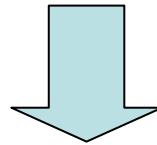


Равновесие пар-жидкость для
систем *смешанный*
растворитель-электролит.

Модель нейронных сетей.

Солевой эффект, влияющий на равновесие пар-жидкость:

- Разделение смеси за счет дистилляции
- Использование электролитов как разделяющих агентов в дистилляционных процессах

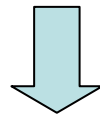


Расчет равновесия жидкость-пар в смесях электролитов является актуальной задачей

Разработка термодинамических моделей расчета равновесий жидкость-пар:
NRTL, UNIQUAC, UNIFAC

Недостатки некоторых термодинамических моделей

- Сложные системы смешанный растворитель-электролит
- большое количество возможных взаимодействий внутри системы
- для корректного описания таких систем необходимо использовать большое количество параметров взаимодействия, необходимых для описания всех взаимодействий



1. Недостаточное количество экспериментальных данных приводит к потере части параметров взаимодействия!
2. Количество параметров взаимодействия прямо пропорционально количеству компонентов

Например,

база данных равновесия жидкость-пар состоит из

2 растворителей, 10 катионов и 6 анионов:

необходимо

242 параметра взаимодействия в случае модели *NRTL*

306 параметра взаимодействия в случае модели *UNIQUAC*

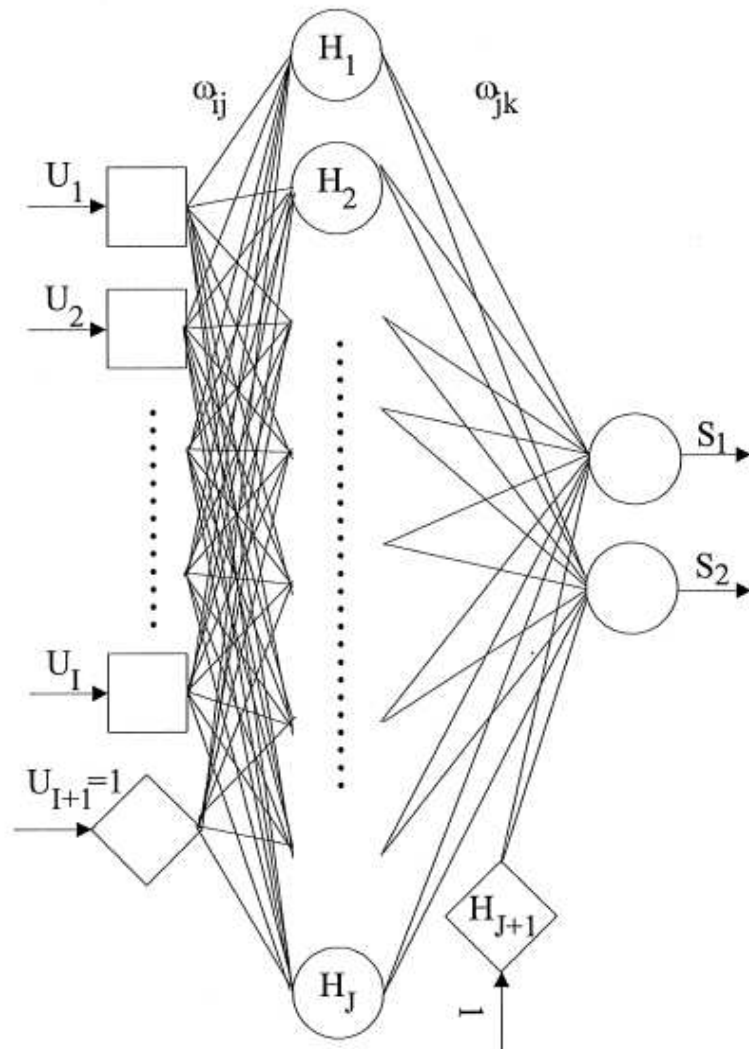
Искусственные нейронные сети (Artificial Neural Networks-ANN)

корреляция данных по равновесию пар-жидкость в системе
растворитель-электролит
(2 растворителя & 1 соль)

