

# بررسی جذب گازهای خالص متان، کربن دی اکسید و نیتروژن بر روی زئولیت 13X با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی

حجت اله مرادی، هدایت عزیزپور\* و حسین بهمنیار\*

دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۶/۳

## چکیده

یکی از راه‌های جلوگیری از گرم شدن کره زمین و افزایش ارزش حرارتی گاز طبیعی، جذب کربن دی اکسید و نیتروژن، با استفاده از زئولیت‌ها است. در این مطالعه، نتایج تجربی جذب سه گاز متان، کربن دی اکسید و نیتروژن توسط زئولیت 13X، با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی مورد بررسی قرار گرفت. دما و فشار به‌عنوان ورودی‌های سیستم و ظرفیت جذب به‌عنوان خروجی در نظر گرفته شد. در همه مدل‌ها از الگوریتم پس انتشار لونیگ-مارکوآرت برای آموزش شبکه استفاده شد. جهت تعیین توابع انتقال بهینه در لایه‌های پنهان و خروجی و نرون بهینه از شاخص‌های ضریب تعیین، خطای میانگین مربعات، مجموع خطاهای مربع و خطای میانگین مربع ریشه استفاده شد. نرون بهینه برای متان، کربن دی اکسید و نیتروژن به ترتیب ۱۰، ۱۰ و ۱۵ به‌دست آمد. همچنین بهترین نتایج برای توابع انتقال، Tansig و Logsig برای متان، Purelin و Logsig برای کربن دی اکسید و نیتروژن به ترتیب برای لایه پنهان و لایه خروجی به‌دست آمدند. ضریب تعیین در شرایط بهینه برای متان، کربن دی اکسید و نیتروژن به ترتیب ۰/۹۹۷۰، ۰/۹۸۴۲ و ۰/۹۹۳۷ به‌دست آمد. در پایان درصد انحراف میانگین برای نتایج پیش‌بینی شده توسط شبکه عصبی با نتایج توسط مدل لانگمویر و مدل Sips وابسته به دما مقایسه شد که نشان از دقت بالای شبکه عصبی مصنوعی نسبت به دو مدل است.

**کلمات کلیدی:** گاز طبیعی، کربن دی اکسید، زئولیت 13X، مدل‌سازی، شبکه عصبی مصنوعی

## مقدمه

که میزان مصرف گاز طبیعی طی ۲۰ سال آینده ۵۰٪ رشد می‌کند [۱ و ۲]. گاز طبیعی اساساً از متان (به‌طور معمول ۹۵٪-۸۰٪)، هیدروکربن‌های  $C_{2+}$ ، و همچنین مقادیر کمی ازت و کربن دی اکسید به‌عنوان ناخالصی تشکیل شده است. ترکیب ذخایر گاز طبیعی در برخی از مناطق اقیانوس آرام بین ۳۰ تا ۹۰٪ است [۳].

گاز طبیعی یکی از پاک‌ترین منابع انرژی در جهان است، که یک چهارم انرژی جهان را تأمین می‌کند، به‌دلیل افزایش تقاضای جهانی، ذخایر گاز طبیعی در حال کاهش است و پیش‌بینی می‌شود

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی

h.azizpour@ut.ac.ir  
hbahmany@ut.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2020.4055.2840)

عملیاتی بحرانی و فوق بحرانی در فشار ۱۵۰ bar و دماهای 323K و 343K بر روی زئولیت‌های 13X و 5A انجام دادند. برای هر دو جاذب ایزوترم‌های جذب را از طریق مدل‌سازی شبکه عصبی پیش‌بینی کردند. آنها در این مدل‌سازی از الگوریتم لونیگ-مارکوآرت برای آموزش شبکه استفاده کردند. نرون بهینه برای زئولیت 13X و 5A به ترتیب ۷ و ۱۱ به دست آمد. همچنین در مطالعه‌ای دیگر عبدل کریم و همکارانش [۱۴]، جذب دو جزئی و سه جزئی کربن دی‌اکسید، متان و آب را با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی انجام دادند. در این مدل‌سازی از الگوریتم لونیگ-مارکوآرت برای آموزش شبکه استفاده شد. داده‌های تجربی به سه دسته آموزش (۷۰٪)، آزمون (۱۵٪) و اعتبارسنجی (۱۵٪) تقسیم شدند. در این مدل‌سازی داده‌های پیش‌بینی شده با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی با نتایج تجربی تطابق خوبی داشتند. در مطالعه حاضر جهت مدل‌سازی فرآیند جذب سه جزء متان، کربن دی‌اکسید و نیتروژن بر روی جاذب 13X با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی، ابتدا داده‌های تجربی را از دو منبع سیمون [۱] و پارک [۱۵] استخراج کرده، سپس از داده‌های تجربی آقای پارک و همکاران جهت آموزش شبکه و بهینه کردن شبکه استفاده شد. در مرحله بعد، از نتایج بهینه به دست آمده، جهت پیش‌بینی داده‌های تجربی آقای سیمون و همکاران پرداخته خواهد شد و نتایج به دست آمده را با دو مدل لانگمویر و Sips وابسته به دما مقایسه می‌شود.

#### تجزیه و تحلیل توسط شبکه عصبی مصنوعی

شبکه عصبی مصنوعی یک مدل رایانه‌ای جعبه سیاه<sup>۶</sup> است که از مفهوم ساده مغز انسان گرفته شده است که توانایی یادگیری، فکر کردن، به یاد آوردن و حل مشکلات را دارد [۱۶].

جهت افزایش ارزش حرارتی گاز طبیعی باید مقدار کربن دی‌اکسید و نیتروژن به ترتیب کمتر از ۲٪ و ۴٪ باشد [۱ و ۴]. فرآیند جداسازی و تصفیه به عنوان مرحله اصلی پیش تصفیه گاز طبیعی قبل از مصرف گاز در نظر گرفته شده است [۵]. فرآیند جذب از طریق جاذب‌های جامد یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای جداسازی و فرآیند تصفیه مخلوط‌ها به حساب می‌آید. شناسایی داده‌های تعادلی در طیف گسترده‌ای از شرایط عملیاتی، برای طراحی بهینه سیستم‌های جذب و جاذب‌های جامد امری ضروری است [۶ و ۷]. راندمان فرآیند جذب، تحت تأثیر فاکتورهای عملیاتی متنوعی است. تعدد فاکتورهای دخیل و گستردگی سطوح مورد بررسی سبب شده است که ارائه مدل‌های تجربی و ریاضی دشوار باشد [۸]. اخیراً، روش‌های پیش‌بینی محاسباتی قابل اعتمادی مانند شبکه عصبی مصنوعی<sup>۱</sup> (ANN) با جاذبه بیش از حد در پیش‌بینی چگالی، کشش سطحی و ویسکوزیته مورد مطالعه قرار گرفتند [۹ و ۱۰]. به دلیل مشخصات برجسته، محکم و قابل اعتماد شبکه‌های عصبی مصنوعی در به دست آوردن روابط غیر خطی بین داده‌های ورودی و خروجی، این مدل‌ها در دهه گذشته به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کریمی و همکارانش [۱۱] تعادل مایع بخار مخلوط‌های دوتایی را با استفاده از مدل برگشتی شبکه عصبی مصنوعی<sup>۲</sup> برای پیش‌بینی همزمان تعادل مایع-بخار از چهار سیستم دوتایی مورد مطالعه قرار دادند. فتوحی و همکاران [۱۲] پیش‌بینی مخلوط‌های دوتایی را که با استفاده از معادلات ردلیچ-کوانگ<sup>۳</sup> ساو-ردلیچ-کوانگ<sup>۴</sup> و پنگ رابینسون<sup>۵</sup> به دست آمده بودند را با داده‌های پیش‌بینی شده با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی مقایسه کردند. آنها نشان دادند که مخلوط‌های دوتایی پیش‌بینی شده با استفاده از مدل شبکه عصبی مصنوعی تطابق و دقت بهتری را نسبت به معادلات ذکر شده و مورد مطالعه دارند. عبدل کریم و همکارانش [۱۳]، مطالعه‌ای بر روی حذف دی‌اکسید کربن در شرایط

