



دوازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

مدل سازی شرایط تشکیل هیدرات گازی اتان و پروپان در محیط متخلخل با استفاده از روش شبکه عصبی مصنوعی

کمال الدین مومنی^۱، محمدتقی صادقی^{۱*}، محمدعلی فنایی شیخ الاسلامی^۲

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی شبیه سازی و کنترل فرآیندها، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

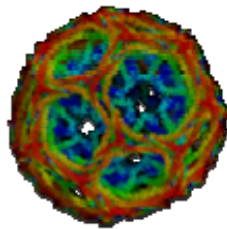
خلاصه

در این تحقیق مدلی دقیق برای پیشبینی شرایط پایداری ترمودینامیکی هیدرات اتان و پروپان در محیط های متخلخل پیشنهاد شده است. هر یک از این محیط های متخلخل شامل توزیع وسیعی از شعاع منافذ می باشد. در دماهای بالا که تعادل شامل هیدرات و آب مایع می باشد، فشار تعادلی بزرگتر از فشار تعادلی هیدرات بالک در یک دمای ثابت است و با کاهش شعاع منافذ، افزایش می یابد. مدل ارائه شده بر اساس روش شبکه های عصبی مصنوعی با الگوریتم اصلاحی لئونبرگ و مارکوارت با توانایی پیشبینی شرایط تشکیل هیدرات در محیط متخلخل برای گاز اتان و پروپان توسعه داده شده است. مدل آموزش داده شده با ۱۲۵ و ۱۹۵ مجموعه داده ورودی و خروجی از منابع معتبر مختلف در یک تعادل سه فازی هیدرات - آب مایع - بخار و تعادل هیدرات - یخ - بخار بترتیب برای اتان و پروپان داده شده است. مشخص گردید که مدل شبکه عصبی ارائه شده با یک لایه مخفی با ۸ نرون در لایه مخفی برای هردو ترکیب، پیشبینی دقیقی از شرایط تعادل هیدرات های گازی در محیط متخلخل با برازش مناسبی نسبت به داده های آزمایشگاهی ارائه می دهد.

واژه های کلیدی: شبکه عصبی مصنوعی، هیدرات اتان، هیدرات پروپان، محیط متخلخل، مدل سازی

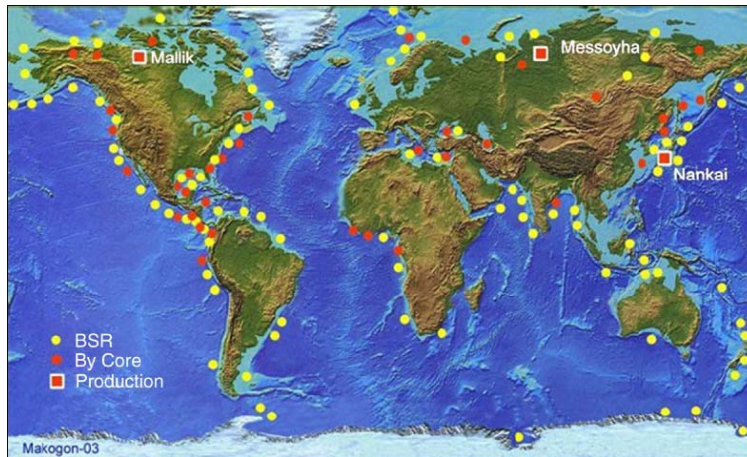
۱- مقدمه

توده ها (clathrate) دسته ای از شبکه های پیچیده و به طور غیرمعمول بزرگی هستند که از کلمه یونانی کلاترون (Khlatron) به معنی مانع آمده است، این توده ها نشان دهنده ترکیبات متخلخل متبلور با ساختاری شبیه شکل (۱) می باشند



شکل (۱) ساختار کلاتریت

در این نوع کریستال‌ها هیچ نوع پیوند شیمیایی بین مولکول‌های آب (میزبان) و مولکول‌های گاز محبوس شده (میهمان) بوجود نمی‌آید. پایداری کریستال هیدرات تحت تاثیر پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های میزبان و نیروهای واندروالسی (بین مولکول‌های میزبان - میهمان) قرار دارد. هیدرات‌های گازی عموماً در خطوط انتقال گاز و در صنایع مربوط به گاز طبیعی دیده می‌شوند. در صنایع پتروشیمی و گاز طبیعی، تشکیل هیدرات نامطلوب است زیرا هیدرات‌ها در مسیر خطوط انتقال و تجهیزات فرآیندی تجمع نموده و آن را مسدود می‌کنند که باعث آسیب‌دیدگی یا تخریب تجهیزات می‌شود. از طرفی، ذخایر وسیعی از هیدرات‌های گازی که به طور طبیعی در طبیعت رخ داده است وجود دارد که شامل مقدار عظیمی از گاز طبیعی می‌باشد. ذخایر عظیم گاز طبیعی در هیدرات‌های گازی در محیط‌های متخلخل واقع در سرتاسر جهان در آب‌های عمیق و نواحی قطبی کشف شده است، که شامل بیش از ۲۲۰ منبع هیدرات گازی (GHD) است که تا به حال کشف شده است [۱]. در شکل (۲) منابع هیدرات گازی کشف شده در جهان تا سال ۲۰۰۵ نشان داده شده است.



