

基于 BP 神经网络的 MCM-22 分子筛 催化性能预测模型研究

唐 艳 李建伟* 孙晓岩 李英霞 陈标华

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 基于人工神经网络建模方法,建立了 MCM-22 分子筛催化剂在苯与丙烯液相烷基化过程中性能预测的 BP 神经网络模型,该模型关联了催化剂本征性能、工艺条件和反应产物分布之间的相互关系。对不同成型条件下得到的 16 种结构性能各异的 MCM-22 分子筛催化剂性能进行实验评价,将所获得的数据用于模型训练和预测结果检验。结果表明,所建立的模型对 MCM-22 分子筛催化性能具有较高的预测精度,预测平均相对误差为 4.21%。因此,将 BP 神经网络作为 MCM-22 分子筛催化剂的性能预测和苯与丙烯液相烷基化过程的定量描述模型,是适宜和可靠的。

关键词: BP 神经网络; MCM-22 分子筛; 催化性能; 预测; 烷基化

中图分类号: TQ032

引 言

MCM-22 分子筛独特的孔道结构、良好的水热稳定性、较大的比表面积(大于 $400 \text{ m}^2/\text{g}$)、较强的吸附能力和同时兼具酸催化特性及结构选择性,使其在催化和吸附等领域具有广泛的应用前景^[1]。目前,MCM-22 分子筛已成功应用于苯与丙烯液相烷基化合成异丙苯的工业生产,但其相关研究大多集中在合成、表征和性能改进^[2-3]上,很少有人对其催化行为的定量描述进行较为深入的研究。分子筛催化剂上苯与丙烯液相烷基化合成异丙苯是一个本征速率非常快的反应过程,难以以实验方法准确测定其本征性能,而催化剂的进一步开发、性能提高,以及工业合理应用均需确定和匹配催化剂本征性能、工艺条件和烷基化产物分布之间的相互关系。因此,如何关联和描述这三者之间的关系,逐步成为人们关注的问题。而近年来兴起的人工神经网络由于具有非线性映射能力强,不需要精确的数学模型,擅长从输入输出数据中学习有用信息等优点,成为一种半智能化的模型工具,已经被广泛应用于生物

工程建模^[4-5]、催化剂设计^[6]以及化学工程设计^[7],取得了良好的效果。尤其是它对于处理大量原始数据而不能用规律或公式描述的问题,表现出了极大的灵活性和自适应性^[8-10]。

鉴于 MCM-22 分子筛催化剂性能描述研究现状,建立相应的网络模型,进行系统的理论与实践紧密结合的研究是非常必要和十分重要的。结合人工神经网络建模方法的优点,本文尝试以 BP 人工神经网络为基础,建立 MCM-22 分子筛上苯与丙烯液相烷基化合成异丙苯过程描述的 BP (back propagation) 神经网络模型。

1 实验部分

1.1 原料

硅酸,分析纯,北京化学试剂公司;铝酸钠,分析纯,北京燕山石化化学产品事业部, Al_2O_3 50%, Na_2O 38%;六亚甲基亚胺(HMI),工业品;氢氧化钠(纯度 $\geq 96\%$),分析纯,北京华腾化工有限公司;工业苯(纯度 $\geq 99\%$)和裂解丙烯(纯度 $\geq 99.7\%$),燕山石油化工公司化学产品事业部;硝酸,分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司;聚乙二醇 20000,化学纯,北京益利精细化学品有限公司。

1.2 催化剂原粉制备

MCM-22 分子筛采用动态水热合成法制备。将一定量的硅酸、铝酸钠、氢氧化钠、HMI 及去离子水混合并搅拌均匀,得到的混合物装入内衬聚四氟乙

收稿日期: 2009-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(20576012)

第一作者: 女,1983 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: lijw@mail.buct.edu.cn

烯的不锈钢反应釜中,于 120 ℃ 下搅拌、陈化 24 h,然后在 150 ℃ 下动态晶化 96 h。经过滤、洗涤、干燥后得到 MCM-22 原粉,再经 540 ℃ 焙烧 8 h,去除模板剂后得到焙烧型 MCM-22 分子筛。

