

تخمین مؤثر درصد حضور اجزای پارافینی، نفتنی و آروماتیکی در برش‌های نفتی سیال‌های هیدروکربوری

یونس خوشناموند، مهدی عصاره*⁺، بهروز ملاداوودی

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران ایران

چکیده: فهم ترکیب درصد برش‌های هیدروکربوری (مقدار پارافین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها) همچنان مسئله‌ای چالش‌برانگیز در زمینه پیش‌بینی رفتار فاز سیال‌های نفتی به شمار می‌رود. روش‌های تعیین این ترکیب در صدها، شامل روش‌های آزمایشگاهی و روش‌های مدل‌سازی مبتنی بر داده می‌باشند. روش‌های آزمایشگاهی، دقیق هستند، ولی مشکل‌هایی مانند هزینه‌بر بودن و وقت‌گیر بودن را دارند. روش‌های مدل‌سازی به صورت کلی شامل دو یا چند پارامتر مشخصه‌سازی مانند اندیس شکست، دمای جوش نرمال، چگالی در شرایط استاندارد، نسبت کربن به هیدروژن، ضریب واتسون، و ثابت گرانی می‌باشند. مشکل مدل‌هایی ارایه شده این است که برای یافتن ترکیب درصد خانواده‌ها، باید پارامترهای مشخصه‌سازی ذکر شده، موجود باشد، ولی بیش‌تر این پارامترها برای برش‌های نفتی، مشخص نمی‌باشند، در نتیجه در عمل، تعیین ترکیب درصد شیمیایی برش‌ها، با مشکل مواجه می‌شود. در این پژوهش تلاش شده است که پارامترهایی برای ساخت مدل انتخاب شود که این محدودیت را نداشته باشد. پارامترهای انتخاب شده، وزن مولکولی، چگالی ویژه و دمای جوش نرمال می‌باشند. این پارامترها بیش‌تر برای برش‌های نفتی وجود دارند، در نتیجه در تعیین ترکیب درصد برش‌های نفتی به عامل مشخصه‌سازی ویژه‌ی دیگری نیاز نیست. در این پژوهش از شبکه عصبی و معادله حالت خانواده سفت برای تعیین مدل تخمین درصد خانواده‌ها استفاده شد. برای توسعه این مدل برای برش‌های مصنوعی متشکل از اجزای پارافینی، نفتنی، و آروماتیکی، مقدارهای چگالی ویژه و دمای جوش نرمال با استفاده از معادله حالت پی‌سی سفت تعیین شد. سرانجام یک مدل شبکه عصبی، روی این داده‌ها به دست آمده، پیاده‌سازی شد. در پایان با استفاده از یک تعداد داده‌های ارزیابی، برای برش‌های نفتی، قابلیت تخمین مدل مورد آزمایش قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که روند معرفی شده به طور مؤثری، خانواده‌های حاضر در برش‌ها را پیش‌بینی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: دمای جوش نرمال، چگالی ویژه، وزن مولکولی، پی‌سی سفت، شبکه عصبی.

KEYWORDS: Normal boiling point, Specific gravity, Molecular weight, PC-SAFT, Neural network.

مقدمه

برش‌های نفتی ترکیبات پیچیده‌ای از هیدروکربن‌ها هستند. به‌طور معمول، در زمینه تعیین ترکیب شیمیایی برش‌های نفتی در ارتباط با نفت خام، برش‌ها را در قالب سه گروه پارافینی، نفتنی، و آروماتیکی تفکیک می‌کنند. این مطالعه‌ها یا به صورت آزمایشگاهی و یا به صورت

+E-mail: assarehm@iust.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

مدل‌های تجربی^۱ انجام شده است. ون آرکل^۲ و همکاران [۱]، و ساینبايار^۳ و همکاران [۲] روش فیزیکی - شیمیایی تعیین ترکیب برش‌ها را معرفی کردند. ایراد عمده روش‌های آزمایشگاهی، طولانی و هزینه‌بر بودن آن‌ها می‌باشد. به همین دلیل به دنبال مدل‌های تخمینی کاربردی^۴ بر اساس معرفی دو یا چند عامل مشخصه‌سازی هستیم. از سال ۱۹۵۰ میلادی به بعد روش‌های عملیاتی گوناگونی برای تعیین محتویات برش‌ها پیشنهاد شده است. این روش‌ها بر مبنای رفتار تعداد زیادی از هیدروکربن‌های سیال‌های هیدروکربوری می‌باشند. داده‌های آزمایشگاهی موجود اجازه یافتن ارتباط بین توزیع کربن در کلاس‌های گوناگون و ثوابت فیزیکی هیدروکربن‌ها و ترکیب‌های آن‌ها را می‌دهد. روش‌ها معروف کارهای دنسلیو کارلتون^۵ [۳]، ون نس و ون وستن^۶ [۳]، رابرت^۷ [۴]، واترمن^۸ و همکاران [۵]، کورتز و همکاران [۶]، گولیازدینوف^۹ [۷، ۸]، ریاضی و دابرت^{۱۰} [۹]، نوادینیگو و اکوروجی^{۱۱} [۱۱]، و کار مربوط به هادی و بزینا^{۱۲} [۱۲، ۱۳] می‌باشند. همچنین در سال ۲۰۱۶ میلادی الحادی دجامل^{۱۳} [۱۴] رابطه‌هایی بر حسب دمای جوش نرمال، چگالی و اندیس شکست برای پیش‌بینی ترکیب درصد شیمیایی (مقدار پارافین، نفتن، و آروماتیک) برش‌های نفتی ارائه دادند. ایراد عمده این روش‌ها این است که برای یافتن ترکیب درصد برش‌ها، باید پارامترهای موجود (اندیس شکست، دمای جوش نرمال، چگالی در شرایط استاندارد، نسبت کربن به هیدروژن، ضریب واتسون و ثابت گرانروی - دانسیته) در مدل‌ها را داشته باشیم، که بیش‌تر برای برش‌های نفتی، مشخص نمی‌باشند. بنابراین مدل نوینی بر مبنای شبکه عصبی با پارامترهای همیشه در دسترس (وزن مولکولی، دمای جوش نرمال، و وزن ویژه) ارائه شده که ایرادهای یاد شده را ندارد و در ضمن قابلیت عمومی‌سازی مدل را نیز داراست.