شکل ۱. نقشه توزیع منابع هیدرات گازی کشف شده [۱]

میزان گاز بالقوه جهان، ذخیره شده در هیدرات در محیط‌های متخلخل بیش از ۲۱ کارلیون متر مکعب (10^{15}) تخمین زده شده است. با تولید فقط ۱۵٪ این گاز می‌توان انرژی مورد نیاز ۲۰۰ سال جهان را با توجه به مصرف انرژی کنونی جهان تامین کرد. نشان داده شده است که حجم رسوبات حامل هیدرات گازی می‌تواند حدود 10^6 km^3 (۲-۷۰) باشد و هر 1 m^3 رسوب می‌تواند شامل تقریباً $2/5 \text{ m}^3$ گاز محصور در هیدرات باشد [۱]. برای بهره‌برداری از گاز موجود در ذخایر هیدرات، دانستن تعادل ترمودینامیکی هیدرات‌های گازی در محیط‌های متخلخل ضروری است. از آنجایی که شرایط تعادلی هیدرات‌های گازی در رسوبات بسیار متفاوت از شرایط تعادلی در فاز آب بالک است، یک مدل ترمودینامیکی اصلاح شده برای تعادل هیدرات در رسوبات ضروری است. در طی یک دهه، چندین مدل ترمودینامیکی برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات گازی در رسوبات توسعه داده شده است. Handa and Stupin [۲] اولین کسانی بودند که برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات گازی در رسوبات، آزمایش انجام دادند. آنها آزمایش‌هایی را با گازهای متان و پروپان در رسوب سیلیکا با اندازه متوسط منفذ 70°A انجام دادند. Uchida و همکارانش [۳، ۴] به طور تجربی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات را در رسوبات شیشه‌ای با اندازه‌های منفذ ۱۰۰، ۳۰۰، و 500°A تعیین کردند. Clark و همکارانش [۵] رابطه‌ای برای پیش‌بینی شرایط ترمودینامیکی رسوبات براساس این فرض که خواص سطحی (زاویه تماس و کشش سطحی) و اندازه منافذ رسوبات ثابت و یکنواخت باقی می‌مانند توسعه دادند. Klauda and Sandler [۶] مدلی ارائه کردند که از تابع توزیع اندازه منفذ برای پیش‌بینی تعادل بجای توزیع اندازه یکنواخت استفاده می‌شد. اخیراً Turner و همکارانش [۷] نشان دادند که اختلافی بین تعادل فازی هیدرات بالک و هیدرات در رسوبات با توزیع اندازه منفذ بیش از 600°A وجود ندارد. Seshadri و همکارانش [۸] و همچنین Zhang و

همکارانش [۹] مدلی مفهومی برای تعیین سائز منفذ مطابق با هر جفت دما و فشار در هیدرات اتان و پروپان ارائه کردند. Smith و همکارانش [۱۰] علاوه بر انجام آزمایش، یک مدل ترمودینامیکی برای تجزیه هیدرات پروپان ارائه نمودند. اغلب مدل‌های ترمودینامیکی گزارش شده برای محاسبه تعادل فازی هیدرات‌های گازی، براساس کار van der Waals and Platteeuw با ترم اضافی $2V_L \cos(\theta) \sigma / r$ که V_L حجم مولی فاز محلول، θ زاویه تماس بین کریستال هیدرات و مولکول‌های میهمان، σ کشش سطحی و r شعاع منفذ است، پیشنهاد شده است. با این وجود این مدل‌ها از پارامترهای فصل مشترک نادرستی استفاده می‌کردند. در این مدل‌ها فرض می‌شد که ضریب شکل (curvature) فصل مشترک مایع - هیدرات مطابق با تعادل هیدرات نیست، بلکه مطابق با رشد هیدرات است. بنابراین، این مدل‌ها تخمین ناصحیحی از تأثیر بازدارندگی نیروی موینگی بر تعادل $H - L_w - V$ ارائه می‌کردند. در حالت کلی، هنوز مدلی که بتواند شرایط دمایی - فشاری تعادل $H - L_w - V$ هیدرات در رسوبات دریایی را مطابق با داده‌های تجربی تخمین بزند ارائه نشده است [۱۱].

