

# 离子液体双水相体系相平衡的动态参数模拟

吕会超,王艳飞

(安阳工学院 化学与环境工程学院,河南 安阳 455000)

**摘 要:**基于离子液体双水相体系相平衡组成的高度不对称性,提出了“动态参数”模拟的概念,以体系在 298.2 K、308.2 K 和 323.2 K 温度下的数据为样本,建立了神经网络关联模型,经比较,其精度优于文献中的 Othmer-Tobias/Bancroft 方程.此外,模型对实验数据的依赖性较弱,在一定的范围内,具有对体系相平衡组成进行直接预测的能力.

**关键词:**离子液体;双水相体系;相平衡;动态参数;神经网络

**中图分类号:**O642.4

**文献标志码:**A

将两种水溶性的聚合物(如:聚乙二醇和葡聚糖)或者是一种聚合物和一种盐(如:聚乙二醇和硫酸铵)溶于水,在适当的温度和浓度下,溶液会分成两个互不相溶的液相,由于在两相中水的含量均很高,这样的体系被称为双水相体系<sup>[1-2]</sup>.相比于传统的有机萃取剂,它对环境的污染较小,且不易造成被萃取物的降解和变性,因此,特别适合于一些生物活性物质的萃取和分离过程<sup>[3-7]</sup>.近年来,人们发现某些离子液体也可用来形成双水相体系<sup>[8-12]</sup>,而且含离子液体的双水相体系具有更好的化学稳定性以及溶解能力,因而对此类体系的研究吸引了众多研究者的注意力.

众所周知,相平衡数据是萃取分离过程中的基础数据之一.实验测量是获得相平衡数据最为直接的途径,但受到实验设备和条件的限制,有时无法测得急需的数据,即使能够测出,有限的数量往往不能充分满足设计的需求,在这种情况下,一个计算精度较高且对实验测量依赖较低的模型就显得尤为重要了.所谓相平衡模型,就是能通过相平衡数据相关的变量来较为准确地计算相平衡数据,这就需要所建模型具有洞察存在于这些变量与相平衡数据之间复杂联系的能力,具体到所研究的双水相体系,由于其相平衡组成的特殊性,想要准确地进行描述,对上述能力的要求就更为苛刻.人工神经网络(简称神经网络),是一种部分模拟人脑机制的模型,凭借其较为独特的构建思想及运行模式,尤其擅长捕捉隐藏在输入-输出变量之间复杂的非线性关系,相比于传统的热力学模型和经验关联式,具有变量选择较为灵活、不涉及抽象的理论基础和计算精度较高等优势,或许更适合作为离子液体双水相体系的相平衡数据模型<sup>[13-16]</sup>.

此项工作采用神经网络对[Bmim]BF<sub>4</sub>(1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐)/Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(柠檬酸钠)和[Bmim]BF<sub>4</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(柠檬酸铵)两种离子液体双水相体系的相平衡数据<sup>[10]</sup>进行了关联:首先,模型输入变量的选择尽量不采用实验所测的相平衡组成数据,减弱了模型对实验测量的依赖性,之后,针对体系相平衡组成的特点,提出了模型参数随输出变量的变化而改变、即所谓“动态参数”的概念,来获得满意的计算精度;最后,为了进一步展现模型的精度,又将所得结果与文献中的方法进行了比较.

## 1 模型建立

### 1.1 神经网络简介

神经网络一般由输入层、隐含层和输出层构成,每一层包含若干神经元且层与层之间存在连接(图 1).

收稿日期:2014-12-17;修回日期:2015-06-13.

基金项目:国家自然科学基金(21406002)

第 1 作者简介(通信作者):吕会超(1979-),男,河北邯郸人,安阳工学院讲师,硕士,研究方向:化工相平衡, E-mail: lvhuichao\_7910@126.com.