1.3 催化剂成型

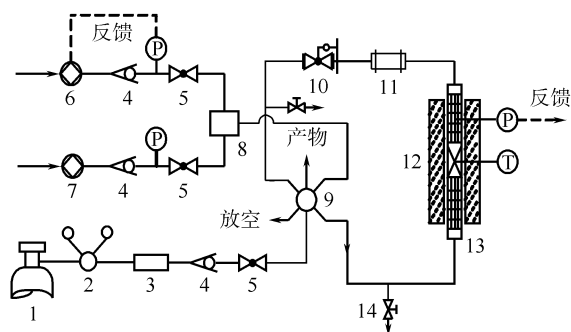
称取一定量的 MCM-22 分子筛原粉(120 目过筛)、粘合剂和田菁粉在混合机中均匀混合,再称取一定量的胶溶剂硝酸、扩孔剂聚乙二醇 20000 和去离子水配成溶液,将混合后的粉料与溶液充分捏合之后挤出成型,室温下晾干,120 ℃ 干燥 3~4 h,然后在 540 ℃ 下焙烧 6~8 h,得到直径为 2 mm 的圆柱状 MCM-22 分子筛催化剂。

1.4 催化剂结构表征

催化剂的比表面积及孔径分布采用 Specometer1990 物理吸附仪和 PASCAL140 及 240 型压汞仪(美国 Thermo 公司)测定。物理吸附仪用于测量催化剂的微孔孔径、比表面积和孔容,压汞仪用于测量催化剂的大孔和介孔孔径分布。

1.5 催化剂性能评价

以苯和丙烯液相烷基化合成异丙苯为模型反应,采用不锈钢等温积分反应器($\Phi 4\text{ mm} \times L240\text{ mm}$)对所制备的分子筛催化剂进行性能评价,评价装置如图 1 所示。



1—普 N₂ 钢瓶; 2—减压阀; 3—质量流量计; 4—单向阀; 5—两通快速球阀; 6—丙烯泵; 7—苯泵; 8—混合器; 9—六通阀; 10—背压阀; 11—管道过滤器; 12—管式加热炉; 13—反应管; 14—放空阀

图 1 MCM-22 分子筛催化剂性能评价装置

Fig. 1 Equipment for evaluation of the MCM-22 zeolite catalyst performance

评价条件为反应温度 140~230 ℃,反应压力 3 MPa,催化剂装填量 0.5 g,催化剂粒度 40~60 目。在此条件下,内、外扩散影响可完全消除^[11-12]。反应前分子筛在 N₂ 保护下于 260 ℃ 活化 4 h,待床层

温度降至室温,先通入苯,待出口无气泡,缓慢背压至 3.0 MPa,并程序升温至反应温度,待反应器出口无气泡后,再通入所需流量丙烯,反应稳定后取样分析。液相物料组成分析采用 VARIAN CP-3900 型气相色谱仪(美国热电公司)测定,FID 检测器,毛细管分离柱(型号 OV-101, $\Phi 0.32\text{ mm} \times L 60\text{ m}$),内标法定量,经实验测定的异丙苯、二异丙苯和三异丙苯相对于苯的校正因子分别为 0.583,0.4762 和 0.324。

针对所设计、制备的 16 种不同结构特性的 MCM-22 分子筛成型催化剂,首先进行孔结构表征,然后以 L₁₆(4⁵) 正交实验设计为基础,按表 1 所示方案对每种催化剂进行性能评价。

表 1 MCM-22 分子筛催化剂性能评价条件

Table 1 Conditions for evaluation of the MCM-22 zeolite catalyst performance

流量/mL·h ⁻¹		反应温度/℃	丙烯空速/h ⁻¹	n _苯 :n _{丙烯}
苯	丙烯			
10	4.6	140	5	2
40	9.2	140	10	4
75	11.5	140	12.5	6
60	6.9	140	7.5	8
25	6.9	170	7.5	2
50	11.5	170	12.5	4
60	9.2	170	10	6
40	4.6	170	5	8
20	9.2	200	10	2
20	4.6	200	5	4
45	6.9	200	7.5	6
100	11.5	200	12.5	8
25	11.5	230	12.5	2
30	6.9	230	7.5	4
30	4.6	230	5	6
80	9.2	230	10	8