در این مقاله هدف ارائه یک مدل بر پایه شبکه‌های عصبی مصنوعی برای پیشبینی دمای تجزیه هیدرات اتان و پروپان بر اساس تابعی از شعاع منفذ و فشار تعادلی است. با توجه به مطالعات محققین، توانایی مدل‌سازی شبکه‌های عصبی مصنوعی و قابلیت اطمینان نتایج آن در پیشبینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات در محیط بالک به اثبات رسیده است [۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۱۷]. در این مدل‌سازی روش شبکه‌های عصبی پیشرو (FNN) پس انتشار خطا (BP) با الگوریتم اصلاحی لوبنبرگ - مارکوارت بکار برده شده است. همچنین به منظور مقایسه نتایج شبیه‌سازی از خطای انحراف متوسط مطلق (AAD%) با فرمول زیر استفاده شده است.

$$(1) \quad 100 \times (\text{مقدار تجربی}) / (\text{مقدار پیشبینی شده} - \text{مقدار تجربی}) \sum_{i=1}^n = \text{درصد انحراف مطلق متوسط}$$

با توجه به نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی تطابق مناسبی بین داده‌های آزمایشگاهی و مقادیر پیشبینی شده بدست آمد، که نشان دهنده کارایی شبکه‌های عصبی در پیشبینی شرایط تشکیل هیدرات در محیط‌های متخلخل است.

۲- مبانی شبکه‌های عصبی

تحقیقات و علاقه‌مندی به شبکه‌های عصبی از زمانی شروع شد که مغز انسان بعنوان یک سیستم دینامیکی با ساختار موازی پردازشگری کاملاً مغایر با کامپیوترهای متداول شناخته شد. مغز بعنوان یک سیستم پردازشگر اطلاعات با ساختار موازی از ۱۰۰ تریلیون نرون به هم مرتبط تشکیل شده است. نرون‌ها ساده‌ترین واحد ساختاری سیستم‌های عصبی هستند. بافت‌هایی که عصب نامیده می‌شوند اجتماعی از نرون‌ها هستند که اطلاعات و پیام‌ها را از یک قسمت از بدن به قسمت دیگر منتقل می‌کنند. شبکه‌های عصبی مصنوعی شامل واحدهایی هستند که بر اساس نرون‌های بیولوژیکی مدل شده‌اند. هر واحد تعدادی ورودی دارد که آن‌ها را با یکدیگر ترکیب کرده و از آن‌ها یک خروجی حاصل می‌شود. بنابراین خروجی برخی واحدها می‌تواند بعنوان ورودی دیگر واحدها استفاده شود. شبکه‌های تغذیه رو به جلو از ساده‌ترین و پر استفاده‌ترین نوع شبکه‌ها هستند که معمولاً ۳ سوال اساسی در مورد آن‌ها مطرح می‌شود:

- کدام واحدها و چگونه رفتار می‌کنند؟ که این در واقع همان تابع فعالیت (Activation Function) است.
- واحدها چگونه به یکدیگر مرتبط هستند؟ این همان توپولوژی شبکه است.
- شبکه چگونه یاد می‌گیرد تا الگو را تشخیص دهد؟ که این همان انتشار معکوس (Back propagation) است.

تابع فعالیت دارای دو قسمت است. بخش اول تابع ترکیب (Combination Function) که تمام ورودی‌ها را در یک مقدار ترکیب می‌کند. هر ورودی واحد وزن خود را دارا می‌باشد. متداول‌ترین تابع ترکیب مجموع وزن دار است که هر ورودی در وزن مربوطه‌اش ضرب شده و حاصل مقادیر بدست آمده برای ورودی‌های یک

بخش دوم تابع فعالیت، تابع انتقال است، که این نامگذاری به این علت است که

مقدار تابع ترکیب را به خروجی انتقال می‌دهد. توابعی که برای اینکار استفاده می‌شوند معمولاً تابع سیگموئید، خطی و یا تانژانت هیپربولیک می‌باشند. تابع سیگموئید بصورت زیر تعریف می‌شود:

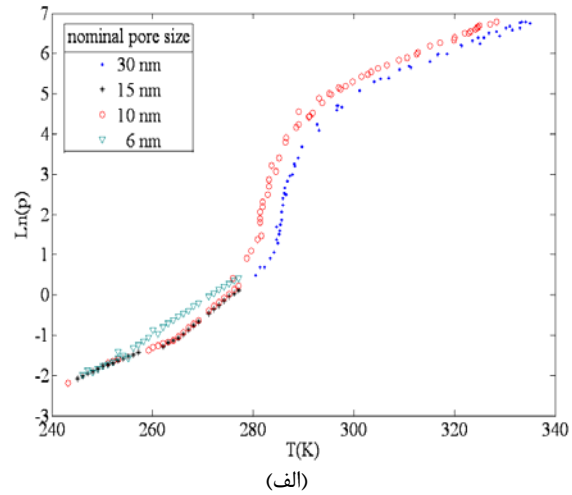
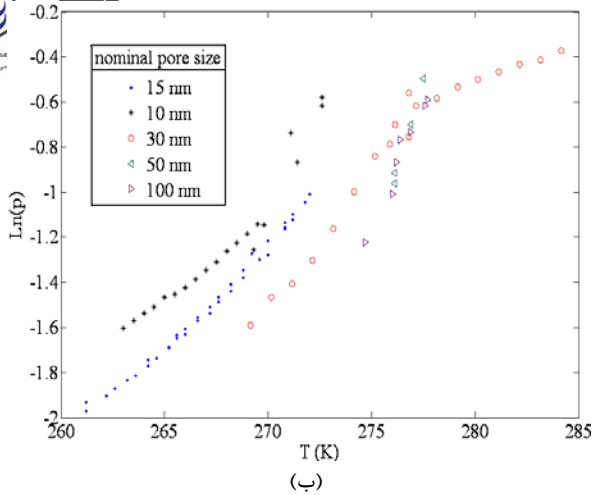
$$\text{Sigmoid}(x) = \frac{1}{1 + \exp(-x)} \quad (2)$$

