

# BP神经网络用于环保橡胶油 研制工艺条件考察

邱海辉, 杨基和\*, 谷云格

(常州大学江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164)

**摘要:**通过建立BP神经网络,预测最佳萃取工艺条件,制备环保橡胶油。考察了溶剂A、B、C的萃取效果;结合单因素实验数据,利用Matlab软件建立神经网络模型,对剂油比、溶剂复配比、实验温度进行了模拟预测并验证;对实验时间进行了考察。结果表明,在剂油比为2, A:C=1.4,温度为41℃条件下,对原料油萃取10 min,抽余油多环芳烃质量分数由5.74%下降到2.65%,满足欧盟2005/69/EC指令要求,产品收率高达89.1%(质量),各项性质与国外环保油相当。

**关键词:**BP神经网络;复合溶剂;萃取;环保橡胶油

中图分类号:TE626

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0161-04

## Application of BP neural network model to process optimization of eco-friendly rubber oil

QIU Hai-hui, YANG Ji-he\*, GU Yun-ge

(The Fine Petrochemicals Key Lab of Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** BP neural network model is established to forecast the optimum process conditions of eco-friendly rubber oil. The extraction effects of solvents A, B and C are investigated. Matlab software is used to build a neural network based on the obtained single-factor experiments data. Then the trained BP neural network is applied to simulate and predict the optimum extraction process conditions (the solvents mixed ratio, the ratio of solvents and oil and the extracting temperature). The results indicate that the polycyclic aromatics content in raffinate oil could be reduced from 5.74% to 2.68% under the following conditions: 2:1 of the extractant to oil, 1:1 of C to A and extracting at 41℃ for 10 minutes, which meets the EU instruction 2005/69/EC requirements. The yield of product reaches 89.1%. The properties of the final product are similar to external eco-friendly rubber oil.

**Key words:** BP neural network model; mixed solvents; extraction; eco-friendly rubber oil

橡胶油是轮胎等橡胶产品生产加工过程中的重要助剂。传统的橡胶油多为芳烃油,其中含有大量多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)。由于PAHs对人体及环境能产生严重危害,欧盟颁布了2005/69/EC指令,并于2010年1月1日开始实施。该指令限定了橡胶油中PAHs的含量,实际工作中,采用英国石油协会的IP346方法,用二甲亚砜萃取出待测产品中多环芳烃化合物(polycyclic aromatics, PCA)的含量,若不超过3%(质量分数)即认为该产品符合本指令要求。PCA指PAHs及其含S、N、O等的衍生物。

萃取法研制环保橡胶油,核心是脱除原料中的三环及以上PCA,并尽量保留低毒的三环以下轻质芳烃。文献中多采用单一溶剂为萃取剂<sup>[1-3]</sup>,而单一溶剂不能同时兼顾好的溶解能力及高选择性,溶剂溶解能力差,萃取过程中所需剂油比(溶剂、原料质量比)高,生产成本低;溶剂选择性差,原料中的轻质芳烃会与PCA一起被脱除,影响橡胶使用

性能。

为此,本文中开发一种有一定溶解能力、高选择性的复合溶剂脱除原料中PCA,使PCA含量达到欧盟指令要求,并以BP人工神经网络为基础,建立溶剂萃取脱除PCA预测模型,对工艺条件进行考察。

## 1 实验部分

### 1.1 原料性质

原料为2种中东中质馏分油调和油,其性质与国外环保橡胶油3527MES对比见表1。

由表1可知,原料油运动黏度与3527MES相比偏高,硫含量偏高;PCA质量分数为5.74%,超出欧盟指令要求;芳烃含量的多少与橡胶油和橡胶相容性的好坏及相应硫化胶的滚动阻力有关<sup>[5]</sup>,而原料中芳烃碳原子占整体碳原子百分比( $C_A$ 值)为22.8%,并不高。因此,本文中重点是使产品的PCA含量达到欧盟指令规定,并尽量保留轻质芳烃,保持较高 $C_A$ 值。并且萃取后,随着原料中芳烃化合物

