

# ارائه مدل نیمه تجربی برای دانسیته مایع هیدروکربن‌های سنگین در محدوده فشار و دماهای مشخص

امیرحسین عودی<sup>۱</sup>، صالحه علامی<sup>۱</sup>، یگانه داودیگی<sup>۲\*</sup>

۱. دانشجوی دکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: [y.davoodbeygi@hormozgan.ac.ir](mailto:y.davoodbeygi@hormozgan.ac.ir)

مقاله علمی- پژوهشی

صفحه ۱۸ - ۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۳۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۱/۰۶

## چکیده

در صنعت نفت شناخت خواص فیزیکی و شیمیایی به‌عنوان عنصر کلیدی در توسعه و کنترل این صنعت است. دانسیته از جمله خواص مهم برش‌های نفتی می‌باشد که پژوهش حاضر باهدف دستیابی به یک مدل نیمه‌تجربی ساده برای دانسیته مایع هیدروکربن‌های سنگین در محدوده فشار و دماهای مشخص انجام شد. دانسیته هشت هیدروکربن سنگین بعد از گردآوری اطلاعات تجربی و خواص بحرانی با استفاده از معادلات حالت (EOS) سوآو - ردلیچ - وانگ (SRK) و پنگ رابینسون (PR) محاسبه و تابع هدف بر اساس الگوریتم بهینه‌سازی ازدحام ذرات (PSO) کمینه شد. نتایج حاصل از مقادیر مربوط به ضرایب ثابت مدل نیمه تجربی به ترتیب گویای نسبت عکس و مستقیم دانسیته با دما و فشار است. از طرفی مقدار کم‌تر میانگین نسبی خطا برای مدل نیمه تجربی به دست آمده در مقایسه با معادلات حالت SRK و PR برای هیدروکربن‌های با تعداد کربن کم‌تر حاصل شد. همچنین در محدوده دمایی پایین‌تر این مدل عملکرد و تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد و به‌طور کلی رابطه حاصل در عین سادگی دارای دقت و انعطاف بالایی است. نتایج نشان داد که میانگین درصد خطای نسبی حاصل از محاسبه دانسیته مایع ۸ هیدروکربن سنگین طبق مدل نیمه‌تجربی ارائه شده ۱/۱۸ درصد می‌باشد که ۱۷/۳۳ درصد از معادله حالت SRK کمتر و ۷/۶۷ درصد از معادله حالت PR بهتر می‌باشد.

کلید واژه‌ها: هیدروکربن سنگین، الگوریتم ازدحام ذرات، خواص فیزیکی و شیمیایی، دانسیته مایع، معادلات حالت

## ۱. مقدمه

است که به‌عنوان یک پارامتر مهم برای درک تراکم مولکولی، پایداری و واکنش‌پذیری برش‌های نفتی به‌حساب می‌آید [۴]. بیش‌تر روغن‌های سنگین و قیرها برای تولید و انتقال بسیار چسبناک هستند و برای کاهش ویسکوزیته و چگالی آن‌ها از گرما یا رقیق‌سازی استفاده می‌شود؛ بنابراین چگالی نفت خام رقیق شده به‌عنوان تابعی از دما و فشار برای مدل‌سازی فرآیند مورد نیاز است و از طرفی چگالی یک پارامتر مهم

هیدروکربن‌ها بزرگ‌ترین اجزاء تشکیل‌دهنده برش‌های نفتی هستند و در حال حاضر به دلیل کاهش سریع منابع نفتی معمولی، بازیافت و پالایش ذخایر نفت سنگین‌تر و همچنین قیرها جزء فعالیت‌های عمده اقتصادی به‌حساب می‌آیند در صنعت نفت خواص ترمودینامیکی، فیزیکی و شیمیایی را می‌توان به‌عنوان عنصر کلیدی در توسعه و کنترل این صنعت در نظر گرفت [۱-۳]. چگالی از جمله خواص



برای جداسازی نفت سنگین و آب است. برای تعیین چگالی مخلوط مایع با تعیین چگالی مایع با گاز محلول، روش‌هایی چون حجم مولی جزئی، حجم اضافی، روابط نیمه تجربی چگالی و معادله حالت وجود دارند که معادلات حالت مکعبی به‌طور گسترده در نرم‌افزارهای تجاری برای مدل‌سازی رفتار فازی هیدروکربن‌ها و نفت خام معمولی استفاده می‌شوند [۵].

فیسو و همکاران (۲۰۱۹) پژوهشی را باهدف پیش‌بینی دمای نقطه‌جوش و چگالی نسبی مایع برش‌های نفتی و هیدروکربن‌های خالص از طریق یک شبکه عصبی مصنوعی چندلایه<sup>۱</sup> بر اساس توصیف‌کننده‌های مولکولی انجام دادند. از مقایسه مدل‌های شبکه عصبی مصنوعی-ارتباط کمی ساختار<sup>۲</sup> توسعه یافته در این پژوهش با مدل‌های پیشین، به دست آمد که برای پیش‌بینی دمای نقطه‌جوش و چگالی نسبی مایع، مدل ارائه شده در این تحقیق بهترین عملکرد را دارد [۶]. اطلاع از خواص حرارتی - فیزیکی مواد تغییر فاز دهنده<sup>۳</sup> برای مدل‌سازی و طراحی سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی گرمایی نهان<sup>۴</sup> ضروری است. پارافین‌ها که به نام نرمال دکان شناخته می‌شوند، کاندیدهای خوبی برای PCM در میان سایر مواد بالقوه هستند. در همین راستا عبدی و همکاران (۲۰۲۰) مطالعه‌ی را باهدف شناخت خواص حرارتی-فیزیکی، از جمله آنتالپی نهان، هدایت حرارتی و ویسکوزیته دینامیکی را برای دو نرمال آلکان یعنی نرمال اکتادکان و نرمال ایکوسان انجام دادند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد که اندازه‌گیری‌های هدایت حرارتی انجام شده تطابق خوبی با مطالعات تجربی در فاز جامد دارد و حداکثر انحراف ۲ درصد است [۷]. خواص ترموفیزیکی سیستم‌های دارای آلکان با محلول دی‌اکسید کربن<sup>۵</sup> در جنبه‌های جذب و ذخیره‌سازی کربن<sup>۶</sup> [۸، ۹]، افزایش باز یافت نفت<sup>۷</sup> [۱۰، ۱۱]، سنتز فیشر - تروپش<sup>۸</sup> [۱۲، ۱۳] و ... اهمیت دارند که سیو و همکاران (۲۰۲۱) ویسکوزیته مایع، کشش سطحی و نفوذ حرارتی را برای نرمال تترادکان با محلول CO<sub>2</sub> در شرایط تعادل ترمودینامیکی از ۳۲۳ تا ۴۷۳ کلوین در محدوده

