

水/二甲基乙酰胺/聚砜体系双结点线的神经网络预测

何雪忠^{1,2}, 张香平², 刘金盾¹, 张锁江²

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 基于实验数据, 采用人工神经网络对水/二甲基乙酰胺/聚砜体系的双结点线进行了预测. 设计并验证了具有两个输入神经元(体系温度和聚砜的质量分数)和两个输出神经元(水和二甲基乙酰胺的质量分数)的BP(Back Propagation)网络, 选取50组训练样本和39组检验样本分别对网络进行了训练与检验. 结果表明, 对水与二甲基乙酰胺质量分数的预测平均相对误差分别为1.86%和0.10%. 采用该网络能较好地预测常压下、20~60°C温度范围内水/二甲基乙酰胺/聚砜体系的双结点线.

关键词: 神经网络; 聚合物体系; 液-液相平衡; 双结点线; 预测

中图分类号: TQ015.9 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2004)02-0178-04

1 前言

膜分离是指以膜为手段, 以外界能量或化学位差为推动力, 对双组份或多组份混合物进行分离、分级、富集、提纯的过程^[1]. 膜分离过程的关键取决于膜性能的优劣, 而膜性能的好坏又取决于膜材料和制膜过程. 目前聚合物膜一直占据十分重要的地位, 其制备方法主要是浸没沉淀相转化法^[2]. 该方法的成膜机理在于, 通过聚合物体系中溶剂与非溶剂间的传质, 导致聚合物体系的液-液相分离, 最终形成具有多孔支撑层的非对称膜. 因此, 如何准确获得成膜体系在给定温度下的双结点线已成为优化制膜的基础.

在对聚合物体系热力学性质的研究中, Flory-Huggins理论是基本的理论模型^[3-5]. 一般认为, Flory-Huggins理论只适用于较高浓度的聚合物溶液. 而对于铸膜液体系, 稀相聚合物浓度一般很低, 因此Flory-Huggins理论只能是近似符合. 此外, 模型中组份间的二元相互作用参数较难确定, 而且受到实际物理意义约束的非线性模型的求解较为复杂, 不易得到收敛解, 因而应用起来较为不便. 作为一种实用有效的非线性预测方法^[6,7], 神经网络为人们提供了一种预测相平衡性质的方法^[8,9].

为此, 本文基于水(H₂O)/二甲基乙酰胺(DMAc)/聚砜(PSf)体系的液-液相平衡数据, 采用人工神经网络(ANN)对水/二甲基乙酰胺/聚砜体系的双结点线进行了预测, 旨在为湿法相转化成膜过程的热力学相平衡性质的预测提供一种有效的方法.

2 人工神经网络确定

2.1 BP(Back Propagation)网络

针对水/二甲基乙酰胺/聚砜成膜体系, 在压力不高的情况下, 忽略压力对制膜过程的影响, 研究该体系的液-液相平衡性质. 根据相律, 该体系的自由度为

$$F = \text{独立组份数} - \text{相数} + 1 = 3 - 2 + 1 = 2$$

采用由2个输入神经元(结点)、5个隐层结点和2个输出神经元所组成的BP网络, 其输入向

收稿日期: 2003-08-18, 修回日期: 2003-09-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20276073); 中国科学院多相反应重点实验室基金资助项目

作者简介: 何雪忠(1980-), 男, 浙江省衢州市人, 硕士研究生, 传质与膜分离专业; 张锁江, 联系人, E-mail: sjzhang@home.ipe.ac.cn.

量 $X_i=(x_i^1, x_i^2)$ 中, 各分量分别代表体系的温度和聚砜的质量分数, 而输出向量 $Y_i=(y_i^1, y_i^2)$ 中, 各分量分别为体系中非溶剂水和溶剂二甲基乙酰胺的质量分数. 令 $P_i=(X_i, Y_i)$ 为第 i 个训练样本, 通过网络对所有训练样本进行训练. 采用类似方法构造一定数量的检验样本, 对网络的训练结果进行检验. 如果训练和检验效果均能满足给定的精度要求, 则采用该网络对水/二甲基乙酰胺/聚砜体系在响应区内不同温度下的双结点进行预测, 最终得到该体系的双结点线.

