,00528	5	70	86,3	92,6	6,3	$\pm 9,0$	$\pm 4,7$
				Rys. 61c				
17) brzeg	0,002904	5	20	85,7	83,4	-2,3	$\pm 8,9$	$\pm 3,9$
18) brzeg	0,00528	5	70	86,3	92,6	6,3	$\pm 9,0$	$\pm 4,7$

Zwracają uwagę duże różnice pomiędzy wartościami aproksymowanymi przez model rotacyjny i ortogonalny w układach brzegowych. Maksymalna różnica wynosi 6,3% (układy 12 i 18). Duże rozbieżności występują zwłaszcza w obszarach, w których stężenie katalizatora przyjmuje stałe wartości (Rys. 62b). Dla stałego czasu reakcji wartości aproksymowane oraz izoliny otrzymane z obu funkcji odpowiedzi są podobne (Rys. 62a). Największe różnice w wartościach aproksymowanych w obu modelach obserwuje się dla czasu reakcji a w dalszej kolejności dla stężenia katalizatora.

W obu modelach wpływ stosunku molowego CDT/WNTB, stężenia katalizatora i czasu reakcji na selektywność ECDD/CDT jest podobny. Z dwóch badanych funkcji selektywności otrzymanych w/g planu rotalnego i ortogonalnego bardziej dokładna jest funkcja ortogonalna. Z tego powodu aproksymuje ona mniej obciążone wartości selektywności ECDD/CDT. Zbyt duże różnice w szerokościach przedziałów dla wartości aproksymowanych przez model rotalny w porównaniu z szerokościami przedziałów modelu ortogonalnego, powodują, że model rotalny jest mniej wiarygodny w przewidywaniu selektywności ECDD/CDT. Pomimo dużych różnic w dokładności dopasowania modelu rotalnego i ortogonalnego do danych doświadczalnych ($R^2_{ort}=96,5\% > R^2_{rot}=89,5\%$) różnice pomiędzy wartościami aproksymowanymi w obszarze optymalnym są niewielkie (2,9%) i można przyjąć, że są podobne.

3.4.8.6. Wydajność ECDD/CDT

Wpływ wybranych parametrów procesu na wydajność ECDD/CDT oraz porównanie wybranych modeli matematycznych przedstawiono na rysunkach warstwicowych 63 a, b i c.

a) wpływ wybranych parametrów na wydajność ECDD/CDT w modelu ortogonalnym i rotalnym

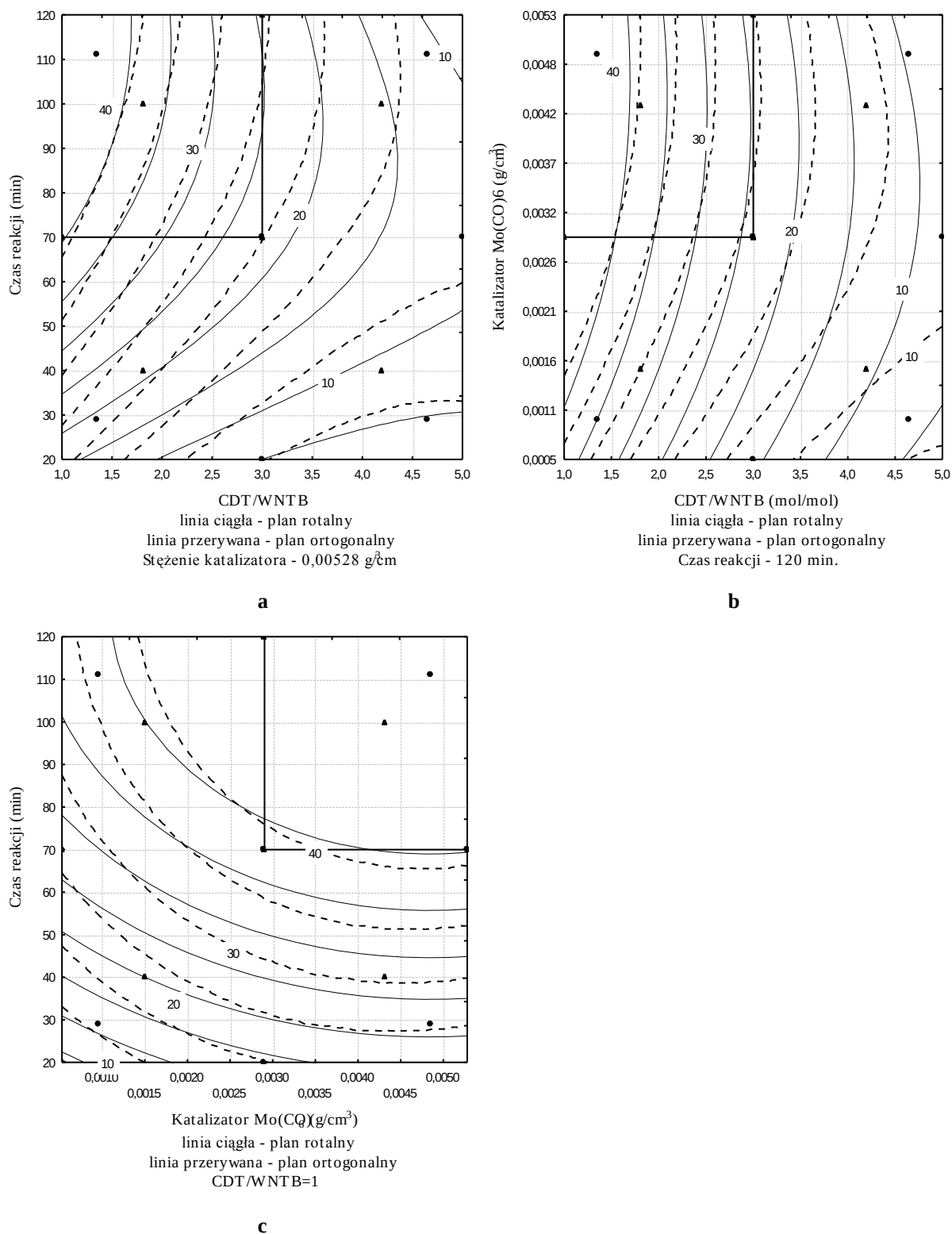
Maksymalną wydajność $W_{ECDD/CDT}^{ROT}=49,6\%$ wg planu rotalnego, otrzymano dla stosunku molowego CDT/WNTB – 1, stężenia katalizatora $Mo(CO)_6$ - $0,004838\text{ g/cm}^3$ i czasu reakcji 120 minut. Wartość optymalną $W_{ECDD/CDT}^{ORT}=52,4\%$ według planu ortogonalnego uzyskano dla: stosunku molowego CDT/WNTB – 1, stężenia katalizatora $Mo(CO)_6$ - $0,00528\text{ g/cm}^3$ i czasu reakcji 120 minut.

Na Rys. 63 a, b i c przedstawiono wpływ wybranych parametrów procesu na wydajność ECDD/CDT dla porównywanych funkcji (planów).