فشار ۵/۶ مگاپاسکال بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که ویسکوزیته مایع و کشش سطحی با افزایش فشار سیستم یا کسر مولی CO<sub>2</sub> در فاز مایع کاهش می‌یابد [۱۴]. در پژوهش یانگ و همکاران (۲۰۲۱) چگالی و ویسکوزیته مخلوط دوتایی نرمال دکان با CO<sub>2</sub> در دمای بین ۳۰۳/۱۵ تا ۳۷۳/۱۵ کلوین و فشار ۸۰ مگاپاسکال بررسی شد که داده‌های حاصل با آنچه در پژوهش‌های پیشین است تطابق خوبی داشت و نشان داد که افزودن CO<sub>2</sub> به نرمال دکان در فشار و دمای معین، ویسکوزیته را تا حد زیادی کاهش و چگالی را اندکی افزایش می‌دهد [۱۵]. در ادامه پژوهش‌های سیو و همکاران (۲۰۲۴) ویسکوزیته مایع، کشش سطحی و نفوذ حرارتی را برای نرمال ایکوسان با محلول CO<sub>2</sub> به روش پراکندگی نور دینامیکی<sup>۹</sup> در شرایط اشباع بین ۳۲۳ و ۴۷۳ کلوین و فشار ۰/۱ و ۵/۶ مگاپاسکال بررسی شد که انحراف داده‌های تجربی و همبستگی مربوطه ۳ درصد برای ویسکوزیته مایع به دست آمد [۱۶].

در هیچ یک از پژوهش‌های گذشته، به‌طور خاص روی پیش‌بینی دانسیته مایع هیدروکربن‌های سنگین که در مخازن نفت بسیار پر کاربرد می‌باشد بررسی صورت نگرفته است. همچنین در صورت استفاده از معادلات حالت جهت پیش‌بینی دانسیته مایع هیدروکربن‌های سنگین، درصد خطا بالا خواهد بود. پژوهش حاضر باهدف دستیابی به یک رابطه نیمه‌تجربی برای دانسیته مایع هیدروکربن‌های سنگین خالص در محدوده فشار و دماهای مشخص انجام شد که رابطه به دست آمده قابلیت پیش‌بینی و تطابق حداکثری را با داده‌های تجربی دارد و از طرفی در مقایسه با دیگر معادلات حالت دارای انعطاف، دقت و سادگی خوبی است.

## ۲. روش تحقیق

### ۲-۱. جمع‌آوری داده‌ها

به ترتیب خواص بحرانی و اطلاعات تجربی هیدروکربن‌های سنگین به‌منظور دستیابی به مدل نیمه‌تجربی در (جدول ۱ و ۲) گردآوری شد.

1. MLP-ANN
2. QSPR-ANN
3. PCM
4. LTES
5. CO<sub>2</sub>
6. CCS
7. EOR
8. FT
9. DLS

جدول ۱: خواص بحرانی هیدروکربن‌های سنگین

ترکیبات	دمای بحرانی ( $T_c$ )	فشار بحرانی ( $P_c$ )	ضریب بی‌مرکزی ( $\omega$ )	مرجع
نرمال اکتان	۵۶۸/۷۰۰	۲/۴۹۰	۰/۴۰۰	[۱۷]
نرمال نونان	۵۹۴/۶۰۰	۲/۲۹۰	۰/۴۴۴	[۱۷]
نرمال دکان	۶۱۷/۷۰۰	۲/۱۱۰	۰/۴۹۲	[۱۷]
نرمال اوندکان	۶۳۸/۳۰۰	۱/۹۶۵	۰/۵۳۵	[۱۸]
نرمال تری‌دکان	۶۷۵/۸۰۰	۱/۷۲۴	۰/۶۲۳	[۱۸]
نرمال هپتادکان	۷۳۳/۴۰۰	۱/۳۱۷	۰/۷۷۰	[۱۹]
نرمال آپیکوسان	۷۶۸/۰۰۰	۱/۱۶۰	۰/۹۰۷	[۱۹]
نرمال تری‌آکونتان	۸۶۳/۰۰۰	۰/۸۶۸	۱/۳۰۷	[۱۸]

جدول ۲: اطلاعات تجربی هیدروکربن‌های سنگین

ترکیبات	$P_{min}$	$P_{max}$	$T_{min}$	$T_{max}$	$\rho_{min}$	$\rho_{max}$	مرجع
نرمال اکتان	۰/۱	۱۰	۳۷۳/۱۵	۵/۵۵۷	۶/۰۵۱	۶۶	[۱۷]
نرمال نونان	۰/۱	۱۰	۳۷۳/۱۵	۵/۰۹۱	۵/۵۳۷	۷۲	[۱۷]
نرمال دکان	۰/۱	۱۰	۳۷۳/۱۵	۴/۶۹۶	۵/۰۷۷	۷۲	[۱۷]
نرمال اوندکان	۵	۱۰۰	۵۷۳/۱۵	۳/۱۹۹	۵/۰۴۵	۴۲	[۱۸]
نرمال تری‌دکان	۵	۱۰۰	۵۷۳/۱۵	۲/۹۱۹	۴/۳۵۰	۴۲	[۱۸]
نرمال هپتادکان	۵	۱۰۰	۵۷۳/۱۵	۲/۴۲۲	۳/۳۶۹	۳۶	[۱۹]
نرمال آپیکوسان	۵	۱۰۰	۵۷۳/۱۵	۲/۱۳۶	۲/۸۱۹	۳۰	[۱۹]
نرمال تری‌آکونتان	۵	۱۰۰	۵۷۳/۱۵	۱/۵۱۵۰۷۶	۱/۹۲۶۵۱۷	۳۰	[۱۸]