1. Artificial Neural Networks

2. Back Propagation Artificial Neural Network

3. Redlich-Kwong

4. Soave-Redlich-Kwong

5. Peng Robinson

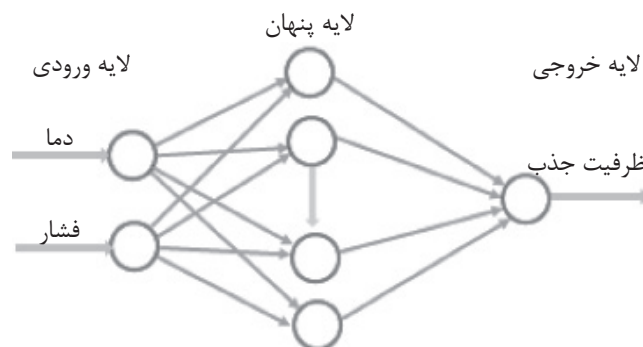
6. Black Box

برای سه نمونه متان، کربن دی اکسید و نیتروژن به ترتیب برابر با ۱۵۰، ۱۵۶ و ۱۴۰ داده آزمایشگاهی بودند که از نتایج آقای پارک و همکارانش [۱۵] استخراج گردید. پس از مدل سازی و یافتن حالت بهینه شبکه برای توابع انتقال در لایه های مخفی و خروجی و تعداد نرون ها در لایه مخفی، از ۳۵، ۳۰ و ۳۴ داده تجربی دیگر که از نتایج آقای سیمون و همکارانش [۱] استخراج گردیده شد جهت بررسی نتایج شبکه عصبی مصنوعی به ترتیب برای متان، کربن دی اکسید و نیتروژن استفاده شد. برای قرار گرفتن داده های هدف بین ۰/۱ تا ۰/۹ نرمال سازی با استفاده از رابطه ۱ انجام شد [۲۰]:

$$Y_{nom} = \frac{Y - Y_{min}}{Y_{max} - Y_{min}} \quad (1)$$

در این رابطه،  $Y_{nom}$  مقدار نرمال شده  $Y$ ، و  $Y_{min}$  و  $Y_{max}$  به ترتیب مقادیر مینیمم و ماکزیمم  $Y$  هستند. برای آموزش شبکه از الگوریتم پس انتشار پیش خور<sup>۳</sup> لونیبرگ- مارکوآرت استفاده شد [۲۱ و ۲۲]. در شبکه عصبی پیش خور<sup>۴</sup> داده ها تنها در یک جهت به سمت جلو از لایه ورودی به لایه مخفی و از لایه مخفی به لایه خروجی انتقال داده می شوند. داده های تجربی در شبکه عصبی مصنوعی به صورت تصادفی، به سه دسته آموزش<sup>۵</sup> (۷۰٪)، تست<sup>۶</sup> (۱۵٪) و اعتبارسنجی<sup>۷</sup> (۱۵٪) تقسیم می شوند.

شبکه عصبی مصنوعی شامل یک لایه ورودی، لایه های پنهان و یک لایه خروجی است که در آن هر لایه، از عناصر پردازش ساده ای به نام نرون تشکیل شده است. این نرون ها با نرون های لایه بعدی پیوند می یابد و انواع مختلفی از شبکه های عصبی مصنوعی را به وجود می آورند [۸]. بهترین معماری شبکه عصبی مصنوعی و الگوریتم آموزش مناسب برای حل یک مسئله معین با استفاده از روش آزمایش و خطا تعیین می شود [۱۷]. در بین الگوریتم های آموزش، الگوریتم پس انتشار قوی ترین الگوریتم یادگیری شبکه عصبی است [۱۸]. با توجه به مطالعات قبلی، الگوریتم پس انتشار لونیبرگ- مارکوآرت<sup>۱</sup> رضایت بخش ترین نتایج را در پیش بینی سیستم جذب ارائه می دهد [۸]. در این مدل سازی از دما (T) و فشار (P) به عنوان متغیرهای ورودی و از ظرفیت جذب (q) به عنوان متغیر خروجی، به دلیل رایج ترین مقدار تخمین زده شده در مطالعات جذب [۱۹] استفاده شد. شکل ۱ معماری شبکه عصبی مصنوعی را با استفاده از n نرون در لایه پنهان نشان می دهد. برای توسعه و آموزش شبکه از نرم افزار متلب<sup>۲</sup> نسخه R2016b استفاده شد. در این کار، سه مدل سازی مجزا برای متان، کربن دی اکسید و نیتروژن بر روی ژئولیت 13X انجام گرفت. تعداد کل داده های تجربی برای آموزش شبکه عصبی مصنوعی،



شکل ۱ شماتیک شبکه عصبی

1. Levenberg-Marquardt
2. MatLab
3. Feed-Forward Back Propagation Neural Network
4. Feed Forward
5. Training
6. Testing
7. Validation

عملکرد شبکه عصبی مصنوعی با استفاده از ضریب تعیین<sup>۱</sup> ( $R^2$ ) رابطه ۲، خطای میانگین مربعات<sup>۲</sup> (MSE) رابطه ۳، مجموع خطاهای مربع<sup>۳</sup> (SSE) رابطه ۴، خطای میانگین مربع ریشه<sup>۴</sup> (RMSE) رابطه ۵ و انحراف میانگین ( $DQ_{aver}$ ) رابطه ۶ مورد ارزیابی قرار گرفت. معادلات ۲ تا ۶ به شرح زیر هستند:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (y_{i, predic} - y_{i, exp})^2}{\sum_{i=1}^{i=n} (y_{i, exp} - y_m)^2} \quad (2)$$

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i, predic} - y_{i, exp})^2}{n} \quad (3)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^{i=n} (y_{i, predic} - y_{i, exp})^2 \quad (4)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (y_{i, predic} - y_{i, exp})^2}{n}} \quad (5)$$

$$DQ_{aver} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_i^{exp} - q_i^{cal}}{q_i^{exp}} \right| \quad (6)$$

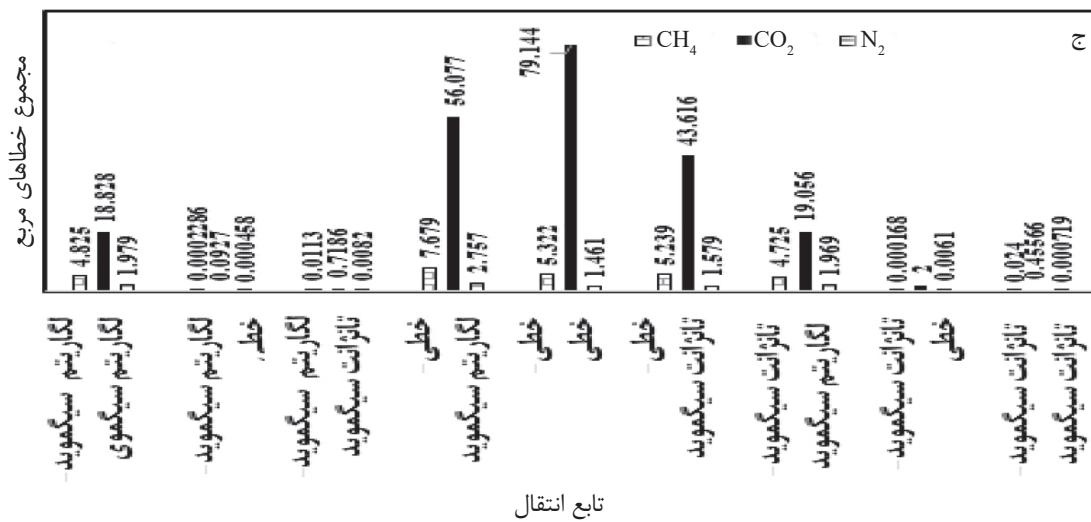
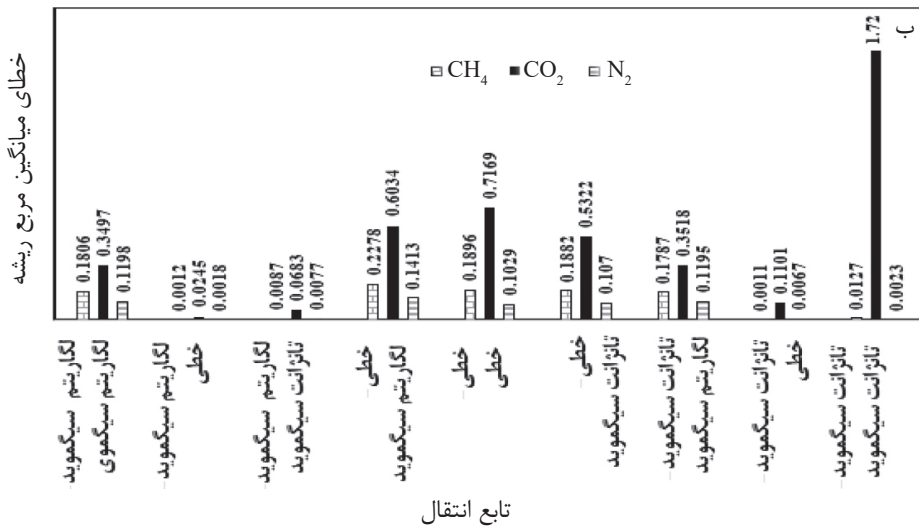
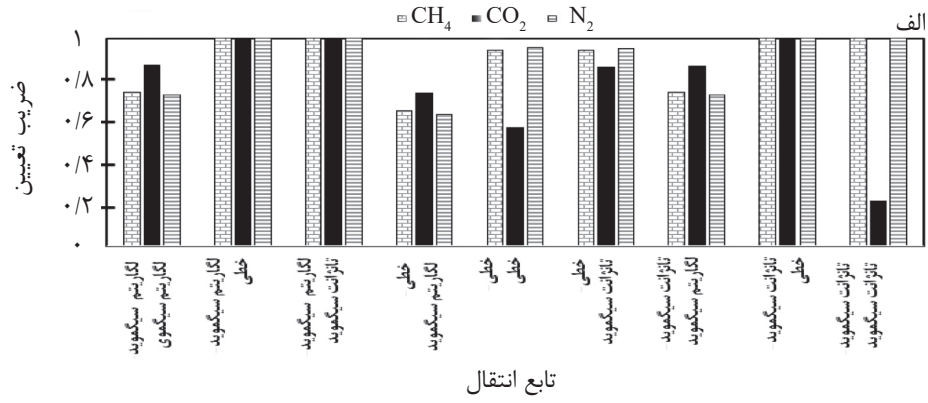
که در آن  $n$  تعداد داده‌های تجربی،  $y_{i, predic}$  پاسخ پیش‌بینی شده،  $y_{i, exp}$  پاسخ تجربی و  $y_{i, m}$  میانگین پاسخ تجربی است.  $R^2$  یک اندازه‌گیری آماری مرسوم برای تعیین نسبت اختلاف بین داده‌های تجربی و مدل شده است [۱۹]. مقدار  $R^2$  بین صفر تا یک است. هر چه مقدار  $R^2$  به یک نزدیک باشد، کمترین اختلاف بین داده‌های تجربی و مدل وجود دارد. MSE یک تابع خطا است که در اکثر بهینه‌سازی‌ها به‌عنوان تابع هدف استفاده می‌شود [۱۹ و ۲۲]. همچنین SSE نیز یک تابع خطا است که با افزایش انحراف خطا بین داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده توسط مدل افزایش می‌یابد. اگر انحراف خطا زیاد باشد، مقدار SEE نیز افزایش می‌یابد که مهم‌ترین نقطه ضعف این تابع است [۱۹]. همچنین، انحراف بین داده‌های تجربی و مدل با استفاده از معادلات درصد انحراف میانگین<sup>۵</sup> ( $DQ_{aver}$ ) محاسبه می‌شود [۱۵].