یک شبکه می‌تواند دارای واحدهایی با تابع انتقال متفاوت باشد. با این وجود در بیشتر موارد از تابع سیگموئید بعنوان تابع انتقال استفاده می‌شود.

یک شبکه عصبی پیشرو می‌تواند دارای هر تعدادی لایه پنهان باشد ولی معمولاً یک لایه پنهان کافی می‌باشد. هر چه تعداد لایه‌های پنهان بیشتر باشد شبکه بیشتر و بهتر می‌تواند الگوها را تشخیص دهد ولی با افزایش تعداد لایه‌های پنهان، شبکه الگوهایی که یکبار تکرار شده‌اند را نیز شناسایی می‌کند. آموزش شبکه عبارت است از فرآیند تعیین بهترین وزن‌ها برای ورودی‌های هر واحد در آن شبکه. هدف این است که با استفاده از نمونه‌های مجموعه آموزشی، وزن‌ها طوری تعیین شوند که خروجی شبکه برای بسیاری از نمونه‌های مجموعه آموزشی تا آنجا که ممکن است به مقدار خروجی مطلوب (واقعی) نزدیکتر باشد. متداول‌ترین روش برای اینکار روش انتشار معکوس است. در این شبکه‌ها خطا بطور معکوس به شبکه تغذیه شده و وزن‌ها به گونه‌ای اصلاح می‌شوند که خطا حداقل شود. با توجه به استفاده‌های شبکه‌های عصبی مصنوعی در صنعت، توانایی این ابزار در بهینه‌سازی فرآیندهای صنعتی به اثبات رسیده است.

۳- بحث و نتیجه گیری

هیدرات تشکیل شده در محیط‌های متخلخل تابعی از دما، فشار و سایز منفذ است. در یک سایز منفذ مشخص با کاهش دما، تعادل در فشار بالاتری رخ می‌دهد و در دمای ثابت با کاهش سایز منفذ فشار تعادلی افزایش می‌یابد. بنابراین دانستن شرایط تعادل تجزیه هیدرات بمنظور برداشت از این منابع، بسیار با اهمیت است. با توجه به اینکه بیشتر منابع عظیم هیدرات در کف اقیانوس‌ها و آبهای عمیق قرار دارد، تخمین فشار منبع به سهولت انجام پذیر است. با در نظر گرفتن یک سایز منفذ متوسط توسط نمونه گیری از بستر دریا، دانستن دمایی که در آن بتوان شرایط تجزیه هیدرات را بدست آورد حائز اهمیت است. شکل ۳ داده‌های تجربی اندازه‌گیری شده توسط محققین مختلف گزارش شده در جدول ۱ را برای تعادل سه فازی هیدرات - آب مایع - بخار ($H-L_w-V$) و تعادل هیدرات - یخ - بخار ($H-I-V$) مربوط به هیدرات اتان و پروپان محصور در منافذ محیط متخلخل ژل سیلیکا با شعاع‌های منفذ مختلف را نشان می‌دهد. در جدول ۱ لیست داده‌های گزارش شده در منابع مطالعاتی مختلف برای هیدرات اتان و پروپان همراه با بازه دمایی، فشاری و سایز منفذ ارائه شده است. داده‌ها از منابع معتبر مختلف که در جدول ۱ ذکر شده است، جمع آوری شده است.

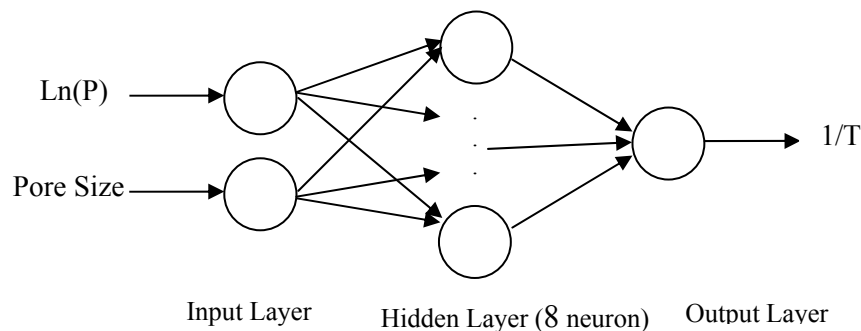


شکل ۳. لگاریتم فشار تجزیه هیدرات بر حسب دما در سایز منافذ مختلف ژل سیلیکا برای هیدرات (الف) اتان و (ب) هیدرات پروپان

جدول ۱. بازه داده های استفاده شده در مدل سازی به همراه منبع و تعداد داده موجود.