## ۲-۲. معادله حالت

واندروالس در سال ۱۸۷۳ اولین معادله حالت را معرفی کرد [۲۰]، سپس ردلیچ و وانگ وابستگی حجم در عبارت جاذبه‌ی معادله حالت واندروالس را اصلاح کردند و همچنین وابستگی دمایی در عبارت جاذبه‌ی معادله را در نظر گرفتند [۲۱]؛ بعد از آن سوآ و معادله‌ی حالت ردلیچ-وانگ<sup>۱</sup> را به معادله حالت SRK تغییر داد و با جایگزین کردن عبارت  $\frac{a}{T^{0.5}}$  با یک اصطلاح کلی تر  $\alpha(T)$  که به ضریب بی‌مرکزی محاسبه شد.

واندروالس در سال ۱۸۷۳ اولین معادله حالت را معرفی کرد [۲۰]، سپس ردلیچ و وانگ وابستگی حجم در عبارت جاذبه‌ی معادله حالت واندروالس را اصلاح کردند و همچنین وابستگی دمایی در عبارت جاذبه‌ی معادله را در نظر گرفتند [۲۱]؛ بعد از آن سوآ و معادله‌ی حالت ردلیچ-وانگ<sup>۱</sup> را به معادله حالت SRK تغییر داد و با جایگزین کردن عبارت  $\frac{a}{T^{0.5}}$  با یک اصطلاح کلی تر  $\alpha(T)$  که به ضریب بی‌مرکزی محاسبه شد.

1. RK



جدول ۳: روابط مربوط به معادلات حالت SRK و PR

SRK	PR
$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}$
$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT(v+b)}$	$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{av}{RT[v(v+b) + b(v-b)]}$
$a = 0.42747\alpha(T) \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$a = 0.45724\alpha(T) \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$
$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$	$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$
$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$	$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$
$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$	$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$

خود را با استفاده از (معادلات ۱ و ۲) به روزرسانی می‌کند.

$$v^i[t+1] = wv^i[t] + C_1 r_1 (x^{i,pbest}[t] - x^i[t]) + C_2 r_2 (x^{gbest}[t] - x^i[t]) \quad (1)$$

$$x^i[t+1] = x^i[t] + v^i[t+1] \quad (2)$$

$x^i[t+1]$  و  $v^i[t+1]$  موقعیت و سرعت ذره  $i$  در تکرار جدید،  $r_1$  و  $r_2$  عدد تصادفی بین صفر و یک،  $C_1$  و  $C_2$  پارامترهای ثابت مثبت تحت عنوان ضرایب شتاب و  $w$  ضریب اینرسی هستند. همچنین  $x^{i,pbest}[t]$  بهترین موقعیت قبلی ذره  $i$  و  $x^{gbest}[t]$  بهترین موقعیت را در بین تمام ذرات موجود بیان می‌کند. طبق (شکل ۱) که فلوجارت PSO را بیان می‌کند، تابع هدف بیان شده در (رابطه ۳) توسط الگوریتم PSO کمینه شد [۲۴-۲۶].

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\rho_{exp} - \rho_m)^2 \quad (3)$$

در (رابطه ۳)،  $MSE$  میانگین مربعات خطا،  $\rho_{exp}$  دانسیته تجربی،  $\rho_m$  دانسیته به‌دست آمده از مدل نیمه تجربی و  $n$  تعداد دیتاها می‌باشد.