بخش نظری

داده‌های مورد استفاده

در این پژوهش به جای استفاده از داده‌های تجربی، از برش‌های

معادله حالت

به طور کلی دو خانواده از معادله‌های حالت در متن‌های علمی استفاده می‌شود. خانواده اول معادله‌های حالت درجه سوم^{۲۱} مانند پنگ رابینسون^{۲۲} و سوآو ردلیچ وانگ^{۲۳} هستند که به طور معمول در صنعت نفت به کار می‌روند، زیرا آن‌ها نتیجه‌های قابل پذیرشی در عین سادگی می‌دهند. عمده معادله‌های حالت درجه سوم دوپارامتری تخمین ضعیفی از دانسیته هیدروکربن‌های مایع به دست می‌دهند. در نتیجه معادله‌های حالت درجه سوم سه‌پارامتری برای بهبود تخمین دانسیته مایع هیدروکربن‌ها استفاده می‌شود. خانواده دوم، معادله‌های حالت آماری می‌باشند که دارای پایه تئوری قوی‌تری در مقایسه با خانواده‌های درجه سوم هستند. از مهم‌ترین معادله‌های حالت موجود در این خانواده می‌توان به معادله‌های حالت خانواده سفت اشاره نمود.

- (۱) Empirical
- (۳) Sainbayar
- (۵) Deanesly RM, Carleton
- (۷) Robert
- (۹) Guilyazetdinov
- (۱۱) Nwadinigwe CA, Okoroji
- (۱۳) Djamel
- (۱۵) MW
- (۱۷) Tb
- (۱۹) XN
- (۲۱) Cubic
- (۲۳) Soave RedlichKwong

- (۲) Van Arkel
- (۴) Empirical Correlation
- (۶) Van Nes K, VanWesten
- (۸) Waterman
- (۱۰) RiaziMR, Daubert
- (۱۲) El-Hadi D, Bezzina
- (۱۴) PC-SAFT
- (۱۶) SG
- (۱۸) XP
- (۲۰) XA
- (۲۲) Peng Robinson

جدول ۱ اطلاعات مربوط به پارامترهای ورودی و خروجی

| پارامتر | آروماتیک | نفتن | پارافین | وزن مولکولی | دمای جوش نرمال | چگالی مخصوص |
|---------|----------|--------|---------|-------------|----------------|-------------|
| بیشترین | ۰.۹۹۵۶ | ۰.۹۸۴۱ | ۰.۹۶۱۶ | ۹۰ | ۷۱۰.۲۶ | ۰.۹۱۱۰ |
| کمترین | ۰.۰۰۰۰ | ۰.۰۰۰۱ | ۰.۰۰۰۱ | ۳۶۰ | ۳۵۵.۷۱ | ۰.۶۷۶۳ |
| میانگین | ۰.۳۳۵۸ | ۰.۳۳۵۳ | ۰.۳۲۸۷ | ۲۲۵ | ۵۵۴.۸۸ | ۰.۸۲۳۵ |



شکل ۱- فلوجارت ساخت مجموعه داده های برش های مصنوعی

سگمنت های کره سخت به کار برده می شود که توسط یک زنجیر به هم متصل شده اند، نه بر روی سگمنت هایی که از هم جدا هستند. در نتیجه رفتار مولکول های زنجیره ای مانند هیدروکربن ها و پلیمرها در محلول می تواند به واقعیت نزدیک باشد. این معادله حالت برای مواد غیر قطبی، دارای سه پارامتر اصلی m^7 ، σ^8 ، و ϵ/k^9 است که m تعداد سگمنت ها در واحد طول (طول زنجیره)، σ سیگما قطر سگمنت مستقل از دما، اپسیلون 9 عمق پتانسیل دوتایی، k^11 نیز ثابت بولتزمن می باشد. انرژی آزاد هلموتز نقطه شروع کار است. علامت \sim نشان دهنده مقدارهای کاهش یافته است. انرژی آزاد هلموتز کاهش یافته به صورت زیر بیان می شود:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{NKT} \quad (1)$$

معادله های حالتی که از نوع سفت هستند، به طور کلی نسبت به معادله های حالت درجه سوم برتری دارند زیرا فیزیک سامانه را بهتر توصیف می کنند. با این وجود به صورت گسترده در شبیه سازی های صنعتی به کار نمی روند، زیرا پیچیدگی بیشتری نسبت به معادله های حالت درجه سوم دارند. تئوری سفت انرژی آزاد هلموتز سیال را به صورت مجموع دافعه بین کره های سخت، ارتباط زنجیره ها، برهم کنش های پراکندگی 1 ، و برهم کنش های هیدروژنی 2 بین سگمنت های سیال در نظر می گیرد. یکی از گونه های رایج سفت، معادله حالت سفت زنجیره ای اغتشاش یافته 3 (پی سی سفت) است که توسط گراس 4 و سادوسکی 5 با تمرکز بر روی هیدروکربن ها به دست آمده است [۱۵]. در این پژوهش، از این معادله حالت استفاده شده است. در معادله حالت پی سی سفت، مفهوم اغتشاش 6 بر روی

