

پیش بینی اثر دو بازدارنده ی متانل و منو- اتیلن گلیکل بر روی تشکیل هیدرات گازی با استفاده از شبکه عصبی

نیما امامی^{۱*}، مسعود طبرسا^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی مهندسی دانشگاه گیلان
^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی مهندسی دانشگاه گیلان

چکیده

هیدرات های گازی کریستالهایی شبیه یخ می باشند ، اما از لحاظ ساختاری بسیار متفاوت تر از یخ می باشند. تشکیل هیدرات های گازی در خطوط انتقال گاز همواره باعث جلوگیری از انتقال گاز و انسداد لوله ها خواهد شد. برای پیشگیری از به وجود آمدن چنین مشکلاتی باید از تشکیل هیدرات در لوله جلوگیری به عمل آید. یکی از این راهها افزودن باز دارنده های شیمیایی است. نتایج حاصل از افزودن دو بازدارنده با غلظت های مختلف که شامل ۱۲۷ داده آموزشی بود به شبکه عصبی وارد شد. این داده ها شامل ۶۵ داده برای متانل و ۶۲ داده برای گلیکل بود. پس از آموزش شبکه داده های آموزشی وارد شد و با داده های تجربی مورد مقایسه قرار گرفته شد. پس از رسم نمودارها همانند نتایج تجربی مشاهده گردید که نتایج شبکه نیز بر موثر تر بودن بازدارنده گلیکل دلالت دارد. خطاها و میزان دقت جوابهای شبکه نیز مورد بررسی قرار گرفته شد.

کلمات کلیدی

شبکه عصبی ، هیدراتهای گازی ، بازدارنده .

نکات برجسته پژوهش

- شبیه سازی با استفاده از شبکه عصبی.
- پیش بینی فشار و دمای تشکیل هیدرات با دقت زیاد .
- محاسبه خطا بین داده تجربی و پیش بینی شده.

۱- مقدمه

هیدرات گازی ترکیبات کریستالی جامدی هستند که شبیه برف یا یخ بوده و فرمول عمومی آنها به صورت $M.n H_2O$ می باشد که M نشان دهنده ملکول تشکیل دهنده هیدرات و عدد n عدد هیدرات می باشد. برای نمونه در حالتی از هیدرات متان ۸ ملکول متان توسط ۴۶ ملکول آب پوشیده می شود [۱].

شناخت پدیده تشکیل هیدرات به سالهای ابتدایی قرن نوزدهم میلادی باز می گردد. همفری دیوی اولین نفری بود که در سال ۱۸۱۰ میلادی در هنگام آزمایش سرد کردن یک محلول آبی اشباع کلر در دمای ۹ درجه سلسیوس متوجه تشکیل هیدرات گاز کلر شد [۲]. بعد از آن هیدرات ها در مخزن های بزرگ در یخبندان دایمی زیر اقیانوس ها کشف شدند. این اعتقاد وجود دارد که سرتاسر جهان ، کربن موجود در هیدرات ها دو برابر آنها در مخازن دیگر می باشد [۳].

در سالهای اخیر توجه تحقیقات به سمت کاهش سرعت فرایند تشکیل هیدرات با استفاده از بازدارنده ها و شناخت سینتیک آنها معطوف شده است. بازدارنده های سینتیکی و ضد کلوخه عموماً مواد پلیمری هستند که دارای خواص کاهش دهنده کشش سطحی می باشند و در مقادیر کمتر از ۱٪ وزنی استفاده می شوند. مکانیسم بازدارندگی این گونه مواد به صورت جذب بر روی سطح فعال کریستال هیدرات و تغییر خصوصیات رشد هیدرات می باشند. باز دارنده ها معمولاً به داخل فرآیند تزریق می شوند تا بتوانند از طریق شکستن پیوند های هیدروژنی هیدرات و یا از طریق رقابت با ملکولهای مهمان در برابر آب ، تشکیل هیدرات را کنترل کنند.

