

生物油催化酯化过程中乙酸转化率的智能预测

郑爱军, 仲兆平, 戴佳佳, 王春华

(东南大学能源与环境学院, 210096, 南京)

摘要: 以生物油乙酸转化率为提质指标, 选用固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 对生物油催化酯化进行了实验研究. 考察了不同的实验条件, 即反应温度、酸醇量比、催化剂用量等对酯化反应的影响, 在实验的基础上, 运用最小二乘支持向量机建立乙酸转化率智能预测模型, 并选用自适应粒子群优化算法对最小二乘支持向量机进行了参数优化. 实验结果表明, 最佳的生物油酯化工况为反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、酸醇量比 1.6 和催化剂用量为 7.5%. 通过 15 个检测样本的检验, 发现最小二乘支持向量机预测的平均相对误差能够降低到 9.7%, 其性能优于常用的 BP 神经网络与 RBF 神经网络, 最小二乘支持向量机法更适合于预测生物油酯化过程中乙酸的转化率.

关键词: 乙酸; 催化酯化; 最小二乘支持向量机; 自适应粒子群优化算法

中图分类号: X785 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)07-0118-05

Intelligent Prediction of Conversion Rate of Acetic Acid in Catalytic Esterification Process of Bio-Oil

ZHENG Aijun, ZHONG Zhaoping, DAI Jiajia, WANG Chunhua

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Experiments were conducted to study the catalytic esterification of acetic acid which was regarded as the model compound of bio-oil. The solid super-acid, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, was selected as the catalyst and the conversion rate of acetic acid was viewed as the evaluating indicator. The effects of various factors like temperature, the mass ratio of ethanol to acetic acid, and the catalyst amount were examined. On the basis of experimental data, the least square support vector machine was applied to build a model of the intelligent prediction of the conversion rate of acetic acid, and the adaptive particle swarm algorithm was used to optimize the parameters in the least square support vector machine. The results indicate that the optimal catalytic esterification of bio-oil would operate at the temperature of $80\text{ }^\circ\text{C}$, the mass ratio of ethanol to acetic acid of 1.6, and the catalyst content of 7.5%. By the examination of 15 testing samples, the prediction error (absolute average relative error) of the least square support vector machine decreases to 9.7%, showing that the least square support vector machine is more suitable for predicting the conversion rate of acetic acid during the catalytic esterification process of bio-oil than the conventional BP or RBF neural network.

Keywords: acetic acid; catalytic esterification; least square support vector machine; adaptive particle swarm optimization algorithm

常用的生物油改性技术主要有催化加氢、催化裂解、水蒸气重整、乳化和催化酯化等方法^[1], 其中:

催化加氢需要消耗大量的氢气,催化剂昂贵,设备复杂,投资较大^[2];催化裂解的催化剂寿命短,易结焦失活,生物油产率低^[3-4];水蒸气重整工艺复杂,对设备要求较高,投资较大^[5];乳化技术的能耗较大,且腐蚀严重^[6]. 这些技术普遍处理成本都较高,因此难以广泛推广. 催化酯化是一种基本的化学反应过程,不需要复杂的操作程序,可以在低成本下运行. 酯化中常用非均相催化剂,该类型催化剂具有容易与体系分离、催化效率高、腐蚀性低、能够再生利用、反应过程中不存在反应器堵塞等优点^[7]. 采用催化酯化的提质方法,将活泼基团转化为较稳定的基团(如将羧基转化为酯,醛基转化为缩醛),可以降低生物油的酸性、腐蚀性以及提高热值和稳定性^[8],因此本文以催化酯化的方法来提质生物油.

支持向量机(SVM)^[9-12]与神经网络(NN)的共同点在于都能够拟合复杂的非线性关系,支持向量机通过提高数据的维数把非线性分类问题转化为线性分类问题,较好地解决了“维数灾难”问题,算法的效率和精度都较高,对小样本的泛化能力优于神经网络. 目前,支持向量机已被广泛应用于信号控制与处理、模式识别与时间序列预测^[13],并取得了很好的效果,然而运用支持向量机理论来研究催化酯化提质效果在国内外还未曾有文献报道.

本文首先针对乙酸(生物油模型化合物)的催化酯化进行了大量的实验研究,进而利用最小二乘支持向量机(LS-SVM)对乙酸的转化率建立了智能预测模型,并与常用的 BP 神经网络与 RBF 神经网络进行了性能对比,发现最小二乘支持向量机对乙酸转化率的拟合性能明显优于后面二者.

