

پیش‌بینی حلالیت اکسیژن در حلال‌های آلی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی

علی ترجمان‌نژاد*⁺

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه مهندسی شیمی

مهناز یاسمی

ایلام، ایوان غرب، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ایوان غرب

چکیده: در این مقاله یک شبکه عصبی مصنوعی برای محاسبه حلالیت اکسیژن در حلال‌های آلی مورد بررسی قرار گرفته است. حلال‌های بررسی شده شامل متانول، پروپانول، اکتان، تولوئن، دی اتیل اتر و ۲-متیل تترا هیدروفورن هستند. داده‌ها برای بازه وسیعی از دما (۲۹۸٫۲ - ۳۴۸٫۲۹K) و فشار (۰٫۲۳۳۳MPa - ۰٫۵۳۵) بررسی شده‌اند. ورودی‌های شبکه عصبی شامل جرم مولکولی، ضریب استریک، دمای کاهیده و فشار کاهیده حلال مورد نظر هستند و خروجی شبکه عصبی حلالیت اکسیژن است. بهینه‌سازی طراحی ممکن برای شبکه عصبی، شبکه پیش‌خور با الگوریتم پس انتشار خطا، تابع آموزش انتشار رو به عقب لونیبرگ مارکوارت، تابع فعال سازی سیگمودی برای لایه مخفی با ۱۳ نرون در این لایه و تابع فعال سازی خطی برای لایه خروجی است. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که توسط شبکه عصبی بهینه می‌توان مقدارهای حلالیت را با ضریب همبستگی (R^2) برابر ۰٫۹۹۹۹۹۷، درصد میانگین انحراف نسبی (ARD) برابر ۰٫۸۱۰۳ و درصد میانگین انحراف مطلق (AAD) برابر ۰٫۰۴۲ پیش‌بینی کرد. تحلیل حساسیت نشان می‌دهد که دمای کاهیده بیشترین تأثیر را بر روی خروجی شبکه عصبی یعنی حلالیت داراست.

واژه‌های کلیدی: حلالیت اکسیژن، حلال‌های آلی، شبکه عصبی، لونیبرگ مارکوارت، تابع فعال‌سازی.

KEY WORDS: Oxygen solubility, Organic solvents, Neural network, Levenberg-marquardt, Transfer function.

مقدمه

مطالعه‌های زیادی در زمینه محاسبه حلالیت اکسیژن در مایع‌های دیگر انجام شده است. ایا و همکاران حلالیت اکسیژن را در حلال‌های آبی شامل گلوکز، ساکارز و مالٹوز اندازه‌گیری کرده و مدلی را برای پیش‌بینی آن ارائه کرده‌اند [۸]. میلرو^(۱) و همکاران حلالیت اکسیژن در آب دریا را به عنوان تابعی از غلظت و دما ارائه داده‌اند [۹].

در مدل‌سازی فرایندهای شیمیایی، طراحی و شبیه‌سازی، داشتن داده‌های دقیق برای ویژگی‌های سامانه بسیار مهم است. امروزه، شبکه عصبی مصنوعی کاربرد گسترده‌ای در زمینه تعیین ویژگی‌های مواد از جمله تعادل بخار - مایع [۱-۳]، دانسیته [۴]، فشار بخار [۵]، هدایت گرمایی [۶] و گرانیوی [۷] پیدا کرده است.

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: ali_tarjoman@yahoo.com

(۱) Millero

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی حلال‌های مورد استفاده [۱۷].