其基本的运作过程包括前向计算和误差反传两部分<sup>[13]</sup>. 在前向计算过程中,输入层的神经元接收到来自外部世界的的数据( $e_i$ ),然后分别配以权重系数( $w_{ji}$ ,表示不同输入值对最终计算值的贡献是存在差异的),再输送至隐含层,这里的每个神经元汇总加权后的输入数据,再配以自己的阈值( $b_{hj}$ )并使用相同的转换函数( $f_h$ )处理后得到隐含层的输出值( $z_j$ ):

$$z_j = f_h \left( \sum w_{ji} \cdot e_i + b_{hj} \right). \quad (1)$$

隐含层常用的转换函数是 sigmoid 型函数,它是一种饱和函数,即当输入值过大时,输出值也会在一定的范围,从而保证了网络的收敛性:

$$f_h = \frac{1}{(1 + \exp(-x))}. \quad (2)$$

隐含层的工作完成后,数据将进入输出层,并产生网络输出值( $o_k$ ),这一过程所涉及的运算是相似的:

$$o_k = f_o \left( \sum w_{kj} \cdot z_j + b_{ok} \right), \quad (3)$$

其中, $w_{kj}$ 表示隐含层—输出层间的权重系数, $b_{ok}$ 是输出层神经元阈值, $f_o$ 表示输出层的转换函数:

$$f_o(x) = x. \quad (4)$$

若前向计算得到的输出值与期望值之间存在误差,神经网络便将产生的误差信号反向传递以调整模型参数,调整后可再一次进行前向计算,直到网络误差低于事先的设定值为止.这一过程称为误差反传.

由上可知,神经网络并没有一个明确的模型公式,这是与常规的模型所不同的,但它也具有表征模型特征的一些运算规则和模型参数,通过调节自身参数可使得网络输出值与真值之间达成一致,同时也建立了输入—输出变量之间的联系,这又与一般的方法是相似的.

## 1.2 输入、输出变量的选择

模型的输入、输出变量均来自于所研究的对象.离子液体双水相平衡体系的基本变量包括平衡温度( $T$ )、离子液体以及柠檬酸盐在两相中的质量分数( $w_1^{op}$ ,  $w_1^{ot}$ 和  $w_2^{op}$ ,  $w_2^{ot}$ ),这里的  $top$  和  $bot$  分别表示平衡体系中的上相(密度较低)和下相(密度较高).为了减少对实验数据的依赖性,在工作中,选择了平衡温度( $T$ )

和样本中两组分的总组成( $RMS = 0.5 \cdot \sum_{I=1}^N \left[ \sum_{J=2}^3 (x_j^{al} - x_j^{xp})_I^2 + \sum_{K=1}^3 (x_k^{al} - x_k^{xp})_I^2 \right]$ ,  $RMS \leq error$ )作为神经网络的输入变量,这里所谓的总组成,是在实验测量之前就已知原料总配比.此外,为了使模型能够描述含有不同种盐( $Na_3C_6H_5O_7$ 和  $(NH_4)_3C_6H_5O_7$ )的两个双水相体系的相平衡,盐的分子量( $MW_{salt}$ ),也被选为输入变量来简单地地区分钠盐和铵盐.综上所述,模型应具有4个输入变量,分别是  $T$ 、 $MW_{salt}$ 、 $AAD_x = \sum_{I=1}^{N_p} \left( \sum_{J=2}^3 |x_j^{al} - x_j^{xp}|_I + \sum_{K=1}^3 |x_k^{al} - x_k^{xp}|_I \right) / 5N_p$ 和  $w_2$ .需要指出的是,为了保证网络的收敛,需将  $T$ 和  $MW_{salt}$ 按一定的比例缩小至(0,1)的范围(图1).而模型的输出变量是相平衡时两相的组成,即上述的4个质量分数( $w_1^{op}$ ,  $w_1^{ot}$ 和  $w_2^{op}$ ,  $w_2^{ot}$ ).