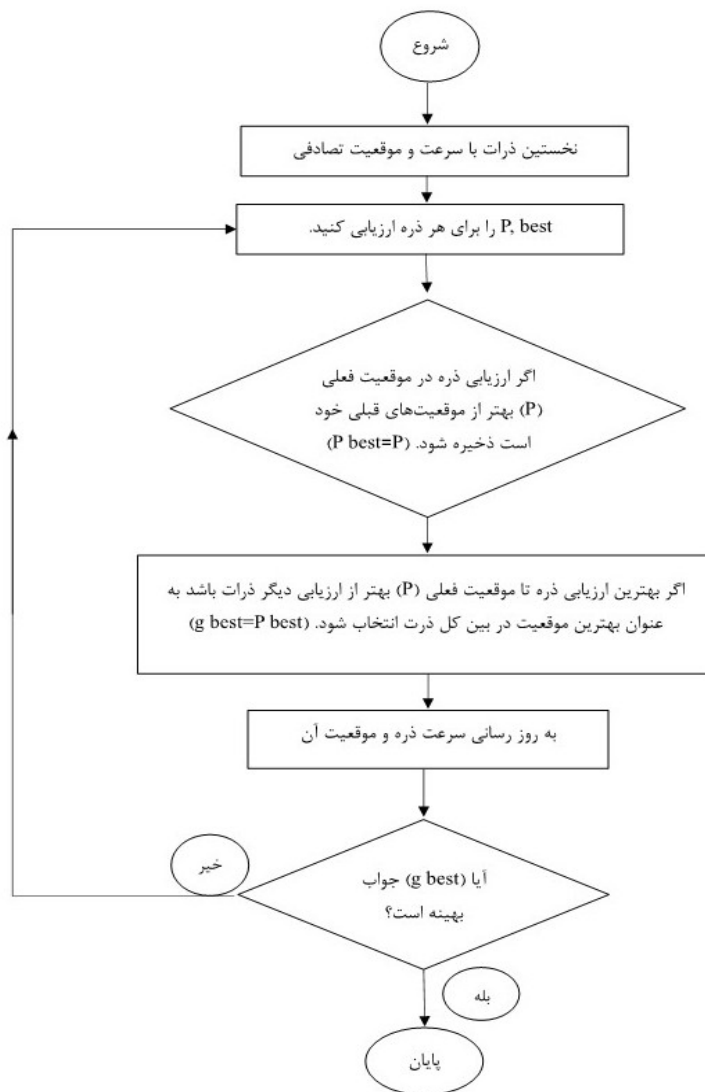
1. PSO

در (جدول ۳) به ترتیب  $P$  فشار برحسب مگاپاسکال،  $v$  حجم مولی برحسب مترمکعب بر کیلومول،  $T$  دما برحسب کلوین،  $R$  ثابت جهانی گازها،  $T_c$  دمای بحرانی و  $P_c$  فشار بحرانی می‌باشد.

### ۳-۲. الگوریتم بهینه‌سازی ازدحام ذرات

الگوریتم بهینه‌سازی ازدحام ذرات<sup>۱</sup> توسط دکتر راسل ابرهارت و دکتر جیمز کندی در سال ۱۹۹۵ ارائه شده است، این الگوریتم یک تکنیک مبتنی بر قوانین احتمال است که بر پایه جمعیتی از پاسخ‌های اولیه عمل می‌کند. PSO با مجموعه‌ای از راه‌حل‌های شانسی و تصادفی شروع می‌شود و چون دارای حافظه است هر ذره از اطلاعات گذشته سود می‌برد و هر عضو جامعه موقعیت خود را با توجه به تجربیات شخصی و کل جامعه تغییر می‌دهد، در نتیجه همکاری سودمند بین ذرات وجود دارد و ذرات در گروه اطلاعاتشان را با یکدیگر به اشتراک می‌گذارند. PSO در مقایسه با دیگر روش‌های بهینه‌سازی مرسوم ساده‌تر می‌باشد و می‌تواند مسائل با اندازه بزرگ را به‌طور مؤثر حل کند. در هر تکرار ذره با پیروی از بهترین مقادیر به‌روز رسانی می‌شود و پس از یافتن دو مقدار  $x^{i,pbest}[t]$  و  $x^{gbest}[t]$  سرعت و موقعیت





شکل ۱: فلوچارت الگوریتم بهینه‌سازی ازدحام ذرات

### ۳. نتایج

در (جدول ۴)، پارامترهای استفاده شده در الگوریتم PSO جهت تنظیم ضرایب مدل نیمه‌تجربی آورده شده است.

با استفاده از داده‌های تجربی و به کمک برآزش منحنی یک مدل نیمه‌تجربی وابسته به دما و فشار مطابق با (رابطه ۴) به‌دست آمد که این رابطه در عین سادگی دارای دقت و انعطاف بالایی است.

$$\rho_m = a_0 T^{a_1} P^{a_2} \quad (4)$$

در این رابطه  $T$  برحسب کلوین،  $P$  برحسب مگاپاسکال و  $a_0, a_1, a_2$  پارامترهای ثابتی هستند که مقادیر آنها برای هر هشت هیدروکربن سنگین در (جدول ۴) خلاصه شده است.

جدول ۴: پارامترهای تنظیم‌شده الگوریتم PSO

پارامتر	مقدار
متغیرها	۳
جمعیت	۱۰۰
تکرار	۱۰۰۰
جهش	۰/۰۵
$C_1$	۱/۴۹۶۲
$C_2$	۱/۴۹۶۲
ضریب اینرسی	۰/۷۳

جدول ۵: مقادیر مربوط به ضرائب ثابت رابطه ۴

ترکیبات	فرمول مولکولی	$a_0$	$a_1$	$a_2$
نرمال اکتان	$C_8 H_{18}$	۶۹/۴۴۰۸	-۰/۴۲۵۰	۰/۰۰۳۳
نرمال نونان	$C_9 H_{20}$	۵۲/۰۶۵۳	-۰/۳۹۱۲	۰/۰۰۲۹
نرمال دکان	$C_{10} H_{22}$	۴۳/۶۹۴۵	-۰/۳۷۵۷	۰/۰۰۲۸
نرمال اوندکان	$C_{11} H_{24}$	۴۲/۳۱۴۰	-۰/۴۰۲۴	۰/۰۴۴۹
نرمال تریدکان	$C_{13} H_{28}$	۲۹/۳۷۷۳	-۰/۳۶۱۹	۰/۰۴۰۱
نرمال هپتادکان	$C_{17} H_{36}$	۲۱/۲۷۰۸	-۰/۳۴۵۳	۰/۰۳۸۳
نرمال آیکوسان	$C_{20} H_{42}$	۱۹/۶۵۱۹	-۰/۳۵۵۹	۰/۰۳۹۴
نرمال تری آکونتان	$C_{30} H_{62}$	۱۰/۹۸۵۰	-۰/۳۱۸۱	۰/۰۳۳۵

(جدول ۶) میانگین نسبی خطا (رابطه ۴) را در مقایسه با تئوری کرات سخت استفاده شود دقت در پیش‌بینی دانسیته این دو معادله حالت SRK و PR نشان می‌دهد. همان‌طور که از (جدول ۶) مشخص است در تمام هیدروکربن‌های مورد بررسی و در تمام بازه‌های بررسی شده، مدل نیمه تجربی ارائه شده نسبت به معادله حالت PR و SRK از دقت بالاتری برخوردار می‌باشد. محسن‌نیا و همکاران [۲۷] نشان دادند که اگر برای ترم دافعه مولکولی در معادله حالت از هیدروکربن‌های سنگین نسبت به معادله حالت PR و SRK، بسیار بالاتر از معادله MMM می‌باشد. همچنین در فشارهای بالا معادله حالت PR و SRK دارای خطای بسیار زیادی می‌باشد در صورتیکه (رابطه ۴) حتی در فشارهای بالا نیز دقیق عمل می‌کند.