2 网络模型的建立

基于实验所获取的评价数据,建立起 MCM-22 分子筛催化剂性能预测的 BP 神经网络模型。该模型将关联 MCM-22 分子筛催化剂本征性能、工艺条件和反应产物分布之间的相互关系,以期对 MCM-22 分子筛催化剂的进一步开发、性能预测和工业过程模拟提供有效的基础工具。

2.1 模型结构

考虑到神经网络在化工过程中应用的相关经验,本文模型中采用 3 层网络结构。其中输入层的神经元有 5 个,分别为催化剂的比表面积和平均孔径以及反应温度、苯烯比和丙烯空速等反应条件,代表了对反应产物的影响因子。研究表明^[13],一般情况下,选用一个隐含层就足够了。图 2 为 MCM-22 分子筛催化剂性能预测的 BP 网络模型结构。输出层有 3 个神经元,包括反应产物异丙苯、二异丙苯和三异丙苯的选择性。神经元上的传递函数采用 tansig 函数,该函数为双曲正切 S 型传递函数,其表达式如式(1)

$$\text{tansig} = \frac{1 - e^{-2x}}{1 + e^{-2x}} \quad (1)$$

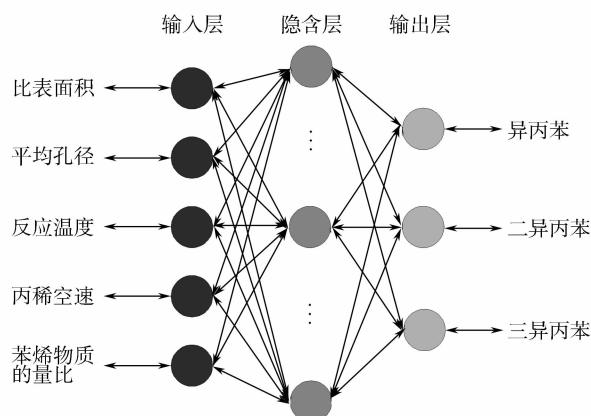


图 2 MCM-22 分子筛催化剂性能预测的 BP 网络模型结构

Fig.2 BP network structure for the prediction of the performance of the MCM-22 zeolite catalyst

2.2 数据集的建立和预处理

本文模型的训练和检验样本来自于上述实验采集的评价数据。以 98 组数据作为 BP 神经网络的数据集,其中训练数据集 84 组,检验数据集 14 组。由于隐含层的传递函数为 tansig 函数,为了加快收敛速度,应使神经元工作在传递函数曲线斜率较大的空间,即非饱和区,因此对网络输入变量进行归一化处理(各类型的数据除以该类型数据中的最大值),使数据更好的适合网络学习。

2.3 隐含层节点数的确定

在网络中,隐含层节点数的选择非常重要,它不仅对建立的神经网络模型的性能影响很大,而且是训练时出现过拟合的直接原因,但是目前理论上尚无科学和普遍的确定方法。研究表明^[14],隐含层节

点数不仅与输入、输出层的节点数有关,还与问题的复杂程度和转换函数的类型以及样本数据的特性等因素有关。合理隐含层节点数应取误差迅速减小后基本稳定时的隐含层节点数。本文利用预测结果的平均相对偏差为指标确定隐含层神经元个数。平均相对偏差(\bar{d})的表达式如式(2)

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{pre}}}{y_{i,\text{exp}}} \right| \quad (2)$$

式中 n 为检验数据集的数量; $y_{i,\text{exp}}$ 为第 i 个样本的实验值; $y_{i,\text{pre}}$ 为第 i 个样本的预测值。