神经网络在应用于相平衡数据的计算时,若输出变量有多个,一般地,是将这些变量安排在同一模型中,且使用一套固定的参数进行关联;工作研究了在此种情况下神经网络对体系相平衡组成的关联效果,结果表明,这样做并不能获得令人满意的精度,这是由于双水相体系各组分在两相中的质量分数存在明显差异而造成的:其上相富含离子液体而盐的含量很低,下相与之相反,富含盐而离子液体的含量很低.也就是说,由于体系组成的高度不对称性使得上述方法不能同时对多个输出变量给出较高的计算精度.

为了使得神经网络能够较好地关联体系的相平衡数据,在考虑到这些变量之间并不存在相互依赖关系的基础上,针对所研究对象的特点,提出了“动态参数”的概念,也即将4个变量独立地进行关联,不同的变量采用不同的模型参数.至此,就完成了神经网络输入、输出变量的选择.相应地,输入层和输出层的神经元个数应与输入、输出变量的个数一致(图1,这里的“ $d$ ”表示动态的含义).

## 1.3 隐含层神经元数目以及系统误差的确定

在输入、输出层变量以及相应的神经元数目确定后,对相平衡数据的准确模拟还需要合适的系统误差( $error$ )和隐层神经元数目,这两者是在具体的网络运算过程中获得的,所用到的数据样本见表1.定义如下误差函数:

$$RMS = 0.5 \cdot \sum_{i=1}^N (X^{cal} - X^{exp})^2, \quad (5)$$

这里,  $N$  表示样本总数,  $X$  表示 4 个相平衡组成 ( $w_1^{top}$ ,  $w_1^{bot}$  和  $w_2^{top}$ ,  $w_2^{bot}$ ) 中的任意一个, 上标“cal”和“exp”分别表示计算值和实验测量值, 则网络收敛的条件是:

$$RMS \leq error. \quad (6)$$

以“尽量减小系统误差以获得满意的精度”为原则, 通过反复试算, 针对 4 个相平衡组成, 得到合适的  $error$  值为 (0.0005, 0.0003 和 0.00003, 0.00025). 此外, 对隐层神经元数目也进行了研究, 结果表明: 在  $error$  值确定的情况下, 改变隐层神经元数目对计算精度的影响并不太明显, 主要是影响运算速度, 在兼顾 4 个相平衡组成运算速度的基础上, 同时也考虑了模型形式上的统一, 最终确定隐层神经元数目为 5. 所建立的神经网络模型结构如图 1 所示, 相应的模型参数列于表 2 中.

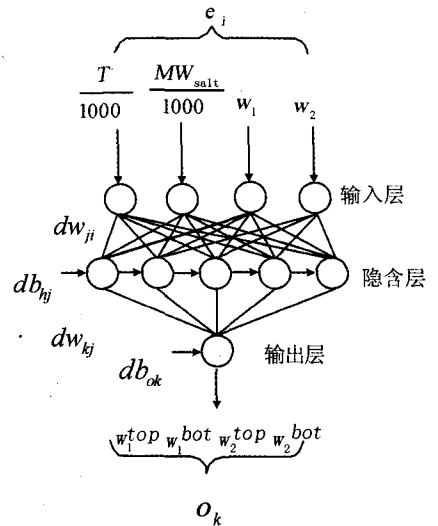


图1 优化的神经网络结构

## 2 结果与讨论

在计算精度方面, 将所建模型与文献中使用的 Othmer-Tobias/Bancroft 方程<sup>[10]</sup>进行了比较, 结果仍列于表 1 中(后 4 列数据), 从中可以看出, 前者(a)的精度是优于后者(b)的. 这里, 标准偏差 SD 的计算公式如下:

$$SD_j = \left[ \sum_{i=1}^{N_p} \frac{(\omega_{i,j}^{top,cal} - \omega_{i,j}^{top,exp})^2 + (\omega_{i,j}^{bot,cal} - \omega_{i,j}^{bot,exp})^2}{2N_p} \right]^{0.5} \quad (7)$$

其中,  $N_p$  表示每个体系的样本数,  $j = 1$  或 2 表示组分 1(离子液体)或组分 2(柠檬酸盐).