的减少,产品运动黏度、硫含量也将降低,得到改善。

表 1 原料油及 3527MES 典型性质

基本性质	3527MES <sup>①</sup>	原料油	检测方法
运动黏度(60℃)/(mm <sup>2</sup> ·s)	61.22	82.26	GB/T 265
运动黏度(99℃)/(mm <sup>2</sup> ·s)	13.72	19.29	GB/T 265
密度(23℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.905	0.9302	GB/T 2540
黏重常数(VGC)	0.844	0.861	D2501
折光率(20℃)	1.504	1.5190	D1747
凝点/℃		35	GB 510
闪点/℃	239	257	GB/T 3536
硫质量分数/%	0.683	1.82	GB/T 387
PCA/%	2.5	5.74	IP346
族组成/%			SH/T 0725
C <sub>A</sub>	15.1	22.8	
C <sub>N</sub>	28.0	24	
C <sub>P</sub>	56.9	53.2	

注:①3527MES 参数来自文献[4]报道。

## 1.2 实验方法

称取一定质量原料油于三口圆底烧瓶中,按比例加入溶剂,将圆底烧瓶置于水浴锅中升至实验温度并恒温,开启搅拌,搅拌结束后转移至分液漏斗中静置分层,上层抽余相除去溶剂后抽余油作为产品。产品分离出来测定并分析其重要性质,决定下一步方案;下层抽提相收集起来蒸馏回收溶剂。实验首先对比考察各溶剂萃取效果,确定用于复合的 2 种溶剂;再通过单因素法考察剂油比、复合溶剂配比、实验温度对 PCA 含量及 C<sub>A</sub> 值的影响;根据单因素实验结果利用 Matlab 软件建立 BP 神经网络模型,预测最佳工艺条件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂的选择

三环及三环以上 PCA 极性与三环以下轻质芳烃十分接近,普通溶剂难以将其分开。根据文献[6]报道,介电常数大的溶剂化学极性大,对 PCA 的选择性溶解能力大,据此,本文中选定了 3 种常见有机溶剂 A、B、C 为基础溶剂,介电常数 A、B 接近,且 A > B > C。

在剂油比为 2:1,温度为 50℃ 条件下分别用上述 3 种溶剂及 A-C、B-C 复合溶剂对原料油萃取 15 min,抽余油 PCA 含量、碳型分布及收率见表 2。

由表 2 各溶剂所得抽余油 PCA 含量及碳型分布数据可知,单一溶剂 A、B 对 PCA 的选择性较好,溶解能力较差,溶剂 C 的溶解能力最好,但选择性最差。综合考虑,溶剂 C 分别与 A、B 复合,可使溶

表 2 基础溶剂萃取效果对比

性质	A	B	C	V(A):V(C) = 1:1	V(B):V(C) = 1:1
PCA	4.08	5.20	2.29	2.47	3.59
碳型分布					
C <sub>A</sub>	18	19.2	12	15	17
C <sub>N</sub>	27	28.8	26	31	27
C <sub>P</sub>	55	52	62	54	56
抽余油收率	87.5	88.3	85.6	86.4	87.1

注:V(A):V(C)、V(B):V(C) 比值均为两溶剂体积比,下同。

剂的溶解能力、选择性得到改善。从 A-C、B-C 复合溶剂萃取结果可知,A-C 复合溶剂萃取后抽余油 PCA 质量分数为 2.47%,满足欧盟指令要求,且有较高的 C<sub>A</sub> 值;B-C 复合溶剂抽余油 C<sub>A</sub> 值虽然比 A-C 溶剂抽余油稍高,但 PCA 质量分数仍 > 3%,因此,本文中最终以 A-C 复合溶剂为萃取剂进行进一步研究。