M.C. Iliuta et al. / Chemical Engineering Science 55 (2000) 2813-2825

Целью работы стало:
корректировка ANN корреляций для равновесия жидкость-пар, основываясь
на базе данных систем *двойной растворитель-электролит*
(>2900 эксп.данных, 16 смешанных растворителей, 24 соли,
11 катионов и 6 анионов)

Разработка ANN корреляций для равновесия жидкость-пар



H hidden-layer vector

S_k node k network output

U_i normalized input variables

ω_{ij} and ω_{jk} are the weights or the fitting parameters of the neural network models

Расчет соотношений
y-T & y-p

Three-layer perceptron artificial neural networks

Система уравнений для у-Т корреляций нейронных сетей.

$$S_k = \frac{1}{1 + \exp \left[- \sum_{j=1}^{J+1} \omega_{jk} H_j \right]} \quad k = 1 \text{ (for } y\text{); } k = 2 \text{ (for } T\text{)} \quad (1)$$

$$H_j = \frac{1}{1 + \exp \left[- \sum_{i=1}^{I+1} \omega_{ij} U_i \right]} \quad (2)$$

$$S_1 = y \text{ and } S_2 = \frac{\log_{10} T - 2.474}{0.127} \quad (3)$$

$$U_1 = \frac{\log_{10} P - 0.4409}{1.5671}, \quad U_2 = \frac{\log_{10} P_{r,1} + 3.399}{1.926}, \quad U_3 = \frac{\log_{10} \omega_1 + 0.6737}{0.4965}, \quad (4)$$

$$U_4 = \frac{\log_{10} P_{r,2} + 3.658}{2.313}, \quad U_5 = \frac{\log_{10} \omega_2 + 0.6737}{1.7647}, \quad U_6 = \frac{\log_{10} x_s + 5.0}{4.6425}, \quad U_7 = x_{1bs}, \quad (5)$$

$$U_8 = \frac{I_s - 0.00135}{29.02865}, \quad U_9 = \frac{R_+ - 60}{83}, \quad U_{10} = \frac{R_- - 159}{57}, \quad U_{11} = \frac{\log_{10} T_{c,1} - 2.705}{0.046}, \quad (6)$$

$$U_{12} = \frac{\log_{10} T_{c,2} - 2.705}{0.114}, \quad U_{13} = 1 \quad (7)$$

S_k – нормированный network выходной результат

U_i – нормированный входная переменная

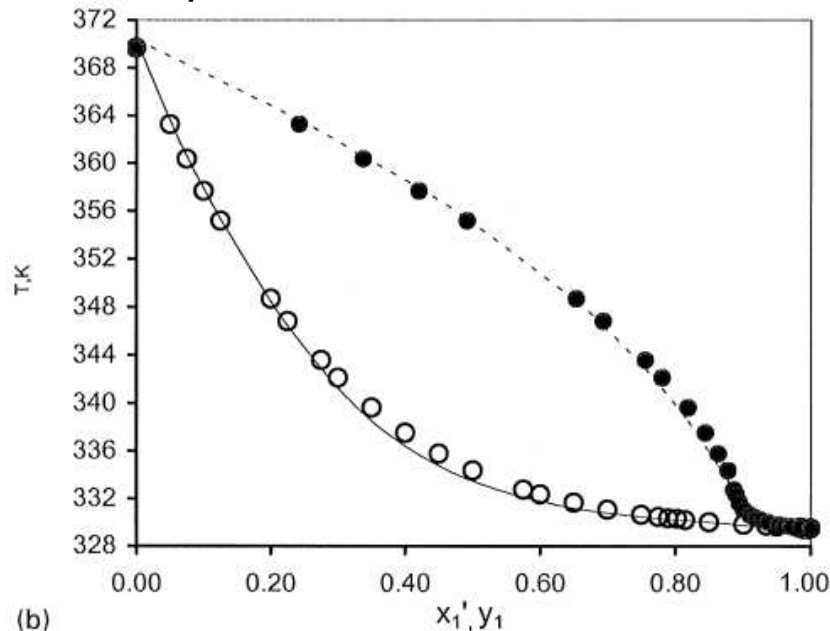
U&H определяют вектора входных и скрытых слоев

J – количество узлов сети в скрытом слое

k – количество выходных узлов

Достоинства модели

- Параметры модели не характеризуют взаимодействие между компонентами системы, а – взаимодействие сетевых нейронов. Поэтому модель становится более гибкой и требует меньшего количества экспериментальных данных.