حلال	جرم مولکولی	ضریب بی مرکزی	Tc (K)	Pc (MPa)
متانول	۳۲٫۰۴۱	۰٫۵۵۶۹	۵۱۲٫۵۹	۷٫۳۷
پروپانول	۶۰٫۰۹۶	۰٫۶۲۳	۵۳۶٫۷۹	۵٫۱۷
اکتان	۱۱۴٫۲۳۲	۰٫۴۰۱۸	۵۶۸٫۵۹	۲٫۴۹
تولوئن	۹۲٫۱۴۰	۰٫۲۵۹۶	۵۹۱٫۷۹	۴٫۱۰
دی اتیل اتر	۸۸٫۱۰۶	۰٫۲۸۰۴	۴۶۶٫۷۰	۳٫۶۲
۲-متیل تتراهیدروفورن	۸۶٫۱۳۴	۰٫۲۶۳۹	۵۳۷	۳٫۷۶

در این مقاله حلالیت به عنوان تابعی از ضریب استریک، جرم مولکولی، دمای کاهیده و فشار کاهیده تخمین زده شده است. ویژگی‌های فیزیکی حلال‌های مورد استفاده (دمای بحرانی، فشار بحرانی، ضریب استریک و جرم مولکولی) در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده توسط فیشر و ویلکن در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته است [۱۸]. خطای اندازه‌گیری انجام شده در این آزمایش برابر ± 0.05 اعلام شده است. تعداد نقطه‌های اندازه‌گیری شده برای حلالیت در این آزمایش برابر ۱۸۳ نقطه است.

دقت و صحت مدل در تولید و پیش‌بینی حلالیت برای این حلال‌ها با استفاده از پارامترهای آماری ضریب همبستگی (R^2)، درصد میانگین انحراف نسبی (ARD%) و درصد میانگین انحراف مطلق (AAD%) مورد بررسی قرار گرفته است که طبق معادله‌های (۱) تا (۳) تعریف می‌شوند [۱۹]:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (S_i^{exp} - \bar{S})^2 - \sum_{i=1}^N (S_i^{exp} - S_i^{cal})^2}{\sum_{i=1}^N (S_i^{exp} - \bar{S})^2} \quad (1)$$

$$ARD\% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 100 \times \left| \frac{S_i^{exp} - S_i^{cal}}{S_i^{exp}} \right| \quad (2)$$

$$AAD\% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 100 \times |S_i^{exp} - S_i^{cal}| \quad (3)$$

که در معادله‌های بالا N تعداد نقاط آزمایشگاهی موجود برای حلالیت، S_i^{exp} حلالیت آزمایشگاهی برای نقطه نام و S_i^{cal} حلالیت محاسبه شده توسط شبکه عصبی برای نقطه نام و \bar{S} میانگین حلالیت آزمایشگاهی برای همه نقطه‌ها است.

مدل سازی شبکه عصبی

شبکه عصبی انتخاب شده، شبکه پیش‌خور با الگوریتم پس انتشار خطا با تابع آموزش انتشار رو به عقب لوبنرگ مارکواریت است.

دیاس و همکاران حلالیت اکسیژن را در مایع‌های پرفلوئوروکربن‌ها بررسی کرده‌اند [۱۰].

تان و همکاران حلالیت اکسیژن را در حلال سدیم کربنات در فشارهای بالای ۱۰ MPa اندازه‌گیری کرده‌اند [۱۱]. پارکر و همکاران حلالیت اکسیژن را در کربوهیدرات‌ها اندازه‌گیری کرده‌اند [۱۲]. کاسکیلا حلالیت اکسیژن را در حلال سولفوریک اسید بررسی کرده است [۱۳]. مرکز و همکاران حلالیت اکسیژن را در سیکلوهگزانونول اندازه‌گیری کرده و آن را به صورت مولکولی شبیه‌سازی کرده‌اند [۱۴].

در این مقاله از شبکه عصبی برای پیش‌بینی و درون‌یابی حلالیت اکسیژن در حلال‌های آلی استفاده شده است.

