

تخمین شرایط تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی به کمک الگوریتم ماشین بردار پشتیبان

جواد صیاد امین^{۱*}، سپیده علیمحمدی^۲

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

چکیده

در این مقاله الگوریتم ماشین‌های بردار پشتیبان (Support Vector Machine-SVM) بعنوان مدلی جهت پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی نمک‌های NaCl ، CaCl_2 ، $\text{NaCl}+\text{KCl}$ و آب دریا با ۳۵٪ وزنی نمک مورد استفاده قرار گرفته است. در این مدل‌سازی فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان بعنوان خروجی شبکه و دما و درصد وزنی مقدار بازدارنده در این شرایط بعنوان ورودی-های شبکه مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در اینجا تعداد ۲۳۰ داده تعادلی تشکیل هیدرات گازی مورد استفاده قرار گرفته است که ۲۰٪ داده‌ها برای ارزیابی دقت شبکه آموزش داده شده بکار گرفته شده است و با میانگین خطای پیش‌بینی فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان ۷/۳۱۷٪ برای قسمت آموزش و آزمون الگوریتم نشان-دهنده دقت و اعتبار مدل ارائه شده می‌باشد.

کلمات کلیدی

هیدرات متان، تعادل فازی در حضور بازدارنده، ماشین بردار پشتیبان.

نکات برجسته پژوهش

- بررسی شرایط تشکیل هیدرات گازی متان در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی
- ارائه مدل ماشین بردار پشتیبان و نحوه کد نمودن آن
- تنظیم مدل ارائه شده برای شرایط تعادلی هیدرات متان در حضور نمک‌های NaCl ، CaCl_2 ، $\text{NaCl}+\text{KCl}$ و آب دریا با ۳۵٪ وزنی نمک NaCl .

۱- مقدمه

هیدرات گازی ذرات یخ ماندنی است که از ترکیب آب و مولکول‌های میهمان ایجاد می‌شود. پیوندهای هیدروژنی در میان مولکول‌های آب، با ایجاد حفره‌هایی تشکیل ساختمانی شبکه‌ای را می‌دهند. تشکیل ذرات کریستالی هیدرات یکی از مشکلات اساسی در صنایع گازی در مراحل تولید، انتقال و فرآیندها می‌باشد که سبب انسداد خطوط لوله، تجهیزات و پایین آمدن سطح ایمنی می‌شود [۱]. حضور گازهای سبک هیدروکربنی و غیر هیدروکربنی سبب می‌شود شرایط جهت تشکیل هیدرات مهیا گردد. وقتی مولکول‌های میهمان هم‌اندازه با فضاهای ایجاد شده^۱ در بین ذرات آب باشند، در این فضاها قرار گرفته، توسط نیروی واندروالس محبوس شده و تشکیل هیدرات گازی می‌دهند و از این طریق سبب پایداری کریستال هیدرات می‌شود [۲]. پس برای تشکیل هیدرات وجود آب، فشار بالا و دمای پایین در حضور مواد تشکیل دهنده هیدرات مانند متان، اتان و دی اکسید کربن الزامیست [۳].

از طرف دیگر اضافه کردن موادی مانند اتانول و یا نمک‌هایی از قبیل $CaBr_2$, KBr , $NaBr$, $NaCl$, $CaCl_2$, KCl ، $MgCl_2$ و K_2CO_3 بعنوان مهار کننده^۲، از تولید هیدرات‌های گازی جلوگیری می‌نماید [۴].

در نیم قرن گذشته، مدل‌های ترمودینامیکی مختلفی برای محاسبه خواص تعادلی فاز سیستم‌های هیدرات گازی، ارائه شده است. مانند مدل‌های پریش و پرازنیس (۱۹۷۲)، انجی و رابینسون (۱۹۷۶)، جان و همکاران (۱۹۸۵) و لی و هولدر (۲۰۰۲). بسیاری از این مدل‌ها بر اساس مدل آماری مکانیکی ارائه شده توسط وندر والس و پلاتنو (۱۹۵۹) می‌باشند و ثوابت لانگموئر را از مدل پتانسیل کیهان با پارامترهایی که از تعادل فاز گازی هیدرات تعیین شده، محاسبه می‌کنند.

استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی که در شرایط تشکیل هیدرات برای انواع سیستم‌ها معتبر باشد، نیازمند داده‌های تعادلی هیدرات‌های گازی برای سیستم مورد نظر است. داده‌های آزمایشگاهی تعادل هیدرات‌های گازی در مراجع و منابع در بسیاری از موارد برای انواع بازداخته‌های خاص و یا به تعداد اندک، محدود می‌باشد.

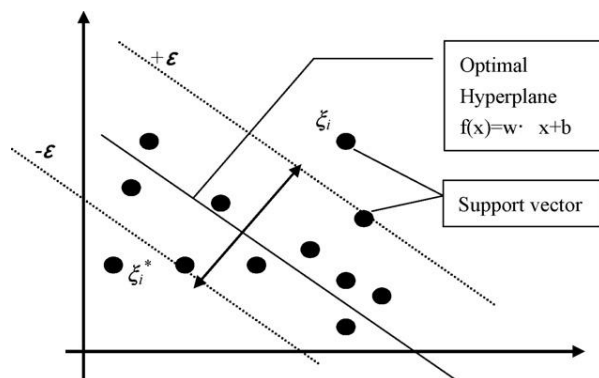
در این مقاله روشی جدید بر مبنای روش‌های تشخیص الگوی رفتاری، ماشین بردار پشتیبان^۳ ارائه شده است. با توجه به گستردگی و تنوع انواع روش‌های هوشمند ارائه شده در مراجع [۸] به دنبال روشی جدید برای این مدل‌سازی، از ماشین‌های بردار پشتیبان استفاده شده است. با استناد به نتایج حاصل، این روش از دقت قابل ملاحظه‌ای با انواع مدل‌های ترمودینامیکی و هوشمند انجام شده در گذشته برخوردار است.

۲- ماشین بردار پشتیبان

شیوه‌های مختلف یادگیری ماشین بعنوان مثال انواع شبکه‌های عصبی بطور گسترده در زمینه‌های مهندسی شیمی بکار برده شده‌اند. در حالیکه ماشین بردار پشتیبان (SVM) بعنوان روشی کارآمد در زمینه‌های مختلف با توجه به بکارگیری آسان در مسائل پیچیده، چندان مورد استفاده قرار نگرفته است [۵].

ماشین بردار پشتیبان روش نوین آماریست که بر اساس الگوریتم آموزش ماشین توسط وپنیک و همکارانش در سال ۱۹۹۵ ارائه شده است که در ابتدا تنها جهت مسائل طبقه‌بندی بسط داده شد. در حال حاضر ماشین بردار پشتیبان جهت حل مسائل رگرسیون نیز بسط داده شده است که توانایی بالایی تفسیر مسئله غیر خطی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گازی از خود نشان داده است. تئوری بنیادی SVM در مسائل رگرسیون بطور گسترده در منابع و مراجع آمده است که در زیر بطور خلاصه به آن پرداخته شده است [۶].

در مسائل رگرسیون توسط SVM هدف پیدا کردن ابر صفحه‌ای است که فاصله‌اش از تمامی نقاط داده‌ها، مینیمم باشد. شکل شماره ۱، نشان دهنده ماشین بردار پشتیبان در مسائل رگرسیون است.



شکل ۱: نمایش ماشین بردار پشتیبان در مسائل رگرسیون

بر اساس شکل شماره ۱، ابر صفحه بهینه با نقاط نسبتاً کمتری به نام بردارهای پشتیبان تعیین می‌شود. در اینجا مشکل بهینه‌سازی را می‌توان با به حداقل رساندن پیچیدگی مدل، که برابر است با مینیمم سازی مقدار $\frac{1}{2} \|w\|^2$ که مشروط به $y_i - w \cdot x - b \leq \varepsilon$ و $w \cdot x + b - y_i \leq \varepsilon$ است.