(۱) Dispersion

(۳) Perturbed chain SAFT(PC-SAFT)

(۵) Sadowski

(۷) m (۹) ϵ/k (۱۱) K

(۲) Association

(۴) Gross

(۶) Perturbation

(۸) σ (۱۰) ϵ

$$m \varepsilon/k=6.5446MW+177.92 \quad (9)$$

$$m=0.0223MW+0.6646 \quad (10)$$

$$m\sigma3=1.7092MW+2.1664 \quad (11)$$

$$m \varepsilon/k=6.4676MW+147.52 \quad (12)$$

$$m=0.0223MW+0.751 \quad (13)$$

$$\sigma = 4.1377 - 38.1483/MW \quad (14)$$

$$\varepsilon/k=0.00436MW+283.93 \quad (15)$$

ساخت مدل

در قسمت ساخت مدل سعی بر این است که با استفاده از مدل مبتنی بر شبکه‌های عصبی چندلایه^{۱۴}، یک رابطه مناسب برای پیش بینی مقدار پارافین، و آروماتیک به دست آید. به این منظور در شبکه عصبی نخست کسر مولی آروماتیک را به عنوان خروجی در نظر می‌گیریم و پارامترهای وزن مولکولی، چگالی ویژه، و دمای جوش نرمال را نیز به عنوان ورودی مدل برای شبکه عصبی منظور می‌شود. سپس توپوگرافی مناسب شبکه عصبی جستجو می‌شود، یعنی رابطه‌ای که بتواند کسر مولی آروماتیک را بر حسب سه پارامتر وزن مولکولی، چگالی ویژه، و دمای جوش نرمال تخمین بزند. همچنین، همین کار را برای جز پارافین نیز انجام می‌شود. یعنی این بار، کسر مولی پارافین را به عنوان خروجی مدل و پارامترهای وزن مولکولی، چگالی ویژه، و دمای جوش نرمال را به عنوان ورودی مدل در نظر می‌گیریم. سپس یک رابطه مناسب دیگر، توسط شبکه عصبی پیدا می‌شود. چون جمع کسرهای مولی سه جزء، یعنی جمع کسر مولی پارافین، نفتن، و آروماتیک برابر واحد می‌باشد، در نتیجه کسر مولی نفتن را می‌توان با داشتن کسر مولی آروماتیک و پارافین حساب نمود. یعنی:

$$X_N = 1 - X_A - X_P \quad (16)$$

که پارامترهای آن انرژی آزاد هلموتز کاهش یافته^{۱۵}، انرژی آزاد هلموتز^{۱۶}، عدد آوگادرو^{۱۷}، ثابت بولتزمن^{۱۸}، و دما^{۱۹} می‌باشد. معادله حالت پی‌سی‌سفت انرژی باقی‌مانده آزاد هلموتز مخلوط را به صورت زیر در نظر می‌گیرد:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \quad (2)$$

بر اساس این رابطه، فاکتور تراکم پذیری محاسبه می‌شود. معادله برای محاسبه فاکتور تراکم‌پذیری به صورت زیر بر اساس روابط ترمودینامیکی نوشته می‌شود:

$$Z = 1 + h \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial h} \right)_{T, x_i} \quad (3)$$

که پارامترهای این معادله شامل اتا^{۲۰} یا همان دانسیته کسر فشرده شده^{۲۱}، کسر مولی^{۲۲} جز آی^{۲۳}، و دما می‌باشد. بنابراین:

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (4)$$

ضریب فوگاسیته در این مدل به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\ln \phi_k = \frac{m_k^{res}(T, V)}{KT} - \ln Z \quad (5)$$

که پارامترهای آن ضریب فوگاسیته^{۲۴}، پتانسیل شیمیایی^{۲۵} جز ک^{۲۶}، و فاکتور تراکم‌پذیری^{۲۷} است. پتانسیل شیمیایی نیز به شکل زیر تعیین می‌شود:

$$\frac{m_k^{res}(T, V)}{KT} = \tilde{a}^{res} + (Z-1) + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial X_k} \right)_{T, V, X_{i \neq k}} - \sum_{j=1}^N \left[X_j \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial X_j} \right)_{T, V, X_{i \neq j}} \right] \quad (6)$$

مقدارهای سه‌گانه ام، سیگما، و اپسیلون روی کا برای پارافین‌ها از معادله (۷) تا (۹)، برای نفتن‌ها از معادله (۱۰) تا (۱۲) و برای آروماتیک‌ها از معادله (۱۳) تا معادله (۱۵) به دست می‌آیند [۱۶].