بخش نظری

شبکه عصبی مصنوعی

شبکه عصبی یک روش عددی است که امروزه به صورت گسترده استفاده می‌شود. این روش قادر به مدل‌سازی هر نوع مجموعه داده حتی مجموعه‌های پیچیده است [۱۵]. شبکه عصبی از چند نرون تشکیل شده است که این نرون‌ها در لایه ورودی، لایه‌های پنهان و لایه خروجی وجود دارند. هر نرون به نرون‌های واقع در لایه‌های قبلی و بعدی متصل می‌شود. هر نرون با استفاده از تابع فعال سازی، خروجی را محاسبه می‌کند. توابع فعال سازی رایج برای پیش‌بینی توسط شبکه عصبی توابع سیگمودی، تانژانت هایپربولیک و خطی هستند.

داده‌ها به سه مجموعه آموزش، مجموعه اعتبارسنجی و مجموعه آزمایش تقسیم می‌شوند [۱۶]. دو مجموعه اول برای آموزش و اعتبارسنجی شبکه استفاده می‌شوند و مجموعه آخر برای سنجش کارایی سامانه در مقابل داده‌های جدید به کار می‌رود.

جدول ۲- پارامتر AARD% و AAD% برای طراحی‌های گوناگون (آزمایش).

تابع فعال سازی		نرون لایه مخفی	AARD%	AAD%
لایه مخفی	لایه خروجی			
زیگمود	خطی	۱۳	۱,۲۱۱	۰,۰۰۴۵
زیگمود	زیگمود	۱۵	۲,۴۱۰	۰,۰۱۵۵
زیگمود	تانژانت هایپربولیک	۱۶	۱,۵۲۵	۰,۰۰۷۶
تانژانت هایپربولیک	خطی	۱۲	۱,۷۰۱	۰,۰۱۰۵
تانژانت هایپربولیک	زیگمود	۱۳	۱,۹۵۲	۰,۰۱۲۲
تانژانت هایپربولیک	تانژانت هایپربولیک	۱۱	۲,۱۹۳	۰,۰۱۳۹

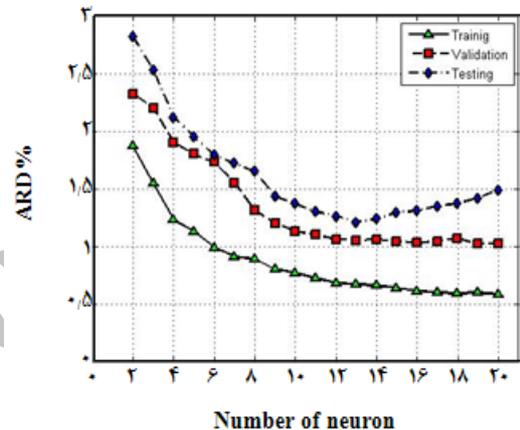
سیگمودی - خطی با تعداد ۱۳ نرون در لایه مخفی دارای کمترین خطاست. شکل ۱ پارامتر AARD% را در مقابل تعداد نرون در لایه مخفی برای شبکه عصبی با تابع فعال سازی سیگمودی - خطی نشان می‌دهند. تعداد بهینه نرون در لایه مخفی برابر ۱۳ است. پارامترهای AARD% و AAD% برای تمامی داده‌ها به ترتیب ۰,۰۱۰۳ و ۰,۰۰۴۲ هستند.

نتیجه‌ها نشان می‌دهند که شبکه عصبی طراحی شده به خوبی قابل آموزش است و با دقت بالایی می‌تواند داده‌های حلالیت را تخمین بزند. برای هر یک از سامانه‌ها به صورت جداگانه نتیجه‌های به دست آمده از شبکه عصبی تحلیل شده است و پارامترهای آماری آن به دست آمده است (جدول ۳). در شکل ۲ مقایسه بین داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های محاسبه شده برای هر یک از سامانه‌ها نشان داده شده است.