وقتی خطای پیش‌بینی $(|t_i - y_i|)$ مشخص شد با معرفی پارامترهای ξ و ξ^* بصورت $|t_i - y_i| - \varepsilon$ و پارامتر C بعنوان جریمه (Violation)، مسئله برنامه‌ریزی درجه دوم (Quadratic Programming) QP بصورت زیر تعریف خواهد شد.

$$\min \frac{1}{2} \|w\|^2 + C \sum_{i=1}^n (\xi - \xi^*)$$

با توجه به مسئله QP، تابع رگرسیون بهینه بصورت زیر خواهد شد.

$$f(x) = (w \cdot x) + b = \sum_{i=1}^n (\alpha_i - \alpha_i^*) (x \cdot x_i) + b$$

$$\alpha_i \geq 0 \text{ و } \alpha_i^* \leq C$$

در مسائل رگرسیون غیر خطی، توسط تابع کرنل (Kernel) بصورت $K(x, x_i)$ ، بردار ورودی‌های X به فضای چند بعدی $\Phi(X)$ نگاشت داده می‌شود و تابع ابر صفحه بهینه بصورت زیر خواهد شد.

$$f(x) = (w \cdot \Phi(x)) + b = \sum_{i=1}^n (\alpha_i - \alpha_i^*) (\Phi(x) \cdot \Phi(x_i)) + b$$

$$K(x, x_i) = (\Phi(x) \cdot \Phi(x_i))$$

برای تابع کرنل چهار انتخاب Linear, Polynomial, Sigmoid و Radial Basis function وجود دارد که در مسائل رگرسیون از Radial Basis function استفاده می‌شود. دستیابی به رگرسیون مناسب نیازمند تنظیم مناسب پارامترهای C و ε می‌باشد. در تابع Radial Basis function نیز مقدار پارامتر گستردگی (γ) که کنترل کننده دامنه تابع کرنل است، نیازمند به تنظیم است که با سعی و خطا مقدار مطلوب تنظیم شده است [۷].

۳- بحث و نتایج

در ابتدا تعداد ۲۳۰ داده آزمایشگاهی تعادلی هیدرات گازی از منابع معتبر جمع‌آوری شده [۴ و ۳] که این داده‌ها شامل دما، فشار و ترکیب درصد انواع بازدارنده‌های ترمودینامیکی می‌باشد. سپس داده‌های مربوط به هر یک از انواع بازدارنده‌ها به دو بخش تقسیم شده است. بخش اول شامل تقریباً ۸۰٪ (۱۸۰ داده) از داده‌ها برای آموزش شبکه مورد استفاده قرار گرفته است و بخش دوم شامل بیش از ۲۰٪ (۵۰ داده) داده‌های باقی‌مانده جهت تست شبکه آموزش داده شده مورد استفاده قرار گرفته است.

در آموزش ماشین بردار پشتیبان در ابتدا تمامی داده‌ها بی‌بعد شده است. این کار بدین دلیل صورت گرفته است تا از پیش‌آمد خطای برش^۱ بدلیل محدوده وسیع داده‌های آزمایشگاهی جلوگیری شود. بعلاوه این شیوه برای تعیین پارامترهای ماشین برداری در منابع مورد استفاده قرار می‌گیرد. بی‌بعدسازی مقدار پارامترها تأثیری بر روی مقادیر واقعی پیش‌بینی شده توسط الگوریتم ماشین برداری ندارد [۵].

در هر مورد سه پارامتر قابل تنظیم شبکه (C, ϵ, γ) با سعی و خطا و با توجه و میزان انحراف مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه از مقادیر هدف یا همان داده‌های آزمایشگاهی مورد بررسی، انجام گرفته است. در جدول ۱ مقادیر این پارامترها برای این مدل‌سازی آورده شده است.