2.2 网络权值的确定

对于所研究的水/二甲基乙酰胺/聚砜体系, 选用图 1 所示的网络拓扑结构, 该网络将有 20 个权值需要待定. 网络由输入层到隐含层采用 Sigmoid 激活函数, 而从隐含层到输出层则采用线性函数. 基于梯度搜索法(类似基于方向导数的 Newton-Raphson 法)进行网络训练, 由此来确定网络的权值.

2.3 BP 网络算法收敛标志

BP 网络的训练过程采用优化算法中常用的最速下降法, 通过误差反向传播实现权值更新, 由此得到较优的收敛解. 网络的训练和检验效果可通过平均相对误差(ARD)和均方差(MSE)来考察, 其定义如下:

$$ARD = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}}}{y_i^{\text{exp}}} \right|}{N} \times 100\%$$

式中 y_i 为样本的输出变量, N 为样本数.

3 结果与讨论

3.1 网络的训练与检验效果

采用文献[4]中报道的实验数据, 温度和质量分数范围列于表 1 中. 选取其中 50 组数据作为训练样本, 39 组数据作为检验样本.

表 1 H₂O/DMAc/PSf 体系双结点线的实验数据范围^[4]
Table 1 Experimental data range of binodal curve for the H₂O/DMAc/PSf system^[4]

T (°C)	$x_m \times 10^2$			Data sets
	PSf	Water	DMAc	
20	0.05~20.10	3.32~4.99	76.6~95.0	23
30	0.47~16.20	3.63~4.62	80.2~94.9	15
40	0.45~9.94	4.12~4.77	85.9~94.8	16
50	2.63~24.10	3.67~4.76	72.2~92.6	15
60	1.21~30.00	3.58~5.04	66.4~93.7	20

Note: x_m indicates mass fraction.

样本训练和检验结果的平均相对误差(ARD)和均方差(MSE)如表 2 所示. 从表可看出, 网络对 50 组训练样本和 39 组检验样本进行训练与检验所得到的 ARD 和 MSE 均很小. 对于非溶剂水, 网络检验的平均相对误差为 1.86%, 而对于溶剂二甲基乙酰胺, 其平均相对误差为 0.10%. 图 2 和 3 对网络在训练与检验过程中的计算值和实验数据进行了比较. 采用线性函数 $y=x$ 拟合, 对于溶剂二甲基乙酰胺, 其训练和检验的拟合精度(R^2)分别为 0.9999 和 0.9991, 而对于非溶剂水, 其相应值分别为 0.9829 和 0.9422. 以上结果表明通过合理地选取和训练所得到的网络具有较高的预测精度.

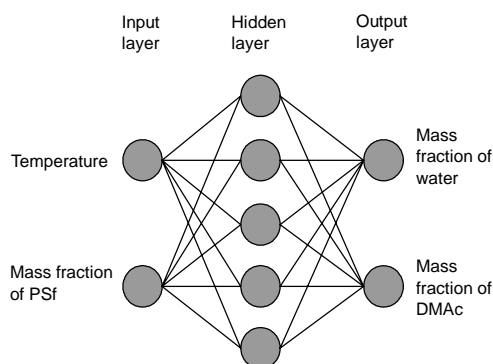


图 1 神经网络结构

Fig.1 Neural network architecture

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}})^2}{N}$$

表 2 网络的训练和检验误差
Table 2 The training and test errors of neural network

Variables	Training (50 sets)		Test (39 sets)	
	ARD (%)	MSE $\times 10^7$	ARD (%)	MSE $\times 10^6$
Mass fraction of water	1.05	3.38	1.86	2.14
Mass fraction of DMAc	0.045	3.58	0.10	2.53