انتقال برای لایه پنهان و لایه خروجی، ۹ مدل مختلف را در نرون ثابت ۱۰، برای هر سه جزء متان، کربن دی اکسید و نیتروژن به‌صورت مجزا مدل‌سازی می‌کنیم. در شکل ۲ ضریب تعیین ( $R^2$ ) (شکل ۲-الف)، خطای میانگین مربع ریشه (RMSE) (شکل ۲-ب) و مجموع خطاهای مربع (SEE) (شکل ۲-ج) و قابل مشاهده است. همان‌طور که از شکل ۲-الف دیده می‌شود، مدل دو با توابع انتقال Logsig و Purelin، مدل سه با توابع انتقال Logsig و Tansig و مدل هشت با توابع انتقال Tansig و Pure- و Tansig به ترتیب برای لایه پنهان و لایه خروجی دارای بالاترین ضریب تعیین برای گاز متان و کربن دی اکسید هستند. برای گاز نیتروژن نیز مدل دو با توابع انتقال Logsig و Purelin، مدل سه با توابع انتقال Logsig و Tansig و مدل نه با توابع انتقال Tansig و Tansig برای لایه پنهان و لایه خروجی دارای بالاترین ضریب تعیین هستند. همچنین از شکل‌های ۲-ب و ۲-ج می‌توان مشاهده نمود که این سه مدل دارای کمترین مقادیر برای خطای میانگین مربعات و خطای میانگین مربع ریشه است. به‌دلیل نزدیک بودن نتایج سه مدل فوق و جهت یافتن بهترین توابع انتقال، تعدادی از داده‌هایی که قبلاً با شبکه آموزش داده نشده بودند جهت پیش‌بینی استفاده شد. در صورتی که با این داده‌ها بتوان نتایج درست پیش‌بینی نمود می‌توان گفت که شبکه قابل اعتماد و قابل استفاده است. در شکل ۳، SEE،  $R^2$  و RMSE برای سه جزء متان، کربن دی اکسید و نیتروژن را می‌توان مشاهده نمود. با توجه به شکل ۳، می‌توان متوجه شد که برای متان توابع انتقال Logsig و Tansig، برای کربن دی اکسید توابع انتقال Logsig و Purelin و برای نیتروژن توابع انتقال Logsig و Purelin، به ترتیب برای لایه‌های پنهان و خروجی بهترین پیش‌بینی را انجام می‌دهند.

1. Coefficient of Determination
2. Mean-Squared Error
3. Sum of Squared Errors
4. Root Mean Square Error
5. Average Percent Deviation

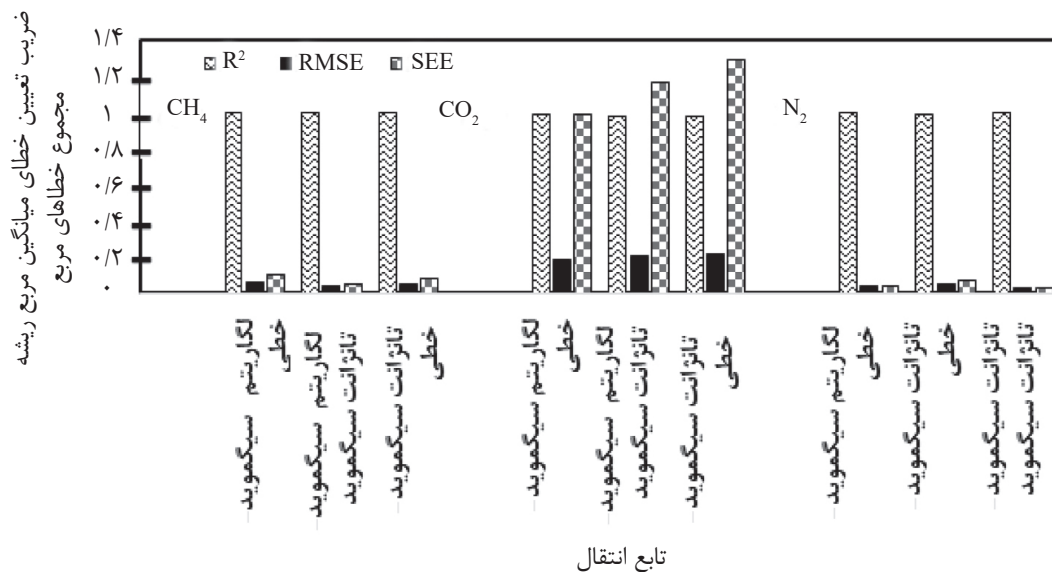
### نتایج مدل‌سازی شبکه عصبی مصنوعی

در گام اول مدل‌سازی، جهت یافتن بهترین تابع



شکل ۲ مقادیر ضریب تعیین (R<sup>2</sup>)، مجموع خطاهای مربع (SEE) و خطای میانگین مربع ریشه (RMSE) برای تعیین توابع

انتقال بهینه در نرون ثابت ۱۰

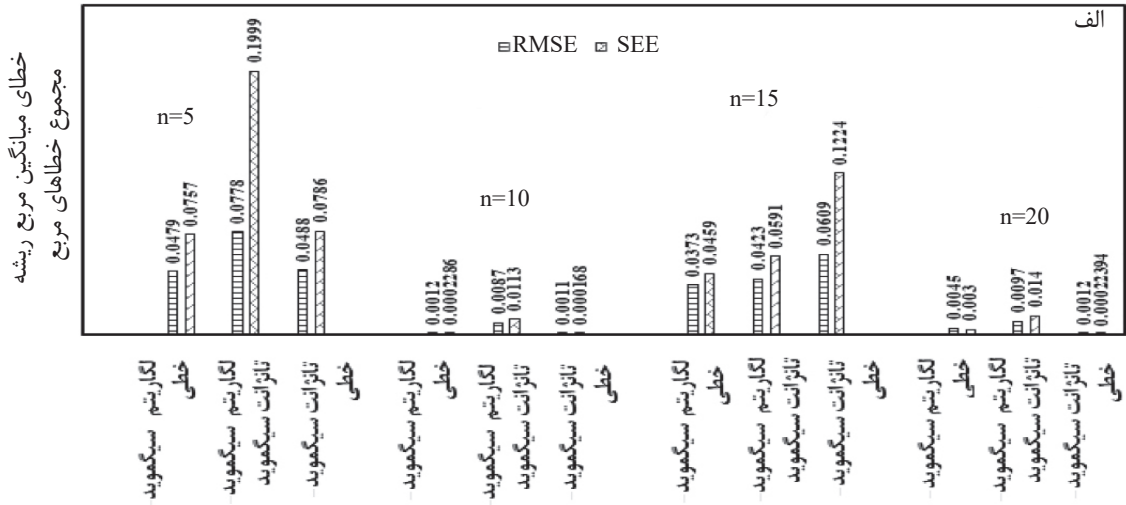


شکل ۳ مقادیر ضریب تعیین ( $R^2$ )، مجموع خطاهای مربع (SEE) و خطای میانگین مربع ریشه (RMSE) جهت پیش‌بینی داده‌های تجربی در نرون ثابت ۱۰