Na Rys. 63a (stężenie katalizatora – $0,004838\text{ g/cm}^3$) pokazano przebieg wydajności ECDD/CDT podczas zmian stosunku molowego CDT/WNTB i czasu reakcji.

Obie funkcje odpowiedzi $W_{ECDD/CDT}$ wykazują ten sam kierunek wzrostu wydajności, który zależy głównie od stosunku molowego, zwłaszcza po przekroczeniu czasu 50 min. Większa zbieżność izolinii ciągłych i przerywanych występuje podczas wydłużania czasu reakcji i przy jednoczesnym obniżaniu stosunku molowego. Dobre nakładanie się izolinii wydajności ECDD/CDT obejmuje wartości od 30 do 40% i ma miejsce przy stosunku molowym < 2 oraz

czasie reakcji 40 minut i dłuższym. Obszary, w których spodziewana jest największa dokładność i dopasowanie wartości aproksymowanych do rzeczywistych pokrywają się.



Rys. 63 a, b i c. Wpływ wybranych parametrów na wydajność ECDD/CDT a) wpływ stosunku molowego CDT/WNTB i czasu reakcji, b) stosunku molowego CDT/WNTB i stężenia katalizatora, c) stężenia katalizatora i czasu reakcji

Pomimo dużego podobieństwa obszarów i tendencji zmian wartości optymalne wydajności różnią się i wynoszą 52,4% dla modelu ortogonalnego i 49,6% dla rotalnego. Dla stosunku

molowego CDT/WNTB =1, przy wydłużaniu czasu reakcji od 20 do 120 minut wydajność ECDD wzrasta od 21,3 do 52,2% w/g modelu ortogonalnego i od 16,2 do 49,6% dla rotalnego. Przy czasie reakcji 120 minut zwiększanie stosunku molowego od 1 do 5 obniża wydajność ECDD/CDT od wartości optymalnych do 7,0% w modelu rotalnym i 11,6% w ortogonalnym. Po czasie przekraczającym 100 minut nie ma istotnych zmian wydajności w całym zakresie zmian stosunku molowego. W wąskim przedziale czasu reakcji - od 20 do 40 minut podwyższanie stosunku molowego CDT/WNTB powyżej 3,5 również nieznacznie zmienia wydajności. W tym obszarze wydajność jest niska i osiąga maksymalnie 11,2% w/g rotalnego i 9,8% w/g modelu ortogonalnego. Maksimum wydajności leży w dolnym zakresie zmian stosunku molowego i górnym zakresie zmian czasu reakcji.

Na Rys. 63b pokazano wpływ zmian stężenia katalizatora i stosunku molowego CDT/WNTB. Przebieg izolinii wydajności według obydwu planów wskazuje, że wydajność w większym stopniu zależy od stosunku molowego. Najlepsze nałożenie izolinii występuje w zakresie 25 do 40%. Obniżanie stężenia katalizatora i podwyższanie stosunku molowego CDT/WNTB nieznacznie zwiększa różnice w ich położeniu. Przy równomolowym stosunku CDT/WNTB zmiana stężenia katalizatora od 0,000528 do 0,004838 g/cm³ zwiększa wydajność epoksydu od 36,8 do 49,6% w/g modelu rotalnego i od 33,7 do 52,2% w/g modelu ortogonalnego.

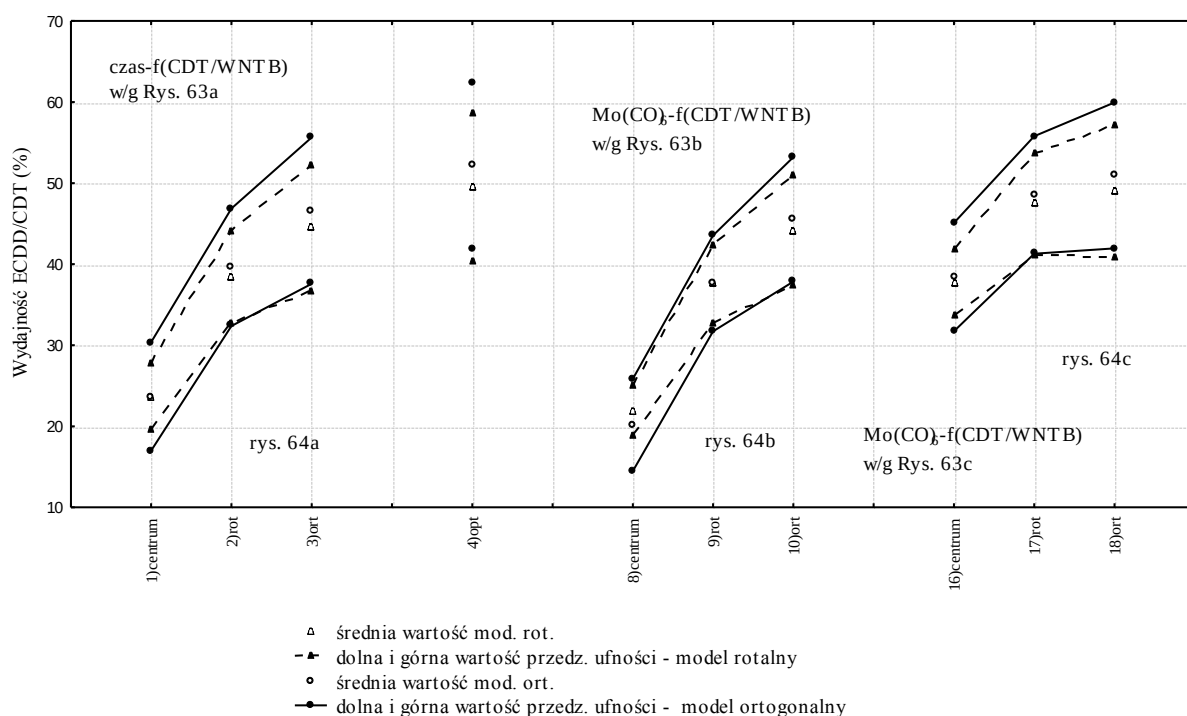
Na wydajność ECDD/CDT znacznie wpływa czas reakcji niż stężenie katalizatora (Rys. 63c). Przy stałym stosunku molowym CDT/WNTB = 1 wydłużanie czasu reakcji od 20 do 120 minut w/g modelu rotalnego zwiększa wydajność od 19,4 do 49,6%, przy optymalnym stężeniu katalizatora 0,004838 g/cm³. Wydajności aproksymowane z modelu ortogonalnego wzrastają wówczas od 20,8 do 52,4% przy nieco wyższym stężeniu katalizatora 0,005280 g/cm³. Przy czasie reakcji 120 minut zwiększanie stężenia katalizatora - od 0,000528 g/cm³ do optymalnego powoduje mniejszy przyrost wydajności – w/g modelu rotalnego (od 36,8 do 49,6%) niż ortogonalnego (od 33,7 do 52,4%).