$$m=0.0249MW+0.9711 \quad (7)$$

$$m\sigma3=1.694MW+23.27 \quad (8)$$

(۱) \tilde{a}^{res}

(۳) N

(۵) T

(۷) Packing fraction density

(۹) I

(۱۱) μ_k^{res}

(۱۳) Z

(۲) Ares

(۴) K

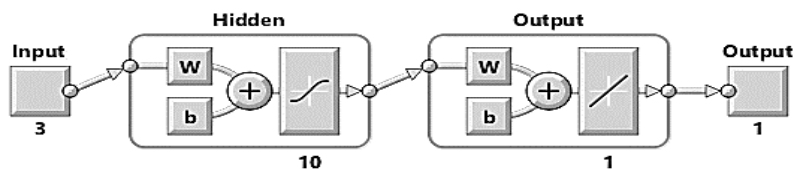
(۶) η

(۸) xi

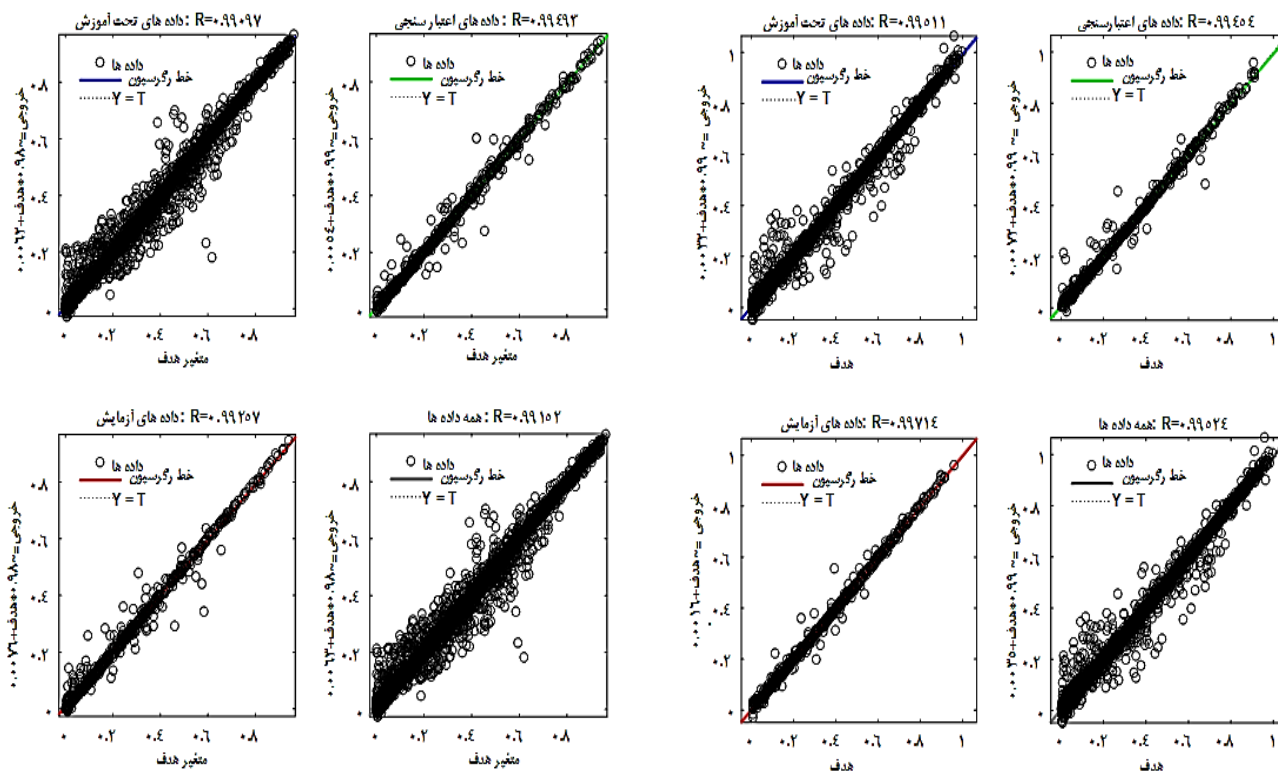
(۱۰) ϕ_k

(۱۲) k

(۱۴) Multi-Layer Perceptron (MLP)



شکل ۲- توپوگرافی شبکه ساخته شده برای هریک از کسرهای دوخانواده از سه خانواده



شکل ۳- نتیجه‌های مدل شبکه عصبی برای قسمت آروماتیکی

شکل ۴- نتیجه‌های مدل شبکه عصبی برای قسمت پارافینی

نتیجه‌های مربوط به ارزیابی داده‌های مربوط به کسر جزء آروماتیکی و پارافینی مدل پیشنهادی، به ترتیب در شکل ۳ و شکل ۴ آمده است. همان‌گونه که از شکل معلوم است برای هر دو نمودار نتیجه‌های قابل پذیرشی به دست آمده است و این نشان می‌دهد که پیش‌بینی مقدار پارافینی، نفتنی، و آروماتیکی برش‌های نفتی می‌تواند توسط سه پارامتر وزن مولکولی، چگالی ویژه، و دمای جوش نرمال با دقت قابل پذیرشی صورت گیرد. در روند توسعه مدل پیشنهادی مبتنی بر شبکه‌های عصبی، ۷۰ درصد داده‌ها برای فاز آموزش (۳۷۹۴ داده)، ۱۵ درصد برای فاز اعتبارسنجی مدل (۸۱۳ داده) و بقیه داده‌ها که ۱۵ درصد هستند، برای مرحله ارزیابی مدل به کار می‌روند (۸۱۳ داده). مدل پیشنهادی در واقع بر اساس اوزان و بایاس‌های ارائه شده در جداول جدول ۲ تا جدول ۵ توسعه یافته‌اند. این جدول‌ها برای شبکه‌های مختص کسرهای مولی پارافینی و آروماتیکی ارائه شده‌اند.