此外, 还通过作图进一步验证了模型的精度. 图 2 反映的是  $[Bmim]BF_4/Na_3C_6H_5O_7$  双水相体系的双节点线随温度的变化情况, 除了计算值与实验数据较好的吻合度之外, 从中还可以看出, 随着温度的升高, 由计算所得的相平衡组成所绘出的节点线逐渐向两相区收缩(也即两相区区域随温度的升高而缩小), 这与文献中报道的趋势<sup>[10]</sup>也是一致的.

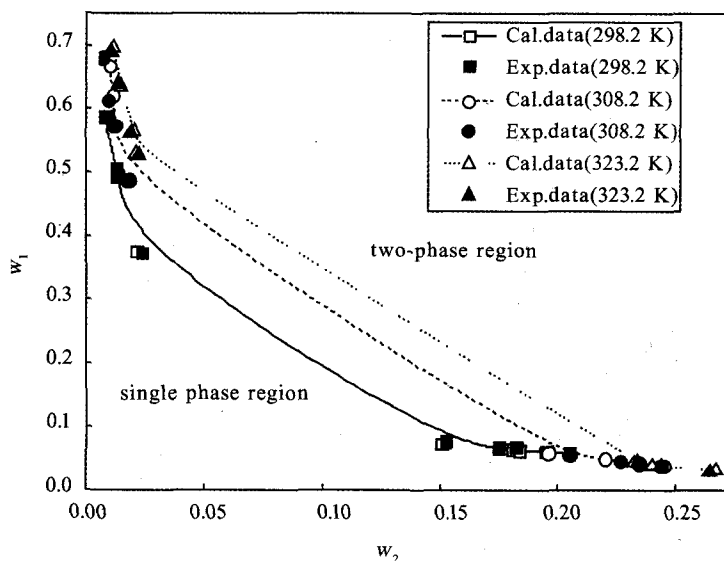


图2  $[Bmim]BF_4+Na_3C_6H_5O_7+H_2O$ 体系双节点线随温度的变化

尽管神经网络在处理复杂的非线性输入-输出问题方面确有优势, 但由于在一个模型中涉及的信息量往往较多, 且仅使用一套固定参数, 这种做法并非总是能够令人满意, 这时就需要采取一些合理的措施来改

善其计算精度,当然,具体该采取何种措施,要根据所研究对象的特点来定.我们所研究的双水相体系就是一个例子,若对于神经网络仍采用“使用一套固定参数”的做法,所得计算结果的精度是比较低的,针对体系相平衡组成的特点,所采用的“动态参数”法对提高模型的计算精度证明是有效的.近年来,由于双水相萃取在生物下游工程领域发挥着越来越重要的作用,新的双水相体系也不断地被人们所发现,相比于“一个模型,一套参数”的传统模式,“动态参数”法对进一步研究神经网络在双水相体系相平衡领域的应用具有较高的指导意义.

不可否认的是,神经网络虽然能够提供较高的计算精度,但在机理解释以及模型参数是否具有明确的物理化学含义方面,不如具有良好理论基础的热力学模型,从这个角度来讲,应加强对神经网络的理论研究,进一步明确其模型参数与所研究对象间的内在联系,这样有助于我们更好地利用它来解决问题.

### 3 结论

针对离子液体双水相体系的特点,提出了“动态参数”模拟的方法,建立了体系相平衡数据的神经网络模型;由于模型的输入变量未采用实验所测数据,减弱了其对实验测量的依赖性,若不远离所研究的温度范围,使用该模型可以对体系的相平衡数据做出预测,因此,对相关分离设备的设计以及工艺过程的优化均具有一定的辅助作用.