۲- بازدارنده های ترمودینامیکی

مطالعه روی بازدارنده های ترمودینامیکی بسیار وسیع می باشد. که مهمترین آنها شامل متانل ، منو اتیل گلیکل ، دی اتیل گلیکل و برخی از الکترولیت ها می باشد. ملکول های بازدارنده یا یونها با ملکولهای آب واکنش داده و ساختار تعادلی ترمودینامیکی ملکولهای آب را تغییر می دهد.

بعضی از فرمولها برای محاسبه دما در بازدارنده به این صورت می باشد.

$$\Delta T = \frac{K \cdot x}{M(100-x)} \quad (1)$$

که ΔT مقدار کاهش دما در تشکیل هیدرات ، K ثابت مخصوص هر بازدارنده ، M جرم ملکولی بازدارنده و X غلظت جرمی بازدارنده می باشد.

مقدار K موجود [۴] در این رابطه برای محاسبه کاهش دما برای بعضی از باز دارنده ها در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱: مقادیر K برای بعضی از باز دارنده ها

بازدارنده	k
Methanol, ethanol, cymene, ammonia	۱۲۲۸
Sodium chloride	۱۲۲۰
Glycol, propyl	۲۱۹۵
Sulphonal	۲۴۴۵

رابطه (۱) برای بازدارنده هایی که قبلاً مورد آزمایش قرار گرفته اند و k مشخص دارند کارایی دارد به همین دلیل از رابطه (۲) پیرون^۱ برای کاهش دمای تشکیل هیدرات استفاده می شود.

¹ pieron

$$\Delta T = \frac{nRT_0^2}{\Delta H} X_3 \quad (2)$$

که در آن X_3 مول جزئی محلول غیر الکترولیت رقیق، T_0 دمای تشکیل هیدرات بدون حضور بازدارنده بر حسب K ، ΔH متوسط گرمای تشکیل یک مول هیدرات با n مول آب در T_0 بر حسب J/mol ، R مقدار ثابت گازها $۱/۹۸$ ، n مول آب و ΔT مقدار کاهش دما بر حسب K می باشد.

۳- بخش تجربی

با استفاده از داده های موجود در مقاله [۵] که بر روی گاز طبیعی انجام شد داده های تجربی از طریق راکتوری شامل شش بخش استخراج شد و مقادیر خام برای ورود به شبکه عصبی انتخاب شدند. داده ها شامل دو بازدارنده در غلظت های مختلف می باشد.

جدول ۲: مقادیر دما و فشار برای بازدارنده متانل

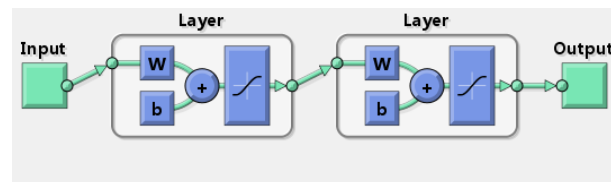
خط لوله ۰٪ متانول		خط لوله ۱۰٪ متانول		خط لوله ۲۰٪ متانول	
دما (C)	فشار (Mpa)	دما (C)	فشار (Mpa)	دما (C)	فشار (Mpa)
2.3451	1.0141	-6.25	9.86E-01	-1.25E+01	9.86E-01
3.5841	1.2113	-5.0885	1.0986	-1.12E+01	1.1549
5.2102	1.493	-3.7721	1.2394	-9.115	1.4085
7.3009	1.8873	-2.4558	1.3521	-7.1018	1.662
9.2367	2.2535	-1.1394	1.493	-5.3208	1.8873
1.04E+01	2.5352	9.96E-02	1.6056	-4.1593	2.0563
1.15E+01	2.8169	1.4934	1.7746	-2.8429	2.2535
1.23E+01	3.0704	3.2743	2.0282	-9.07E-01	2.5352
1.34E+01	3.4085	4.7456	2.3099	1.1836	2.9577
1.43E+01	3.7465	5.2876	2.4507	2.1128	3.1831
1.53E+01	4.1972	6.1394	2.6761	2.8872	3.4085
1.62E+01	4.6197	6.7588	3.0141	3.8938	3.8028
1.71E+01	5.1549	7.6106	3.4366	4.5907	4.1408
1.78E+01	5.6056	8.4624	3.8028	5.5199	4.6479
1.85E+01	6.1972	9.469	4.3099	6.1394	5.1831
1.94E+01	6.8451	1.03E+01	4.7324	6.6814	5.6901
1.99E+01	7.4085	1.14E+01	5.4085	7.0686	6.1408
2.04E+01	7.9437	1.23E+01	6.0563	7.6106	6.7042
2.07E+01	8.4507	1.29E+01	6.6197	8.4624	7.5211
2.09E+01	9.0141	1.34E+01	7.2676	9.0819	8
		1.41E+01	8	9.6239	8.5915
		1.45E+01	8.5352	1.00E+01	8.9859
		1.48E+01	9.0141		