شبکه عصبی با استفاده از الگوریتم یادگیری تحت آموزش، ده عدد نرون در لایه ورودی با تابع انتقالی سیگموئیدی که در متلب به تانسینگ^۱ معروف است (معادله متناظر رو وارد کن)، یک عدد نرون در لایه خروجی با تابع انتقالی خطی که در متلب به پرلین^۲ معروف است (معادله متناظر را وارد کن)، همبستگی مورد نظر را تولید کرده است که در واقع فرمول پنهان در پشت مدل ارائه شده اجتماعی از این نرون‌ها با تابع‌های انتقالی مرتبط و با وزن‌ها و بایاس‌های متناظر با هر نرون می‌باشد. ساختار شبکه عصبی چند لایه مورد استفاده در مدل پیشنهادی در شکل ۲ وجود دارد.

$$\text{tansig}(n) = 2 / (1 + \exp(-2 * n)) - 1 \quad (۱۷)$$

$$\text{purelin}(n) = n \quad (۱۸)$$

(۱) Tansig

(۲) Purelin

جدول ۲. مقدارهای اوزان مربوط به ورودی‌ها و ده نرون نخست مدل تخمین درصد پارافینی

| اوزان مربوط به وزن مولکولی | مخصوص اوزان مربوط به وزن | اوزان مربوط به دمای جوش | اوزان مربوط به خروجی ده نرون ابتدایی |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| ۰.۰۳۰۰۴۵۰۸۸ | ۱.۳۰۲۰۱۰۹۱۹ | ۲.۸۱۵۸۱۲۶۱۹- | ۰.۹۷۲۵ |
| ۲.۹۵۹۲۱۱۸۸۵ | -۴.۲۵۶۰۲۲۱۴۹ | ۰.۷۱۱۸۳۷۴۵۶- | ۰.۰۳۸۷ |
| -۱.۶۸۸۸۵۰۴۵۷ | -۰.۹۲۵۹۱۰۲۹۲ | ۰.۶۱۵۴۴۵۰۶۱- | ۱.۲۳۴۱- |
| -۲.۹۷۹۴۳۹۰۱ | -۰.۲۲۲۳۹۹۰۱۷ | ۴.۴۰۴۴۵۵۰۱۲ | ۷.۸۸۵- |
| ۱.۵۲۸۶۳۷۴۵۹ | -۰.۲۱۱۸۵۰۷۶۳ | ۱.۶۷۸۰۷۶۲۹۳ | ۰.۳۹۳۳ |
| -۲.۱۰۰۰۶۴۷۱۴ | -۳.۷۳۰۰۰۰۱۱۶ | ۲.۴۴۲۵۲۸۱۵۵ | ۰.۳۷۰۴ |
| -۱.۸۲۴۶۴۶۳۲۷ | ۰.۵۱۷۱۰۲۰۱ | ۲.۰۴۷۹۳۴۹۴۷- | ۰.۷۵۳۹- |
| ۳.۵۰۹۲۸۶۴۸۲ | ۰.۰۴۴۲۶۰۶۵۱ | ۰.۸۵۵۸۰۹۷۱۴ | ۱.۸۵۲ |
| ۵.۰۰۶۹۷۷۵۵۹ | ۰.۶۶۹۸۵۵۴۴۵ | ۶.۵۶۷۳۴۴۳۱- | ۳.۴۸۹۳- |
| ۰.۴۴۴۸۰۰۴۰۷ | ۳.۳۵۷۴۰۰۲۹۱ | ۰.۴۰۴۵۸۰۸۹۹- | ۰.۴۹۳۴- |

جدول ۳. مقدارهای اوزان مربوط به ورودی‌ها و ده نرون نخست مدل تخمین درصد آروماتیکی

| اوزان مربوط به وزن مولکولی | مخصوص اوزان مربوط به وزن | اوزان مربوط به دمای جوش | اوزان مربوط به خروجی ده نرون ابتدایی |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| ۴.۹۷۶۹۰۹۰۹۹- | -۱.۱۶۰۲۸۴۵ | ۷.۵۱۲۵۴۵۴۰۴ | -۷۴.۱۰۰۷ |
| ۱.۷۱۳۶۴۳۳۹۲ | ۰.۴۲۳۱۴۱۴۱۸ | -۱.۶۳۸۵۳۳۳۷۷ | -۳۹.۳۴۷۴ |
| ۱.۰۵۹۸۹۹۶۰۹ | ۰.۳۱۶۲۵۶۵۴۸ | -۱.۰۶۱۷۲۵۶۲۱ | ۷۳.۴۰۵۲ |
| ۲.۷۷۸۲۰۸۷۳۳ | ۱.۴۶۱۱۰۸۸۴۶ | -۶.۵۵۸۴۹۸۵۴۴ | ۷۴.۴۱۴۸ |
| ۵۶.۰۸۳۳۱۳۶۸ | -۱.۲۹۲۳۳۴۰۰۷ | ۲.۵۳۰۴۴۰۰۰۸ | ۲۹.۸۶۷ |
| -۳۳۶.۰۳۶۳۵۹۳ | -۲.۹۱۵۷۵۲۰۷۱ | ۲۲.۶۵۲۰۵۷۱۲ | ۱.۶۹۸۶ |
| -۶.۳۱۴۸۱۶۳۷۲ | ۰.۶۸۰۸۰۸۹۲۵ | ۰.۳۱۸۰۵۹۳۶۴ | -۵۱.۷۴۸۸ |
| ۶.۳۹۱۵۶۸۸۴۹ | -۰.۹۷۵۳۱۲۷۴۴ | ۰.۸۱۲۰۹۲۷۳۱ | -۶۹.۲۰۵۸ |
| ۵.۴۶۰۱۳۴۰۵۷ | ۱.۴۴۰۳۳۲۱۰۵ | -۸.۳۰۵۰۷۳۹۷۱ | -۱۳۱.۵۴۳۲ |
| -۲۲.۳۷۱۲۲۵۳۲ | ۰.۲۱۱۹۱۶۱۰۳ | ۱۰.۲۱۵۶۷۲۹۲ | -۵۶.۱۷۶ |