Z przebiegu izolinii na Rys. 63 a –c wynika, że największy wpływ na wydajność ECDD/CDT ma stosunek molowy CDT/WNTB nieco mniejszy czas reakcji. Najmniej wpływa stężenie katalizatora.

b) analiza przedziałów ufności

Na Rys. 64 przedstawiono aproksymowane wydajności ECDD/CDT z przedziałami ufności, otrzymane wg modelu rotalnego i ortogonalnego. Podobnie jak w przypadku konwersji CDT i selektywności ECDD/CDT niedokładność przewidywania według modelu rotalnego i

ortogonalnego rośnie ze wzrostem wydajności. Najdokładniejsze wartości aproksymowane w/g modelu rotalnego uzyskano przy stałym stężeniu katalizatora $0,004838 \text{ g/cm}^3$ (Rys. 64b, Tab. 70). Dla wartości aproksymowanych według modelu rotalnego w centrum planu szerokość przedziału ufności wynosi $\pm 3,0\%$ (ukł.8, Tab. 70), w układzie rotalnym $\pm 4,7\%$ (ukł.9), w ortogonalnym $\pm 6,8\%$ (ukł.10). Dla tych samych ustawień parametrów wejściowych także model ortogonalny aproksymuje z największą dokładnością (ukł.8, 9 i 10 Tab. 70).



Rys. 64. Wartości wydajności ECDD/CDT aproksymowane za pomocą modelu rotalnego i ortogonalnego wraz z wyznaczonymi przedziałami ufności

Model ortogonalny aproksymuje wydajności z większymi przedziałami ufności niż rotalny. Różnica pomiędzy szerokością przedziału, wyznaczoną dla wartości optymalnej, a szerokością przedziału ufności z centrum planu w układzie ortogonalnym jest mniejsza i wynosi $\pm 4,5\%$ ($U_{\text{ort}}(\text{ukł.4}) - U_{\text{ort}}(\text{ukł.8})$) (w rotalnym $\pm 6,1\%$). W centralnych punktach powierzchni odpowiedzi różnice w szerokościach przedziałów ufności są na tyle duże, że nie można obu modeli uznać za jednakowe pod względem dokładności aproksymacji (np. $U_{\text{ort}}(\text{ukł.1}) = \pm 4,03 < U_{\text{rot}}(\text{ukł.1}) = \pm 6,69$, Tab. 70)). Dopiero w układach rotalnym i ortogonalnym te różnice maleją i można przyjąć, że ze wzrostem wydajności ECDD/CDT oba modele mają podobną dokładność predykcji.

Tabela 70. Aproxymowane wartości wydajności ECDD/CDT i przedziały ufności w wybranych układach planu rotalnego i ortogonalnego

Wydajność ECDD/CDT	Katalizator x_2	CDT/WNTB x_1	Czas reakcji x_3	$\hat{y}_{irot}$ [%]	$\hat{y}_{iort}$ [%]	$\hat{y}_{iort} - \hat{y}_{irot}$ [%]	U_{rot} [%]	U_{ort} [%]
Nr ukl.				Rys. 64a				
1) centrum	0,002904	3	120	23,65	23,68	0,03	$\pm 4,03$	$\pm 6,69$
2) rot	0,004317	1,8109	120	38,38	39,62	1,24	$\pm 5,74$	$\pm 7,25$
3) ort	0,00486	1,3539	120	44,51	46,62	2,11	$\pm 7,83$	$\pm 9,03$
				Rys. 64b				
8) centrum	0,004838	3	70	21,97	20,17	-1,8	$\pm 3,01$	$\pm 5,68$
9) rot	0,004838	1,8109	100	37,55	37,63	0,08	$\pm 4,70$	$\pm 5,92$
10) ort	0,004838	1,3539	111	44,16	45,53	1,36	$\pm 6,82$	$\pm 7,67$
				Rys. 64c				
16) centrum	0,002904	1	70	37,73	38,41	0,69	$\pm 4,05$	$\pm 6,68$
17) rot	0,004317	1	100	47,46	48,54	1,08	$\pm 6,29$	$\pm 7,25$
18) ort	0,00486	1	111	49	50,95	1,95	$\pm 8,19$	$\pm 9,00$
4) opt	0,004838	1	120	49,58	52,2	2,61	$\pm 9,15$	$\pm 10,20$

Najbardziej zbliżone wartości aproksymowane w układach rotalnym i ortogonalnym uzyskano w obszarze zaznaczonym ramką na Rys. 63b. Różnice pomiędzy wartościami aproksymowanymi w tym obszarze wynoszą 1,8%, 0,08% i 1,36% (ukł. 8 - 10, Tab. 70). Z kolei najmniej zbieżne wartości aproksymowane w/g obu modeli otrzymano dla powierzchni odpowiedzi (Rys. 63a) w układach rotalnym 1,24% i ortogonalnym 2,11% (układy 2 i 3, Tab. 70). Ze wzrostem wydajności ECDD/CDT niedopasowanie modeli wyrażone w różnicach pomiędzy wartościami aproksymowanymi rośnie i osiąga najwyższą wartość 2,6% w układzie optymalnym.

Największe i podobne szerokości przedziałów ufności widoczne są w układzie „brzegowym” rotalnym 16 i ortogonalnym 17 (Tab. 71, Rys. 63c). W układach rotalnych uzyskano szerokości przedziałów ufności $\pm 7,63$ i $\pm 7,58$, w ortogonalnych $\pm 8,76\%$ i $\pm 8,79\%$. W tych układach aproksymacja była prowadzona dla stałego stosunku molowego CDT/WNTB=1. Aproxymacja przy stałym czasie reakcji 120 minut daje nieco dokładniejsze przedziały ufności (Rys. 63a, Tab. 71), ale o większym stopniu zróżnicowania w układach rotalnych. W układach brzegowych rotalnych szerokości przedziałów ufności wyniosły $\pm 5,57\%$ i $\pm 7,58\%$, w ortogonalnych były jednakowe $\pm 8,79\%$ i $\pm 8,79\%$. Jednak najlepsze rezultaty otrzymano dla wartości aproksymowanych przy stałym stężeniu katalizatora $0,004838 \text{ g/cm}^3$. Otrzymane tutaj szerokości przedziałów są najmniejsze w porównaniu z innymi powierzchniami odpowiedzi. W układach rotalnych szerokości przedziałów ufności wyniosły $\pm 4,76\%$ i

$\pm 6,39\%$, a w ortogonalnych $\pm 7,56\%$ i $\pm 7,59\%$. Z analizy danych przedstawionych w Tabeli 71 wynika, że w modelu rotalnym dokładność aproksymacji w dużej mierze zależy od skali.