جدول ۳: مقادير دما و فشار برای بازدارنده گلايكل

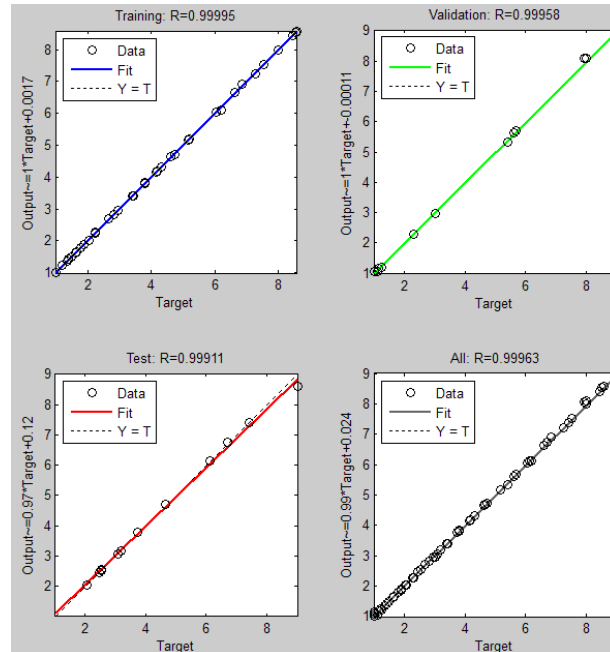
خط لوله ۰٪ گلايكل		خط لوله ۲۰٪ گلايكل		خط لوله ۱۰٪ گلايكل	
دما (C)	فشار (Mpa)	دما (C)	فشار (Mpa)	دما (C)	فشار (Mpa)
2.4419	9.30E-01	-6.0465	1.0141	-1.41E+01	1.0141
3.8372	1.1549	-4.8837	1.1549	-1.28E+01	1.1549
5.2326	1.3803	-3.3721	1.3239	-1.13E+01	1.3521
7.5581	1.7746	-3.49E-01	1.7183	-9.186	1.6338
9.186	2.1127	1.5116	2	-7.5581	1.831
1.03E+01	2.4225	3.7209	2.3662	-5.4651	2.1127
1.14E+01	2.7606	5.5814	2.7606	-3.7209	2.3662
1.24E+01	3.1831	6.6279	3.0704	-2.093	2.6479
1.30E+01	3.4648	7.6744	3.4648	-4.65E-01	2.9859
1.38E+01	3.8592	8.6047	3.9155	1.0465	3.4648
1.48E+01	4.3662	9.3023	4.3944	1.9767	3.8592
1.57E+01	4.8732	9.6512	4.8169	2.4419	4.3099
1.66E+01	5.3239	1.01E+01	5.3521	2.7907	4.7042
1.76E+01	5.7746	1.07E+01	5.9155	3.0233	5.2394
1.84E+01	6.3944	1.13E+01	6.5352	3.2558	5.6901
1.88E+01	6.8732	1.19E+01	7.1549	3.4884	6.2535
1.95E+01	7.4648	1.23E+01	7.6056	3.8372	6.7042
2.00E+01	8.1127	1.29E+01	8.1408	4.0698	7.2394
2.00E+01	8.5915	1.35E+01	8.6479	4.4186	7.6901
2.00E+01	8.9577	1.40E+01	9.0423	4.6512	8.2254
				4.7674	8.5915
				4.8837	9.0141