(b) $T-x', y$ phase diagram: Experimental: $T-x'$ (o) and $T-y$ (•); ANN prediction: $T-x'$ (—) and $T-y$ (---). System acetone (1) -methanol (2) -LiCl at saturation and 101.32 kPa (Iliuta, Iliuta, Thyriou & Landauer, 1998).

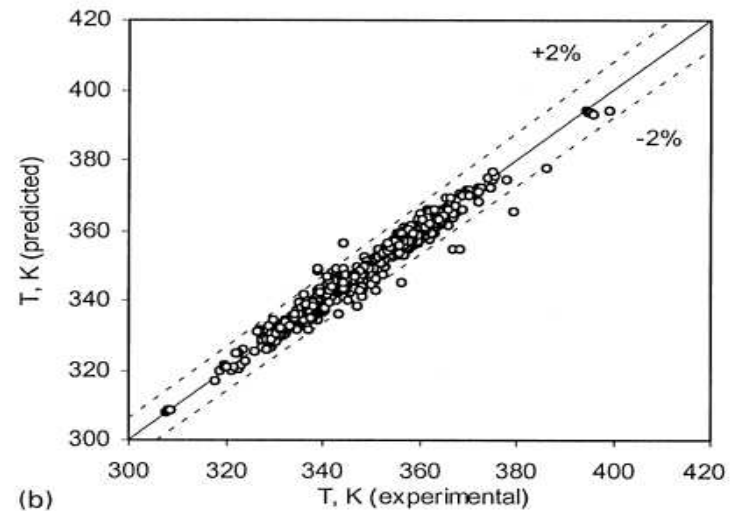
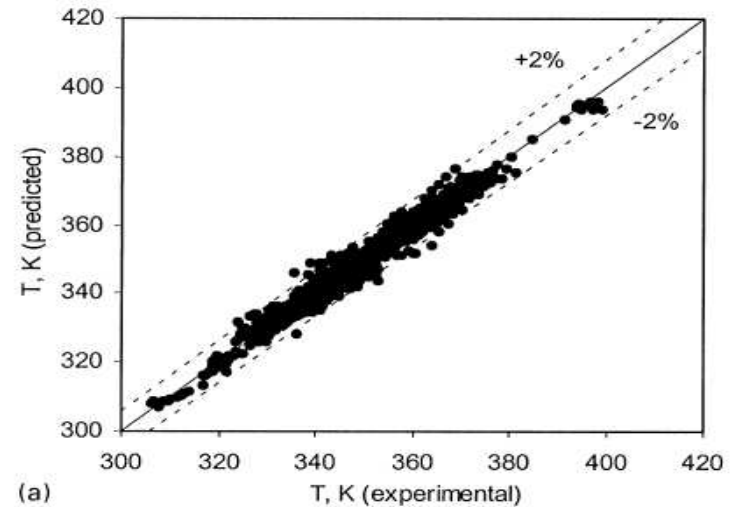


Fig. 3. ANN VLE predictions versus equilibrium temperature: (a) Training set; (b) comparison with other data (test set). Dotted lines represent $\pm 2\%$ envelopes.

Some comparisons of ternary VLE calculations using UNIFAC parameters from Kikic et al. (1991) and ANN (y - T) model from this work

System	N	x_s (range)	UNIFAC		ANN	
			Δy (-)	ΔT (K)	Δy (-)	ΔT (K)
Ethanol-water-NaCl (Meyer, Polka and Gmehling, 1991)	30	0.002-0.077	0.032	1.26	0.026	1.28
Ethanol-water-CaCl ₂ (Meyer et al., 1991)	13	0.018-0.039	0.031	1.39	0.020	1.31
1-Propanol-water-NaBr (Morrison et al., 1990)	26	0.009-0.147	0.054	1.93	0.028	1.26
1-Propanol-water-KBr (Morrison et al., 1990)	30	0.007-0.153	0.094	3.97	0.028	1.55
2-Propanol-water-NaCl (Rajendran et al., 1989)	56	0.018-0.198	0.027	1.26	0.020	1.10
2-Propanol-water-NaBr (Morrison et al., 1990)	46	0.010-0.150	0.028	0.94	0.020	0.97