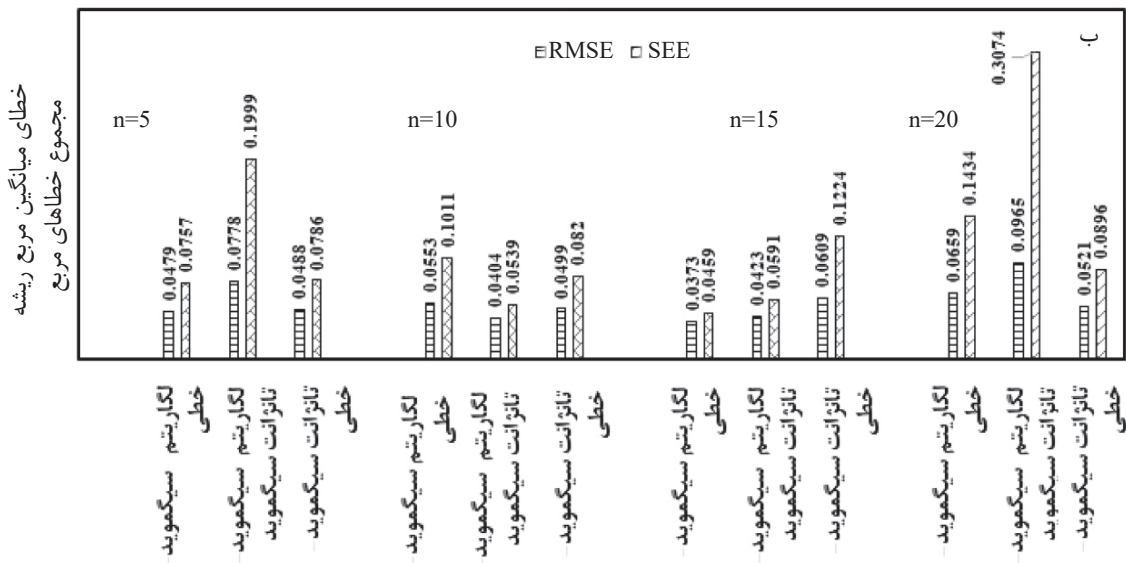
داده‌های پیش‌بینی شده نیتروژن برای نرون ۱۵ و توابع انتقال Logsig و Purelin برای لایه پنهان و لایه خروجی به ترتیب ۰/۰۳۹ و ۰/۰۴۸۷ به دست آمدند (شکل ۶-ب). تغییرات خطای میانگین مربعات با تعداد چرخه‌های آموزش (دوره‌ها) در جدول ۱ داده شده است. براساس جدول ۱، حداکثر تعداد دوره‌ها برای متان ۸۹ است، که بهترین عملکرد اعتبارسنجی مدل در دوره ۸۳ رخ داده است، و کمترین مقدار خطای MSE برابر با  $10^{-4} \times 3/62$  به دست آمده است. همچنین، حداکثر تعداد دوره‌ها برای کربن دی اکسید و نیتروژن به ترتیب برابر ۷۹ و ۱۴ است، که بهترین عملکرد اعتبارسنجی مدل در دوره‌های ۷۳ و ۸ اتفاق می‌افتد و کمترین مقدار خطای MSE به ترتیب  $10^{-5} \times 2/8593$  و  $0/016816$  به دست آمده است. پس از آموزش شبکه با استفاده از داده‌های تجربی آقای پارک و همکارانش و یافتن شرایط بهینه (نرون و توابع انتقال) شبکه عصبی مصنوعی، از مدل بهینه شده جهت پیش‌بینی ظرفیت جذب داده‌های تجربی آقای سیمون و همکارانش استفاده شد.

در گام بعدی جهت یافتن نرون بهینه، داده‌های اصلی را با سه نرون ۵، ۱۵ و ۲۰، و با توابع انتقال به دست آمده از نرون ۱۰ مدل‌سازی کرده و نتایج با نرون ۱۰ مقایسه شد. در شکل ۴، نتایج مربوط به SEE و RMSE برای متان را می‌توان مشاهده نمود. در شکل ۴-الف، مقادیر خطای RMSE و SEE داده‌های اصلی را برای چهار نرون ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴-الف، نرون ۱۰ برای هر سه توابع انتقال، بهترین نتایج را ارائه می‌کند. مقادیر RMSE و SEE برای داده‌های پیش‌بینی شده برای نرون ۱۰ و توابع انتقال Logsig و Tansig برای لایه پنهان و لایه خروجی به ترتیب ۰/۰۴۰۴ و ۰/۰۵۳۹ به دست آمدند (شکل ۴-ب). با توجه به شکل‌های ۵ و ۶ نرون بهینه برای کربن دی اکسید ۱۰ (شکل ۵-الف و ۵-ب) و برای نیتروژن ۱۵ (شکل ۶-الف) به دست آمد. مقادیر RMSE و SEE برای داده‌های پیش‌بینی شده کربن دی اکسید برای نرون ۱۰ و توابع انتقال Logsig و Purelin برای لایه پنهان و لایه خروجی به ترتیب ۰/۱۸۷۶ و ۰/۹۸۵۴ به دست آمدند (شکل ۵-ج). مقادیر RMSE و SEE برای