References	Species	Pressure, Mpa	Temperature, °K	D _p , nm	No.
Handa & Stupin [2]	Propane	0/0777 – 0/3653	253/0 – 272/0	14	24
Seshadri et al. [8]	Propane	0/160 – 0/326	246/0 – 271/2	4 – 15	65
Uchida et al. [3]	Propane	0/285 – 0/609	269/3 – 277/7	11/9–102/6	20
Zhang et al [9]	Ethane	0/125 – 1/504	246/15 – 277/15	6 – 15	82
Smith et al. [10]	Propane	0/204 – 0/689	269/15 – 285/15	30	16
Aladko et al. [18]	Ethane	0/402 – 4/59	276/0 – 296/6	10/5–29/6	113

اغلب محققین شرایط تشکیل هیدرات در محیط متخلخل را با استفاده از معادله حالت van der Waals and Platteeuw همراه با ترم اضافی $2V_L \cos(\theta)\sigma/r$ مدل سازی کرده‌اند. مهمترین قسمت کار آنها بدست آوردن پارامترهای این ترم اضافی بوده است. اما با توجه به اینکه لازم است این پارامترها بطور تجربی تعیین شوند، تاکنون تخمین دقیقی از آنها ارائه نشده است [۱۱]. در حالت کلی، داده‌ها بطور کیفی افزایش چشمگیری را در فشار تعادلی با افزایش مقدار معکوس دما نشان می‌دهند. در این کار یک مدل شبکه عصبی مصنوعی دقیق برای پیشبینی دمای تشکیل هیدرات گازی در محیط متخلخل ارائه شده است. طبق بررسی های انجام شده و مقایسه ساختارهای مختلف با تعداد لایه‌ها و تعداد نرون‌های مختلف در هر لایه برای هر دو جزء اتان و پروپان بهترین ساختار با کمترین خطا انتخاب شد. ساختار مدل در شکل ۴ نشان داده شده و مشخصات آن در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۴. ساختار مدل شبکه عصبی مصنوعی

جدول ۲. تعداد نرون ها، لایه های مخفی و نوع تابع آموزش و انتقال استفاده شده در این تحقیق

تعداد نرون ها	لایه ها
۲	۱
۸	۲
۱	۳

۱ = تعداد لایه مخفی

Tangential sigmoid = تابع انتقال

لونیبرگ - مارکوارت = تابع آموزش

داده‌های مربوط به هیدرات اتان شامل تعادل هیدرات - آب مایع - بخار و هیدرات - یخ - بخار است. طبق نظر Zhang و همکارانش [۹]، از آنجایی که گرمای تجزیه هیدرات به اتان و یخ برای هیدرات در منافذ، با هیدرات در بالک یکسان است، تفاوتی در شرایط تعادلی هیدرات شامل یخ در محیط متخلخل و هیدرات بالک وجود ندارد. دلیل این امر آن است که تعادل در دماهای پایین شامل فصل مشترک مسطح است که هرگونه تأثیرات موئینگی را برطرف می‌کند [۹]. همچنین می‌توان فرض کرد که وجود پوشش (cap) هیدرات، ورودی‌های منافذ را پوشانیده است، که این در واقع همان تعادل شامل هیدرات بالک موجود در خارج از محیط متخلخل است [۳]. در این تحقیق به منظور بررسی و ارائه مدلی دقیق و جامع هر دو حالت شرایط تعادل شامل تعادل $H-L_w-V$ و تعادل $H-L_w-V$ همراه با تعادل $H-I-V$ مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. همانطور که مشخص است در مدل سازی تعادل شامل آب مایع، میزان خطا کمی کمتر است. اما این میزان خطا با توجه به گستردگی بازه دمایی و فشاری تخمین شبکه، هنگامی که تعادل هم شامل آب مایع و یخ است قابل نظر است. لذا در مدل ارائه شده هر دو تعادل لحاظ شد. به منظور بررسی کارایی مدل، داده‌های موجود به دو دسته تقسیم شدند که یک قسمت داده آموزشی و قسمت دوم داده تست است (جدول ۳). در تحلیل نتایج بدست آمده درصد خطای انحراف متوسط مطلق (%AAD) استفاده شده است. میزان متوسط خطای بدست آمده برای اتان و پروپان در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳. نتایج مدل‌سازی شرایط تجزیه هیدرات اتان و پروپان در محیط متخلخل

%AAD	ساختار	تعداد اجرا	- آموزش (داده‌ها تست)	
۰/۱۰۵	۲ - ۸ - ۱	۴۲۰	۱۵	۸۴
۰/۱۷۰	۲ - ۸ - ۱	۱۵۰۰	۳۰	۱۶۵
۰/۰۸۶	۲ - ۸ - ۱	۱۵۰۰	۲۵	۱۰۰

$$\%AAD = 1/N \sum_{i=1}^N |(experimental\ value - calculated\ value)| / (experimental\ value) \times 100$$

بمنظور اطمینان از کارایی مدل‌های ارائه شده، داده‌های موجود در حداقل ۴ مرحله، بصورت تصادفی تقسیم‌بندی شدند و هر کدام از دسته داده‌ها چندین بار آموزش داده شدند تا مدلی با حداقل خطا و حداکثر قابلیت اطمینان بدست آید.