Неводные электролиты

Модифицированная модель ТСРС
(three-characteristic-parameter
correlation)

Модель

- Дальнедействующие взаимодействия
 - взаимодействие ионов, модель Питцера-Дебая-Хюккеля
- Близкодействующие взаимодействия
 - взаимодействие ион-молекула, эффект сольватации

также используется для расчета
равновесий жидкость-пар

- *среднеионный коэффициент активности*
 - *осмотический коэффициент*
 - *активность растворителя*

Уравнения

$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_{\varphi} \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + \frac{S}{T} \frac{I^{2n}}{v_+ + v_-} \quad (1)$$

$$\varphi = 1 - |z_+ z_-| A_{\varphi} \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{S}{T(v_+ + v_-)} \frac{2n}{2n + 1} I^{2n} \quad (2)$$

$$\ln a_s = -(vmM_s/1000) \cdot \varphi \quad (3)$$

$$A_{\varphi} = \frac{1}{3} (2\pi L d_s)^{1/2} \left(\frac{e^2}{DKT} \right)^{3/2} \quad (4)$$

(b, S, n) – варьируемые параметры модели ТСРС

b – параметр, отвечающий минимальному расстоянию между катиону и аниону

S – параметр, который описывает совместный сольватационный эффект от катиона и аниона

n – параметр, соответствующий расстоянию между ионом и молекулой растворителя

множественный регрессионный анализ

Область применения

- Неводные электролитные системы
 - комнатная температура
 - повышенные температуры
- Электролиты в смешанных растворителях

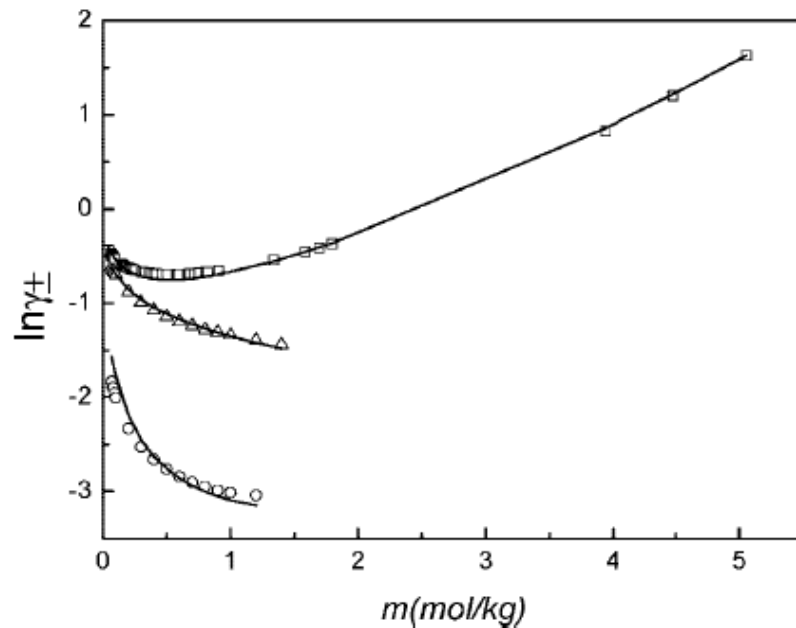


Figure 2. Calculated results of the mean activity coefficients of some nonaqueous electrolyte solutions. The solid lines and symbols are calculated from the present model with three parameters and the Pitzer model, respectively. \square , LiClO_4 in methanol;²⁷ Δ , NaI in acetonitrile;²¹ \circ , NaI in 2-propanol.²¹