Tabela 71. Wartości aproksymowane wydajności ECDD/CDT i przedziały ufności w wybranych układach brzegowych planu rotalnego i ortogonalnego

Wydajność ECDD/CDT	Katalizator x_2	CDT/WNTB x_1	Czas reakcji x_3	$\hat{y}_{irot}$ [%]	$\hat{y}_{iort}$ [%]	$\hat{y}_{iort} - \hat{y}_{irot}$ [%]	U_{rot} [%]	U_{ort} [%]
Nr ukl.				Rys. 63a				
1) centrum	0,002904	3	120	23,65	23,68	0,03	$\pm 4,03$	$\pm 6,69$
4) brzeg	0,002904	1	120	47	47,64	0,64	$\pm 7,58$	$\pm 8,79$
5) brzeg	0,00528	3	120	23,7	25,33	1,63	$\pm 5,57$	$\pm 8,79$
				Rys. 63b				
7) centrum	0,004838	3	70	21,97	20,17	-1,8	$\pm 3,01$	$\pm 5,68$
10) brzeg	0,004838	1	70	40,31	41,42	1,11	$\pm 6,39$	$\pm 7,56$
11) brzeg	0,004838	3	120	24,28	25,71	1,44	$\pm 4,76$	$\pm 7,59$
				Rys. 63c				
13) centrum	0,002904	1	70	37,73	38,41	0,69	$\pm 4,05$	$\pm 6,68$
16) brzeg	0,00528	1	70	40,17	41,25	1,08	$\pm 7,63$	$\pm 8,76$
17) brzeg	0,002904	1	120	47	47,64	0,64	$\pm 7,58$	$\pm 8,79$

Z punktu widzenia dokładności otrzymanych wyników w/g modelu rotalnego i ortogonalnego najbardziej wiarygodny zakres do wnioskowania na temat wpływu wybranych parametrów na wydajność ECDD/CDT znajduje się na Rys. 63b.

Modele rotalny i ortogonalny aproksymują zbliżone wartości wydajności ECDD/CDT, ale z inną dokładnością w centrum obszaru badań. Szerokości przedziałów w układzie optymalnym są duże i mają podobne wartości, zatem można uznać, że optymalne wartości wydajności aproksymowane przez oba modele nie różnią się istotnie statystycznie (ukł. 19, Tab. 70). Model rotalny jest dokładniejszy od ortogonalnego, to znaczy, że współczynniki b modelu oszacowane są precyzyjniej. Z tego powodu aproksymowane wartości wydajności przez model rotalny mają mniejszy błąd, co przekłada się na mniejsze szerokości przedziałów ufności. Odpowiedzi wielkości wyjściowej są wrażliwsze na zmiany wartości zmiennych niezależnych, co świadczy o tym, że wpływ poszczególnych zmiennych na wydajność jest silniej zaznaczony w wynikach doświadczalnych pochodzących z planu rotalnego. Z kolei niedokładność wartości przewidywanych przez model ortogonalny w podobnym stopniu zależy od wpływu stosunku molowego CDT/WNTB, stężenia katalizatora i czasu reakcji.

4.15.9. Podsumowanie i wnioski

1. Przeprowadzono optymalizację epoksydacji 1,5,9-cykłododekatrienu według dwóch planów doświadczalnych: ortogonalnego i rotacyjnego. Otrzymane wyniki wykorzystano do budowy i weryfikacji jakości matematycznych modeli. W tym celu zastosowano następujące metody wyboru najlepszego podzbioru zmiennych (i wyrazów modelu np. interakcji) R^2 , $R_{skor.}^2$, C_p i analizę reszt.
2. Na podstawie wyników każdego planu i dobranych zmiennych wejściowych zbudowano modele matematyczne: konwersji CDT, konwersji WNTB, selektywności ECDD/CDT i wydajności ECDD/CDT. Wykonano optymalizacje istotnych parametrów technologicznych epoksydacji 1,5,9-cykłododekatrienu przyjmując jako funkcje odpowiedzi: K_{CDT} – konwersję cykłododekatrienu, K_{WNTB} – konwersję wodoronadtlenku tert-butyłu, $S_{ECDD/CDT}$ – selektywność przemiany do epoksycykłododekadienu w odniesieniu do zużytego cykłododekatrienu i $W_{ECDD/CDT}$ – wydajność epoksycykłododekadienu w odniesieniu do wprowadzonego cykłododekatrienu.
3. Stwierdzono, że największy wpływ na zmiany wartości wszystkich funkcji odpowiedzi mają zmienne niezależne w postaci liniowej w kolejności: stosunek molowy CDT/WNTB (x_1), czas reakcji (x_3) i stężenie katalizatora (x_2). Siła predykcji tych zmiennych zależy od skali w jakiej mierzone są parametry i dlatego może się zmieniać, jeżeli statystyki opisujące jakość danego modelu obliczane są na podstawie rzeczywistych wielkości wejściowych.
4. Pomimo różnic w wynikach otrzymanych wg planu ortogonalnego i rotacyjnego, za które odpowiada inne rozmieszczenie punktów (układów) w obu planach, uzyskane optymalne wartości stosunku molowego i czasu reakcji w porównywanych funkcjach odpowiedzi dla konwersji CDT i wydajności ECDD/CDT są identyczne ($CDT/WNTB = 1$ i 120 min.). Tylko stężenia katalizatora mają nieco inne wartości.
5. Funkcje odpowiedzi **konwersji CDT** w/g planu ortogonalnego i rotacyjnego są podobne. Obie funkcje różnią się liczbą zmiennych (odpowiednio 9 i 10 wyrazów). Wartość współczynnika R^2 w modelu ortogonalnym jest nieco większa niż w rotacyjnym, gdzie $R^2=97,8\%$, ale model rotacyjny nie jest obciążony błędnym wyborem zmiennych ($C_p = 7,8 < C_{p,teor} = 9$) i ma dużo mniejszy średni kwadrat reszt $MSR_{rot}=9,1 < MSR_{ort}=19,4$. Test Chow nie wykazał różnic pomiędzy współczynnikami b w tych modelach (w teście Chow porównywano pełne modele), także walidacja krzyżowa pokazała, że w układach planu rotacyjnego X^{rot} i ortogonalnego X^{ort} oba modele aproksymują z podobną dokładnością. Model rotacyjny jest lepszy ponieważ umożliwia otrzymanie mniejszej wartości średniego kwadratu reszt $MSR=11,3$ przez aproksymację w układach ortogonalnych X^{ort} w porównaniu z $MSR=19,4$, wyznaczonym na podstawie danych rzeczywistych planu ortogonalnego. W

układach rotalnych X^{rot} model ortogonalny daje wartość $MSR = 6,6$, ale w modelu rotalnym w oparciu o dane rzeczywiste wynosi ona $9,1$, a więc różnica nie jest już tak duża. Ocena dokładności aproksymacji konwersji CDT i jakości współczynników b tych modeli wskazuje, że są one lepiej oszacowane w modelu rotalnym. Błędy standardowe współczynników w modelu rotalnym są mniejsze i wynoszą: dla $b_0=1,23$; b_1, b_2 i $b_3=0,82$; b_1^2, b_2^2 i $b_3^2=0,79$ i b_{12}, b_{13} i $b_{23}=1,07$, natomiast w modelu ortogonalnym dla $b_0=2,9$; b_1, b_2 i $b_3=1,33$; b_1^2, b_2^2 i $b_3^2=2,11$ i b_{12}, b_{13} i $b_{23}=1,56$. Pomimo tego, że błędy standardowe współczynników modelu rotalnego i ortogonalnego zostały obliczone na podstawie dwóch różnych planów, które są w różnej skali (mają inne wartości α), to ostatecznie uzyskane szerokości przedziałów ufności wartości funkcji i współczynników ($\hat{y}_i$ i b) są mniejsze w modelu rotalnym. Szerokość przedziału ufności optymalnej wartości konwersji CDT=66,2%, wyznaczonej z modelu rotalnego wynosi $\pm 11,0\%$, a optymalnej konwersji CDT=70,3% z modelu ortogonalnego $\pm 12,3\%$. Z uwagi na duże zakresy obliczonych przedziałów ufności i nakładanie się przedziałów można przyjąć, że obie wartości optymalne nie różnią się istotnie statystycznie.