表1 数据样本以及不同模型的精度对比

数据样本	T/K	100SD <sub>1</sub> <sup>a</sup>	100SD <sub>1</sub> <sup>b</sup>	100SD <sub>2</sub> <sup>a</sup>	100SD <sub>2</sub> <sup>b</sup>
[Bmim]BF <sub>4</sub> + Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O	298.2308.2	0.29	1.05	0.44	1.46
(MW <sub>salt</sub> = 258.0)	323.2	0.610.41	1.20	0.42	1.61
			0.70	0.20	0.72
[Bmim]BF <sub>4</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O	298.2	0.53	0.38	0.44	0.34
(MW <sub>salt</sub> = 243.0)	308.2	0.85	1.04	0.27	0.99
	323.2	0.61	1.29	0.13	1.34
平均		0.55	0.94	0.32	1.08

表2 相应的模型参数

输出变量	输入层—隐含层				隐含层—输出层		
	权重				阈值	权重	阈值
	$dw_{j1}$	$dw_{j2}$	$dw_{j3}$	$dw_{j4}$	$db_{hj}$	$dw_{lj}$	$db_{ok}$
$w_1^{op}$	-0.688 9	-0.773 7	-0.540 6	0.504 6	-0.527 4	-0.573 9	
	-6.161 3	-4.654 5	2.414 5	7.852 1	4.249 5	7.702 3	
	-1.915 1	-4.125 8	-1.589 8	6.513 1	0.146 8	-5.943 5	1.066 6
	2.805 7	4.069 9	-5.950 0	2.196 8	-2.189 3	4.678 0	
	5.753 2	-5.967 0	-2.032 1	-8.497 2	3.719 9	-7.566 4	
$w_2^{op}$	-0.349 5	0.129 7	-0.470 2	-0.294 1	-0.171 1	-0.073 6	
	-0.382 0	-0.239 3	-0.078 9	0.326 7	-0.038 0	0.109 3	
	0.897 8	-1.347 0	-0.283 9	-0.294 9	-0.096 3	1.564 7	0.060 0
	-0.705 1	0.519 3	0.284 9	0.426 0	0.265 6	-0.854 0	
	-0.454 9	0.350 5	-0.435 6	-0.044 1	-0.196 7	-0.594 8	
$w_3^{ot}$	-1.200 4	-0.803 6	1.023 6	-2.363 0	-0.876 2	1.930 1	
	-0.249 2	-1.221 2	-0.893 7	1.600 0	-0.501 0	1.616 7	
	0.478 0	-0.993 0	-0.690 9	0.289 2	-0.221 3	1.073 6	-0.404 7
	-0.093 6	0.604 9	0.061 9	0.751 3	0.412 1	-0.929 2	
	-0.185 0	0.254 4	-0.336 0	-0.088 5	-0.198 6	-0.376 0	
$w_4^{ot}$	-0.561 1	0.288 1	-0.679 0	0.521 9	-0.235 6	-0.712 7	
	-1.664 5	-4.381 2	2.104 9	3.011 2	-1.310 2	4.268 3	
	1.914 3	-1.288 4	-1.680 5	0.292 6	1.453 2	2.422 3	-0.286 4
	-0.490 6	0.193 6	0.283 6	0.397 1	0.295 3	-0.654 0	
	-1.006 9	1.762 5	-0.185 8	0.809 8	0.085 0	-2.205 3	