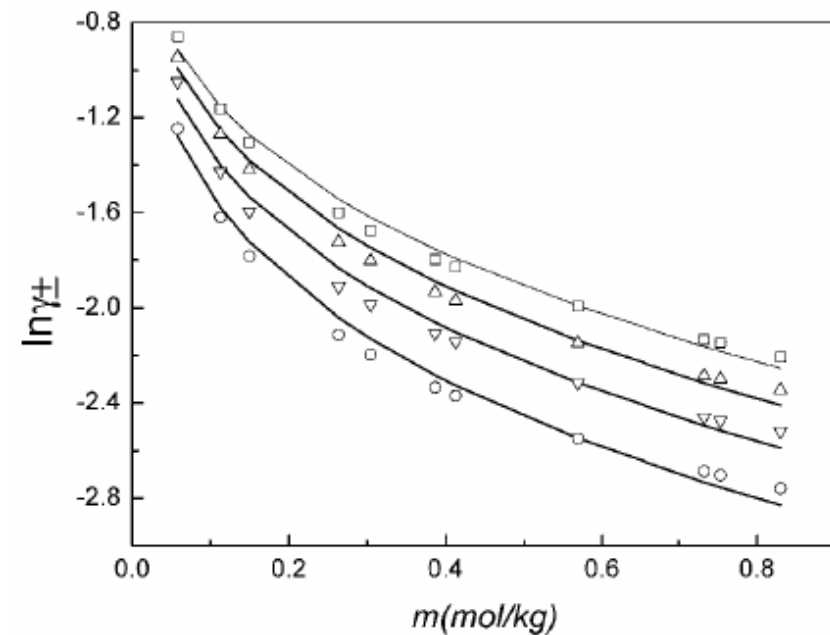


Figure 5. Calculated results of the mean activity coefficients of LiBr in acetonitrile. The solid lines are calculated from the present model with three parameters. Literature data:³⁸ \square , 298.15 K; Δ , 308.15 K; ∇ , 328.15 K; \circ , 343.15 K.

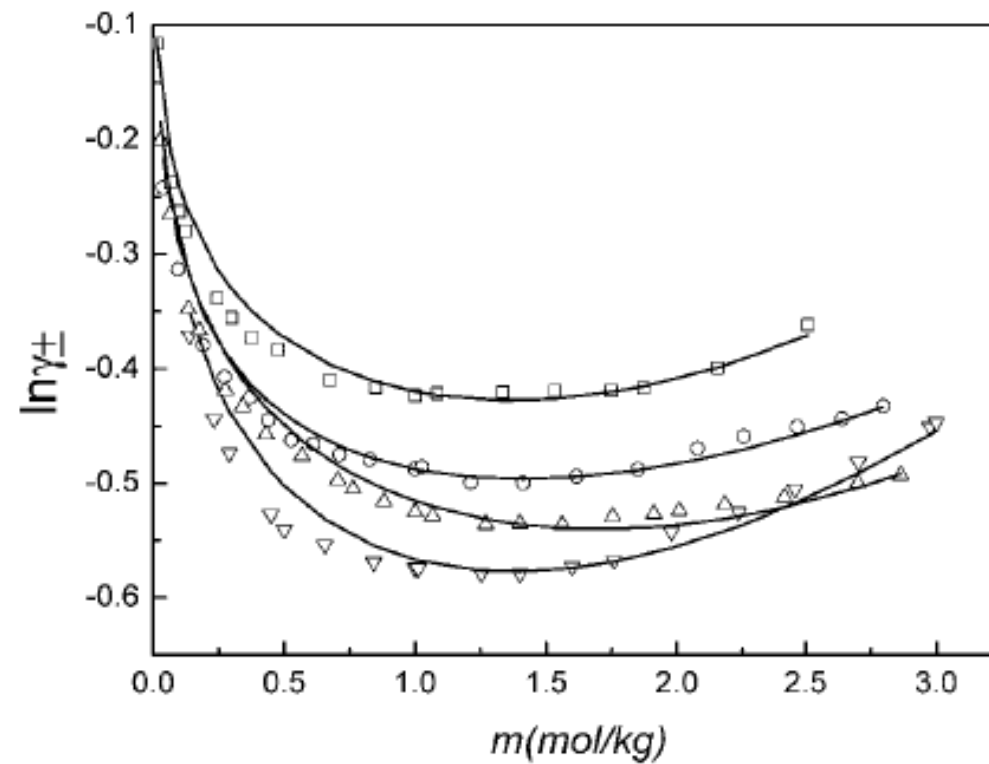


Figure 8. Calculated results of the mean activity coefficients of NaCl in fructose + water or maltose + water at $T = 298.15$ K. The solid lines are calculated from the present model with three parameters. Literature data⁴⁴ for different mass fractions (w) of nonaqueous solvent: \square , trehalose ($w = 0.1$); ∇ ; trehalose ($w = 0.3$); Δ , maltose ($w = 0.3$); \circ , maltose ($w = 0.4$).