جدول ۵. مقدارهای مولفه‌های بایاس ده نرون ابتدایی و تک نرون

پایانی در مدل تخمین درصد آروماتیکی

| مولفه بایاس نرون انتهایی | مولفه بایاس ۱۰ نرون ابتدایی |
|--------------------------|-----------------------------|
| ۱۸.۳۷۵۵ | ۰.۷۳۹۸ |
| | -۰.۴۹۳۴ |
| | -۰.۵۴۱۸ |
| | -۱.۹۲۵۱ |
| | ۳.۴۹۸۵ |
| | -۱۲.۲۷۴۵ |
| | -۳.۲۵۲۶ |
| | ۳.۴۶۱۶ |
| | -۰.۹۷۵۴ |
| | -۱۰.۶۴۵۶ |

جدول ۴. مقدارهای مولفه‌های بایاس ده نرون ابتدایی و تک نرون

پایانی در مدل تخمین درصد پارافینی

| مولفه بایاس نرون انتهایی | مولفه بایاس ۱۰ نرون ابتدایی |
|--------------------------|-----------------------------|
| ۰.۰۹۱۴ | -۲.۸۹۶۴ |
| | ۰.۹۶۷۴ |
| | -۰.۵۰۳ |
| | -۰.۰۴۸۵ |
| | -۰.۷۴۱۲ |
| | -۰.۹۷۷۵ |
| | -۰.۸۱۳۸ |
| | ۲.۴۷۰۷ |
| | -۰.۴۱۴۲ |
| | ۲.۹۰۰۵ |

صحت سنجی

این داده‌ها ۱۱ نمونه واقعی می‌باشند که از کار ریاضی و دابرت [۹] آورده شده‌اند. داده‌های این نمونه‌ها در جدول زیر آورده شده است.

برای بررسی قابلیت مدل در پیش‌بینی ترکیب درصد سیال‌های واقعی، تعدادی داده آزمایشگاهی برای این مقایسه آورده شده است.

جدول ۶ داده‌های آزمایشگاهی برای نمونه‌های صحت سنجی

| Sample | MW | Tb(k) | SG | Xp | Xn | Xa |
|--------|-----|--------|--------|-------|-------|-------|
| ۱ | ۳۲۵ | ۶۵۴.۸۱ | ۰.۸۸۸۳ | ۰.۵۸۴ | ۰.۲۸۹ | ۰.۱۲۸ |
| ۲ | ۱۲۶ | ۴۲۱.۳۷ | ۰.۷۵۵۵ | ۰.۶۰۵ | ۰.۱۳۵ | ۰.۲۶۰ |
| ۳ | ۱۲۷ | ۴۲۱.۹۲ | ۰.۷۷۲۵ | ۰.۴۲۰ | ۰.۳۹۰ | ۰.۱۹۰ |
| ۴ | ۱۲۷ | ۴۲۱.۳۷ | ۰.۷۶۷۵ | ۰.۵۰۰ | ۰.۲۷۰ | ۰.۲۳۰ |
| ۵ | ۱۳۰ | ۴۲۵.۲۶ | ۰.۷۶۲۸ | ۰.۶۵۰ | ۰.۱۷۰ | ۰.۱۸۰ |
| ۶ | ۱۲۷ | ۴۲۰.۲۶ | ۰.۷۵۵۸ | ۰.۶۵۵ | ۰.۱۷۰ | ۰.۱۷۵ |
| ۷ | ۱۶۱ | ۴۸۱.۳۷ | ۰.۷۹۶۰ | ۰.۵۶۳ | ۰.۱۸۷ | ۰.۲۵۰ |
| ۸ | ۱۲۶ | ۴۲۳.۰۳ | ۰.۷۶۶۸ | ۰.۶۳۷ | ۰.۱۷۴ | ۰.۱۸۹ |
| ۹ | ۱۳۰ | ۴۲۶.۹۲ | ۰.۷۷۸۹ | ۰.۴۲۰ | ۰.۴۰۰ | ۰.۱۸۰ |
| ۱۰ | ۱۲۷ | ۴۲۱.۳۷ | ۰.۷۷۳۹ | ۰.۵۱۰ | ۰.۳۱۰ | ۰.۱۸۰ |
| ۱۱ | ۱۳۳ | ۴۳۲.۴۸ | ۰.۷۷۰۹ | ۰.۶۰۰ | ۰.۱۵۰ | ۰.۲۵۰ |