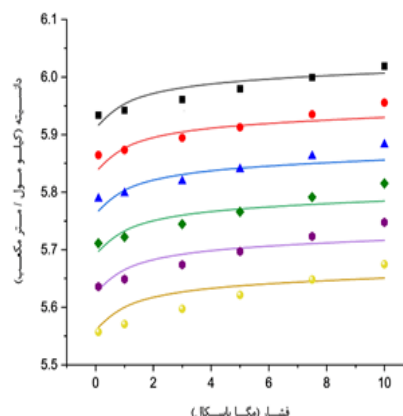
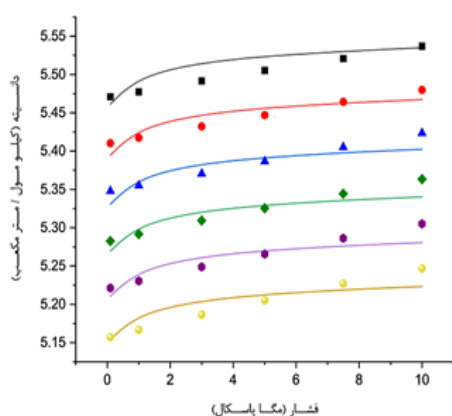
جدول ۶: میانگین نسبی خطا رابطه ۴ در مقایسه با معادلات حالت PR و SRK

ترکیبات	$T(K)$	$P(MPa)$	PR	SRK	رابطه ۴
نرمال اکتان	۳۱۳-۳۷۳	۰/۱-۱۰	۲/۲۰	۱۳/۱۰	۰/۲۷
نرمال نونان	۳۱۳-۳۷۳	۰/۱-۱۰	۳/۹۳	۱۴/۵۵	۰/۲۴
نرمال دکان	۳۱۳-۳۷۳	۰/۱-۱۰	۵/۶۹	۱۶/۰۵	۰/۲۵
نرمال اوندکان	۳۰۳-۵۷۳	۵-۱۰۰	۵/۷۰	۱۵/۱۳	۲/۶۳
نرمال تریدکان	۳۰۳-۵۷۳	۵-۱۰۰	۷/۷۲	۱۷/۴۰	۱/۹۶
نرمال هپتادکان	۳۲۳-۵۷۳	۵-۱۰۰	۱۴/۸۵	۲۳/۷۱	۱/۵۷
نرمال آیکوسان	۳۷۳-۵۷۳	۵-۱۰۰	۱۵/۱۲	۲۳/۹۱	۱/۳۷
نرمال تری آکونتان	۳۷۳-۵۷۳	۵-۱۰۰	۱۵/۶۲	۲۴/۲۴	۱/۱۵
میانگین درصد خطای نسبی					۱/۱۸

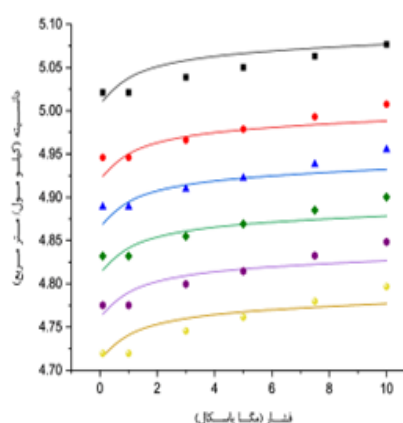
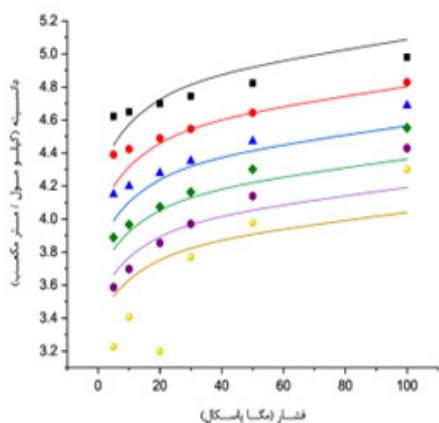


مطابق با نتایج (جدول ۶) مشخص است که با افزایش تعداد کربن‌ها ضریب ثابت  $a_0$  کاهش می‌یابد و همچنین پارامترهای ثابت  $a_1$  و  $a_2$  در مقایسه با داده‌های موجود در مطالعات پیشین که برای دیگر هیدروکربن‌ها می‌باشد به‌وضوح نشان‌دهنده نسبت عکس و مستقیم دانسیته به ترتیب با دما و فشار است [۲۸]. در (جدول ۶) برای هیدروکربن‌های سبک‌تر

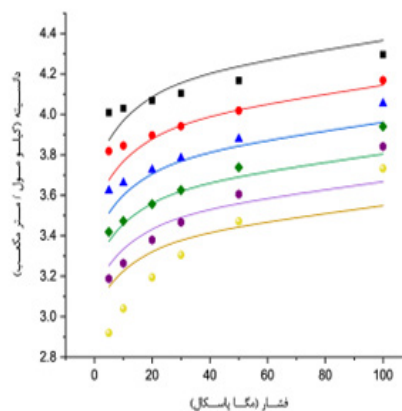
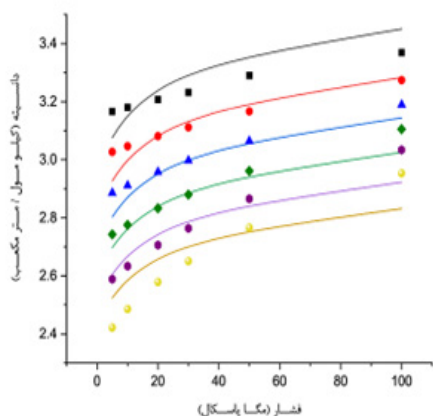
$C_8$  تا  $C_{10}$  که تغییرات محدوده دمایی کوچک‌تر می‌باشد و فشار کمتر می‌باشد، میانگین نسبی خطا نسبت به دیگر هیدروکربن‌ها کم‌تر است و در واقع تطابق بهتری بین معادله نیمه تجربی با داده‌های تجربی وجود دارد که در ادامه (شکل‌های ۲ تا ۵) که دانسیته هشت هیدروکربن سنگین را به‌عنوان تابعی از فشار در دماهای مختلف نشان می‌دهند، قابل مشاهده است.