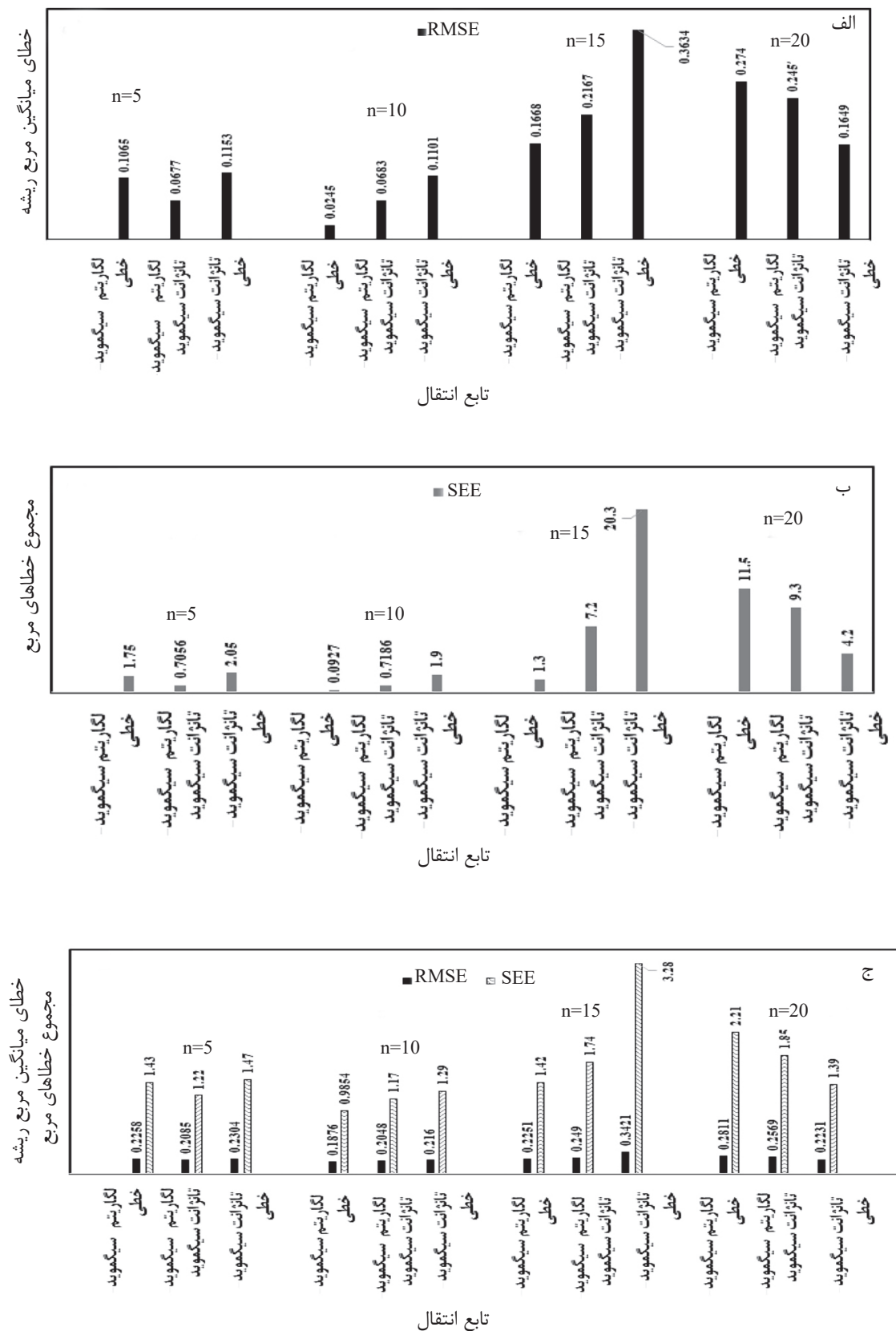


تابع انتقال



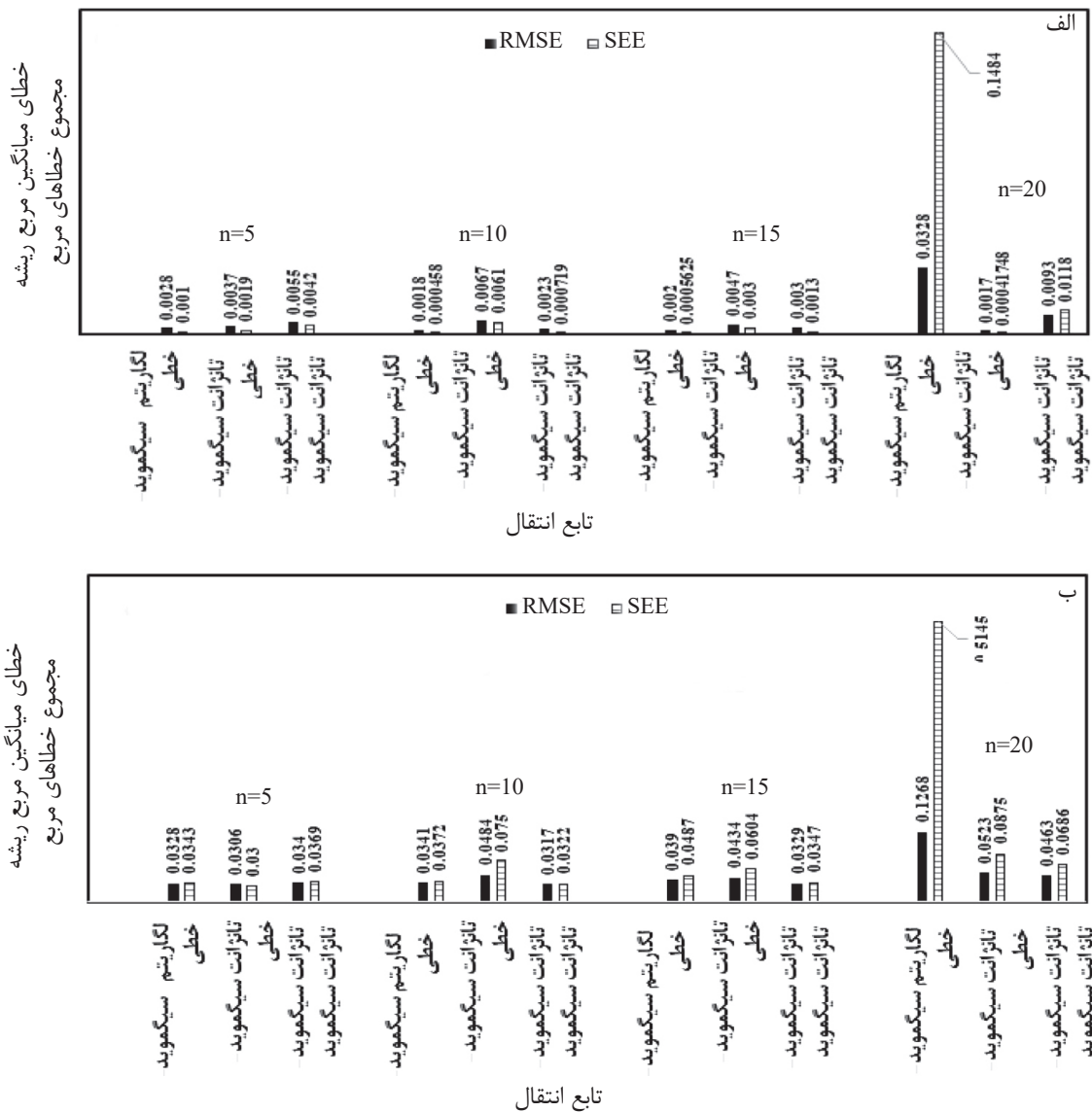
تابع انتقال

شکل ۴ مقادیر مجموع خطاهای مربع (SEE) و خطای میانگین مربع ریشه (RMSE) جهت یافتن نرون بهینه برای متان، الف) داده‌های اصلی، ب) داده‌های پیش‌بینی شده



شکل ۵ مقادیر مجموع خطاهای مربع (SEE) و خطای میانگین مربع ریشه (RMSE) جهت یافتن نرون بهینه برای کربن دی اکسید، الف) RMSE داده‌های اصلی، ب) SEE داده‌های اصلی، ج) داده‌های پیش‌بینی شده





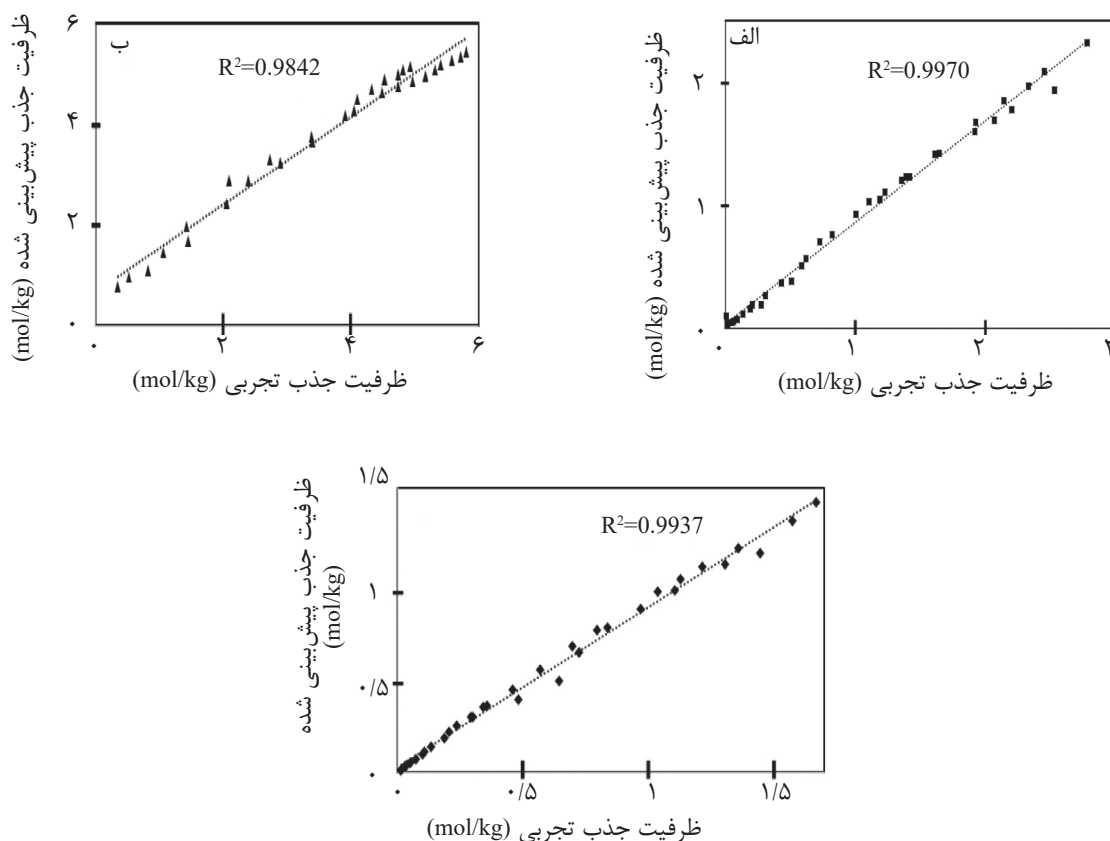
شکل ۶ مقادیر مجموع خطاهای مربع (SEE) و خطای میانگین مربع ریشه (RMSE) جهت یافتن نرون بهینه برای نیتروژن، الف) داده‌های اصلی، ب) داده‌های پیش‌بینی شده

جدول ۱ میانگین خطای مربعات برحسب تعداد دوره‌های آموزش

ترکیبات	حداکثر تعداد دوره‌ها	بهترین دور	کمترین خطای میانگین مربعات
متان	۸۹	۸۳	$3/62 \times 10^{-4}$
کربن دی اکسید	۷۹	۷۳	۰/۱۶۸۱۶
نیتروژن	۱۴	۸	$2/8593 \times 10^{-5}$

جزء هستند. مدل شبکه عصبی جعبه سیاه مجاز به دستیابی به روابط موجود بین متغیرهای مهم است و برای پیش‌بینی متغیرهای سیستم مورد استفاده قرار می‌گیرد.

شکل ۷، نمودار نسبت داده‌های پیش‌بینی شده را به داده‌های تجربی نشان می‌دهد.  $R^2$  برای متان، کربن دی اکسید و نیتروژن به ترتیب ۰/۹۹۷، ۰/۹۸۴ و ۰/۹۹۴ به دست آمد. نتایج نشان‌دهنده دقت بالای مدل شبکه عصبی مصنوعی برای هر سه



شکل ۷ نمودار نسبت ظرفیت جذب داده‌های پیش‌بینی شده به داده‌های واقعی (الف) متان، (ب) کربن دی‌اکسید، (ج) نیتروژن

دی‌اکسید برای مدل لانگمویر از دو مدل دیگر کمتر است. در پایان می‌توان نتیجه گرفت که مدل‌سازی شبکه عصبی نتایج بهتری از دو مدل دیگر به دست آورده است. همچنین در شکل ۸، می‌توان نمودار ایزوترم جذب را برای داده‌های تجربی آقای سیمون و داده‌های مدل‌سازی در شرایط بهینه شبکه عصبی مصنوعی را برای هر سه جزء مشاهده نمود. نمودار نشان‌دهنده دقت بالای شبکه عصبی مصنوعی در پیش‌بینی نتایج تجربی است.

### نتیجه‌گیری

در این مدل‌سازی، از دما و فشار به‌عنوان ورودی و از ظرفیت جذب به‌عنوان خروجی شبکه استفاده شد. داده‌های تجربی ارائه شده در مقالات برای آموزش و مدل‌سازی شبکه عصبی مصنوعی مورد استفاده قرار گرفتند.

شبکه عصبی مصنوعی، می‌تواند تجزیه و تحلیل آنالیز حساسیت را برای متغیرهای ورودی با استفاده از نتایج به دست آمده برای وزن و بایاس‌ها در توابع انتقال و نرون بهینه انجام دهد [۲۳]. در جدول‌های ۲ تا ۴ وزن‌ها<sup>۱</sup> و بایاس‌های<sup>۲</sup> نرون بهینه که لایه‌ها را به هم مرتبط کرده را می‌توان مشاهده نمود.