جدول ۷ مقدارهای ترکیب درصدی محاسبه شده توسط مدل ۳ در فاز صحت سنجی

| sample | Djamel | | | Our Model | | |
|--------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| | Xp | Xn | Xa | Xp | Xn | Xa |
| ۱ | ۰.۵۳۲۴ | ۰.۲۷۵۴ | ۰.۱۹۲۲ | ۰.۶۱۶۰ | ۰.۲۷۲۰ | ۰.۱۱۲۰ |
| ۲ | ۰.۶۰۱۰ | ۰.۲۷۶۸ | ۰.۱۲۲۲ | ۰.۵۸۰۰ | ۰.۱۸۶۴ | ۰.۲۳۳۶ |
| ۳ | ۰.۴۶۰۷ | ۰.۳۳۱۵ | ۰.۲۰۷۸ | ۰.۴۴۳۹ | ۰.۳۱۷۸ | ۰.۲۳۸۳ |
| ۴ | ۰.۴۹۲۶ | ۰.۳۲۶۱ | ۰.۱۸۱۲ | ۰.۴۸۶۲ | ۰.۳۰۸۵ | ۰.۲۰۵۳ |
| ۵ | ۰.۵۶۷۲ | ۰.۲۸۲۳ | ۰.۱۵۰۴ | ۰.۵۷۱۸ | ۰.۱۸۴۳ | ۰.۲۴۳۹ |
| ۶ | ۰.۵۸۷۴ | ۰.۲۸۶۹ | ۰.۱۲۵۸ | ۰.۵۹۲۵ | ۰.۲۳۸۱ | ۰.۱۶۹۴ |
| ۷ | ۰.۵۷۰۹ | ۰.۲۷۰۶ | ۰.۱۵۸۵ | ۰.۴۰۹۳ | ۰.۳۱۹۲ | ۰.۲۷۱۵ |
| ۸ | ۰.۵۲۷۱ | ۰.۲۹۴۲ | ۰.۱۷۸۶ | ۰.۴۷۳۷ | ۰.۲۵۰۸ | ۰.۲۷۵۵ |
| ۹ | ۰.۴۳۸۵ | ۰.۳۳۹۲ | ۰.۲۲۲۳ | ۰.۴۳۷۷ | ۰.۲۴۲۹ | ۰.۳۱۹۴ |
| ۱۰ | ۰.۴۴۸۷ | ۰.۳۳۷۵ | ۰.۲۱۳۸ | ۰.۴۳۲۰ | ۰.۳۵۴۷ | ۰.۲۱۳۳ |
| ۱۱ | ۰.۵۴۰۶ | ۰.۲۸۸۹ | ۰.۱۷۰۵ | ۰.۵۳۱۰ | ۰.۰۵۷۳ | ۰.۴۱۱۷ |

جدول ۸ انحراف مطلق برای نمونه‌های صحت سنجی

| sample | AAD%_djamel | | | AAD%_Our Model | | |
|---------|-------------|---------|---------|----------------|---------|---------|
| | AAD%_Xp | AAD%_Xn | AAD%_Xa | AAD%_Xp | AAD%_Xn | AAD%_Xa |
| ۱ | ۸.۸۳۵ | ۴.۷۰۵ | ۵۰.۱۲ | ۵.۴۷۹ | ۵.۸۸۲ | ۱۲.۵۰ |
| ۲ | ۰.۶۶۱ | ۱۰.۵۰ | ۵۳.۰۰ | ۴.۱۳۲ | ۳۸.۰۷ | ۱۰.۱۵ |
| ۳ | ۹.۶۹۰ | ۱۵.۰۰ | ۹.۳۶۸ | ۵.۶۹۰ | ۱۸.۵۱ | ۲۵.۴۲ |
| ۴ | ۱.۴۸۰ | ۲۰.۷۷ | ۲۱.۲۱ | ۲.۷۶۰ | ۱۴.۲۵ | ۱۰.۷۳ |
| ۵ | ۱۲.۷۳ | ۶۶.۰۵ | ۱۶.۴۴ | ۱۲.۰۳ | ۸.۴۱۱ | ۳۵.۵۰ |
| ۶ | ۱۰.۳۲ | ۶۸.۷۶ | ۲۸.۱۱ | ۹.۵۴۱ | ۴۰.۰۵ | ۳.۲۰۰ |
| ۷ | ۱.۴۰۳ | ۴۴.۷۰ | ۳۶.۶۰ | ۲۷.۳۰ | ۷۰.۶۹ | ۸.۶۰۰ |
| ۸ | ۱۷.۲۵ | ۶۹.۰۸ | ۵.۵۰۲ | ۲۵.۶۳ | ۴۴.۱۳ | ۴۵.۷۶ |
| ۹ | ۴.۴۰۴ | ۱۵.۲۰ | ۲۳.۵۰ | ۴.۲۱۴ | ۳۹.۲۷ | ۷۷.۴۴ |
| ۱۰ | ۱۲.۰۱ | ۸.۸۷۰ | ۱۸.۷۷ | ۱۵.۲۹ | ۱۴.۴۱ | ۱۸.۵۰ |
| ۱۱ | ۹.۹۰۰ | ۹۲.۶۰ | ۳۱.۸۰ | ۱۱.۵۰ | ۶۱.۸۰ | ۶۴.۶۸ |
| Average | ۸.۰۶۴ | ۴۶.۴۳ | ۲۶.۷۷ | ۱۱.۲۳ | ۳۲.۳۲ | ۲۸.۴۰ |

با داشتن سه پارامتر مشخصه سازی وزن مولکولی، چگالی ویژه، و دمای جوش نرمال امکان پذیر می باشد.

فهرست نمادها

| | |
|--------------------|---|
| N | عدد آووگادرو |
| K | ثابت بولتزمن |
| MW | وزن مولکولی |
| SG | چگالی ویژه |
| T | دما |
| m | طول سگمنت |
| Ares | انرژی آزاد هلموتز باقی مانده |
| \tilde{a}^{res} | انرژی آزاد هلموتز باقی مانده کاهش یافته |
| \tilde{a}^{hc} | سهم زنجیر سخت برای انرژی آزاد هلموتز باقی مانده |
| \tilde{a}^{disp} | سهم پراکندگی برای انرژی آزاد هلموتز باقی مانده |
| μ_k^{res} | پتانسیل شیمیایی |
| φ_k | ضریب فوگاسیته |
| xi | کسر مولی جز i |
| Zdisp | تراکم پذیری پراکندگی |
| Zhc | تراکم پذیری زنجیره سخت |
| Z | تراکم پذیری |
| η | کسر متراکم |
| ε | عمق پتانسیل |
| σ | قطر سگمنت مستقل از دما |
| XA | کسر مولی آروماتیک |
| XN | کسر مولی نفتنیک |
| XP | کسر مولی پارافین |

در این جدول وزن مولکولی، دمای جوش نرمال، گرانش ویژه، کسر مولی پارافینی، کسر مولی نفتنی و کسر مولی آروماتیک موجود می باشد. کار ما در این پژوهش بر روی برش های ریاضی ودابرت با کار *الحادی دجامل* [۱۴] و همکاران مقایسه شده است. نتیجه های این مقایسه در جدول زیر آمده است.