در شکل ۵ و ۶ مقایسه‌ای بین نتایج بدست آمده با استفاده از روش شبکه عصبی مصنوعی و داده‌های آزمایشگاهی بترتیب برای تجزیه هیدرات اتان و پروپان در محیط متخلخل برای داده‌های آموزشی نشان داده شده است. در این شکل‌ها دمای بدست آمده از مدل شبکه عصبی برحسب دمای آزمایشگاهی رسم شده است. همانطور که از شکل‌ها مشخص است داده‌ها با دقت بسیار مناسبی بر خط ۴۵ درجه منطبق شده اند که دقت مدل ارائه شده را نشان می‌دهد. همچنین مقایسه‌ای از نتایج بدست آمده برای دسته داده‌های تست هیدرات اتان و پروپان بترتیب در جدول ۴ و جدول ۵ گزارش شده است.

جدول ۵. نتایج مدل سازی و مقایسه آن با داده‌های آزمایشگاهی

برای داده‌های تست هیدرات پروپان در محیط متخلخل

N	P _{ex}	T _{ex}	T _{ANN}	AD	0/0AD	pore size
1	-1.69	265.20	265.05	0.1	0.0554	15.000
2	-1.49	267.60	267.61	0.0	0.0038	15.000
3	-1.28	270.00	270.00	0.0	0.0002	15.000
4	-1.47	265.00	265.17	0.2	0.0660	10.000
5	-1.35	267.00	266.95	0.0	0.0176	10.000
6	-1.26	268.00	268.11	0.1	0.0419	10.000
7	-1.77	255.00	255.24	0.2	0.0925	6.000
8	-1.59	260.00	259.94	0.1	0.0248	6.000
9	-1.38	264.00	264.49	0.5	0.1874	6.000
10	-1.27	267.00	266.51	0.5	0.1835	6.000
11	-1.58	248.00	248.06	0.1	0.0254	4.000
12	-1.51	250.00	249.99	0.0	0.0021	4.000
13	-1.37	254.00	254.05	0.0	0.0179	4.000
14	-1.29	256.00	256.07	0.1	0.0271	4.000
15	-0.58	272.60	272.22	0.4	0.1388	11.900
16	-0.75	276.80	275.60	1.2	0.4334	30.900
17	-0.50	277.50	277.72	0.2	0.0810	49.500
18	-0.77	276.40	276.72	0.3	0.1175	102.600
19	-1.30	272.15	272.16	0.0	0.0055	30.000
20	-1.16	273.15	273.42	0.3	0.0995	30.000
21	-0.62	277.15	277.29	0.1	0.0489	30.000
22	-1.91	262.20	262.11	0.1	0.0357	14.000
23	-1.69	265.20	265.11	0.1	0.0321	14.000
24	-1.35	268.80	268.88	0.1	0.0296	14.000
25	-1.27	269.20	269.68	0.5	0.1765	14.000

AAD 0.0778

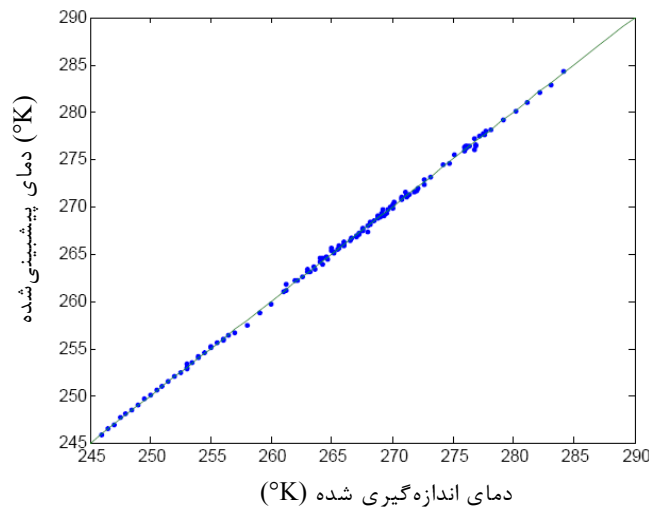
جدول ۴. نتایج مدل سازی و مقایسه آن با داده‌های آزمایشگاهی