پس از مدل‌سازی، نتایج مدل‌سازی شبکه عصبی را در شرایط بهینه با مدل لانگمویر و مدل Sips و وابسته به دما مقایسه شد [۱۵]. جدول ۵، درصد انحراف میانگین مربوط به مدل شبکه عصبی را با دو مدل لانگمویر و مدل Sips و وابسته به دما را برای سه جزء متان، کربن دی‌اکسید و نیتروژن نشان می‌دهد. درصد انحراف میانگین مدل لانگمویر برای نیتروژن نسبت به دو مدل دیگر بسیار بالاتر است که این مقدار برای دو مدل دیگر تقریباً به هم نزدیک است. درصد انحراف میانگین برای متان تقریباً بهم نزدیک هستند و این مقدار برای کربن

1. Weights  
2. Bias

جدول ۲ وزن‌ها و بایاس‌های مرتبط با نرون بهینه ۱۰ برای متان

نرون‌های CH <sub>4</sub>	W <sub>1</sub>		W <sub>2</sub>	b <sub>2</sub> = -۱/۳۰۶۹
	P	T		b <sub>1</sub>
۱	۴/۲۵۱۸	۶/۸۵۵	۰/۳۰۷۳۹	-۹/۵۶۲۸
۲	۲/۹۶۵۵	-۳/۰۳۶	۴/۰۱۷۹	-۶/۶۲۱۳
۳	۶/۷۸۶۲	۲/۷۶۳۷	-۰/۰۲۰۱	-۲/۸۰۳۶
۴	-۲/۸۷۷۳	۸/۷۲۰۵	-۰/۵۸۹۴۹	۱/۶۲۶۸
۵	۴/۳۶۳۱	۶/۵۲۳	۰/۲۳۷۵۳	۰/۹۴۶۱۵
۶	-۱/۶۴۶۱	۱/۷۱۶۱	-۱/۶۱۱۲	-۲/۱۲۸۹
۷	۵/۶۹۹۲	۰/۱۴۳۲۱	۱/۴۹۴۲	۵/۴۲۹۸
۸	۴/۶۰۷۷	-۷/۴۷۸۳	-۰/۲۸۴۱	۴/۹۴۷۹
۹	-۲۱/۷۲۴۵	-۰/۰۴۰۴۳۳	-۱۰/۹۲۶۲	-۲۳/۹۱۶۹
۱۱	۳/۵۱۹۱	۷/۱۴۱۵	۰/۷۳۶۳۷	۷/۸۷۵۹

جدول ۳ وزن‌ها و بایاس‌های مرتبط با نرون بهینه ۱۰ برای کربن دی اکسید

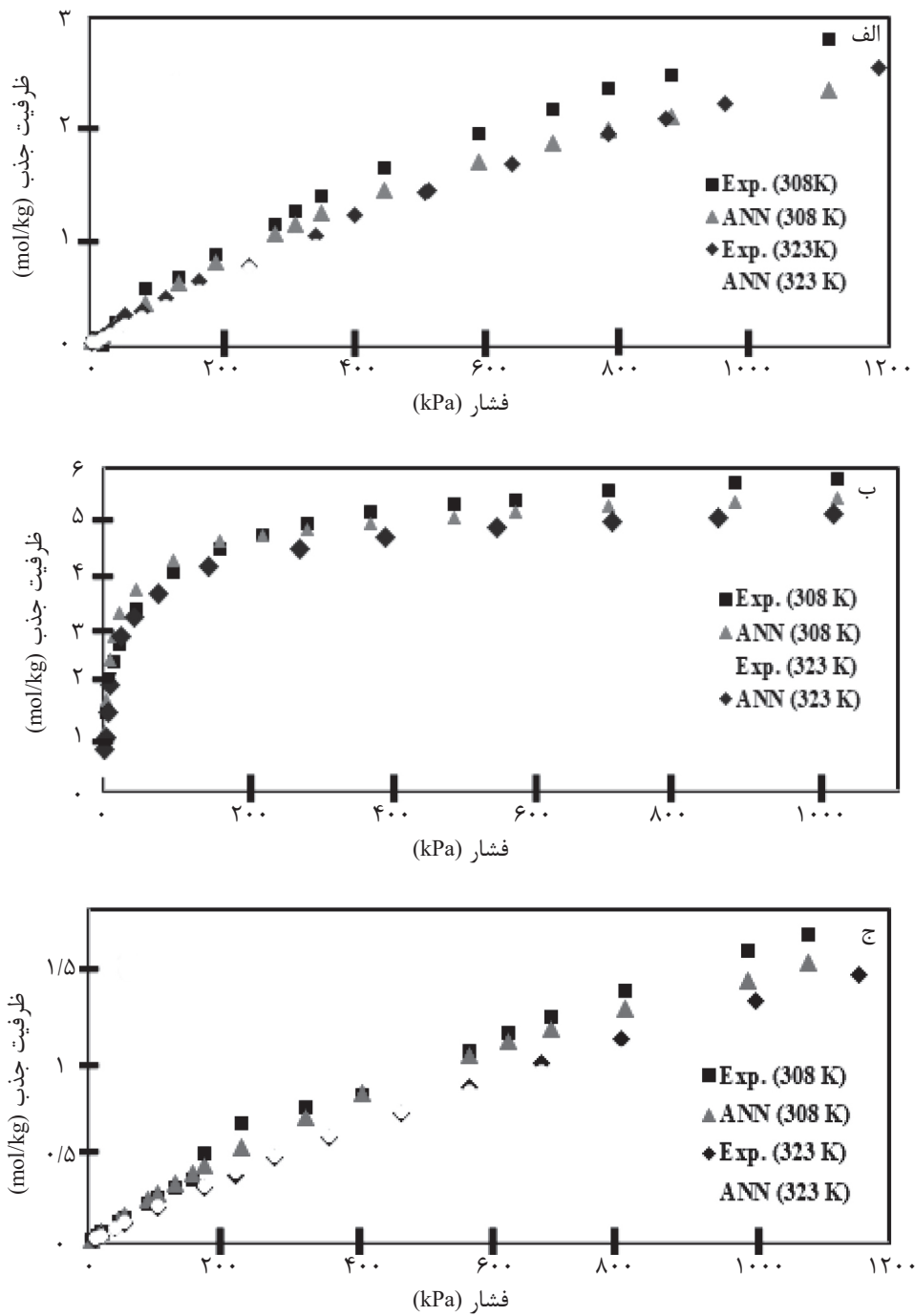
نرون‌های CO <sub>2</sub>	W <sub>1</sub>		W <sub>2</sub>	b <sub>2</sub> = -۰/۵۵۷۰۳
	P	T		b <sub>1</sub>
۱	-۸/۱۰۹۹	-۱/۳۷۱۹	-۰/۰۵۶۵۹۵	۸/۹۴۹۶
۲	۴/۴۵۷	-۸/۹۰۹۲	-۴/۷۱۷۹	-۴/۷۵۸۶
۳	-۳/۶۵۱۹	۱۰/۶۴۱	-۷/۰۷۹۴	۴/۴۱۴۸
۴	-۷/۶۳۷	-۴/۷۴۶۱	-۰/۱۰۱۸۶	۴/۳۵۱۹
۵	۱/۶۰۵۴	۷/۳۴۶۲	۲/۱۸۰۵	۲/۵۲۴۶
۶	۲۸/۶۸۰۶	۰/۲۰۸۲۲	-۱۱/۲۳۲	۲۸/۴۹۷۲
۷	۱۵/۱۶۸۳	۰/۰۱۸۶۷۴	۱۲/۵۰۵۲	۱۶/۲۹۴۴
۸	۳/۳۹۲۶	۴/۰۳۹۳	۷/۰۵۱۲	۷/۷۴۴۶
۹	-۲/۶۳۹۲	۷/۱۶۷۱	-۱/۱۸۱۹	-۸/۴۵۸۳
۱۰	-۲۹/۶۲۲۷	-۰/۱۳۲۱۴	۲۹/۴۹۶۹	-۳۱/۰۶۱۸

جدول ۴ وزن‌ها و بایاس‌های مرتبط با نرون بهینه ۱۵ برای نیتروژن.