平均相对偏差与隐含层神经元数目的关系如图 3 所示。由图 3 可以看出,在神经元个数小于 35 时,平均相对偏差随隐含层节点数增加骤然下降,当神经元个数大于 35 时,平均相对偏差又缓缓上升,因此,隐含层神经元个数选择 35 为宜。

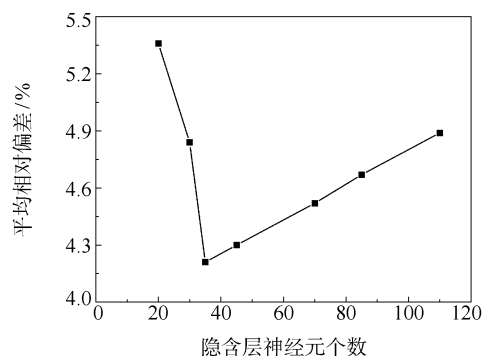


图 3 网络误差与隐含层神经元个数的关系

Fig.3 The relationship between the average relative deviation and the number of neurons in the hidden layer

2.4 训练次数的确定

网络模型采用快速 BP 算法^[15],训练函数 trainbpx 采用动量法和学习率自适应调整两种策略,从而提高了学习速度并增加了算法的可靠性。动量法能有效地抑制网络陷于局部极小;自适应调整学习率有利于缩短学习时间。因此,平方和误差与训练次数的关系如图 4 所示。从图 4 中可以看到,网络训练次数大于 20000 次后,平方和误差曲线就基本趋于水平,说明网络模型的平方和误差已经达到最低值,继续训练也不能再降低平方和误差。因此,模型训练次数确定为 20366 次。

3 BP 神经网络模型预测结果检验

为了检验建立的 BP 神经网络模型是否具有进行实验数据拟合和在一定范围内预测未知结果的能

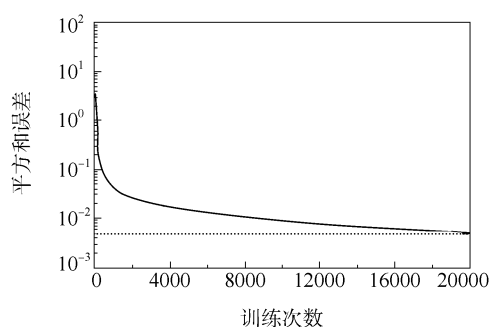


图4 平方和误差与训练次数的关系

Fig. 4 The relationship between the sum-squared error and the training epoch

力,利用 14 组检验数据对所得的 BP 神经网络模型进行预测检验。模型输出(预测值)与理想输出(实验值)的对比如表 2 所示。

从表 2 可以看出,模型输出与理想输出值非常接近,整个检验数据集的平均相对偏差仅为 4.21%,说明训练好的人工神经网络模型具有很好的预测能力,结果可信。此时训练集的平均相对误差为 6.02%,比检验数据集稍大,这可能是由于训练数据集中含有因实验误差所致的个别异常点^[16],使得网络输出与这些异常值的偏差较大,增加了整个训练集的平均相对偏差。此外,模型对异丙苯的选择性预测的平均相对偏差为 1.82%,而对二异丙

表 2 异丙苯、二异丙苯和三异丙苯选择性的理想输出与模型输出对比

Table 2 Comparison of ideal output and network output for the selectivities of IPB, DIPBs and TIPBs