### 2.2 单因素实验结果

单因素实验考察了剂油比、A-C 复合溶剂配比及萃取温度对抽余油 PCA 质量分数、C<sub>A</sub> 值的影响,实验结果见表 3。

表 3 单因素实验结果

剂油比	V(A):V(C)	温度/℃	PCA/%	C <sub>A</sub> /%
1	1	40	4.51	18.2
2	2	50	2.50	16.2
2	1	50	2.47	15.0
1	1	50	3.98	17.2
1	1	45	4.38	18.0
2	1	45	2.78	16.0
1	1	60	4.44	16.5
2	2	60	3.45	15.0
2	2	70	3.88	14.2
2	1	40	2.94	16.5
1	2	50	4.98	18.1
2	2	45	3.12	16.3
2	1	55	3.07	14.6
2	1	60	3.19	14.3

由表 3 可知,当 A:C = 1 时,对应抽余油 PCA 质量分数、C<sub>A</sub> 值有最佳值 2.78%、16%,此时剂油比为 2、温度为 45℃;当 V(A):V(C) = 2 时,对应抽余油最佳结果为 PCA 质量分数 2.5%、C<sub>A</sub> 值 16.2%,此时剂油比为 2、温度为 50℃。但单因素实验存在不少漏点,这 2 种情况并不一定是最佳方案。剂油比越低,所需的溶剂越少,生产成本就越低;温度越高,溶剂的溶解度越大,选择性越低,因此存在一个使得溶剂有合适的溶解度与选择性最佳温度。要使剂油

比最低,找到不同配比复合溶剂的最佳萃取温度,继续采用单因素法,则需在剂油比为 1.5、2,溶剂配比为 1~2,温度为 40~60℃ 条件下,共进行  $2 \times 6 \times 20 = 240$  次实验。

### 2.3 BP 神经网络模型的建立

BP 神经网络是使用最广泛的人工神经网络模型,具有自组织、自学习和对输入数据或规则的高容错能力,很适合处理趋势分析、预测和函数拟合等复杂问题<sup>[7]</sup>。以表 3 数据为训练学习样本集,建立一个 3 层 BP 神经网络,分别为输入层、隐含层和输出层,见图 1。输入层由剂油比( $J$ )、复合溶剂配比( $F$ )及温度( $T$ )3 个神经元组成;隐含层神经元数需经程序训练后确定;输出层神经元为 PCA 质量分数( $P$ )及  $C_A$  值(CA)。

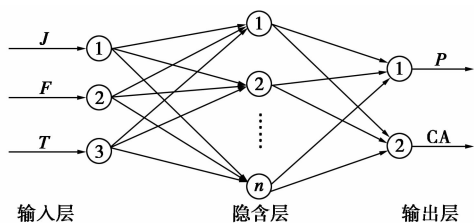


图 1 3-n-2 BP 神经网络模型结构

#### 2.3.1 模型的训练

首先以  $P_n = 2(P - \min P) / (\max P - \min P) - 1$  为归一化算法,对样本集输入、输出数据进行归一化,归一化后数据落入  $[-1, 1]$ 。模型输入层、隐含层和输出层传递函数分别为 tansig、tansig 及 purelin,训练函数为 trainlm。数据传递过程中,同层神经元间通过阈值相关联,不同层间通过权值相关联。若输出数据误差超出期望误差,则误差逆向由输出层反馈到输入层,并通过不断调节权值、阈值直到输出值误差在允许范围内。

训练时所有权值、阈值初始值均设为 0.5,期望误差设定为 0.001。隐含层神经元数分别设为 3~20 进行循环训练,得到误差最小时隐含层神经元数为 15,训练性能曲线见图 2。

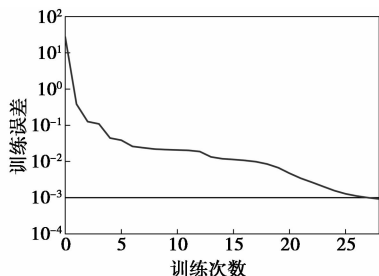


图 2 网络训练性能曲线

由图 2 可知,网络模型经过 28 次训练即能快速收敛,达到训练目标。训练后得到一组权值、阈值,用于接下来的结果预测。

#### 2.3.2 预测与结果分析

以训练好的表 3 中数据为学习样本,分别对剂油比为 1.5、2 时,溶剂配比为 1~2,温度为 40~60℃ 条件下萃取结果进行预测。用 Matlab 软件创建一个 3-15-2 型 BP 神经网络,导入权值、阈值,输入条件矩阵  $[J, F, T]$ ,经归一化、网络训练、反归一化,得到剂油比分别为 1.5、2 时的预测结果。表 3 中剂油比为 2 的单因素实验有对应的预测结果,实测值与预测值对比见表 4。预测结果表明,剂油比为 2 时,能使抽余油 PCA 质量分数  $< 3\%$  的同时有比剂油比为 1.5 时更高的  $C_A$  值。为精简篇幅,本文中只给出剂油比为 2 时的预测结果,见图 3、图 4。