6. Funkcje odpowiedzi **selektywności ECDD/CDT** ustalone w/g planu ortogonalnego i rotalnego różnią się w dużo większym stopniu. Model rotalny zawiera wszystkie wyrazy, natomiast ortogonalny 8. Współczynnik korelacji wielokrotnej w modelu ortogonalnym R^2 wynosi 96,5% i jest większy o ponad 7% od współczynnika R^2 z modelu rotalnego. Model ortogonalny nie jest obciążony błędnym wyborem zmiennych ($C_p=6,1 < C_{p,teor}=8$) i ma mniejszy średni kwadrat reszt $MSR_{rot}=7,5 > MSR_{ort}=4,7$. Obecność wszystkich wyrazów w modelu rotalnym i jednocześnie gorsze wartości statystyk R^2 i $R_{skor.}^2$ odzwierciedlają wpływ słabej jakości wyników, które posłużyły do budowy tego modelu. Test Chow nie potwierdził znaczących różnic pomiędzy współczynnikami b w obu porównywanych modelach. Bardziej interesujące wyniki otrzymano po przeprowadzeniu walidacji krzyżowej, gdzie w zamienionych układach z planu ortogonalnego X^{ort} i rotalnego X^{rot} oba modele aproksymowały z mniejszą precyzją. W modelu rotalnym nr 5 z układami ortogonalnymi X^{ort} błąd dopasowania modelu do danych wyrażony przez średni kwadrat reszt $MSR=21,1$ jest ponad cztery razy większy od błędu $MSR=4,7$ wyznaczonego dla modelu ortogonalnego nr 15 (Tab. 61). Model ortogonalny w układach rotalnych X^{rot} także aproksymuje gorzej i daje $MSR=10,7$ podczas gdy w modelu rotalnym było 7,5. Największy wpływ zmiany ustawień wartości wielkości wejściowych obserwuje się w modelu rotalnym przy zmianie planu X^{rot} na X^{ort} , gdzie średni kwadrat reszt wzrasta z 7,5 do 21,7. Świadczy to o małej odporności tego modelu na zmiany ustawień zmiennych niezależnych, a to oznacza, że niedokładność aproksymacji nie będzie jednakowa (lub zbliżona) w całym przyjętym zakresie zmian wielkości wejściowych. Dokładność aproksymacji selektywności i jakość współczynników b

jest większa w modelu ortogonalnym, co oznacza mniejsze szerokości przedziałów ufności wartości dla $\hat{y}_i$ i b . Błędy standardowe współczynników w modelu ortogonalnym z wyjątkiem b_0 i b_1^2 są mniejsze i wynoszą: dla $b_0=1,21$; b_1, b_2 i $b_3=0,65$; $b_2^2=1,04$ i $b_3^2=1,03$ i b_{12} i $b_{23}=0,77$, natomiast w modelu rotalnym dla $b_0=1,12$; b_1, b_2 i $b_3=0,74$; b_1^2 i $b_2^2=0,72$, $b_3^2=0,73$ i b_{12}, b_{13} i $b_{23}=0,97$. Wartości optymalne selektywności ECDD/CDT wyznaczone z modelu rotalnego i ortogonalnego są podobne i wynoszą odpowiednio 93,5 i 96,4%. Pomimo ich dużego podobieństwa różnią się stopniem dokładności, określonym przez szerokości przedziałów ufności. Wartość optymalna otrzymana z modelu ortogonalnego ma ponad dwukrotnie mniejszy przedział ufności $\pm 5,8\%$ w porównaniu z wartością optymalną pochodzącą z modelu rotalnego dla której przedział ufności wynosi $\pm 13,3\%$. Można więc stwierdzić, że w obszarze wysokich wartości selektywności model ortogonalny aproksymuje ponad dwa razy dokładniej niż rotalny.

7. Funkcje odpowiedzi **wydajności ECDD/CDT** w/g planu ortogonalnego i rotalnego są podobne. Model ortogonalny jest modelem pełnym, natomiast rotalny zawiera 9 wyrazów. Wartość współczynnika korelacji wielokrotnej R^2 w modelu ortogonalnym wynosi 97,4% i jest większa tylko o 1,3% od R^2 obliczonego dla modelu rotalnego. Bardziej przydatną w tym przypadku jest informacja, że różnica pomiędzy współczynnikiem R^2 a współczynnikiem skorygowanym $R_{\text{skor.}}^2$ jest mniejsza dla funkcji odpowiedzi otrzymanej z planu rotalnego, a także to, że funkcja ta posiada mniejszy średni kwadrat reszt, gdzie $\text{MSR}_{\text{rot}}=5,6 < \text{MSR}_{\text{ort}}=11,8$. Mniejsza wartość statystyki C_p Mallowa od teoretycznej ($C_p=8,7 < C_{p\text{teor}}=9$), wyznaczona dla modelu rotalnego wskazuje, że wybór wyrazów do budowy tego modelu jest poprawny. Test Chow potwierdził równość współczynników b w porównywanych modelach. Walidacja krzyżowa pokazała, że model rotalny w układach rotalnych X^{rot} daje $\text{MSR}=5,6$ a aproksymacja wartości wydajności przez ten model w układach ortogonalnych X^{ort} daje wzrost MSR do 8,1. Biorąc pod uwagę zmianę wielkości wejściowych z rotalnych na ortogonalne i na ich większe oddalenie od centrum planu w układach ortogonalnych należy stwierdzić, że różnica pomiędzy obliczonymi wartościami średnich kwadratów reszt nie jest duża. Większą zmianę w wartościach średnich kwadratów reszt MSR z 11,8 na 4,9 obserwuje się dla modelu ortogonalnego przy przejściu z układów X^{ort} na ustawienia zmiennych w układach rotalnych X^{rot} . Pomimo najmniejszego wyznaczonego średniego kwadratu reszt dla modelu ortogonalnego, trzeba zauważyć, że aproksymacja w układach rotalnych jest z reguły zawsze korzystniejsza niż w układach ortogonalnych. Im bardziej wartości wielkości wejściowych odbiegają od wartości centralnych, tym błąd aproksymacji jest większy. Na tej podstawie można się spodziewać, że zmiana układów rotalnych na ortogonalne da większe wartości MSR. W analizowanym przypadku „skok” średniego kwadratu reszt MSR jest