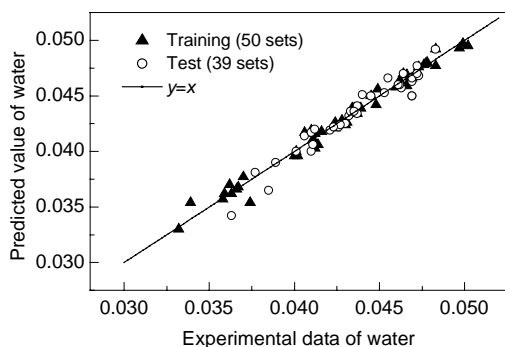


图 2 网络对水的质量分数的预测性能
Fig.2 ANN's performance of training and testing for water

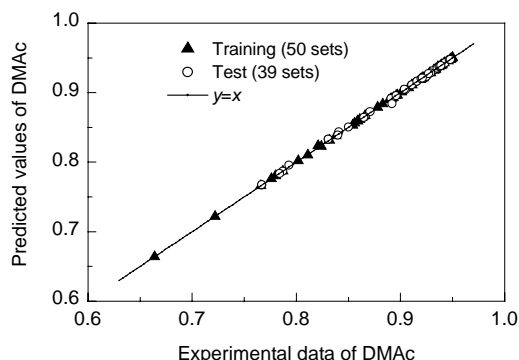


图 3 网络对二甲基乙酰胺质量分数的预测性能
Fig.3 ANN's performance of training and testing for DMAc

3.2 网络的预测性能

图 4 给出了 20°C 和 40°C 下网络预测的双结点线与实验数据的比较. 不难看出, 在该温度范围内, 网络的预测结果和实验数据吻合较好, 表明该网络对水/二甲基乙酰胺/聚砜体系的双结点线具有良好的预测精度. 以上结果表明, 本文建立的网络方法能够较好地预测水/二甲基乙酰胺/聚砜体系在 20~60°C 温度范围内任意温度下的双结点线.

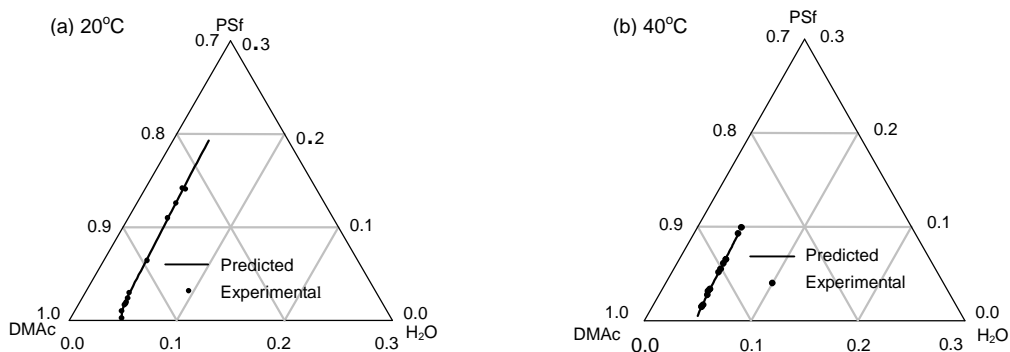


图 4 20°C 和 40°C 时 H₂O/DMAc/PSf 体系双结点线的网络预测值与实验数据的比较
Fig.4 Comparison of predicted and exp. data of binodal curve for H₂O/DMAc/PSf system at 20°C and 40°C

图 5 给出了 25°C 和 45°C 下网络预测的水/二甲基乙酰胺/聚砜体系的双结点线. 应当指出, 文献中并未报道该聚合物体系在这两个温度下的热力学实验数据, 采用人工神经网络预测了响应区内的这些数据, 在一定程度上填补了热力学实验数据的缺乏, 由此所得到的双结点线可以用于指导非对称膜制备的实验.

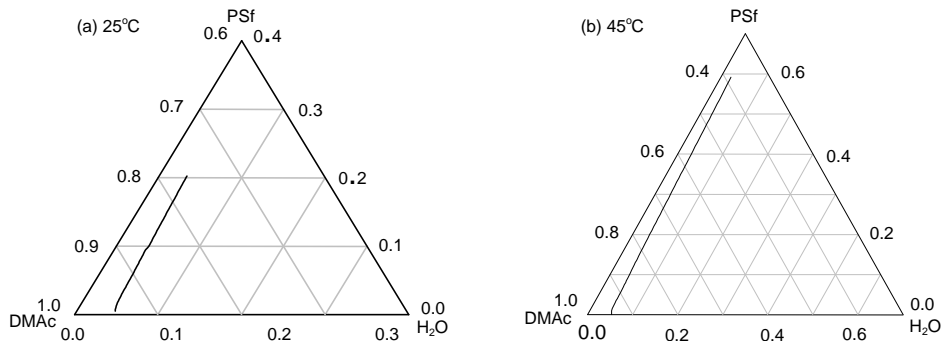


图5 预测 25°C 和 45°C 下 H₂O/DMAc/PSf 体系的双结点线
Fig.5 Predicted binodal curve of H₂O/DMAc/PSf system at 25°C and 45°C