نرون‌های $N_2$	$W_1$		$W_2$	$b_2 = -2/0.274$
	P	T		$b_1$
۱	-۳/۸۸۴۵	۱۰/۱۴۶۷	-۰/۰۲۸۴۸۶	۱۰/۸۰۳۴
۲	۶/۳۷۳۳	۹/۱۷۳	۰/۳۳۸۵۴	-۸/۳۳۹۳
۳	-۴/۳۶۵	-۲/۶۶۲۳	-۰/۳۸۷۴۳	۵/۶۹۷۵
۴	-۷/۵۰۳۵	۸/۰۹۴۹	۰/۴۸۷۸۱	۶/۲۴۸۷
۵	-۵/۲۱۲۵	۸/۹۸۰۹	-۱/۳۷۳۷	۳/۳۷۲۷
۶	-۷/۴۴۷۲	-۷/۵۸۵۲	۰/۵۴۴۰۶	۳/۹۵۶۶
۷	۶/۷۷۵۸	۸/۰۰۱۲	۰/۱۸۳۴۷	-۱/۷۴۴۴
۸	-۸/۵۵۶۴	-۵/۴۲۳۲	-۰/۱۸۸۲۸	-۱/۰۰۷۲
۹	-۲/۹۴۵۲	-۱۰/۴۶۰۶	۰/۱۷۱۱۱	-۱/۷۶۹۹
۱۰	۶/۹۰۹۳	۹/۰۷۱۴	۰/۳۳۱۷۷	۲/۵۳۸۳
۱۱	۸/۱۲۸۷	۳/۲۳۲۳	۰/۳۱۸۹۷	۵/۳۰۶۷
۱۲	۴/۷۷۶۴	۹/۵۳۲۹	-۰/۱۹۱۶۹	۶/۴۸۵۲
۱۳	۷/۱۴۳۷	-۷/۷۷۸۵	۰/۱۱۵۸۲	۵/۹۸۶۸
۱۴	۸/۰۴۰۵	-۴/۳۵۵۴	۰/۷۲۲۲۶	۸/۲۵۸
۱۵	۳/۰۷۸۸	۱۰/۰۲۳	۱/۵۵۶۱	۱۰/۹۰۱۲

جدول ۵ درصد انحراف میانگین مربوط به مدل شبکه عصبی، مدل لانگمویر و مدل Sips وابسته به دما برای سه جزء متان، کربن دی اکسید و نیتروژن

gas	%DQ		
	ANN	Temperature-dependent Sips model [13]	[13] Langmuir model
CH <sub>4</sub>	۳۹/۱۸۶	۳۷/۱۴۱	۳۹/۳۱۸
CO <sub>2</sub>	۱۷/۹۳۲	۲۰/۰۴۵	۱۱/۴۵۲
N <sub>2</sub>	۸/۲۵۸	۸/۱۳۵	۵۶/۷۳۵



شکل ۸ نمودار ایزوترم جذب داده‌های تجربی و مدل‌سازی شبکه عصبی در شرایط بهینه، الف) متان، ب) کربن دی‌اکسید، ج) نیتروژن

مدل‌سازی شد. بهترین نتایج توابع انتقال در نرون ۱۰، Logsig و Tansig برای متان، Purelin و Logsig برای کربن دی‌اکسید و نیتروژن به ترتیب برای لایه پنهان و لایه خروجی به دست آمد.

برای هر سه جزء از الگوریتم پس انتشار لونیگ-مارکوآرت برای آموزش شبکه استفاده شد. جهت بهینه کردن توابع انتقال لایه پنهان و لایه خروجی، ابتدا داده‌های تجربی آقای پارک را در نرون ثابت ۱۰، در ۹ تابع انتقال مختلف برای هر سه جزء

$Y_{min}$ : مقدار کمینه خروجی  
 $y_{i,predic}$ : پاسخ پیش‌بینی شده  
 $y_{i,max}$ : پاسخ تجربی  
 $q_i^{exp}$ : ظرفیت جذب تجربی  
 $q_i^{cal}$ : ظرفیت جذب محاسبه شده  
 $n$ : تعداد داده‌های تجربی  
 $R^2$ : ضریب تعیین  
 $MSE$ : خطای میانگین مربعات  
 $SSE$ : مجموع خطاهای مربع  
 $RMSE$ : خطای میانگین مربع ریشه  
 $DQ_{aver}$ : انحراف میانگین  
 $W$ : وزن  
 $b$ : بایاس

همچنین، نرون بهینه برای متان، کربن دی اکسید و نیتروژن به ترتیب ۱۰، ۱۰ و ۱۵ به دست آمدند. پس از بهینه کردن توابع انتقال و نرون لایه پنهان، از مدل به دست آمده برای پیش‌بینی داده‌های تجربی که از نتایج آقای سیمون استخراج شده‌اند، استفاده شد. در پایان نتایج مدل‌سازی در شرایط بهینه با دو مدل لانگمویر و مدل Sips وابسته به دما مقایسه گردید.

### علائم و نشانه‌ها

$Y$ : پارامتر خروجی  
 $Y_{norm}$ : مقدار نرمال شده  $Y$   
 $Y_{max}$ : مقدار بیشینه خروجی

### مراجع

- [1]. Cavenati S, Grande CA, Rodrigues AE (2004). Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures, Journal of Chemical & Engineering Data, 49: 4, 1095-1101.
- [2]. Kareem FAA, Shariff AM, Ullah S, Keong LK, Mellon N (2018). Total and partial uptakes of multicomponent vapor-gas mixtures on 13X zeolite at 343K: Experimental and modeling study. Microporous and Mesoporous Materials, 258: 95-113.
- [3]. Darman NH, Harun AR (2006) Technical challenges and solutions on natural gas development in Malaysia, presented in the petroleum policy and management project, In 4th Workshop on the China-Shichuan Basin Case Study, Beijing.
- [4]. Gholipour F, Mofarahi M (2016) Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on zeolite 13X: Experimental and thermodynamic modeling, The Journal of Supercritical Fluids, 111, 47-54.
- [5]. Hotchkiss ER, Hall Jr RO, Sponseller RA, Butman D, Klaminder J, Laudon H, Karlsson J (2015) Sources of and processes controlling CO<sub>2</sub> emissions change with the size of streams and rivers, Nature Geoscience, 8, 9: 696-699.
- [6]. Heslop MJ, Mason G, Buffham BA (2000) Absolute determination of the composition of binary gas mixtures by admixture of known components, Chemical Engineering Research and Design, 78, 8: 1061-1065.
- [7]. Ullah S, Shariff AM, Buştam MA, Elkhalfah AEI, Gonfa G, Kareem FAA (2016) The role of multiwall carbon nanotubes in Cu-BTC metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> adsorption, Journal of the Chinese Chemical Society, 63, 12: 1022-1032.
- [8]. Ghaedi AM, Vafaei A (2017) Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review. Advances in colloid and interface science, 245, 20-39.
- [9]. Nematollahi M, Jalali-Arani A, Golzar K (2014) Organoclay maleated natural rubber nanocomposite. Prediction of abrasion and mechanical properties by artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference, Applied clay science, 97, 187-199.
- [10]. Golzar K, Amjad-Iranagh S, Modarress H (2014) Prediction of thermophysical properties for binary mixtures of common ionic liquids with water or alcohol at several temperatures and atmospheric pressure by means of artificial neural network, Industrial and Engineering Chemistry Research, 53, 17: 7247-7262.
- [11]. Karimi H, Yousefi F (2007) Correlation of vapour liquid equilibria of binary mixtures using artificial neural networks, Chinese Journal of Chemical Engineering, 15: 5, 765-771.
- [12]. Fotoohi F, Amjad-Iranagh S, Golzar K, Modarress H (2016) Predicting pure and binary gas adsorption on activated carbon with two-dimensional cubic equations of state (2-D EOSs) and artificial neural network (ANN) method. Physics and Chemistry of Liquids, 54: 3, 281-302.



- [13]. Kareem FAA, Shariff AM, Ullah S, Dreisbach F, Keong LK, Mellon N, Garg S (2018) Experimental measurements and modeling of supercritical CO<sub>2</sub> adsorption on 13X and 5A zeolites, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 50, 115-127.
- [14]. AbdulKareem FA, Shariff AM, Ullah S, See TL, Keong LK, Mellon N (2018) Adsorption performance of 5A molecular sieve zeolite in water vapor–binary gas environment: experimental and modeling evaluation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 64: 173-187.
- [15]. Park Y, Ju Y, Park D, Lee CH (2016) Adsorption equilibria and kinetics of six pure gases on pelletized zeolite 13X up to 1.0 MPa: CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar and H<sub>2</sub>, *Chemical Engineering Journal*, 292, 348-365.
- [6]. Tanzifi M, Yarak MT, Kiadehi AD, Hosseini SH, Olazar M, Bharti AK, Kazemi A (2018) Adsorption of amido black 10B from aqueous solution using polyaniline/SiO<sub>2</sub> nanocomposite: experimental investigation and artificial neural network modeling, *Journal of colloid and interface science*, 510, 246-261.
- [17]. Souza PR, Dotto GL, Salau NPG (2018) Artificial neural network (ANN) and adaptive neuro-fuzzy interference system (ANFIS) modelling for nickel adsorption onto agro-wastes and commercial activated carbon, *Journal of environmental chemical engineering*, 6, 6: 7152-7160.
- [18]. Hoseinian FS, Rezai B, Kowsari E (2017) The nickel ion removal prediction model from aqueous solutions using a hybrid neural genetic algorithm. *Journal of environmental management*, 204, 311-317.
- [19]. Franco DS, Duarte FA, Salau NPG, Dotto GL (2020) Analysis of indium (III) adsorption from leachates of LCD screens using artificial neural networks (ANN) and adaptive neuro-fuzzy inference systems (ANIFS), *Journal of hazardous materials*, 384, 121137.
- [20]. Li W, Wei S, Jiao W, Qi G, Liu Y (2016) Modelling of adsorption in rotating packed bed using artificial neural networks (ANN), *Chemical Engineering Research and Design*, 114, 89-95.
- [21]. Franco DS, Duarte FA, Salau NPG, Dotto GL (2019) Adaptive neuro-fuzzy inference system (ANIFS) and artificial neural network (ANN) applied for indium (III) adsorption on carbonaceous materials, *Chemical Engineering Communications*, 206, 11: 1452-1462.
- [22]. Pakravan P, Akhbari A, Moradi H, Azandaryani AH, Mansouri AM, Safari M (2015) Process modeling and evaluation of petroleum refinery wastewater treatment through response surface methodology and artificial neural network in a photocatalytic reactor using poly ethyleneimine (PEI)/titania (TiO<sub>2</sub>) multilayer film on quartz tube. *Applied Petrochemical Research*, 5, 1: 47-59.
- [23]. Schaap MG, Bouten W (1996) Modeling water retention curves of sandy soils using neural networks, *Water Resources Research*, 32: 10, 3033-3040.