برای داده‌های تست هیدرات اتان در محیط متخلخل

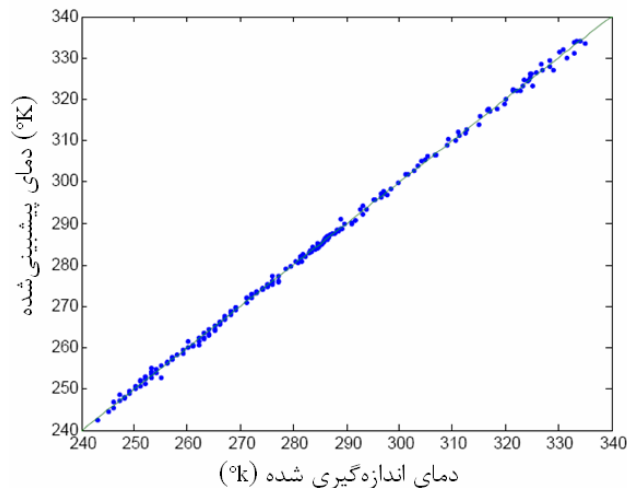
N	P _{ex}	T _{ex}	T _{ANN}	AD	0/0AD	pore size
1	2.24	285.93	285.68	0.3	0.0878	29.600
2	1.51	285.17	285.05	0.1	0.0400	29.600
3	0.69	282.24	281.82	0.4	0.1491	29.600
4	6.79	334.20	334.23	0.0	0.0079	29.600
5	6.58	331.48	329.82	1.7	0.5029	29.600
6	6.51	326.79	328.40	1.6	0.4917	29.600
7	6.20	321.48	321.71	0.2	0.0720	29.600
8	5.66	311.36	311.00	0.4	0.1166	29.600
9	4.71	296.92	297.20	0.3	0.0973	29.600
10	3.79	286.44	286.55	0.1	0.0387	10.500
11	1.48	281.60	280.37	1.2	0.4386	10.500
12	6.66	324.68	325.31	0.6	0.1931	10.500
13	6.19	315.15	316.18	1.0	0.3254	10.500
14	5.43	301.53	301.61	0.1	0.0255	10.500
15	-1.87	247.15	248.65	1.5	0.6053	6.000
16	-1.15	258.15	257.90	0.2	0.0968	6.000
17	-0.63	264.15	263.93	0.2	0.0835	6.000
18	-1.37	259.15	258.98	0.2	0.0653	10.000
19	-1.21	262.15	261.91	0.2	0.0931	10.000
20	-2.03	246.15	245.84	0.3	0.1278	15.000
21	-1.63	253.15	252.93	0.2	0.0862	15.000
22	-1.43	257.15	257.55	0.4	0.1564	15.000
23	0.11	277.15	277.54	0.4	0.1405	15.000
24	3.22	283.64	284.59	0.9	0.3341	10.500
25	-0.28	268.15	268.46	0.3	0.1168	6.000
26	3.20	288.35	288.15	0.2	0.0693	29.500
27	-0.54	265.15	265.04	0.1	0.0405	6.000
28	-1.17	263.15	262.58	0.6	0.2171	10.000
29	-0.66	269.15	269.23	0.1	0.0287	15.000
30	-1.68	252.15	251.88	0.3	0.1065	15.000

%AAD 0.1652

در ستون دوم این جداول لگاریتم فشار، ستون سوم دمای آزمایشگاهی گزارش شده در منابع، ستون چهارم دمای تخمین زده شده توسط مدل شبکه عصبی، ستون پنجم اختلاف مقدار دمای آزمایشگاهی و دمای بدست آمده، ستون ششم درصد خطای مطلق متوسط و در ستون آخر سایز منفذ، ارائه شده است. توافق بسیار مناسبی بین نتایج مدل سازی و نتایج آزمایشگاهی وجود دارد. این نتایج نشان می‌دهد که روش شبکه عصبی مصنوعی ابزار مناسبی در مدل سازی شرایط تعادل تشکیل و تجزیه هیدرات اتان و پروپان در محیط‌های متخلخل است.



شکل ۶. دمای تعادلی هیدرات، محاسبه شده توسط ANN برحسب داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده در جدول ۱ برای هیدرات پروپان



شکل ۵. دمای تعادلی هیدرات، محاسبه شده توسط ANN برحسب داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده در جدول ۱ برای هیدرات اتان