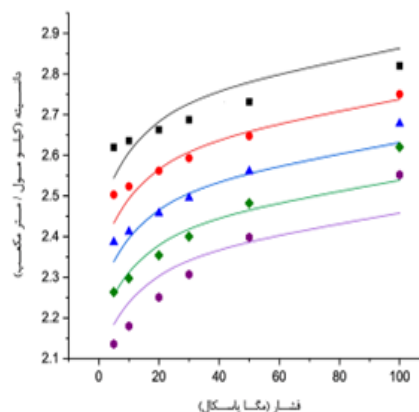
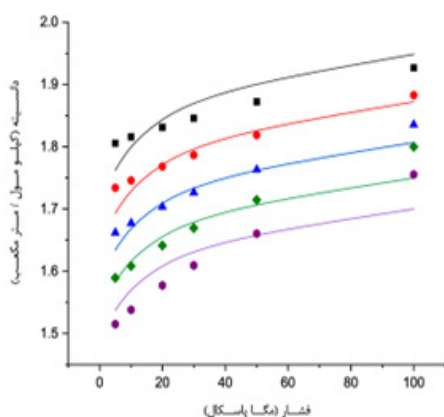
شکل ۲: الف) دانسیته تجربی اکتان، مشکی ■، ۲۲۳ کلوین؛ قرمز ●، ۲۳۳ کلوین؛ آبی ▲، ۳۲۴ کلوین؛ سبز ◆، ۳۵۳ کلوین؛ بنفش ●، ۳۶۳ کلوین؛ زرد ●، ۳۷۳ کلوین. ب) دانسیته تجربی نونان، مشکی ■، ۳۱۳ کلوین؛ قرمز ●، ۳۲۳ کلوین؛ آبی ▲، ۳۳۳ کلوین؛ سبز ◆، ۳۴۳ کلوین؛ بنفش ●، ۳۵۳ کلوین؛ زرد ●، ۳۶۳ کلوین



شکل ۳: الف) دانسیته تجربی دکان، مشکی ■، ۳۱۳ کلوین؛ قرمز ●، ۳۲۷ کلوین؛ آبی ▲، ۳۳۸ کلوین؛ سبز ◆، ۳۴۸ کلوین؛ بنفش ●، ۳۵۸ کلوین؛ زرد ●، ۳۶۸ کلوین. ب) دانسیته تجربی اوندکان، مشکی ■، ۳۲۳ کلوین؛ قرمز ●، ۳۷۳ کلوین؛ آبی ▲، ۴۲۳ کلوین؛ سبز ◆، ۴۷۳ کلوین؛ بنفش ●، ۵۲۳ کلوین؛ زرد ●، ۵۷۳ کلوین



شکل ۴: الف) دانسیته تجربی تریبدکان. مشکی ■، ۳۲۳ کلوین؛ قرمز ●، ۳۷۳ کلوین؛ آبی ▲، ۴۲۳ کلوین؛ سبز ◆، ۴۷۳ کلوین؛ بنفش ●، ۵۲۳ کلوین؛ زرد ●، ۵۷۳ کلوین. ب) دانسیته تجربی هپتادکان. مشکی ■، ۳۲۳ کلوین؛ قرمز ●، ۳۷۳ کلوین؛ آبی ▲، ۴۲۳ کلوین؛ سبز ◆، ۴۷۳ کلوین؛ بنفش ●، ۵۲۳ کلوین؛ زرد ●، ۵۷۳ کلوین



شکل ۵: الف) دانسیته تجربی آیکوسان. مشکی ■، ۳۷۳ کلوین؛ قرمز ●، ۴۲۳ کلوین؛ آبی ▲، ۴۷۳ کلوین؛ سبز ◆، ۵۲۳ کلوین؛ بنفش ●، ۵۷۳ کلوین. ب) دانسیته تجربی تری آکونتان. مشکی ■، ۳۷۳ کلوین؛ قرمز ●، ۴۲۳ کلوین؛ آبی ▲، ۴۷۳ کلوین؛ سبز ◆، ۵۲۳ کلوین؛ بنفش ●، ۵۷۳ کلوین

سنگین نیز در دماهای کم تر تطابق بهتری نسبت به دماهای بیشتر وجود دارد. همچنین در هیدروکربن‌های با بیش از ۱۰ کربن که فشار حتی تا ۱۰۰ مگاپاسکال نیز ارائه شده است، مشخص است که بیشترین میزان خطا در فشار بالا یعنی ۱۰۰ مگاپاسکال می‌باشد. با اینکه طبق (جدول ۵)، اثر فشار روی دانسیته کم است اما در فشارهای بالا معمولاً معادلات حالت نمی‌توانند پیش‌بینی خوبی در مورد دانسیته مایعات داشته باشند اما مدل نیمه تجربی پیشنهاد شده در این پژوهش، حتی قادر به پیش‌بینی دانسیته مایع هیدروکربن‌های سنگین تا فشار ۱۰۰ مگاپاسکال می‌باشد.