表 4 实测值、预测值对比

剂油比	A:C	温度/ ℃	实测 PCA/ %	预测 PCA/ %	相对 偏差/ %	实测 $C_A$ / %	预测 $C_A$ / %	相对 偏差/ %
2	2	50	2.50	2.41	-3.60	16.2	15.97	-1.40
2	1	50	2.47	2.67	8.10	15.0	14.68	-2.10
2	1	45	2.78	2.67	-3.90	16.0	15.41	-3.70
2	2	60	3.45	3.36	-2.60	15.0	14.83	-1.10
2	1	40	2.94	2.93	-0.34	16.5	16.10	2.40
2	2	45	3.12	3.02	-3.20	16.3	16.21	-0.55
2	1	55	3.07	3.02	-1.60	14.6	14.62	0.14
2	1	60	3.19	3.21	0.63	14.3	14.69	2.70

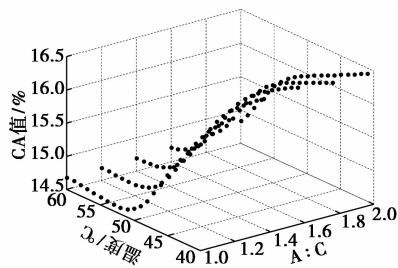


图 3 剂油比为 2 时  $C_A$  值预测结果

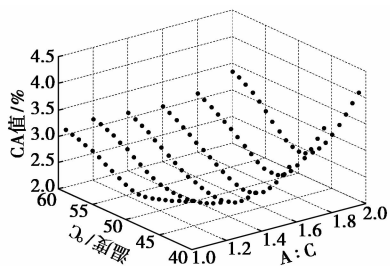


图 4 剂油比为 2 时 PCA 质量分数预测结果

由表 4 可以看出,预测值与实测值非常接近,说明该网络模型能够很好地对萃取结果进行预测。由图 3 可知, $C_A$  值随温度的升高逐渐降低,这是因为,随着温度的升高溶剂的溶解性能增强,单位溶剂能够溶解更多的芳烃。图 4 中 PCA 含量呈先降低后升高趋势,这是因为,温度升高溶剂的溶解能力增强了,对 PCA 的选择性却随着温度的升高而降低,温度较低时选择性降幅不明显,溶解能力增大有利于 PCA 的脱除;但当温度继续升高,溶剂的选择性已有较大降幅,此时溶剂的溶解能力继续增强,导致溶剂中溶解的轻质芳烃大量增多,溶解的 PCA 却减少了,因此抽余油中 PCA 含量上升,即 PCA 含量随温度上升呈先下降后上升趋势。

由图 3、图 4 对应的 120 组预测数据中,找到最佳条件为:剂油比 2,  $V(A):V(C) = 1.4$ , 温度  $41^\circ\text{C}$ , 此时 PCA 质量分数为 2.68%,  $C_A$  值为 16.46%。在此条件下进行验证试验,结果为:PCA 质量分数 2.71%,  $C_A$  值 16.6%。与表 3 中单因素最佳条件实验相比,产品 PCA 含量、 $C_A$  值虽然只有少量改进,但试验所需温度降低,生产耗能降低。可见,BP 神经网络对工艺条件的考察能起到很好的指导作用。

## 2.4 萃取时间的确定

在剂油比为 2,  $V(A):V(C) = 1.4$ , 温度为  $41^\circ\text{C}$  条件下,分别萃取 5~20 min, 结果见图 5。