mniejszy w modelu rotalnym (zmiana MSR z 5,5 do 8,1) niż w ortogonalnym (zmiana MSR z 11,8 na 4,9). Świadczy to o większej odporności estymowanych współczynników w modelu rotalnym na zmiany wartości wielkości wejściowych. W tym modelu również wartości aproksymowane funkcji $\hat{y}_i$ i współczynniki b są szacowane z większą dokładnością. Błędy standardowe współczynników wydajności w modelu rotalnym są dużo mniejsze i wynoszą: dla $b_0=0,96$; b_1, b_2 i $b_3=0,64$; b_1^2 i $b_2^2=0,62$ i $b_3^2=0,63$ i b_{12} i $b_{13}=0,83$, a w modelu ortogonalnym $b_0=2,26$; b_1, b_2 i $b_3=1,04$; b_1^2, b_2^2 i $b_3^2=1,64$ i b_{12}, b_{13} i $b_{23}=1,21$. Wartość optymalna wydajności ECDD/CDT wyznaczona z modelu rotalnego wynosi 49,6% a z modelu ortogonalnego 52,4%. Szerokości przedziałów ufności dla wartości optymalnych wynoszą odpowiednio $\pm 9,15\%$ i $\pm 10,2\%$. Zbliżone wartości optymalne uzyskane w/g obu modeli, podobne szerokości przedziałów ufności i ich prawie całkowite nakładanie się wskazują, że obie wartości optymalne nie różnią się istotnie statystycznie i można przyjąć, że w obszarze wysokich wartości wydajności aproksymują z jednakową dokładnością.

8. Analiza macierzy kowariancji $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}$ planu ortogonalnego i rotalnego wykazała, że plan rotalny pozwala uzyskać bardziej dokładne (Tab. 43 i 44) i mniej obciążone (Tab. 45 i 46) wariancje współczynników b . Przekłada się to bezpośrednio na mniejsze wielkości błędów standardowych współczynników $s(b)$ (np. Tab. 48) i na mniejsze obciążenie wariancji wartości przewidywanej $D^2(\hat{y}_i)$ w członie $\mathbf{x}_k^T(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{x}_k$ (Tab. 54.). Z tego wynika, że budowa planu rotalnego umożliwia większą minimalizację błędów modelu, już na etapie planowania doświadczeń.

9. Z przeprowadzonych analiz wynika, że o jakości otrzymywanych modeli matematycznych decyduje dokładność otrzymywanych wyników i ich ustawienie względem poziomów zmiennych niezależnych. Wpływ jakości wyników jest dobrze widoczny w obu modelach matematycznych opisujących selektywność ECDD/CDT. Otrzymany model rotalny, pomimo tego, że zbudowany w oparciu o lepszy plan, wykazuje jednak gorsze dopasowanie do wyników doświadczalnych (gorsze statystyki R^2 , $R_{\text{skor.}}^2$ i MSR). Oznacza to, że selektywności ECDD/CDT pochodzące z przeprowadzonych epoksydacji w układach planu rotalnego były obciążone większymi błędami. Trzeba jednak zauważyć, że różnice w średnich wartościach aproksymowanych przez te modele (nakładane powierzchnie odpowiedzi) nie są duże i mają podobne wielkości jak w pozostałych porównywanych modelach. Oznacza to również, że słabszy model rotalny może także mieć wystarczającą wartość predykcyjną.

10. Przy porównywaniu parametrów wybranych modeli, zbudowanych na zmiennych nienormowanych i normowanych powstają trudności w interpretacji mocy wpływu poszczególnych zmiennych na zmienną zależną. Największe problemy powodowały zmienne niezależne, wyrażone w wartościach rzeczywistych, z których każda zmienna (stosunek

molowy CDT/WNTB, stężenie katalizatora i czas reakcji) była wyrażona w innej skali, co wpływało na duże zróżnicowanie wartości estymowanych współczynników b w modelach.

11. Wartości otrzymanych wyników z doświadczeń są funkcją wartości przyjmowanych przez zmienne wejściowe w planie eksperymentu. W punktach gwiazdnych i w centrum planu wartości rzeczywiste zmiennych niezależnych są takie same w obu planach. Ale im większe jest ramię gwiazdne α w planie tym bliżej środka znajdują się wartości wielkości wejściowych w jądrze planu. W planie rotalnym wartości zmiennych w jądrze planu rozmieszczone są bliżej centrum niż w planie ortogonalnym. Z tego powodu położenie punktów doświadczalnych (bardziej symetryczne w obszarze powierzchni odpowiedzi) mogło być lepiej „trafione” w te miejsca obszaru badań, w których badane zmienne niezależne mogły ujawnić nieco większy wpływ (bardziej wyraźny) na zmienną zależną. W modelach ortogonalnych nie zauważono tak silnego wpływu zmiennych niezależnych i ma to związek z innym udziałem efektów w otrzymanych wynikach.

12. Ważnym etapem jest właściwy dobór zmiennych niezależnych do budowy modelu matematycznego. Dobry model zapewnia możliwie najmniejszą wartość średniego kwadratu reszt MSR, który jest wykorzystywany przy szacowaniu dokładności wartości przewidywanych. Jest on tym czynnikiem, którego nie możemy przewidzieć na etapie planowania doświadczeń, ale możemy próbować go minimalizować przez ograniczenie wielkości błędów doświadczalnych.

Na podstawie przeprowadzonych badań, należy stwierdzić, że plany rotalne w odniesieniu do epoksydacji CDT za pomocą WNTB mają lepsze właściwości w porównaniu z planami ortogonalnymi ponieważ ich konstrukcja zapewnia większą minimalizację błędu modelu i dokładność aproksymacji jeszcze na etapie planowania doświadczeń. Jednak o jakości modeli decyduje nie tylko rodzaj planu, ale także wyniki doświadczeń. Z tego powodu nie wszystkie modele wskazywały na jednoznacznie uzasadnione użycie planu rotalnego. Najlepsze modele matematyczne konwersji CDT i wydajności ECDD/CDT otrzymano na podstawie wyników doświadczeń planu rotalnego, natomiast dla selektywności ECDD/CDT lepszy okazał się model z planu ortogonalnego. Z uwagi na ilość doświadczeń jaką trzeba przeprowadzić żeby otrzymać model, bardziej polecany jest plan ortogonalny, chociaż skutkuje to większymi błędami w dokładności estymatorów współczynników i większym błędem modelu. Należy tu jednak zauważyć, że w porównywanych modelach rotalnych i ortogonalnych różnice pomiędzy wartościami aproksymowanymi nie są zbyt duże i można przyjąć, że aproksymują podobne wartości, szczególnie w obszarach optymalnych. Na ich duże podobieństwo wskazują również wyznaczone wartości optymalne: konwersji CDT, selektywności ECDD/CDT i wydajności ECDD/CDT. Z drugiej strony trzeba jeszcze

uwzględnić dokładność szacowania wartości aproksymowanych. Bardziej dokładne wartości aproksymowane dają modele rotalne dla konwersji CDT i wydajności ECDD/CDT. Dla selektywności bardziej wiarygodnym okazał się model ortogonalny.