## 参 考 文 献

- [1] 黎志德, 蚁细苗, 黄思鸿, 等. 聚乙二醇-硫酸铵双水相体系萃取  $\alpha$ -葡聚糖酶[J]. 甘蔗糖业, 2013(1): 38-42.
- [2] 范 芳. 双水相萃取技术的应用进展[J]. 化学与生物工程, 2011, 28(7): 16-20.
- [3] 李宇亮, 赵学伟, 杨丽衡, 等.  $[\text{Epy}]\text{BF}_4 - (\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$  双水相体系液液相平衡测定及其关联[J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(2): 212-216.
- [4] 李海鑫, 孙 波, 赵 晓, 等. 超滤离心在双水相萃取大肠杆菌谷氨酸脱羧酶中的应用[J]. 现代化工, 2014, 34(4): 74-77.
- [5] 彭 胜, 彭密军, 卜晓英, 等. 双水相体系萃取分离杜仲叶中桃叶珊瑚甙的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(2): 264-267.
- [6] 孙 晨. 双水相萃取技术在食品工业中应用[J]. 粮食与油脂, 2011, (9): 6-8.
- [7] Zafarani-Moattar M T, Abdizadeh-Aliyar V. Phase Diagram for (Liquid+Liquid) and (Liquid+Solid) Equilibrium of Aqueous Two-Phase System Containing (Polyvinylpyrrolidone 3500 (PVP<sub>3500</sub>) + Sodium sulfite ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) + Water) at Different Temperatures[J]. J Chem Thermodyn, 2014, 72: 125-133.
- [8] 谢秀娟, 张振新. 离子液体双水相萃取荧光法测定维生素 B<sub>6</sub>[J]. 分析科学学报, 2011, 27(4): 513-515.
- [9] 崔运成, 陈 璐, 张丽滢, 等. 离子液体双水相萃取-HPLC 法测定环境水样中痕量 DEP 的研究[J]. 吉林师范大学学报: 自然科学版, 2013, 34(4): 34-36.
- [10] Han J, Pan R, Xie X Q, et al. Liquid-Liquid Equilibria of Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate + Sodium and Ammonium Citrate Aqueous Two-Phase Systems at (298.15, 308.15, and 323.15) K[J]. J Chem Eng Data, 2010, 55(9): 3749-3754.
- [11] Santos J H, Ventura S P M, Coutinho J A P, et al. Ionic Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems as A Versatile Tool for the Recovery of Antioxidant Compounds[J]. Biotechnol Progr, 2015, 31(1): 70-77.
- [12] Quental M V, Passos H, Kurnia K A, et al. Aqueous Biphasic Systems Composed of Ionic Liquids and Acetate-Based Salts; Phase Diagrams, Densities, and Viscosities[J]. J Chem Eng Data, 2015, 60(6): 1674-1682
- [13] 周爱月, 李士雨. 化工数学[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [14] 陈新志, 蔡振云, 胡望明, 等. 化工热力学[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [15] Lashkarbolooki M, Shafipour Z S, Hezave A Z, et al. Use of Artificial Neural Networks for Prediction of Phase Equilibria in the Binary System Containing Carbon Dioxide[J]. J Supercrit Fluid, 2013, 75: 144-151.
- [16] Bolanca T, Ukic S, Peternel I, et al. Artificial Neural Network Models for Advanced Oxidation of Organics in Water Matrix-Comparison of Applied Methodologies[J]. Indian J Chem Techn, 2014, 21(1): 21-29.

## Dynamic Parameters Modeling of the Phase Equilibria of Aqueous Two-Phase Systems Based on Ionic Liquid

LYU Huichao, WANG Yanfei

(School of Chemical and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

**Abstract:** The concept of dynamic parameters has been proposed to obtain the neural network model, which was employed to correlate the phase equilibrium data ( $T=298.2\text{ K}$ ,  $308.2\text{ K}$ ,  $323.2\text{ K}$ ) of the aqueous two-phase systems containing the ionic liquids and citrate. The comparison in terms of calculation accuracy between the neural network model and the Othmer-Tobias/Bancroft equations used in the literature shows that the former gives better result. Furthermore, due to its weak dependence on the experimental data, the suggested model is capable of direct predicting the phase equilibrium compositions for the systems investigated here in an appropriate temperature range.

**Keywords:** ionic liquid; aqueous two-phase system; phase equilibrium; dynamic parameters; neural network