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق روش شبکه‌های عصبی مصنوعی (ANN) برای تخمین شرایط تعادل تجزیه هیدرات در محیط متخلخل توسعه داده شد. مدل ارائه شده قابلیت پیشبینی مرزهای تعادل فازی در محیط متخلخل را در بازه دمایی و فشاری بترتیب $246/15^{\circ}\text{K} - 296/6^{\circ}\text{K}$ و $0/125\text{MPa} - 4/59\text{MPa}$ برای هیدرات اتان و $246/0^{\circ}\text{K} - 285/15^{\circ}\text{K}$ و $0/0707\text{MPa} - 0/689\text{MPa}$ برای هیدرات پروپان را دارد. حداکثر خطای دمای پیشبینی شده توسط مدل برای هیدرات اتان و پروپان بترتیب $0/2077$ و $0/1162$ محاسبه شده است. مزیت این مدل نسبت به مدل‌های ارائه شده تاکنون، قابلیت پیشبینی دما در سایز منفذ و فشار مشخص است درحالی که مدل‌های دیگر تنها قادر به پیشبینی فشار تعادلی بودند. مدل ارائه شده بسیار ساده است و تنها با داشتن فشار و سایز منفذ قادر به پیشبینی دمای تعادلی است در حالی که در مدل‌های دیگر محاسبه دقیق کشش سطحی، زاویه تماس و حجم مولی علاوه بر پارامترهای بالا ضروری است. دقت نتایج بدست آمده نشان دهنده این است که شبکه‌های عصبی مصنوعی ابزاری کارآمد در تخمین اینگونه تعادلات است.

۵- منابع

- [1] Alexei V. Milkov "Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there?" *Journal of Earth-Science* (2003)
- [2] Handa, Y.P.; Stupin, D. "Thermodynamic Properties and Dissociation Characteristics of Methane and Propane Hydrate in 70-A- Radius Silica Gel Pores" *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 8599-8603.
- [3] Uchida, T., Ebinuma, T., Takeya, S., Nagao, J., Narita, "Effect of Pore Size on Dissociation Temperature and Pressure of Methane, Carbon dioxide, and Propane Hydrate in Porous Media" *H, J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 820-826.
- [4] Uchida, T., Ebinuma, T., Takeya, S., Nagao, J., Narita, "Dissociation Condition Measurements of Methane Hydrate in Confined Small Pores of Porous Glass" *H, J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 3659-3662.
- [5] Clarke, M. A., Pooladi-Darvish, M., Bishnoi, P. R, "A Method to Predict Equilibrium conditions of Gas Hydrate Formation in Porous Media" *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 2485-2490.
- [6] Klauda, J. B., Sandler, S. I, "Modeling Gas Hydrate Phase Equilibria in Laboratory and Natural Porous Media" *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 4197-4208.
- [7] Turner, DJ., Cherry, RS., Sloan, ED, "Sensitivity of methane hydrate phase equilibria to sediment pore size" *J. Fluid Phase Equilibria* 228-229 (2005) 505-510.
- [8] Seshadri, K., Wilder, J. W., Smith D. H. "Measurements of Equilibrium Pressure and Temperature for Propane Hydrate in Silica Gels With Different Pore-Size Distributions" *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 2627 – 2631.



دانشگاه صنعتی شاهرود



دانشگاه صنعتی شاهرود



دانشگاه صنعتی شاهرود

- [9] Zhang, W., Wilder, J. W., Smith, D. H., "Interpretation of Ethane Hydrate Equilibrium Data for Porous Media Involving Hydrate – Ice Equilibria" AICHE J. 2002, 48, 2324 – 2331.
- [10] Smith D. H., Seshadri, K., Uchida, T., Wilder, J.W., "Thermodynamics of Methane, Propane, and Carbon Dioxide Hydrate in Porous Glass", AICHE J. 2004, 50, 1589 – 1598.
- [11] Sun, R., Duan, Z., "An accurate model to predict the thermodynamic stability of hydrate and methane solubility in marine environment" J. Chemical Geology 244 (2007) 248-262.
- [12] Elgibaly, A. A., Elkamel, A. M. "A new correlation for predicting hydrate formation conditions for various gas mixtures and inhibitors", Fluid Phase Equilibria 1998, 152, 23 – 42.
- [13] Elgibaly, A. A., Elkamel, A. M., "Optimal Hydrate Inhibition Policies with the Aid of Neural Networks" Energy & Fuels 1999, 13, 105 - 113.
- [14] Mohammadi, A. H., Dominique, R., "Use of Artificial Neural Networks for Estimating Water Content of Natural Gases", Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 1431-1438.
- [15] Mohammadi, A. H., Dominique, R., "Estimating the Hydrate Safety Margin in the Presence of Salt or Organic Inhibitor Using Refractive Index Data of Aqueous Solution", Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 8207-8212.
- [16] Mohammadi, A. H., Dominique, R., "Determination of Gas Hydrate Safety Margin Using Specific Gravity Data of Salt or Organic Inhibitor Aqueous Solution" Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 3852-3857.
- [17] Mohammadi, A. H., Martinez-López, J. F., Dominique, R., "Predicting hydrate stability zones of petroleum fluids using sound velocity data of salt aqueous solutions", Fluid Phase Equilibria 253 (2007) 165–170.
- [18] Aladko, E. Ya.; Dyadin, Y. A.; Fenelonov, V. B.; Larionov, E.G.; Manakov, A. Yu.; Mel'gunov, M. S.; Zhurko, F. V., "Formation and Decomposition of Ethane, Propane, and Carbon Dioxide hydrates in Silica Gel Mesopores under High Pressure", J. Phys. Chem. B 2006, 110, 19717 – 19725.