Zwykle zastosowanie planów z mniejszą ilością doświadczeń jest korzystniejsze, jeżeli tylko doświadczenia przeprowadzane są z dużą dokładnością lub gdy celem badań jest wstępne rozeznanie parametrów technologicznych procesu. Dotyczy to również sytuacji, gdy planuje się wykonanie dużej ilości powtórzeń doświadczeń z układów planu.

13. Optymalne wartości konwersji CDT, konwersji WNTB, selektywności ECDD/CDT i wydajności ECDD/CDT w/g planu rotalnego wynoszą: $K_{\text{CDT}}=66,2\%$, $K_{\text{WNTB}}=100\%$, $S_{\text{ECDD/CDT}}=93,5\%$, $W_{\text{ECDD/CDT}}=49,6\%$.

14. Optymalne wartości konwersji CDT, konwersji WNTB, selektywności ECDD/CDT i wydajności ECDD/CDT w/g planu ortogonalnego wynoszą: $K_{\text{CDT}}=70,3\%$, $K_{\text{WNTB}}=100\%$, $S_{\text{ECDD/CDT}}=96,4\%$, $W_{\text{ECDD/CDT}}=52,4\%$.

5. LITERATURA

1. R.A. Fisher, *The Design of Experiments*, Oliver & Boyd, Edinburgh, 1935.
2. G. M. Barrow, "Chemia fizyczna", Warszawa, 1971, PWN.
3. T. N. Baker, G.J. Mains, M. N. Sheng, J. G. Zajacek, *J. Org. Chem.*, 1973, **38**, 1145-1146.
4. M. G. Topuzova, S. V. Kotov, T. M. Kolev, *Appl. Catal. A: General* 2005, **281**, 157-165.
5. S. Khare, S. Shrivastava, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2004, **217**, 56.
6. K. Ambroziak, R. Pelech, E. Milchert, T. Dziembowska, Z. Rozwadowski, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2004, **211**, 14-15.
7. V. R. Choudhary, N. S. Patil, N. K. Chaudhari, S. K. Bhargava, *Catal. Comm.* 2004, **5**, 206.
8. Kuo-Tseng Li, I-Chun Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, **41**, 4031.
9. R. A. Sheldon, Synthesis of Oxiranes, In *Appl. Homog. Catal. Organomet. Comp.*, B. Cornils, W. A. Herrmann, Eds.: VCH: Weinheim, Germany, 1966.
10. *Pat. USA* 4,882,442 (1989).
11. S. A. Patel, S. Sinha, A. N. Mishra, B. V. Kamath, R. N. Ram, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2003, **192**, 58.
12. R. Antony, G. L. Tembe, M. Ravindranathan, R. N. Ram, *Polymer* 1998, **39**, 4329.
13. *Pat. USA* 5,807,803 (1998).
14. W. F. Brill, N. Indictor, *J. Org. Chem.* 1964, **29**, 710-712.
15. R. F. de Farias, U. Arnold, L. Martinez, U. Schuchardt, M. J. D. M. Janini, C. Airolidi, *J. Phys. Chem. Sol.* 2003, **64**, 2386.
16. H. Kanai, Y. Ikeda, S. Imamura, *Appl. Catal. A: General* 2003, **247**.
17. E. S. Gould, R. R. Hiatt, K. C. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, **90**, 4573-4576.
18. *Pat. USA* 4,864,041 (1989).
19. *Pat. bryt.* 927,048 (1960).
20. *Pat. USA* 4,021,454 (1977).
21. G. Lewandowski, E. Gruszkowska, E. Milchert, *J. Haz. and Mat.* 2005, **45-50**, 47-49.
22. K. Masters, Homogeneous transition-Metal Catalysis, Chapman & Hall, London, 1970, 21/23.
23. E. Milchert, Epoksydowanie olefin i chloroolefin za pomocą wodoronadtlenku t-butyłu, Technical University of Szczecin Press, Szczecin, 1991.
24. S.S. Sredniev, S.J. Kriukov, M.I. Farberov, Mechanism and reaction kinetics of 1,3-dimethyl-2-butene epoxidation by tert-butyl hydroperoxide, *Kinet. katal.* 16 (1975) 1472.
25. L. Friedman, H. Shechter, *Tetrahedron Lett.* 1961, **7**, 238.
26. M. S. Kharash, E. Jensen, W. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* 1947, **69**, 1100.
27. G. A. Stozhkova, T. V. Nikiforova, S. I. Kryukov, V. N. Leonov, *Petroleum Chemistry* 1996, **36**, 370.
28. V. Caps, Shi Chik Tsang, *Applied Catalysis A: General* 2003, **248**, 19.
29. W. R. Thiel, M. Angstl, N. Hansen, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 1995, **103**, 5.
30. R. A. Sheldon, J. A. Kochi, "Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Academic Press, New York, 1981.
31. R. A. Sheldon, J. A. van Doorn, *J. Cat.* 1973, **31**, 423.
32. F. P. Ballistreri, S. Failla, E. Spina, G. A. Tomaselli, *J. Mol. Catal.* 1988, **50**, 39.
33. E. O. Schlemper, G. N. Schrautzer, L. A. Hughes, *Polyhedron* 1984, **3**, 377.