برای تعیین اهمیت هر یک از ورودی‌ها بر روی خروجی شبکه از تجزیه حساسیت استفاده شده است. برای تجزیه حساسیت از معادله (۱) استفاده شده است [۲۰].

$$I_j = \frac{\sum_{m=1}^{m=N_h} \left(\left(\frac{|w_{jm}^{ih}|}{\sum_{k=1}^{N_i} |w_{km}^{ih}|} \right) \times |w_{mn}^{ho}| \right)}{\sum_{k=1}^{k=N_i} \left\{ \sum_{m=1}^{m=N_h} \left(\left(\frac{|w_{km}^{ih}|}{\sum_{k=1}^{N_i} |w_{km}^{ih}|} \right) \times |w_{mn}^{ho}| \right) \right\}} \quad (4)$$

که در آن I_j اهمیت نسبی پارامتر ورودی زام بر روی خروجی است. N_i و N_h تعداد ورودی و تعداد نرون در لایه مخفی هستند. زیروندهای i ، h و o به ترتیب نشان دهنده لایه‌های ورودی، مخفی و خروجی هستند. زیروندهای k ، m و n نشان دهنده نرون‌های ورودی، مخفی و خروجی هستند.



شکل ۱- درصد میانگین انحراف نسبی (AARD%) در مقابل تعداد نرون در لایه مخفی با توابع فعال‌سازی سیگمودی - خطی.

در ورودی شبکه عصبی ۴ متغیر مستقل و در خروجی آن یک متغیر وابسته وجود دارد. برای تخمین حلالیت، ورودی‌های شبکه عصبی ضریب استریک، جرم مولکولی، دمای کاهیده و فشار کاهیده هستند.

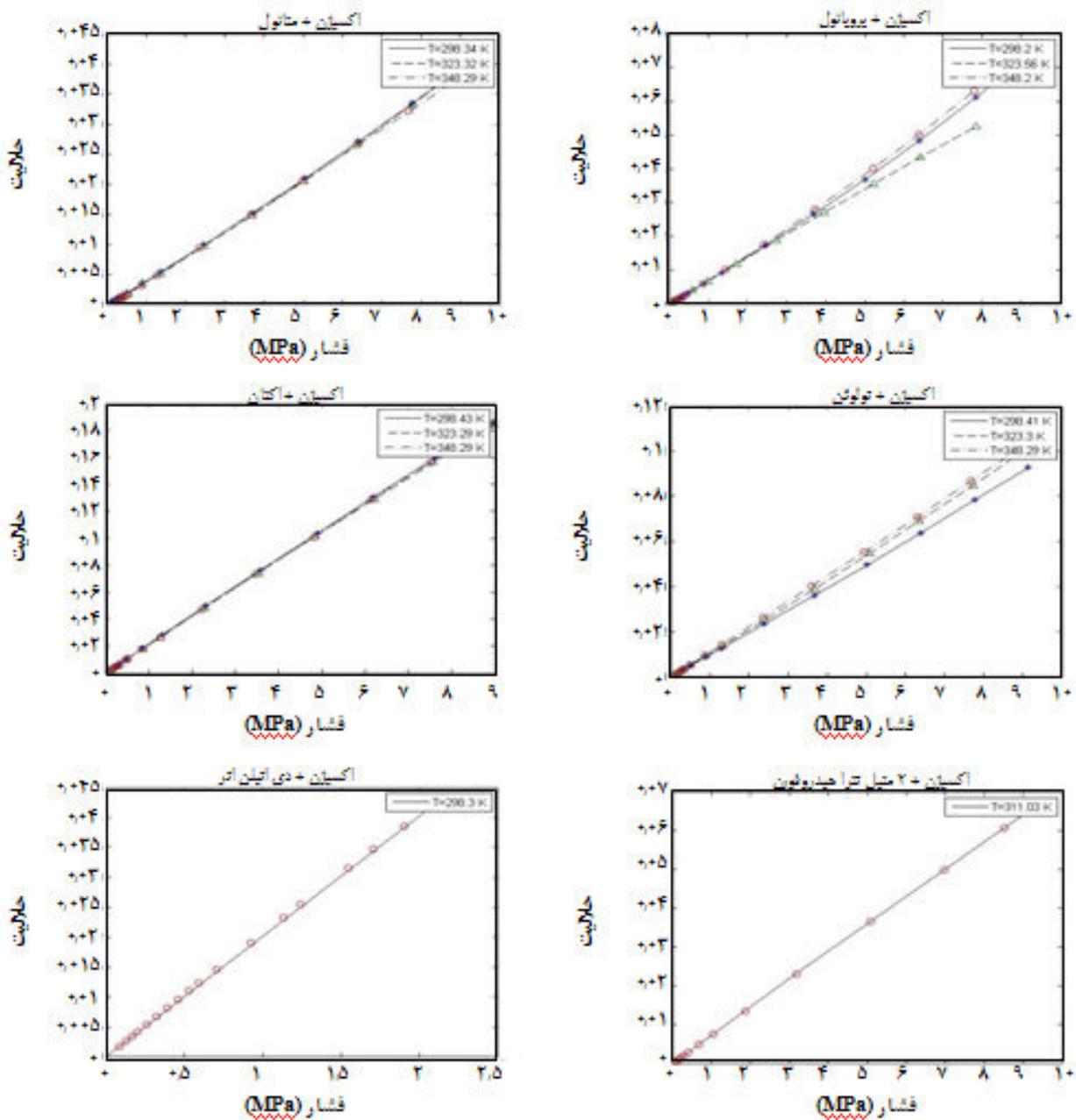
برای آموزش شبکه ۷۰٪، برای تعیین اعتبار ۲۰٪ و برای تست شبکه عصبی ۱۰٪ داده‌ها به کار رفته‌اند. چندین معماری شبکه برای انتخاب دقیق‌ترین طرح مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. از آنجا که اطلاعات دقیقی در مورد تعداد بهینه نرون‌ها در این مورد وجود ندارد، تعداد مطلوب نرون‌ها با آزمون و خطا تعیین شده است.