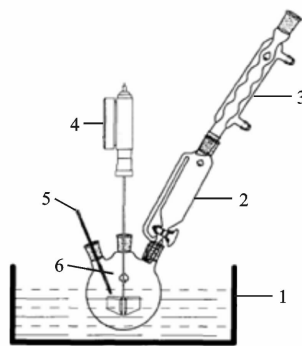
1 实验系统及实验方法

生物油的 pH 值一般为 2~4, 含有较多的酸类物质,其中乙酸是含量较高的一种低级羧酸类化合物. 因此,选择乙酸为模型化合物,研究乙酸和乙醇的催化酯化反应,从而评价固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 的催化活性,乙酸和乙醇的反应式如下



催化酯化反应实验在东南大学热能工程研究所进行,酯化实验装置如图 1 所示. 整个反应在恒温水浴中进行,实验装置由 250 mL 的三口圆底烧瓶、水银温度计、玻璃冷凝管、玻璃塞、聚四氟乙烯密封塞和电动搅拌器构成.

酯化反应是可逆脱水反应,其生成物水分的存



1: 恒温水浴; 2: 恒压滴液漏斗; 3: 回流冷凝管; 4: 电动搅拌机;

5: 温度计; 6: 三口烧瓶

图 1 酯化提质实验装置

在会阻碍酯化反应正方向的进行,为促进酯化反应正方向的进行和提高乙酸的转化率,需要不断除去反应中生成的水分. 因此,在实验装置的恒压分液漏斗中装入适量的 3A 分子筛,其作用是吸收反应中冷凝回流的水分而不吸收反应物的冷凝组分,从而实现反应产物中水分的去除.

乙酸的转化率按下式进行计算

$$\eta = 1 - v/v_0 \quad (1)$$

式中: v_0 为反应初始溶液样品消耗的 NaOH 溶液体积; v 为反应中消耗的 NaOH 溶液体积.

2 实验结果分析

本文主要在不同的反应温度、催化剂用量、酸醇量比以及反应时间下,对乙酸转化率进行了实验研究. 限于篇幅,此处仅选用部分实验结果对乙酸转化率的影响因素进行详细分析.

2.1 反应温度的影响

在催化剂用量和酸醇量比保持不变的情况下,不同温度下的乙酸转化率见图 2.

通过反应终点的转化率可以看出: 80 °C 的效果较好,由 20 min 时的 13.33% 增至 120 min 时的 53.56%; 在 60、70 °C 时乙酸转化率较低,这是由于酯化反应是吸热反应,随着温度的降低活化分子数减少,因此转化率逐渐降低; 90 °C 时乙酸转化率较高,40 min 时达到了 25.13%,然而在 60 min 时却出现了随着反应时间延长,转化率降低的情况,120 min 时降为 17.5%. 其原因在于高温(低于 250 °C)下乙醇将会发生更多的分子间脱水生成乙醚^[14],参与反应的乙醇浓度的降低致使乙酸不能完全参与反应,因此在反应后期所发生的一些不利于酯化的副

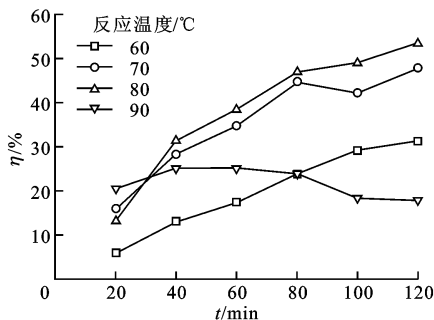


图2 不同反应温度下的乙酸转化率

反应,导致了乙酸转化率下降。

2.2 催化剂用量的影响

在温度和酸醇量比保持不变的情况下,不同催化剂用量(催化剂与乙酸的质量比)下的乙酸转化率见图3。

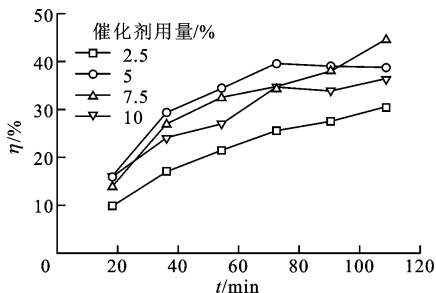


图3 不同催化剂用量下的乙酸转化率

对于不同的催化剂用量,反应时间越长,乙酸转化率越高。在120 min反应结束时,随着催化剂用量的增加乙酸转化率不断升高,催化剂用量为7.5%时达到最佳为44.64%,而催化剂用量为10%时其整体的催化效果都不如7.5%时的。其原因是:一方面过多的催化剂加入量影响了反应分子间的接触,降低了分子间接触的概率,致使乙酸转化率降低;另一方面催化剂会同步增加正反应和逆反应速率,当反应达到平衡时过量的催化剂不再对反应起促进作用,同时也增大了使用成本,造成了资源的浪费^[15]。