4 结论

(1) 采用具有两个输入神经元和两个输出神经元的 BP 网络,通过对 50 组训练样本和 39 检验样本进行训练与检验,成功地预测了水/二甲基乙酰胺/聚砜体系的液-液相平衡性质.结果表明,该网络对水和二甲基乙酰胺质量分数的预测平均相对误差分别为 1.86% 和 0.10%.

(2) 采用该网络预测了在常压、温度 20~60°C 条件下水/二甲基乙酰胺/聚砜体系的双结点线,所预测的结果可用来指导非对称分离膜制备的实验.

参考文献:

- [1] 高以恒, 叶凌碧. 膜分离技术基础 [M]. 北京: 科学出版社, 1989. 2-4.
- [2] Mulder M. 膜技术基本原理 [M]. 李琳译. 北京: 清华大学出版社, 1999. 47-51.
- [3] Kim J Y, Lee H K, Baik K J, et al. Liquid-Liquid Phase Separation in Polysulfone/Solvent/Water Systems [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1997, 65: 2643-2653.
- [4] Li S, Jiang C, Zhang Y. The Investigation of Solution Thermodynamics for the Polysulfone-DMAc-Water System [J]. Desalination, 1987, 62: 79-88.
- [5] Altena F W, Smolders C A. Calculation of Liquid-phase Separation in a Ternary System of a Polymer in a Mixture of a Solvent and a Nonsolvent [J]. Macromolecules, 1982, 15: 1491-1497.
- [6] 杨浩. 模型与算法 [M]. 北京: 北方交通大学出版社, 2002. 182-194.
- [7] 何小荣. 化工过程优化 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2002. 275-292.
- [8] Noever D, Pusey M L, Forsythe E L, et al. Artificial Neural Network Prediction of Tetragonal Lysozyme Face Growth Rates [J]. J. Crystal Growth, 1996, 167: 221-236.
- [9] Piotrowski K, Piotrowski J, Schlesinger J. Modelling of Complex Liquid-Vapour Equilibrium in the Urea Synthesis Process with the Use of Artificial Neural Network [J]. Chem. Eng. Process, 2003, 42: 285-289.

Prediction of Binodal Curve of H₂O/DMAc/PSf System by ANN Method

HE Xue-zhong^{1,2}, ZHANG Xiang-ping², LIU Jin-dun¹, ZHANG Suo-jiang²

(1. Sch. Chem. Eng., Zhengzhou Univ., Zhengzhou, Henan 450002; 2. Inst. Process Eng., CAS, Beijing 100080, China)

Abstract: Based on the literature data, a Back-Propagation (BP) network was designed for prediction of liquid-liquid equilibrium properties of H₂O/DMAc(*N-N*-dimethylacetamide)/PSf(polysulfone) system in terms of the ANN (Artificial Neural Network) theory. Two input neurons (temperature and mass fraction of PSf) and two output neurons (mass fractions of water and DMAc) have been chosen as variables of the network. The results show that predicted ARD (average relative deviation) values of water and DMAc concentrations are 1.86% and 0.10%, respectively, therefore the proposed ANN method in this work could be used to predict the binodal curve of H₂O/DMAc/PSf system in the temperature range from 20 to 60°C. From this work, it can be concluded that the properly selected and trained network provides an effective method for prediction of the liquid-liquid equilibrium properties of H₂O/DMAc/PSf system, which could be used for guiding experimental researches in preparation of asymmetry polymer membrane.

Key words: neural network; polymer system; liquid-liquid equilibrium; binodal curve; prediction