نتیجه‌ها و بحث

جدول ۲ پارامتر AARD% و AAD% را برای طراحی‌های گوناگون با تعداد دلخواه نرون نشان می‌دهد. تابع فعال‌سازی

جدول ۳- پارامترهای آماری گوناگون برای تمامی سامانه‌ها.

حلال	AAD%	ARD%	R ²
متانول	۰/۰۰۵۲	۱/۶۰۹	۰/۹۹۹۹۷۹
پروپانول	۰/۰۰۳۱	۰/۵۷۷	۰/۹۹۹۹۹۰
اکتان	۰/۰۰۴۹	۰/۳۴۸	۰/۹۹۹۹۹۹
تولوئن	۰/۰۰۳۷	۰/۸۲۹	۰/۹۹۹۹۹۸
دی اتیل اتر	۰/۰۰۴۱	۰/۴۶۲	۰/۹۹۹۹۸۶
۲- متیل تترا هیدروفورن	۰/۰۰۴۲	۱/۲۷۱	۰/۹۹۹۹۹۶



شکل ۲- مقایسه بین داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های محاسبه شده برای حلالیت اکسیژن در حلال‌های گوناگون.

جدول ۴- وزن‌ها و بایاس برای شبکه عصبی بهینه.

Neuron	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳
ω	-۲,۰۶	۰,۴۱	-۰,۲۵	-۳,۱۹	۲,۸۲	-۲,۴۶	۳,۹۴	-۰,۷۵	۲,۱۵	-۳,۸۶	۲,۷۹	-۰,۴۱	۰,۵۸
M_w	۲,۱۴	۰,۹۳	۴,۷۱	-۱,۱۵	-۲,۰۴	۲,۴۱	-۰,۶۵	-۰,۶۱	-۲,۷۳	-۳,۷۱	۳,۰۷	۱,۲۹	-۰,۲۶
T_R	۲,۰۸	۲,۵۳	-۲,۳۶	-۳,۷۵	-۰,۲۴	۲,۷۵	۳,۴۵	-۴,۴۶	-۲,۶۵	-۲,۹۱	-۰,۸۰	-۳,۹۵	۵,۰۷
P_R	۳,۳۶	-۳,۹۴	۱,۰۷	۲,۲۱	-۲,۹۸	۲,۷۴	۰,۸۵	۱,۸۸	-۳,۰۹	-۱,۸۹	-۳,۵۶	۲,۶۴	۱,۳۹
Bias	-۴,۳۶	-۳,۵۵	-۴,۲۳	-۳,۴۸	-۲,۴۴	۰,۲۷	۰,۴۶	۲,۶۱	-۴,۲۴	-۶,۹۷	-۵,۴۷	۶,۸۰	۴,۷۵
Output layer weight	-۱,۷۹	-۰,۲۵	-۰,۵۵	۰,۵۳	۲,۶۲	-۲,۵۸	۰,۹۷	۱,۸۰	۰,۶۳	۲,۴۵	-۲,۴۵	۳,۰۲۳	۱,۱۷
Bias	-۵,۳۳												

آزمون شبکه به کار رفته اند. ورودی‌های شبکه عصبی شامل جرم مولکولی، ضریب استتربیک، دمای کاهیده و فشار کاهیده حلال مورد نظر هستند و خروجی شبکه عصبی حالات اکسیژن است.

بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، بهینه طراحی ممکن برای شبکه عصبی، شبکه پیش‌خور با الگوریتم پس انتشار خطا، تابع آموزش انتشار رو به عقب لونیبرگ مارکوارت، تابع فعال‌سازی سیگمودی برای لایه مخفی با ۱۳ نرون در این لایه و تابع فعال‌سازی خطی برای لایه خروجی است.

نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهند که توسط شبکه عصبی بهینه طراحی شده می‌توان مقدارهای حالات را با درصد میانگین انحراف نسبی (%ARD) برابر ۰,۸۱۰۳، درصد میانگین انحراف مطلق (%AAD) برابر ۰,۰۰۴۲ و ضریب همبستگی (R^2) برابر ۰,۹۹۹۹۹۷ پیش‌بینی کرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۴/۲۶ : تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۰/۲۳

جدول ۵- میزان تأثیر پارامترهای گوناگون بر حالات.

Mw	ω	Tr	Pr	پارامتر
۲۱,۲۲	۲۱,۶۸	۲۹,۶۷	۲۷,۴۳	میزان تأثیر (%)

نتیجه‌های این تجزیه در جدول ۵ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که از نتیجه‌ها مشخص است، دمای کاهیده بیشترین میزان تأثیر و جرم مولکولی کمترین میزان تأثیر را بر روی حالات دارند. میزان ضریب تأثیر پارامترها به تقریب نزدیک بوده و این امر نشان دهنده انتخاب درست پارامترهای ورودی به شبکه برای تخمین حالات است.

نتیجه گیری

در این مقاله توانایی شبکه عصبی برای پیش‌بینی حالات در بازه‌ی گسترده‌ای از دما (۳۴۸,۲۹K - ۲۹۸,۲) و فشار (۰,۵۳۵ - ۹,۲۳۳۸MPa) سنجیده شده است. از ۱۸۳ نقطه موجود ۷۰٪ آنها برای آموزش، ۲۰٪ برای اعتبارسنجی و ۱۰٪ برای

مراجع

- [1] Guimaraes P.R.B., McGreavy, C., *Flow of Information through an Artificial Neural Network*, *Comput. Chem. Eng.*, **19**, p. 741 (1991).
- [2] Sharma R., Singhal D., Ghosh R., Dwivedi A., *Potential Applications of Artificial Neural Networks to Thermodynamics: Vapour-Liquid Equilibrium Predictions*, *Comput. Chem. Eng.*, **23**, p. 385 (1999).