در (شکل‌های ۲ تا ۵) مشاهده می‌شود که با افزایش دما، دانسیته کاهش می‌یابد و همچنین با سنگین‌تر شدن هیدروکربن یا در واقع افزایش تعداد کربن‌ها شیب نمودار مربوط به تغییرات دانسیته نسبت به فشار در دماهای مختلف بیش‌تر و تندتر می‌شود. همان‌طور که از (جدول ۵) نتیجه شد، در شکل‌ها نیز قابل مشاهده است که برای هیدروکربن‌های سبک‌تر که محدوده تغییرات دمایی کوچک‌تری بررسی شده نسبت به هیدروکربن‌های سنگین‌تر که بازه دمایی بزرگ‌تری مورد بررسی قرار گرفته، تطابق معادله به‌دست آمده با داده‌های تجربی بیش‌تر است. همچنین برای هیدروکربن‌های

- Fuels, 22(1), 455–462.
- [3]. Riazi, M. R. (2005). Characterization and properties of petroleum fractions (Vol. 50). ASTM international.
- [4]. Carbognani, L., Carbognani-Arambarri, L., Lopez-Linares, F., & Pereira-Almao, P. (2011). Suitable density determination for heavy hydrocarbons by solution pycnometry: Virgin and thermal cracked Athabasca vacuum residue fractions. *Energy & Fuels*, 25(8), 3663–3670.
- [5]. Saryazdi, F., Motahhari, H., Schoeggl, F. F., Taylor, S. D., & Yarranton, H. W. (2013). Density of hydrocarbon mixtures and bitumen diluted with solvents and dissolved gases. *Energy & Fuels*, 27(7), 3666–3678.
- [6]. Fissa, M. R., Lahiouel, Y., Khaouane, L., & Hanini, S. (2019). QSPR estimation models of normal boiling point and relative liquid density of pure hydrocarbons using MLR and MLP-ANN methods. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 87, 109–120.
- [7]. Abdi, A., Ignatowicz, M., Gunasekara, S. N., Chiu, J. N. W., & Martin, V. (2020). Experimental investigation of thermo-physical properties of n-octadecane and n-eicosane. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 161, 120285.
- [8]. Leung, D. Y. C., Caramanna, G., & Maroto-Valer, M. M. (2014). An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 426–443.
- [9]. Murshid, G., Butt, W. A., & Garg, S. (2019). Investigation of thermophysical properties for aqueous blends of sarcosine with 1-(2-aminoethyl) piperazine and

در پژوهش حاضر به‌منظور دستیابی به یک رابطه نیمه‌تجربی مربوط به دانسیته هیدروکربن‌های سنگین، ابتدا با توجه به اطلاعات موجود در مطالعات پیشین، داده‌های تجربی هیدروکربن‌های سنگین مورد بررسی، گردآوری شد. سپس بر اساس روابط مربوط به معادلات حالت SRK و PR و با استفاده از داده‌های گردآوری شده، دانسیته مایع هشت هیدروکربن سنگین محاسبه شد. در نهایت با استفاده از الگوریتم PSO که یک تکنیک مبتنی بر قوانین احتمال است، تابع هدف مطابق با رابطه مربوط به میانگین مربعات خطا کمینه شد. بر این اساس مدل نیمه‌تجربی که وابسته به دما، فشار و سه پارامتر  $a_1, a_0$  و  $a_2$  است، به‌دست آمد. مقادیر حاصل مربوط به ثوابت، نشان داد که برای  $a_0$  با افزایش تعداد کربن‌ها و سنگین‌تر شدن هیدروکربن مقادیر آن کاهش می‌یابد و از طرفی با توجه به تحقیقات پیشین انجام شده در این راستا که به ترتیب وابستگی عکس و مستقیم دانسیته به دما و فشار را نشان داده‌اند، مقادیر منفی  $a_1$  و مثبت  $a_2$  به‌دست آمده در پژوهش حاضر گواه بر این نتیجه اثبات شده است. همچنین از قیاس رابطه نیمه‌تجربی با معادلات حالت SRK و PR به‌دست آمد که میانگین نسبی خطا برای سه هیدروکربنی که تعداد کربن‌های آن‌ها ده و زیر ده است یعنی نرمال اکتان، نرمال نونان و نرمال دکان، کم‌تر و به ترتیب  $0/27$ ،  $0/24$  و  $0/25$  می‌باشد که مطابق با نمودارهای رسم شده نیز این نتیجه قابل مشاهده است به این صورت که تطابق بهتر و بیش‌تری بین مدل نیمه‌تجربی با داده‌های تجربی وجود دارد و در واقع با افزایش تعداد کربن میانگین نسبی خطا افزایش می‌یابد. علاوه بر این در محدوده دماهای پایین‌تر مدل به‌دست‌آمده تطابق بهتری را برای هر هشت هیدروکربن نشان داد.

مراجع:

- [1]. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (2001). The properties of gases and liquids (Vol. 5). McGraw-hill New York.
- [2]. Nji, G. N., Svrcek, W. Y., Yarranton, H. W., & Satyro, M. A. (2008). Characterization of heavy oils and bitumens. 1. Vapor pressure and critical constant prediction method for heavy hydrocarbons. *Energy &*



temperature between (303.15 to 373.15) K and pressures up to 80 MPa. *Journal of Molecular Liquids*, 338, 116646.