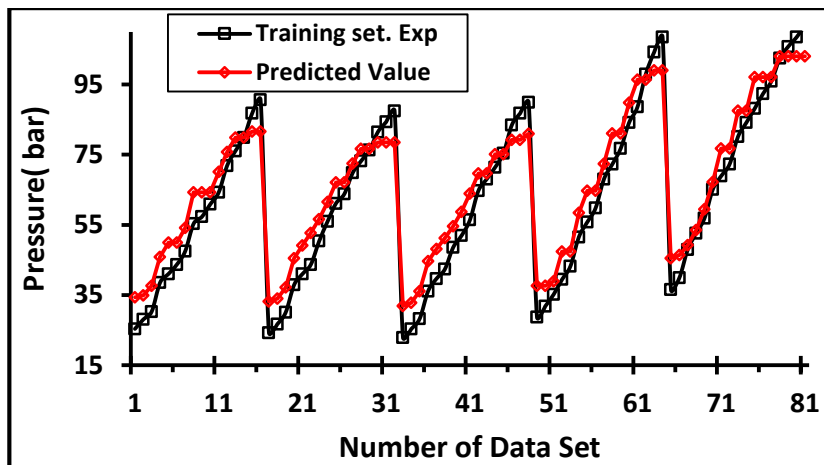
جدول ۱: مقادیر بهینه پارامترهای شبکه برای هر یک از سیستم‌های مورد بررسی

System	C	ϵ	γ
NaCl	۵۰	۰/۰۸	۰/۰۱
CaCl ₂	۱۰۰	۰/۰۵	۰/۰۹
NaCl+KCl	۱۰۰	۰/۰۸	۰/۱
Seawater (35 Wt %)	۵۰۰	۰/۰۱	۰/۱

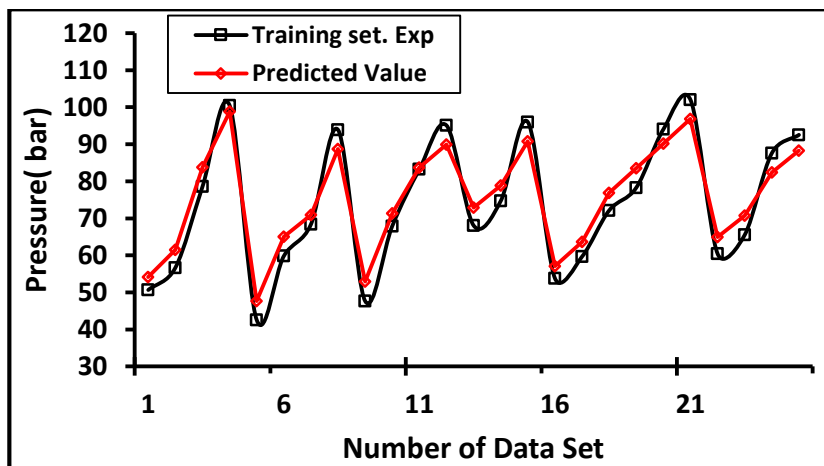
در شکل‌های ۲ تا ۵ مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه و داده‌های آزمایشگاهی متناظر با هر یک رسم شده است. در این نمودارها محور افقی نمایشگر تعداد داده‌های مورد استفاده جهت آموزش الگوریتم ماشین برداری و محور عمودی نشانگر فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور نمک‌های ذکر شده است.