- [3] Lashkarbolooki M., Shafipour Z., Zeinolabedini A., Farmani H., [Use of Artificial Neural Networks for Prediction of Phase Equilibria in the Binary System Containing Carbon Dioxide](#), *Journal of Supercritical Fluids*, **75**, p.144 (2013)
- [4] Laugier S., Richon D., [Use of Artificial Neural Networks for Calculating Derived Thermodynamic Quantities from Volumetric Property Data](#), *Fluid Phase Equilib*, **210**, p. 247 (2003).
- [5] Potukuchi W., Wexler A.S., [Predicting Vapor Pressures Using Neural Networks](#), *Atmos. Environ.*, **31**, p. 741 (1997).
- [6] Shyam S.S., Oon-Doo B., Michele M., [Neural Networks for Predicting Thermal Conductivity of Bakery Products](#), *J. Food Eng.*, **52**, p. 299 (2002).
- [7] BouchARD% C., [A Neural Network Correlation for Variation of Viscosity of Sucrose Aqueous Solutions with Temperature and Concentration](#), *Lebensm- Wiss.U. -Technol.*, **28**, p.157 (1995).
- [8] Eya H., Mishima K., Nagatani M., Iwai Y., Arai Y., [Measurement and Correlation of Solubilities of Oxygen in Aqueous Solutions Containing Glucose, Sucrose and Maltose](#), *Fluid Phase Equilibria*, **97**, p. 201 (1994).
- [9] Millero F.J., Huang F., Laferiere A.L., [Solubility of Oxygen in the Major Sea Salts as a Function of Concentration and Temperature](#), *Marine Chemistry*, **78**, p. 217 (2002).
- [10] Dias A.M.A., Freire M., Coutinho J.A.P., Marrucho I.M., [Solubility of Oxygen in Liquid Perfluorocarbons](#), *Fluid Phase Equilibria*, **222**, p. 325 (2004).
- [11] Tan Z., Gao G.H., Yu Y.X., Gu C., [Solubility of Oxygen in Aqueous Sodium Carbonate Solution at Pressures up to 10 MPa](#), *Fluid Phase Equilibria*, **180**, p. 375 (2001).
- [12] Parker, R., Whitcombe, M. J., Ring, S. G., [Oxygen Solubility and Permeability of Carbohydrates](#), *Carbohydrate Research*, **340**, p. 1523 (2005).
- [13] Kaskiala T., [Determination of Oxygen Solubility in Aqueous Sulphuric Acid Media](#), *Minerals Engineering*, **15**, p. 853 (2002).
- [14] Merker T., Vrabec J., Hasse H., [Gas Solubility of Carbon Dioxide and of Oxygen in Cyclohexanol by Experiment and Molecular Simulation](#), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **49**, p. 114 (2012).
- [15] Safamirzaei M., Modarress H., [Solubility of Oxygen in the Ionic Liquid \[bmim\]\[PF6\]: Experimental and Molecular Simulation Results](#), *Thermochimica Acta*, **545**, p. 125 (2012).
- [۱۶] حسن آبادی، مرتضی، طراحی شبکه عصبی برای بهینه سازی اندازه سطح مقطع شیرهای درون چاهی با اندازه ثابت در چاه هوشمند، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۱، ص. ۵۵ (۱۳۹۱).
- [17] Perry, D. Green (Eds.), ["Perry's Chemical Engineers Handbook"](#), 7th Edition, McGraw-Hill, New York, (1997).

- [18] Fischer K., Wilken M., [Experimental Determination of Oxygen and Nitrogen Solubility in Organic Solvents up to 10 MPa at Temperatures Between 298 K and 398 K](#), *J. Chem. Thermodynamics*, 33, p. 1285 (2001).
- [19] Safamirzaei M., Modarress H., [Correlating and Predicting Low Pressure Solubility of Gases in \[bmim\]\[BF4\] by Neural Network Molecular Modeling](#), *ThermochimicaActa*, 545, p. 125 (2012).
- [20] Garson, G.D., ["Interpreting Neural-Network Connection Weights"](#), *AI Expert*, 6, p. 46 (1991).

Archive of SID