- [16]. Cui, J., Yang, T., Bi, S., & Wu, J. (2024). Liquid viscosity, interfacial tension, thermal and mutual diffusivities of mixtures of n-eicosane with dissolved carbon dioxide. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 190, 107212.
- [17]. Banipal, T. S., Garg, S. K., & Ahluwalia, J. C. (1991). Heat capacities and densities of liquid n-octane, n-nonane, n-decane, and n-hexadecane at temperatures from 318.15 K to 373.15 K and at pressures up to 10 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 23(10), 923–931.
- [18]. Doolittle, A. K. (1964). Specific Volumes of n-Alkanes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 9(2), 275–279.
- [19]. Baled, H. O. (2012). Density and viscosity of hydrocarbons at extreme conditions associated with ultra-deep reservoirs-measurements and modeling. University of Pittsburgh.
- [20]. Van Der Waals, J. D., & Rowlinson, J. S. (2004). On the continuity of the gaseous and liquid states. Courier Corporation.
- [21]. Redlich, O., & Kwong, J. N. S. (1949). On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical Reviews*, 44(1), 233–244.
- [22]. Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197–1203.
- [23]. Peng, D.-Y., & Robinson, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. diethylenetriamine as solvents for CO<sub>2</sub> absorption. *Journal of Molecular Liquids*, 278, 584–591.
- [10]. Wei, B., Gao, H., Pu, W., Zhao, F., Li, Y., Jin, F., Sun, L., & Li, K. (2017). Interactions and phase behaviors between oleic phase and CO<sub>2</sub> from swelling to miscibility in CO<sub>2</sub>-based enhanced oil recovery (EOR) process: a comprehensive visualization study. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 277–284.
- [11]. Chen, Y., Sari, A., Xie, Q., & Saeedi, A. (2019). Insights into the wettability alteration of CO<sub>2</sub>-assisted EOR in carbonate reservoirs. *Journal of Molecular Liquids*, 279, 420–426.
- [12]. Philippe, R., Lacroix, M., Dreibine, L., Pham-Huu, C., Edouard, D., Savin, S., Luck, F., & Schweich, D. (2009). Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed. *Catalysis Today*, 147, S305–S312.
- [13]. Mahmoudi, H., Mahmoudi, M., Doustdar, O., Jahangiri, H., Tsolakis, A., Gu, S., & LechWyszynski, M. (2017). A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation. *Biofuels Engineering*, 2(1), 11–31.
- [14]. Cui, J., Wu, J., & Bi, S. (2021). Liquid viscosity, interfacial tension, thermal diffusivity and mutual diffusivity of n-Tetradecane with dissolved carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 534, 112951.
- [15]. Yang, T., Sun, Y., Meng, X., Wu, J., & Siepmann, J. I. (2021). Simultaneous measurement of the density and viscosity for n-Decane+ CO<sub>2</sub> binary mixtures at



Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 15(1), 59–64.

- [24]. Oudi, A., Hosseini, M., Azimi, S., & Davoodbeygi, Y. (2022). Modeling of Diffusion Coefficients for Binary Gas at  $P= 101.325$  kPa using Particle Swarm Optimization Algorithm. Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 56(2), 317–329.
- [25]. Oudi, A., Faramarzi, S., Yarmohammadian, S., & Davoodbeygi, Y. (2022). Developing a model for calculating pure gas thermal conductivity at  $P= 1$ bar using particle swarm optimization algorithm. Gas Processing Journal, 10(1), 113–124.
- [26]. Oudi, A., Yarmohammadian, S., Hosseini, M., & Nemati Lay, E. (2023). Optimizing the coefficients of the particle swarm optimization algorithm to solve the problem of economic dispatching to reduce the emission of environmental pollutants. Journal of Modeling in Engineering, 21(75), 297–307.
- [27]. Mohsen-Nia, M., Modarress, H., & Mansoori, G. A. (2003). A cubic hard-core equation of state. Fluid phase equilibria, 206(1-2), 27-39.
- [28]. Yang, J., Meng, X., & Wu, J. (2018). Liquid Density of n-Pentene, n-Hexene, and n-Heptene at Temperatures from 283.15 to 363.15 K and Pressures up to 100 MPa. Journal of Chemical & Engineering Data, 63(6), 2280–2289.



## A Semi-Empirical Correlation for the Liquid Density of Heavy Hydrocarbons in Certain Pressure and Temperature Ranges

Amirhossein Oudi<sup>1</sup>, Salehe Allami<sup>1</sup>, Yegane Davoodbeygi<sup>2\*</sup>

1. Ph.D. Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kashan, Kashan, Iran
2. Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran

### ARTICLE INFO

ORIGINAL ARTICLE

#### Article History:

Received: 25 January 2025

Revised: 02 May 2025

Accepted: 20 May 2025

#### Keywords:

Heavy hydrocarbons

PSO algorithm

Physical and chemical properties

Liquid density

Equation of state

### ABSTRACT

In the oil industry, knowing the physical and chemical properties is a key element in the development and control of this industry. The present research was conducted with the aim of obtaining a simple semi-empirical correlation for the liquid density of heavy hydrocarbons in certain pressure and temperature range. Density of eight heavy hydrocarbons after collecting experimental data and critical properties using equations of state SRK and PR Calculation and objective function based on optimization algorithm PSO It was minimized. The results obtained from the values related to the constant coefficients of the semi-empirical correlation are indicative of the inverse and direct relationship of density with temperature and pressure, respectively. On the other hand, a lower value of relative average error for the obtained semi-empirical correlation compared to SRK and PR equations of state was obtained for hydrocarbons with less carbon number. Also, in the lower temperature range, this correlation has a better performance and agreement with the experimental data, and in general, the resulting relationship is simple and has high accuracy and flexibility. The results showed that the average percentage of relative error resulting from calculating the liquid density of 8 heavy hydrocarbons according to the presented semi-empirical model is 1.18%, which is 17.33% less than the SRK equation of state and 7.67% better than the PR equation of state.

DOR: [20.1001.1.2501.1082.1404.02.30](https://doi.org/10.1001.1.2501.1082.1404.02.30)

#### How to cite this article

A. Oudi, S. Allami, Y. Davoodbeygi, A Semi-Empirical Correlation for the Liquid Density of Heavy Hydrocarbons in Certain Pressure and Temperature Ranges. *Iranian Journal of Gas Engineering*. 2025 12(1): 18-29. ([https://www.ijge.irangi.org/article\\_725703.html](https://www.ijge.irangi.org/article_725703.html))

\* Corresponding Author.

E-mail address: [y.davoodbeygi@hormozgan.ac.ir](mailto:y.davoodbeygi@hormozgan.ac.ir), (Y. Davoodbeygi).

Available online 22 Jun 2025

25885-5251/© 2014 The Authors. Published by Iranian Gas Institute.

This is an open access article under the CC BY license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)