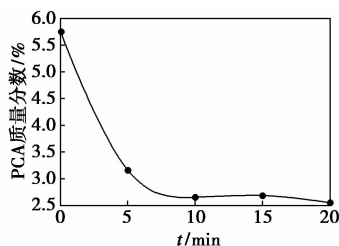


图 5 时间对 PCA 质量分数的影响

由图 5 可知,当萃取时间为 0~10 min 时,抽余油 PCA 质量分数随时间延长迅速降低;当萃取时间超过 10 min 后,溶剂与原料油已充分接触,再延长时间,则 PCA 质量分数变化缓慢。因此合理的萃取时间为 10 min。

## 2.5 产品性质

通过上述考察,得到最佳工艺条件:剂油比 2, 溶剂  $V(A):V(C) = 1.4$ , 温度  $41^\circ\text{C}$ , 萃取时间 10 min, 产品油收率为 89.1%, 性质见表 5。

由表 5 可知,原料油原本偏高的运动黏度与硫含量经萃取后得到降低,产品油各项性质均与环保橡胶油 3527MES 相当。宫卫华等<sup>[8]</sup>对 3527MES 在

橡胶生产中的实际应用进行了探讨,结果表明,该环保油能够满足橡胶工艺要求。

表 5 油品性质

基本性质	3527MES	原料油	产品油	检测方法
运动黏度( $60^\circ\text{C}$ )/( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}$ )	61.22	82.26	59.96	GB/T 265
运动黏度( $99^\circ\text{C}$ )/( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}$ )	13.72	19.29	14.17	GB/T 265
密度( $23^\circ\text{C}$ )/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	0.905	0.9302	0.9127	GB/T 2540
黏重常数(VGC)	0.844	0.861	0.851	D2501
折光率( $20^\circ\text{C}$ )	1.504	1.5190	1.5088	D1747
凝点/ $^\circ\text{C}$		35	37	GB 510
闪点/ $^\circ\text{C}$	239	257	258	GB/T 3536
硫质量分数/%	0.683	1.82	0.8	GB/T 387
PCA/%	2.5	5.74	2.65	IP346
族组成/%				SH/T 0725
$C_A$	15.1	22.8	16.7	
$C_N$	28.0	24.0	26.0	
$C_P$	56.9	53.2	56.0	

## 3 结论

溶剂通过复合溶解能力、选择性能能够得到改善,获得更好的使用性能。在剂油比为 2, 复合溶剂  $V(A):V(C) = 1.4$ , 温度  $41^\circ\text{C}$  条件下萃取时间 10 min, 成功制备出 PCA 质量分数满足欧盟指令要求, 性质与国外环保油相当的产品油。

BP 神经网络具有良好的学习、预测能力,对工艺条件的考察能起到好的指导作用。

## 参考文献

- [1] 吕涯,尹玖黎,潘慧,等. 炼油副产物生产环保型芳烃橡胶油的探索研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(2): 26-29.
- [2] 孙井侠,黄鹤,刘海澄,等. 轮胎用环境友好型橡胶填充油的研究开发[J]. 橡胶科技市场, 2007, 5(9): 13-15.
- [3] 熊良钎,吕贞,刘亚娟,等. 溶剂萃取脱除橡胶油中多环芳烃试验探讨[J]. 润滑油, 2011, 26(1): 56-60.
- [4] 宫卫华,马丙水,周东,等. 环保油 KT20 在轮胎胶料中的应用[J]. 轮胎工业, 2009, 29(12): 736-741.
- [5] 付玉娥,陈宏. 不同 CA 的环保橡胶油在轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2011, 31(2): 97-101.
- [6] Gupte, Anagha Avinash Marler, David O. Selective reextraction of lube extracts to reduce mutagenicity index; US, 08/829, 882 [P]. 1997-03-21.
- [7] 从爽. 基于 Matlab 的神经网络原理及应用[M]. 合肥:中国科技大学出版社, 1988: 1-10.
- [8] 宫卫华,马丙水,周东,等. 环保油 KT20 在轮胎胶料中的应用[J]. 轮胎工业, 2009, 29(12): 736-741. ■