2.3 酸醇量比的影响

在温度和催化剂用量保持不变的情况下,不同酸醇量比下的乙酸转化率见图4。

对于不同的酸醇量比,乙酸转化率都随反应时间的延长而升高,酸醇量比为1.6和2时的反应效果明显好于0.8和1.2时的。当乙醇加入量较小时,反应未能按照化学当量数进行,致使乙酸转化率降低。当加入足量的乙醇时,反应按照化学当量数进行,同时过量的乙醇在一定程度上降低了乙酸和催

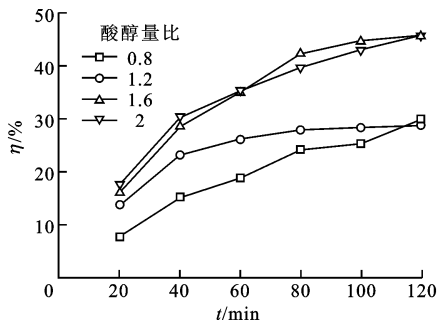


图4 不同酸醇量比下的乙酸转化率

化剂的相对浓度^[16],影响了反应速率,并且不会对乙酸转化率的提高产生正面影响。

3 基于自适应粒子群优化算法的LS-SVM预测模型

3.1 LS-SVM 基本理论

欲将给定的非线性样本 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ 进行拟合,根据最小二乘支持向量机基本理论,其拟合问题可以转化为对下式求解

$$\begin{bmatrix} 0 & \mathbf{A}_h \\ \mathbf{I} & \mathbf{\Omega} + c^{-1}\mathbf{I} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{b} \\ \mathbf{a} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \mathbf{y} \end{bmatrix} \quad (2)$$

式中: $\mathbf{y} = [y_1, y_2, \dots, y_n]^T$; $\mathbf{A}_h = [1, 1, \dots, 1]$; $\mathbf{a} = [a_1, a_2, \dots, a_n]^T$; $\mathbf{I}$ 为单位阵; $\mathbf{\Omega}_{ij} = K(x_i, x_j)$,其中

$$K(x_i, x_j) = \Phi(x_i) \cdot \Phi(x_j) \quad (3)$$

$K(\cdot)$ 为核函数,此处选用高斯函数,其形式为

$$K(x_i, x_j) = \exp\left\{-\frac{|x_i - x_j|^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (4)$$

相应的支持向量机模型可以转化为

$$f(x) = \sum_{i=1}^n a_i K(x, x_i) + b \quad (5)$$

将最小二乘支持向量机用于乙酸转化率的预测,输入为4维向量{反应温度,催化剂用量,醇酸量比,反应时间},输出为一维向量{乙酸转化率}。从前文实验数据中选取15个样本作为检测样本,其余作为支持向量机的训练样本。

在LS-SVM理论中,待优化的参数为惩罚因子 c 与核函数参数 r ,此处选用自适应粒子群优化算法^[17-18]来确定 c, r 的值。

3.2 自适应粒子群优化算法优化支持向量机参数

给定待优化参数 c 和 r 的取值范围,利用自适应粒子群优化算法对下式所示的全局优化问题求解

$$\min \left\{ E = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (f(x_i) - y_i)^2 \right\} \quad (6)$$

式中: $f(x_i)$ 为实际输出; y_i 为期望输出。

在粒子群优化算法中,每个粒子对应一个待优化问题的潜在解。粒子 P_k 有自己的位置和速度,分别表示为 N 维矢量 $\mathbf{X}_k = (x_{k1}, x_{k2}, \dots, x_{kN})$ 和 $\mathbf{V}_k = (v_{k1}, v_{k2}, \dots, v_{kN})$, $\mathbf{X}_k$ 对应的目标函数值称为粒子的适应值 f_k , 往往可用来度量粒子的优劣程度, $\mathbf{V}_k$ 决定了粒子的运动方向和距离。粒子 P_k 始终记自身在迭代过程中找到的最优解为个体极值 p_{bestk} , 整个粒子群体找到的最优解为全局极值 g_{best} , 并通过追踪者来更新自己。