-
34. J. Zhao, A. M. Santos, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2004, **222**, 265.
35. G. Wang, G. Chen, R. L. Luck, Z. Wang, Z. Mu, D. G. Evans, X. Duan, *Inorg. Chim. Acta* 2004, **357**, 3228.
36. Ying Zhang, Yong Zhang, X. Z. Chen, YinXi Zhang, *React. Funct. Polym.* 2001, **47**, 93.
37. H. Mimoun, M. Mignard, P. Brechot, L. Saussine, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 3711.
38. M. N. Sheng, J. G. Zajacek, *J. Org. Chem.* 1970, **35**, 1839.
39. N. N. Sheng, J. G. Zajacek, *Advan. Chem. Ser.* 1968, **76**, 418.
40. G. A. Barf, D. van den Hoek, R. A. Sheldon, *Tetrahedron* 1996, **52**, 12971.
41. British Plastics & Rubber on-line, www.polymer-age.co.uk/archive3.html
42. F.A. Chernyshkova, D.V. Mushenko, E.G. Lebedeva, V.V. Setenowa, *Neftepererab. Neftekhim.* 1973, **8**, 28.
43. *Pat. jap.* 56-104,877 (1981).
44. *Pat. jap.* 4513331 (1970).
45. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1969, **42**, 1604.
46. *Pat. Europ.* 0950659 (1999).
47. *Pat. USA* 6043383 (2000).
48. *Pat. USA* 6,172,243 (2001).
49. *Pat. ZSRR* 1171458 (1985).
50. Y. Kobayashi, *Tetr. Lett.* 1972, **50**, 5093.
51. E. Gruszkowska, G. Lewandowski, *Przem. Chem.* 2004, **80**(11), 561.
52. *Pat. jap.* 11130763 (1999).
53. G. N. Koshel, T. N. Antonova, M. I. Faberov, *Neftekhim.* 1976, **16**(1), 114.
54. Ch. R. Hicks, K.V. Turner „Fundamental Concepts in the Design of Experiments”, 1999, Oxford University Press, New York.
55. Fisher R. A.: The Design of Experiments., Oliver and Boyd, Edinburgh and London, 1955.
56. Rafajłowicz E.: Optymalizacja eksperymentu. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2005
57. D.C. Montgomery.: Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1976.
58. Box M. J., Draper N.R.: On Minimum-Point Second-Order Design. *Technometrics*, 1974, **16**, 613.
59. K. Mańczak, „Technika planowania eksperymentu”, WNT, Warszawa, 1976.
60. A. Strzałkowski, A. Śliżyński, „Matematyczne metody opracowywania wyników pomiarów”, PWN, Warszawa, 1973.
61. E. Pająk, K. Wiczorkowski, „Podstawy optymalizacji technologicznych w przykładach”, PWN, Warszawa – Poznań, 1982.
62. N. R. Draper, H. Smith, „Analiza regresji stosowana”, PWN, Warszawa, 1973.
63. J. Johnston, J. DiNardo, „Econometrics Methods”, The McGraw-Hill Companies, Inc., International Editions 1997, 110.
64. http://www.wsia.edu.pl/kowerski_kons/wykklad8_Zastosowanie_teorii_kointegracji_do_modelowania_rynku_w_finansowych.pdf
65. Z. Polański, „Planowanie doświadczeń w technice”, PWN, Warszawa, 1984, 39.
66. J. D. Jobson, „Applied Multivariate Data Analysis”, Springer-Verlag 1991, New York, Inc., 223.
67. G.E.P Box, K. B. Wilson, *Journal of the Royal Statistical Society B* 1951, **13**, 1.
68. A.J. Miller, Subset Selection in Regression, St Edmundsbury Press Ltd, Bury St. Edmunds, Suffolk, 1990.

-
69. R. Zieliński, Wybrane zagadnienia optymalizacji statystycznej, 1982, PWN, Warszawa.
 70. G.E.P Box, J. S. Hunter, *Technometrics* 1961, **3**, 311.
 71. A. Fries, W. G. Hunter, *Technometrics* 1980, **22**, 601.
 72. <http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html>
 73. M.L. Thompson, *Int. Stat. Rev.* 1978, **46**, 1.
 74. R.R. Hocking, *Biometrics* 1976, **32**, 1.
 75. F.J.Anscombe, John W. Tukey, The examination and Analysis of Residuals, *Technometrics* 1963, **5**,123.
 76. C.L. Mallows, Data analysis in regression context. Proc. Of Univ. of Kentucky conference on regression with a large number of predictor variables. W.O. Thomson and F.B. Cady (eds.), Dept. of Statist., Univ. of Kentucky, Lexington, Kentucky.
 77. E.I. George, *J.Amer. Stat. Assoc.* 2000, 1304.
 78. M.A. Efroymson, Multiple regression analysis, “*Mathematical Methods for Digital Computers*”, A. Ralston and H.S. Wilf (eds.), Wiley, New York, 1965.
 79. Neter, J., Wasserman, W., & Kutner, M. H. „Applied linear statistical models: Regression, analysis of variance, and experimental designs.”, Homewood, IL: Irwin, 1985.
 80. M.J.R. Healy, *J.R. Statist. Soc. A* 1984, 147, 608.
 81. D.A. Freedman, *The American Statistician* 1983, (vol), **37**, 152.
 82. N.R. Draper, H. Smith, “*Applied Regression Analysis*”, John Wiley & Sons, Inc., 1998 (3ed)
 83. J. Neter, W. Wasserman, M.H. Kutner, *Applied Linear Statistical Models*, Richard D. Irwin, Inc.,(2ed) 1985.
 84. www.mp.pl/artykuly/index.php?aid=10899&_tc=D6E8910C9F694119A386496DAF0CA6E7
 85. C.L. Mallows, *Technometrics* 1973, **15/4**, 662.
 86. Myers R. H., Vining G.G., Giovannitti-Jensen A., Myers S.L.: Variance Dispersion Properties of Second-Order Response Surface Designs. *Journal of Quality Technology*, 1992, **24**, 1.
 87. J.M. Lucas, *Technometrics* 1976, **18**, 411-417.
 88. G.E.P.Box, K.B. Wilson.: On the experimental attainment of optimum conditions. *J. Roy. Stat. Soc., ser. B*, 1951, 13, 1.
 89. G.E.P Box., N. R .Draper: *Empirical Model-Building and Response Surfaces*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1987.
 90. H. O.Hartley: Smallest composite design for quadratic response surfaces. *Biometrics*, 1959, **15**, 610.
 91. G.E.P.Box, D.W.Behnken: Some New Three level Designs for the Study of Quantitative Variables. *Technometrics*, 1960, **2**, 455.
 92. L.L.Pesocinski: D-optimum and quasi-D-optimum second-order design on a cube. *Biometrika*, 1975, **62**, 335.
 93. W. J.Westlake: Composite design based on irregular fractions of factorials. *Biometrics*, 1965, **21**, 325.
 94. D.H.Doeblert: Uniform Shell Designs, *Applied Statistics*, 1970, **19**, 231.
 95. P. W. Araujo, R. G. Brereton, *Trends in Analytical Chemistry*, 1996, **15** (2), 68.
 96. N. R.Draper, D. K. J. Lin: Small Response-Surface Designs. *Technometrics*, 1990, **32**, 187.
 97. R. L.Rechtschaffner: Saturated Fractions of 2^n and 3^n Factorial Design. *Technometrics*, 1967, **9**, 569.
 98. W.Notz : Minimal Point Second Order Designs. *Journal of Statistical Planning and Interference*, 1982, **6**, 47.
 99. K. G.Roquemore: Hybryd Design for Quadratic Response Surfaces. *Technometrics*, 1976, **18**, 419.

-
100. S.T.Webb: Small Incomplete Factorial Experiment Design for Two- and Three- Level Factors. Technometrics, 1971, **13**, 243.
101. A.T.Hoke:Economical Second-Order Designs based on Irregular Fractions of the $3n$ Factorial. Technometrics, 1974, **16**, 375.
- 102.T.I.Katsaounis, „Optimal small response surface design”
interstat.statjournals.net/YEAR/2000/abstracts/0012001.php
103. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section5/pri57.html>.
104. E. Grzywa, J. Molenda, “Technologia podstawowych syntez organicznych” WNT, Warszawa 2000.
105. E. Rytwińska „Epoksydowanie 1,5,9-cyklododekatrienu do 1,2-epoksy-5,9-cyklododekadienu”, 2007 r.
106. W. Kryszicki, J. Bartos, W. Dyczka, K. Królikowska, M. Wasilewski, „Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach” PWN, Warszawa 1994.
- 107 . <http://pl.wikipedia.org/wiki/Wielomian>