序号	异丙苯选择性/%			二异丙苯选择性/%			三异丙苯选择性/%		
	理想输出	模型输出	相对偏差/%	理想输出	模型输出	相对偏差/%	理想输出	模型输出	相对偏差/%
1	73.28	73.68	0.54	23.86	21.54	9.72	2.84	2.63	7.35
2	79.98	80.85	1.09	18.37	18.01	1.97	1.61	1.81	12.27
3	80.11	79.02	1.37	18.36	17.68	3.70	1.50	1.62	7.92
4	77.67	79.33	2.13	21.27	22.1	3.89	0.91	1.03	12.87
5	69.63	71.54	2.74	29.57	28.23	4.54	0.76	0.67	11.79
6	73.76	71.69	2.80	25.43	23.87	6.12	0.75	0.85	13.71
7	79.6	81.78	2.74	18.83	19.56	3.88	1.54	1.48	4.04
8	77.24	75.8	1.87	20.53	20.27	1.27	2.22	2.00	9.85
9	79.35	78.21	1.43	19.03	20.11	5.7	1.60	1.49	6.97
10	76.53	77.25	0.94	20.09	19.64	2.26	3.37	3.26	3.16
11	78.00	79.63	2.09	19.2	19.89	3.6	2.77	2.84	2.42
12	71.13	73.02	2.66	25.15	24.73	1.67	3.72	3.66	1.7
13	72.13	71.57	0.77	24.59	24.19	1.63	3.24	3.18	1.88
14	77.78	75.97	2.32	19.53	20.25	3.70	2.66	2.71	1.91

苯和三异丙苯选择性预测的平均相对偏差分别为 3.83% 和 6.99%,偏差较大,说明网络对多异丙苯选择性的预测还不够完善。这可能是由于多异丙苯在产物中含量较少,造成检测、处理数据的误差增大,从而导致预测结果的不确定性,增加了整个训练集的平均相对偏差。同时,也说明网络模型具有一定的过滤不良数据的能力,致使这些异常点不会影响整个网络的预测精度。图 5 显示的结果表明,此时网络对模型输出和理想输出之间非线性映射关系的拟合是准确的。

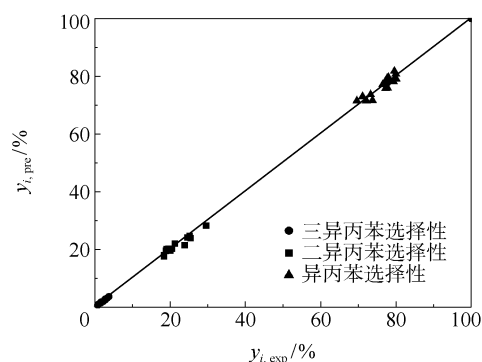


图 5 BP 神经网络预测值与实验值的对比

Fig. 5 Comparison of the estimated values with the experimental data

4 结论

所构建的 BP 人工神经网络可以较准确地预测同一催化剂的不同结构特性在不同反应条件下的反应性能。研究表明, BP 人工神经网络建模方法成功地应用于苯与丙烯烷基化预测反应产物异丙苯、二异丙苯和三异丙苯的选择性上。通过模型预测检验结果的分析, 证实了该模型化方法的合理性和可靠性, 其在一定范围内可以应用于苯与丙烯烷基化反应过程的定量描述。

参考文献:

- [1] 卜亿峰, 杨立英, 陈曙. MCM-22 沸石分子筛的静态合成[J]. 北京服装学院学报: 自然科学版, 2001, 21(2): 40-44.
- Bu Y F, Yang L Y, Chen S. Static Synthesis of Zeolite MCM-22[J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology: Natural Science, 2001, 21(2): 40-44. (in Chinese)
- [2] 魏永生, 李保民, 王庆花, 等. 动态法合成 MCM-22 分子筛及其表征[J]. 化工时刊, 2006, 20(2): 9-11.
- Wei Y S, Li B M, Wang Q H, et al. Dynamic Synthesis and Characterization of MCM-22 Zeolite[J]. Chemical Industry Times, 2006, 20(2): 9-11. (in Chinese)
- [3] 戴逸云. 沸石分子筛技术展望[J]. 精细石油化工进展, 2000, 1(3): 33-37.
- Dai Y Y. Perspectives on Manufactures of Zeolite[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2000, 1(3): 33-37. (in Chinese)
- [4] Torrecilla J S, Otero L, Sanz P D. A Neural Network Approach for Thermal/Pressure Food Processing[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 62(1): 89-95.
- [5] Bas D, Boyacı I H. Modeling and optimization II: Comparison of estimation capabilities of response. Surface methodology with artificial neural networks in a biochemical reaction[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(3): 846-854.
- [6] Tatlier M, Cigizoglu H K, Senatalar A E. Artificial neural network methods for the estimation of zeolite molar compositions that from different reaction mixtures[J]. Computer Chemical Engineering, 2005, 30(1): 137-146.
- [7] Istadia I, Amin N A S. Modeling and optimization of catalytic-dielectric barrier discharge plasma reactor for methane and carbon dioxide conversion using hybrid artificial neural network-genetic algorithm technique[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(23): 6568-6581.
- [8] Quantrille T E, 刘裔安. 人工智能在化学工程中的应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1994: 448-499.
- Quantrille T E, Liu Y A. Artificial Intelligence in Chemical Engineering[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1994: 448-499. (in Chinese)
- [9] 魏海坤. 神经网络结构设计的理论与方法[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005: 16-39.
- Wei H K. Theory and Method of Neural Network Structure Design[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2005: 16-39. (in Chinese)
- [10] 阎平凡, 张长水. 人工神经网络与模拟进化计算[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000: 10-26.
- Yan P F, Zhang C S. Artificial Neural Network and Calculation of Simulating Evolution[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2000: 10-26. (in Chinese)
- [11] 汤先富. YSBH 催化剂上苯与二异丙苯烷基化转移工艺条件及本征动力学研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.
- Tang X F. Operation Conditions and Intrinsic Kinetics of Transalkylation of Benzene with Di-isopropyl-benzene Over YSBH Catalyst[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2003. (in Chinese)
- [12] Lei Z G, Li C Y, Li J W, et al. Suspension catalytic distillation of simultaneous alkylation and transalation for producing cumene[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 34(1/2/3): 265-271.
- [13] 张军红, 金永龙, 沈峰满, 等. 应用优化 BP 神经网络建立铁水硅含量的预测模型[J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(11): 60-63.
- Zhang J H, Jin Y L, Shen F M, et al. Prediction Model of Silicon Content in Hot Metal Using Optimized BP Network[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2007, 19(11): 60-63. (in Chinese)
- [14] 董长虹. 神经网络与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005: 64-68.
- Dong C H. Neural Network and Application[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2005: 64-68. (in Chinese)
- [15] 唐志航, 杨保安. 一种改进的 BP 神经网络在故障诊断中的应用研究[J]. 机床与液压, 2007, 35(11): 178-179.
- Tang Z H, Yang B A. Application of an Improved BP Neural Network in Fault Diagnosis[J]. Machine Tool & Hydraulics, 2007, 35(11): 178-179. (in Chinese)
- [16] 文震, 李谦, 党志, 等. 紫苏油在超临界 CO₂ 中溶解度的神经网络模型建立[J]. 化学工程, 2003, 31(6): 67-

70. CO₂ [J]. Chemical Engineering (China), 2003, 31
Wen Z, Li Q, Dang Z, et al. Establishment of Neural (6); 67 - 70. (in Chinese)
Model for the Solubility of Perilla Seed Oil in Supercritical

Performance prediction model for a MCM-22 zeolite catalyst based on a back-propagation neural network

TANG Yan LI JianWei SUN XiaoYan LI YingXia CHEN BiaoHua

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Based on the artificial neural networks (ANN) modeling method, a back-propagation (BP) neural networks model was developed for the performance prediction of an MCM-22 zeolite catalyst in the liquid alkylation of benzene with propylene. The intrinsic performance of the MCM-22 zeolite, the process conditions, and the product distribution were included in the model. By means of the extrusion molding method, 16 kinds of MCM-22 zeolite catalysts with different textural properties were prepared, and their catalytic performances were also experimentally investigated. The ANN model developed here was trained and tested according to the experimental data. The results showed that the ANN model had a very good simulation capability and the predicted results agreed closely with the experimental data, with an average relative prediction error of only about 4.21%. Therefore, the ANN model established here is suitable and reliable for prediction of the catalytic performance of MCM-22 zeolites and simulation of the results of the alkylation of benzene with propylene using this material as a catalyst.

Key words: back-propagation neural networks; MCM-22 zeolite; catalytic performance; prediction; alkylation