۴- تحلیل با شبکه عصبی

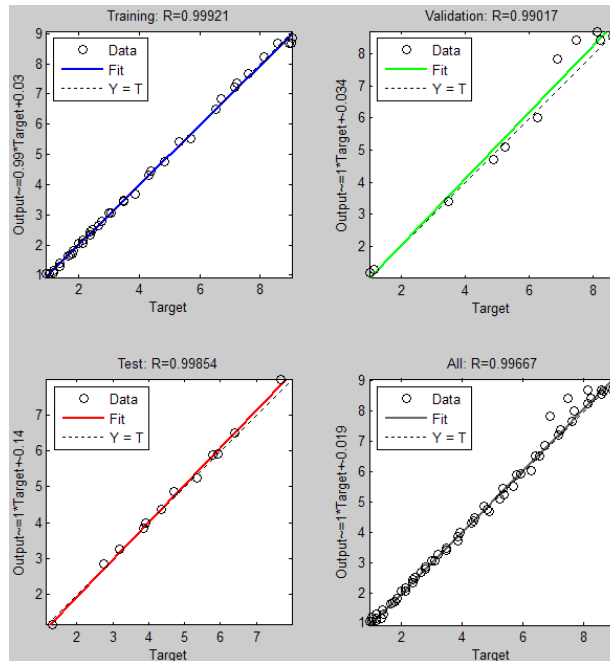
داده های جدول (۲ و ۳) به عنوان داده های آموزشی برای شبکه عصبی انتخاب شدند و از دو شبکه یکی برای متانل و دیگری برای گلايكل استفاده شد. که ۶۵ داده برای متانل و ۵۲ داده برای گلايكل انتخاب گردید. شبکه های مذکور شامل ۲ لایه می باشند که مقدار R^2 برای آنها طبق شکل (۲) و شکل (۳) نزدیک به یک می باشد.