编程实现寻优算法如下。

(1) 求初始化粒子群, 包括各参数, 即粒子的速度、位置、个体极值和全局极值。

(2) 对群体中每一粒子 P_k , 执行以下操作。

① 根据下式更新 P_k 的速度和位置

$$\left. \begin{aligned} v_{kd}^{m+1} &= \omega_d v_{kd}^m + c_1 r_1 (p_{bestkd}^m - x_{kd}^m) + \\ &c_2 r_2 (g_{bestkd}^m - x_{kd}^m) \\ x_{kd}^{m+1} &= x_{kd}^m + \beta v_{kd}^{m+1} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

式中: 学习因子 c_1 、 c_2 是非负常数; r_1 和 r_2 是介于 $[0, 1]$ 之间的随机数; v_{kd}^m 和 x_{kd}^m 分别是粒子 P_k 在第 m 次迭代中第 d 维的速度和位置。自适应惯性因子 ω_d 可通过下式求解

$$\omega_d = 1.2 - [(d-1)/d]^{0.75} \quad (8)$$

② 将 P_k 的位置和速度值带入式(6)计算适应值 f_k 。

③ 若 f_k 优于 p_{bestk} 的适应值, 则更新 p_{bestk} 为 P_k 的当前位置。

④ 若 f_k 优于 g_{best} 的适应值, 则更新 g_{best} 为 P_i 的当前位置。

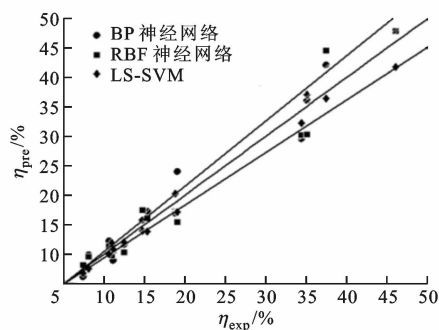
(3) 判断算法的终止条件是否满足, 若满足转向步骤(4), 否则执行步骤(2)。

(4) 判断目标函数与前次目标函数之差是否小于给定值, 如果是, 则输出最优值结束, 否则转步骤(1)。

3.3 基于 LS-SVM 预测模型性能的检验

目前, 常用的智能拟合方法除了支持向量机外, 还有神经网络拟合, 神经网络训练样本仍然选用支持向量机的训练样本, 对神经网络的训练方法在文献[19-20]都有详细的说明, 此处仅比较最小二乘支持向量机、BP 神经网络、RBF 神经网络三者的预测误差, 比较结果见图 5, 本文共选用了 15 组检测样本进行分析。

由图 5 可见: BP 神经网络预测的平均相对误差为 22.7%, RBF 神经网络预测的平均相对误差为



η_{pre} 为乙酸转化率预测值; η_{exp} 为乙酸转化率实验值

图 5 支持向量机模型性能测试

16.7%, 而最小二乘支持向量机预测的平均相对误差为 9.7%, 相对于神经网络要小得多, 说明了最小二乘支持向量机建模相对于神经网络的优越性。

4 结 论

本文研究了生物油中乙酸在固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 作用下, 其转化率在不同工况(醇酸量比、反应温度、反应时间、催化剂用量)下的分布和几种反应条件对酯化反应的影响。通过实验发现, 其最佳反应温度、催化剂用量和醇酸量比分别为 80 $^{\circ}\text{C}$ 、7.5% 和 1.6。

在实验研究的基础上, 运用最小二乘支持向量机建立了乙酸转化率的智能预测模型, 并对实验数据进行了智能拟合; 将自适应粒子群优化算法引入到对最小二乘支持向量机参数的预测中, 并与常用的 RBF 神经网络和 BP 神经网络进行了性能对比, 发现最小二乘支持向量机的预测误差能够降低到 9.7%, 性能优于 RBF 神经网络与 BP 神经网络。

文中将统计学习中的模式识别方法——支持向量机应用到生物油领域, 提供了一种能够预测生物油催化酯化过程中乙酸转化率的方法, 拓宽了生物油领域的研究方向。

参考文献:

- [1] 熊万明, 傅尧, 来大明, 等. 酸性离子交换树脂催化酯化改质生物油的研究[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(9): 1754-1758.
XIONG Wanming, FU Yao, LAI Daming, et al. Upgrading of bio-oil via esterification catalyzed with acidic ion-exchange resin[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(9): 1754-1758.
- [2] XU Ying, WANG Tiejun, MA Longlong, et al. Upgrading of the liquid fuel from fast pyrolysis of biomass