سرانجام انحراف مطلق^(۱) (AD) برای هر سه مدل محاسبه شده است. در هر مدل نیز انحراف مطلق برای ترکیب پارافینی، نفتنی، و آروماتیک محاسبه شده است. نتیجه ها در جدول زیر آورده شده است. نتیجه های مدل *الحادی دجامل* و همچنین مدل ارایه شده در این پژوهش، به تقریب به هم نزدیک است. بر اساس این جدول می توان دقت مدل ارایه شده را همانند و یا در برخی موردها بهتر ارزیابی کرد.

نتیجه گیری

در این پژوهش پیش بینی مقدار پارافینی، نفتنی، و آروماتیک برش های نفتی با استفاده از سه پارامتر وزن مولکولی، چگالی مخصوص، و دمای جوش نرمال صورت گرفته است. داده های مورد استفاده به صورت مصنوعی هستند که توسط معادله حالت پی سی سفت تولید شده اند. سپس این داده های مصنوعی استفاده شده تا پیش بینی خوبی از مقدار این ترکیبات پارافینی، نفتنی، و آروماتیک برای برش های نفتی سیالات هیدروکربوری داشته باشیم. این پیش بینی با استفاده از شبکه عصبی صورت گرفته است. روال کار به این صورت است که از سه پارامتر وزن مولکولی، چگالی مخصوص، و دمای جوش نرمال به عنوان پارامترهای ورودی مدل و هر کدام از پارامترهای کسر مولی پارافینیک و آروماتیک به عنوان پارامتر خروجی مدل به کار رفته است. سرانجام یک مدل مناسب از شبکه عصبی بر روی این پارامترها پیاده سازی شده است تا پیش بینی خوبی از مقدار ترکیب درصد پارافین و آروماتیک داشته باشیم. سرانجام با داشتن ترکیب درصد پارافین و آروماتیک و توجه به این که مجموع ترکیب درصدها برابر ۱۰۰ می شود، مقدار ترکیب درصد ترکیب های نفتنی محاسبه می شود. سرانجام دقت پیش بینی مدل با ۱۱ داده آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت تا قابلیت پیش بینی آن برای نمونه های واقعی مشخص شود.

به این ترتیب بر اساس نتیجه های گرفته شده این طور به نظر می رسد که پیش بینی ترکیب درصد شیمیایی سیال ها هیدروکربوری

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۴/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۸/۲۸

(۱) Absolute deviation

مراجع

- [1] van Arkel P., et al., Automated PNA Analysis of Naphthas and Other Hydrocarbon Samples. *Journal of Chromatographic Science*, **25**(4): 141-148. (1987).
- [2] Sainbayar A., et al., Study of Individual Hydrocarbon's Composition of Gasoline Fraction of Tamsagbulag Oil, Mongolia. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **46**(4): 233-242. (2005).
- [3] Deanesly R., Carleton L., Type Analysis of Hydrocarbon Oils. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **14**(3): 220-226. (1942).
- [4] Robert L., Une Nouvelle Méthode De Dosage Des Noyaux Aromatiques Dans Les Huiles. *Rev IFP*, **7**: 55-59. (1952).
- [5] Waterman H.I., "Correlation Between Physical Constants and Chemical Structure: Graphical Statistical Methods of Identification of Mineral and Fatty Oils, Glass, Silicones, and Catalysts". Elsevier Pub. Co. (1958).
- [6] Kurtz Jr S., et al., Carbon-Type Composition of Viscous Fractions of Petroleum. Density-Refractivity Intercept Method. *Analytical Chemistry*, **30**(7): 1224-1236. (1958).
- [7] Guilyazetdinov L., Anew Method for Structural Analysis of Hydrocarbon Fuels and Oils. *Khim Teknol Topl Masel*, **8**: 42-49. (1959).
- [8] Guilyazetdinov L.P., Structural Group Composition and Thermodynamic Properties of Petroleum and Coal-Tar Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **34**(4): 1352-1363. (1995).
- [9] Riazi M.R., Daubert T.E., Prediction of the Composition of Petroleum Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **19**(2): 289-294. (1980).
- [10] Riazi M.R., Daubert T.E., Prediction of Molecular-Type Analysis of Petroleum Fractions and Coal Liquids. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**(4): 1009-1015. (1986).
- [11] Nwadinigwe C., Okoroji K., Novel Equations for Quantitative Hydrocarbon-Type Analysis of Petroleum Fractions. *Fuel*, **69**(3): 340-343. (1990).
- [12] El-Hadi D., Bezzina M., Improved Empirical Correlation for Petroleum Fraction Composition Quantitative Prediction. *Fuel*, **84**(5): 611-617. (2005).
- [13] El-Hadi D., Bezzina M., "Corrélations Spécifiques À La Détermination De La Omposition Chimique En Paraffines, Naphtènes Et Aromatiques Des Coupes Pétrolières Naphta Et Essence". SIMO. (2006).
- [14] Djamel E.-H., Novel Correlations for the Prediction of the Chemical Composition of Petroleum Fluids Fractions at Baseexperimental Data. *Arabian Journal of Geosciences*, **9**(5): 1-11. (2016).
- [15] Gross J., Sadowski G., Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**(4): 1244-1260. (2001).
- [16] Assareh M., et al., PC-SAFT Modeling of Petroleum Reservoir Fluid Phase Behavior Using New Correlations for Petroleum Cuts and Plus Fractions. *Fluid Phase Equilibria*, **408**: 273-283. (2016).