شکل ۱: شبکه عصبی دو لایه برای متانل و گلايكل



شکل ۲: مقدار R شبکه عصبی برای متانل

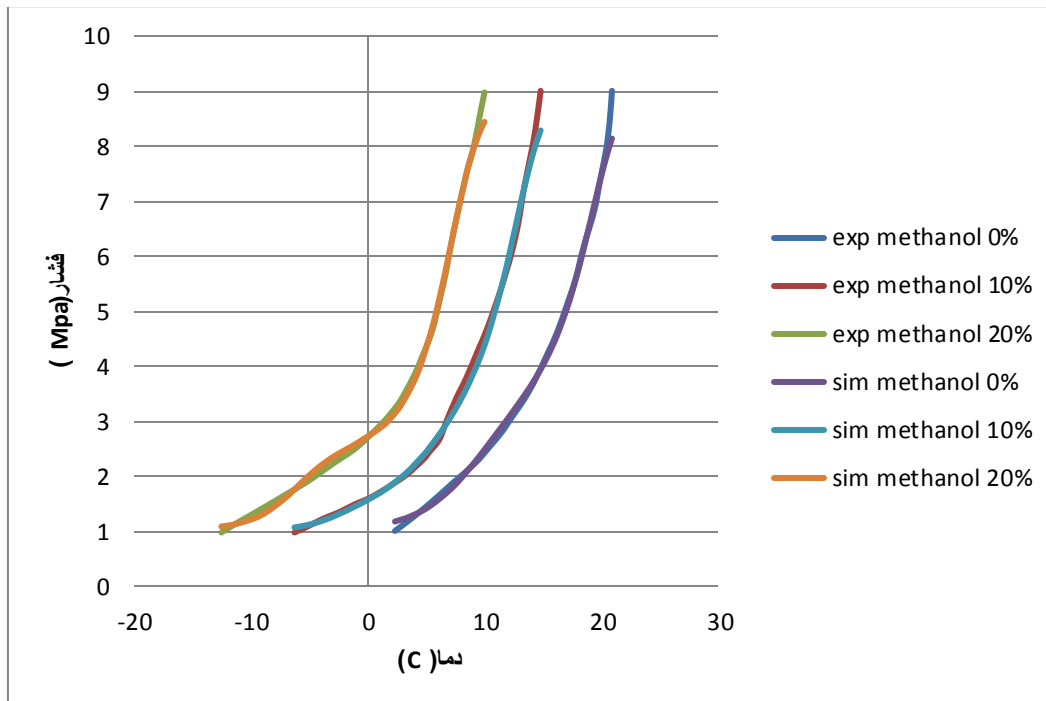


شکل ۳: مقدار R شبکه عصبی برای گلیکول

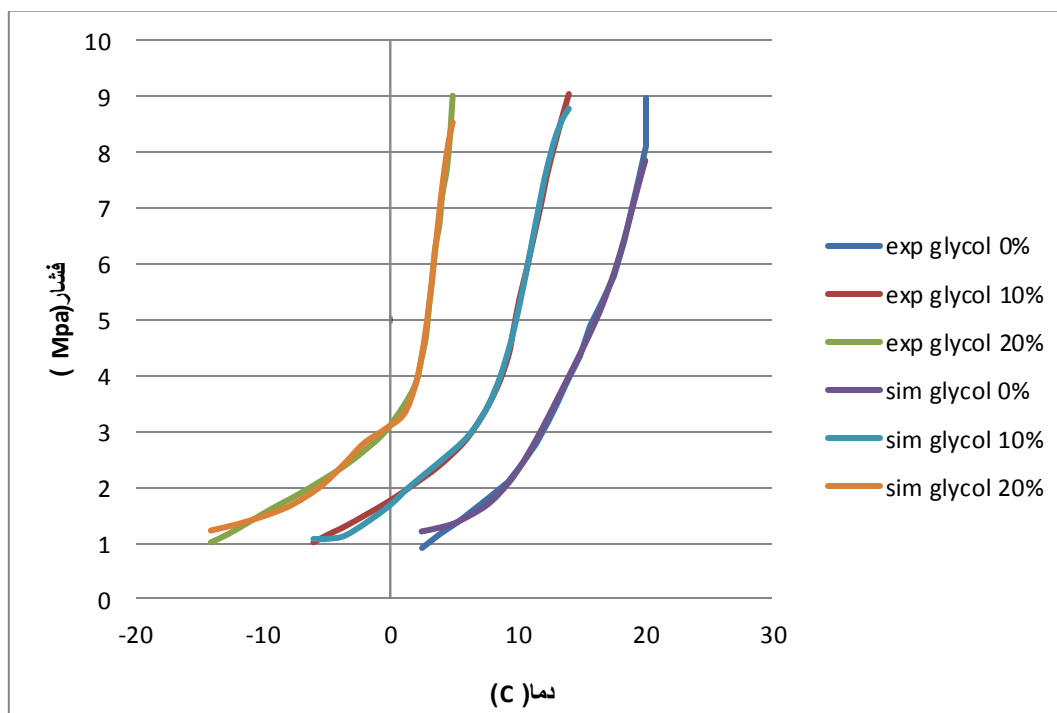
۵- نتایج و بحث

داده های آزمایشی وارد شبکه شدند و در نهایت مقادیر تجربی و پیش بینی شده توسط شبکه برای متانل در شکل (۴) و

برای گلیکل در شکل (۵) نشان داده شد.



شکل ۴: مقادیر تجربی و پیش بینی شده برای متانل



شکل ۵: مقادیر تجربی و پیش بینی شده برای گلیکل

همانطور که در شکل (۴) و شکل (۵) قابل مشاهده است نتایج حاصل از شبکه انطباق خوبی نسبت به مقادیر تجربی دارد و از آنجایی که در نتایج تجربی ثابت شد که بازدارنده گلایکل مناسب تر است نتایج پیش بینی شده نیز همین جواب را به دست داد.