# Investigation of Adsorption of Methane, Carbon Dioxide and N<sub>2</sub> on Zeolite 13X using Artificial Neural Network

Hojatollah Moradi, Hedayat Azizpour\* and Hossein Bahmanyar\*

School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran

[h.azizpour@ut.ac.ir](mailto:h.azizpour@ut.ac.ir)

[hbahmanyar@ut.ac.ir](mailto:hbahmanyar@ut.ac.ir)

DOI: 10.22078/pr.2020.4055.2840

Received: January/18/2020

Accepted: August/24/2020

## Introduction

Natural gas is one of the cleanest sources of energy in the world, which it provides a quarter of the energy we use. However, in order to have adequate heating value, the amount of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in the natural gas should be lower than 2% and 4%, respectively [1, 2]. Adsorption on solid adsorbent bed is one of the main methods for separation and processing of gas mixtures. Modeling this process and determining its efficiency is technically challenging due to the large number of parameters and non-homogeneity of the surfaces [3]. New computational methods like artificial neural networks are recently being used to model such systems that are highly accurate in predicting density, surface tension, and viscosity [4]. The removal of carbon dioxide in critical and supercritical conditions at 150 bar and 323K and 343K on 13X and 5A zeolites was studied by Kareem et al [5]. Adsorption isotherms were predicted for both adsorbents using neural network modeling. Training the network was done using Levenberg-Marquardt algorithm; in addition, optimum number of neurons for 13X and 5A zeolites were 7 and 11 respectively. In this study, adsorption of methane, carbon dioxide, and nitrogen on 13X zeolite was modeled using artificial neural network. Experimental data were extracted from Cavenati et al [1] and Park et al [6]. The neural network was trained and optimized using these data, and response of the model was compared with Cavenati's data and Langmuir and Sips isotherms.

## Materials and Methods

### Analysis Using Artificial Neural Network

Artificial neural network consists of one input layer,

a number of hidden layers, and one output layer, all of which are comprised of single computational units named neurons. This inter-connected web of neurons create various types of artificial neural networks [3]. Among different training algorithms, back-propagation algorithm is the best method for training neural network [7]. According to the literature, Levenberg-Marquardt has shown the best results in predicting an adsorption system [3]. In this study, temperature (T) and pressure (P) were used as input parameters, and adsorption capacity (q) was used as the output [8]. In Fig. 1, the schematic representation of neural network is shown. The neural network model was implemented in MATLAB software (ver. R2016b). Total number of data used for training of the network for methane, carbon dioxide, and nitrogen were 150, 156, and 140, respectively, which were extracted from Park et al [6]. After training the model and finding the optimum setting for transfer functions and number of neurons in the hidden layer, the results were evaluated using experimental data form Cavenati et al [1].

## Results and Discussion

### Results of Neural Network Modeling

In this study, the best transfer functions for CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> were first derived while having 10 neurons in the hidden layer. Values of coefficient of determination (R<sup>2</sup>), sum of squares error (SSE), and root-mean-square error (RMSE) are shown for three gases in Fig. 2. According to this figure, Logsig and Tansig for CH<sub>4</sub>, and Logsig and Purelin for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> are the best transfer functions for hidden and output layers, respectively.

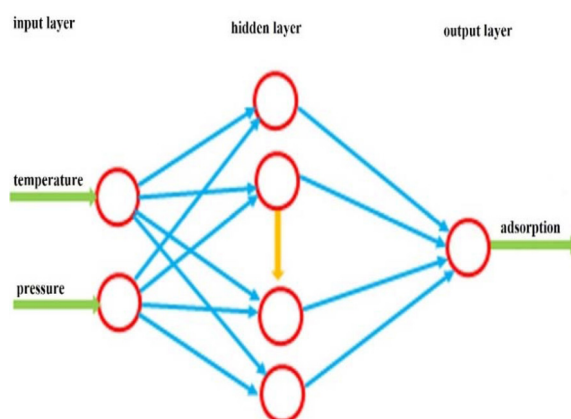


Fig. 1 Schematic neural network

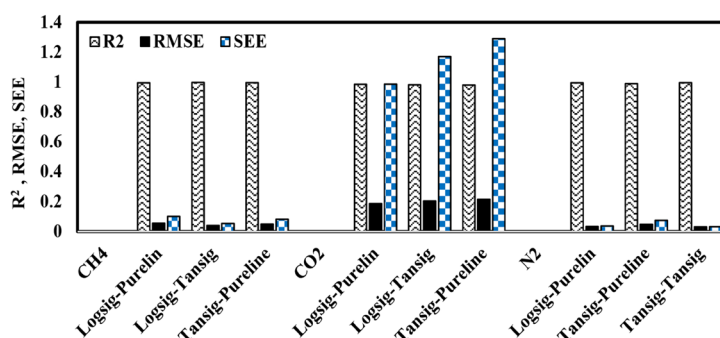


Fig. 2 Values of R<sup>2</sup>, SEE, and RMSE for prediction of experimental data in a network with 10 neurons.

Subsequently, three more models were created with 5, 15, and 20 neurons in the hidden layer to figure out the optimum number of neurons. The results showed that for methane and carbon dioxide a network with 10 neurons had more accurate predictions while for nitrogen the network with 15 neurons showed better performance. Coefficient of determination (R<sup>2</sup>) for optimum conditions was 0.9970, 0.9842, 0.9937 for CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>, respectively. After training the network, the model was also tested for prediction of Cavenati's data and coefficient of determination was 0.997, 0.984, and 0.994 for CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>,

respectively.

After finalizing the model, the results of the artificial neural network model (ANN) were compared with Langmuir and Sips adsorption isotherms [6]. In Table 1, the mean deviation percentage of neural network model form Langmuir and Sips isotherms for methane, carbon dioxide and nitrogen is shown. Mean deviation of Langmuir model for nitrogen is much higher than two other models while Sips and ANN model both show a relatively small deviation. In overall, deviations of ANN and Sips model seem to be very close.

Table 1 Mean deviation percentage for ANN, Langmuir, and Sips models for CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>.

Gas	DQ%		
	ANN	Temperature-dependent Sips model [5]	Langmuir model [5]
CH <sub>4</sub>	39.186	37.141	39.318
CO <sub>2</sub>	17.932	20.045	11.452
N <sub>2</sub>	8.258	8.135	56.735

### Conclusions

In this study, influence of temperature and pressure on the adsorption of methane, carbon dioxide and nitrogen was modeled using artificial neural network. Logsig and Tansig transfer functions for methane and Logsig and Purelin transfer functions for carbon dioxide and nitrogen were found to be superior in accuracy after

running multiple tests. Furthermore, the optimum number of neurons in the hidden layer was found out to be 10, 10, and 15 for methane, carbon dioxide, and nitrogen, respectively. After obtaining the optimum conditions, the trained model was used to predict the experimental adsorption data from Cavenati et al [1]. In the end, results of the modeling were compared with

Langmuir and Sips temperature-dependent models.

### Nomenclatures

AAN: Artificial neural network model

RMSE: root-mean-square error

### References

1. Cavenati S, Grande CA, Rodrigues AE (2004). Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49, 4, 1095-1101.
2. Gholipour F, Mofarahi M (2016) Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on zeolite 13X: Experimental and thermodynamic modeling, *The Journal of Supercritical Fluids*, 111, 47-54.
3. Ghaedi AM, Vafaei A (2017) Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review. *Advances in colloid and interface science*, 245, 20-39.
4. Nematollahi M, Jalali-Arani A, Golzar K (2014) Organoclay maleated natural rubber nanocomposite. Prediction of abrasion and mechanical properties by artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference, *Applied clay science*, 97, 187-199.
5. Kareem FAA, Shariff AM, Ullah S, Dreisbach F, Keong LK, Mellon N, Garg S (2018) Experimental measurements and modeling of supercritical CO<sub>2</sub> adsorption on 13X and 5A zeolites, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 50, 115-127.
6. Park Y, Ju Y, Park D, Lee CH (2016) Adsorption equilibria and kinetics of six pure gases on pelletized zeolite 13X up to 1.0 MPa: CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar and H<sub>2</sub>, *Chemical Engineering Journal*, 292, 348-365.
7. Hoseinian FS, Rezaei B, Kowsari E (2017) The nickel ion removal prediction model from aqueous solutions using a hybrid neural genetic algorithm. *Journal of environmental management*, 204, 311-317.
8. Franco DS, Duarte FA, Salau NPG, Dotto GL (2020) Analysis of indium (III) adsorption from leachates of LCD screens using artificial neural networks (ANN) and adaptive neuro-fuzzy inference systems (ANIFS), *Journal of hazardous materials*, 384, 121137.