- over MoNi/ γ -Al₂O₃ catalysts [J]. Applied Energy, 2010, 87(9):2886-2891.
- [3] 王勇, 邹献武, 秦特夫. 生物质转化及生物油精致的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2010, 27(9):1-5.
WANG Yong, ZOU Xianwu, QIN Tefu. Research progress on technologies of biomass conversion and upgrading of bio-oil [J]. Chemistry & Bioengineering, 2010, 27(9):1-5.
- [4] 侯斌, 吕子安, 李晓辉, 等. 生物质热解产物中焦油的催化裂解[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(2): 70-75.
HOU Bin, LU Zi'an, LI Xiaohui, et al. Catalytic cracking of tar derived from biomass pyrolysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(2): 70-75.
- [5] 刘荣厚, 黄彩霞, 蔡均猛, 等. 生物质热裂解生物油精致的研究进展[J]. 农业工程学报, 2008, 24(3):308-312.
LIU Ronghou, HUANG Caixia, CAI Junmeng, et al. Research progress in the upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(3):308-312.
- [6] 张健. 生物油乳化及其乳化液性质研究[D]. 合肥: 中国科技大学, 2009.
- [7] 熊万明. 生物油的分离与精致研究[D]. 合肥: 中国科技大学, 2010.
- [8] 张琦, 常杰, 王铁军, 等. 固体酸改质生物油的研究[J]. 燃烧化学学报, 2006, 34(6):680-683.
ZHANG Qi, CHANG Jie, WANG Tiejun, et al. Study on upgrading of bio-oil catalyzed over solid acids [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(6):680-683.
- [9] KUH A, WILDE P D. Comments on pruning error minimization in least squares support vector machines [J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 2007, 18(2): 606-609.
- [10] HUANG C, DAVIS L S, TOWNSHEND J R G. An assessment of support vector machines for land cover classification [J]. International Journal of Remote Sensing, 2002, 23(2): 725-749.
- [11] UMEHARA S, YAMAZAKI T, SUGAI Y. A precipitation estimation system based on support vector machine and neural network[J]. Electronics and Communication in Japan, 2006, 89(3): 38-47.
- [12] LAMORSKI K, PACHEPSKY Y, SLAWINSKI C. Using support vector machines to develop pedotransfer functions for water retention of soils in Poland[J]. Soil Sci Soci Amj, 2008, 72(5): 1243-1247.
- [13] WANG Chunhua, ZHONG Zhaoping, RUI Li, et al. Prediction of jet penetration depth based on least square support vector machine[J]. Power Technology, 2010, 203: 404-411.
- [14] 王自健, 高晓蕾, 宋宏杰. 乙酸乙酯的合成及酯化反应的影响因素[J]. 郑州工学院学报, 1994, 15(3):57-59.
WANG Zijian, GAO Xiaolei, SONG Hongjie. The synthesis of acetate and the influence factors in the esterification [J]. Journal of Zhengzhou Institute of Technology, 1994, 15(3):57-59.
- [15] 贾少刚, 王翠苹, 聂兆广, 等. 生物油模化物催化酯化的实验研究[J]. 青岛大学学报, 2009, 24(4):72-75.
JIA Shaogang, WANG Cuiping, NIE Zhaoguang, et al. Experimental study on catalytic esterification of bio-oil model [J]. Journal of Qingdao University, 2009, 24(4):72-75.
- [16] 于荟, 朱银华, 刘畅, 等. 新型介孔 SO₄²⁻/TiO₂ 固体酸的制备及其催化酯化性能[J]. 催化学报, 2009, 30(3): 265-271.
YU Hui, ZHU Yinhua, LIU Chang, et al. Preparation of novel mesoporous SO₄²⁻/TiO₂ solid acid catalyst and its catalytic activity for esterification[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(3):265-271.
- [17] 徐刚, 瞿金平, 杨智韬. 一种改进的自适应粒子群优化算法[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2008, 36(9):31-36.
XU Gang, QU Jinping, YANG Zhitao. An improved adaptive particle swarm optimization algorithm [J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2008, 36(9):31-36.
- [18] 袁文化, 鄂加强, 龚金科, 等. 自适应粒子群优化的共轨燃油喷嘴多学科优化设计[J]. 内燃机工程, 2009, 30(5):63-65.
YUAN Wenhua, E Jiaqiang, GONG Jinke, et al. Multidisciplinary design optimization for fuel nozzle of high pressure common-rail injection system based on self-adaptive particle swarm optimization algorithm [J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2009, 30(5):63-65.
- [19] 张立明. 人工神经网络的模型及应用[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1999: 100-145.
- [20] 鄂加强. 智能故障诊断及其应用[M]. 长沙: 湖南大学出版社, 2006: 135-165.

(编辑 荆树蓉)