برای محاسبه خطا از رابطه (۳) کمک می گیریم.

$$\text{Error} = \text{ABS} \left(\frac{X_{real} - X_{sim}}{X_{real}} \right) \quad (3)$$

که در آن ABS برابر قدر مطلق، X_{real} مقدار حقیقی و X_{sim} مقدار پیش بینی شده به توسط شبکه عصبی می باشد. خطای کلی از مجموع میانگین تک تک خطاها به دست خواهد آمد که همانطور که مشاهده می شود خطای کلی برای پیش بینی بازدارنده متانل برابر ۳/۱۴۸٪ و برای باز دارنده گلایکل برابر ۳/۷۲۳٪ می باشد که مقدار کمی می باشد.

جدول ۴: مقدار خطا بین جواب حقیقی و پیش بینی شده

خطا لوله ۰٪ متانول	خطا لوله ۱۰٪ متانول	خطا لوله ۲۰٪ متانول	خطا لوله ۰٪ گلایکل	خطا لوله ۱۰٪ گلایکل	خطا لوله ۲۰٪ گلایکل
0.168721	0.094320	0.110141	0.300860	0.060447	0.209939
0.050854	0.022574	0.010650	0.106502	0.066152	0.121742
0.030006	0.026867	0.079091	0.00144	0.126746	0.025367
0.039796	0.023888	0.03622	0.052969	0.055985	0.054535
0.013667	0.026925	0.038414	0.026601	0.00695	0.067231
0.027256	0.009653	0.057530	0.003839	0.026709	0.044492
0.035145	0.004113	0.053028	0.028254	0.012859	0.014157
0.024687	0.01612	0.028912	0.027049	0.001400	0.052305
0.019598	0.032815	0.01869	0.021011	0.001096	0.01701
0.006139	0.030848	0.02761	0.01033	0.015119	0.045168
0.011531	0.035237	0.028810	0.002977	0.021208	0.004223
0.011299	0.015858	0.027427	0.019843	0.004774	0.007355
0.012395	0.050078	0.018547	0.01468	0.021468	0.031121
0.003550	0.05183	0.012414	0.017473	0.001808	0.003206
0.006761	0.051254	0.010341	0.015044	0.012975	0.003093
0.016099	0.032013	0.012003	0.006168	0.022460	0.009882
0.001862	0.001516	0.001726	0.003054	0.016487	0.033769
0.018190	0.025328	0.00014	0.032147	0.012062	0.021382
0.051486	0.024940	0.002473	0.086085	0.006429	0.03871
0.096227	0.001995	0.0038	0.123446	0.028919	0.008668
	0.020175	0.036000			0.019507
	0.049032	0.059649			0.05327
	0.07989				
Ave Error	0.0314812		Ave Error	0.037226	

۷- نتیجه گیری

همانطور که مشاهده شد افزودن بازدارنده های متانل و گلایکل باعث این میشوند که در فشار ثابت دمای تشکیل هیدرات پایین بیاید و از رسوب و مسدود شدن لوله ها جلوگیری شود. طبق نتایج تجربی و نتایج پیش بینی شده توسط شبکه عصبی کارامدی گلایکل نسبت به متانل به وضوح قابل مشاهده می باشد.

سپاسگزاری

از جناب مهندس مرتضی محمدی که در انجام این پروژه کمک بسیاری به بنده نمودند کمال تشکر را دارم.

مراجع

- [1] Grauls D., *Gas hydrates: Importance and Applications in Petroleum Exploration, Marine and Petroleum Geology*, 18, p. 519 (2001)
- [2] Sloan E.D, "*Clathrate Hydrates of Natural Gases*", 2nd ed., Marcel Dekker New York, (1998).
- [3] Clarke M., Bishnoi P., *Measuring and Modeling the Rate of Decomposition of Gas Hydrates Formed from Mixtures of Methane and Ethane*, Chem Eng Sci, 56, p. 4715 (2001).
- [4] Makogon Y F, . Wang M Sh trans., *Hydrates of Natural Gas*, Petroleum Industry Press, 1987. 10
- [5] Ming Wu , Shumiao Wang, Hongbo Liu *A Study on Inhibitors for the Prevention of Hydrate Formation in Gas Transmission Pipeline* journal of Natural Gas Chemistry 16(2007), Vol. 22, pp. 107-131, 1989.