در شکل ۲ که مربوط به شرایط تعادلی تشکیل هیدرات در حضور نمک NaCl است، تعداد ۸۲ مجموعه داده جهت آموزش الگوریتم ماشین برداری استفاده شده است. مقدار درصد‌های نمک موجود در حالت ۰/۵۲۹، ۲/۲۷۵، ۳/۵۲۹، ۴/۶۸۸ و ۵/۴۳۰ میلی مول بر لیتر نمک می‌باشد. در شکل ۳، برای نمک CaCl₂، تعداد ۲۵ مجموعه داده با مقادیر نمک ۰/۴۷۳، ۱/۰۱۷، ۱/۵۲۹، ۲/۲۱۹، ۲/۶۹۳ و ۴/۱۲۳ میلی مول بر لیتر نمک CaCl₂ می‌باشد. در شکل ۴ برای درصد‌های مختلف از دو نمک NaCl و KCl مدل‌سازی صورت گرفته است. در آموزش این الگوریتم از داده‌هایی با درصد‌های ۳٪ NaCl + ۳٪ KCl، ۵٪ NaCl + ۱۰٪ KCl، ۵٪ NaCl + ۱۲٪ KCl، ۵٪ NaCl + ۱۵٪ KCl و ۱۵٪ NaCl + ۸٪ KCl استفاده شده است. در شکل ۵ نیز فشار تعادلی هیدرات متان در آب دریا با درصد نمک ۳۵٪ وزنی مورد استفاده قرار گرفته است.

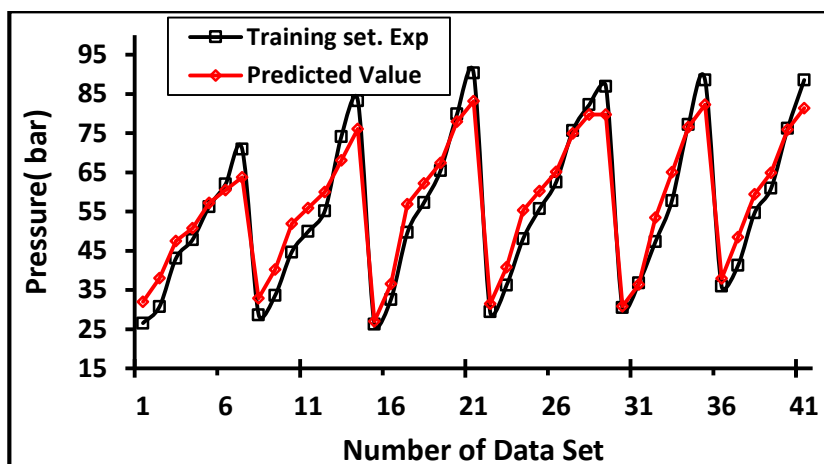
¹ Truncation Error



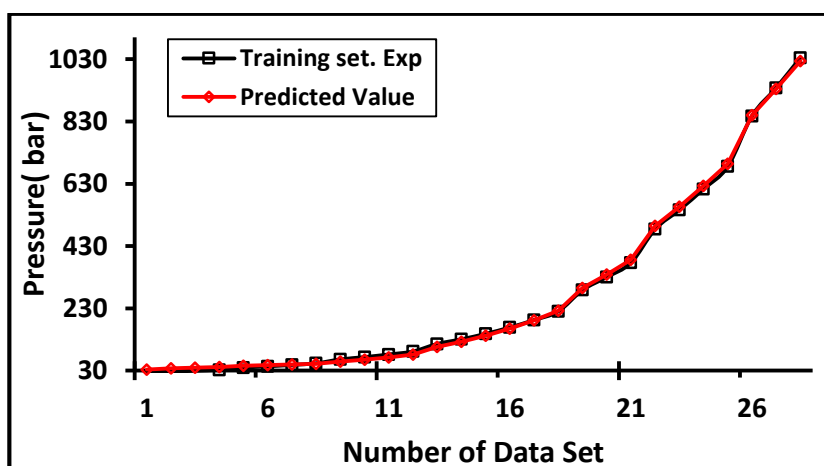
شکل ۲: مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه با داده‌های آزمایشگاهی برای سیستم تعادلی هیدرات متان در حضور نمک NaCl



شکل ۳: مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه با داده‌های آزمایشگاهی برای سیستم تعادلی هیدرات متان در حضور نمک CaCl₂

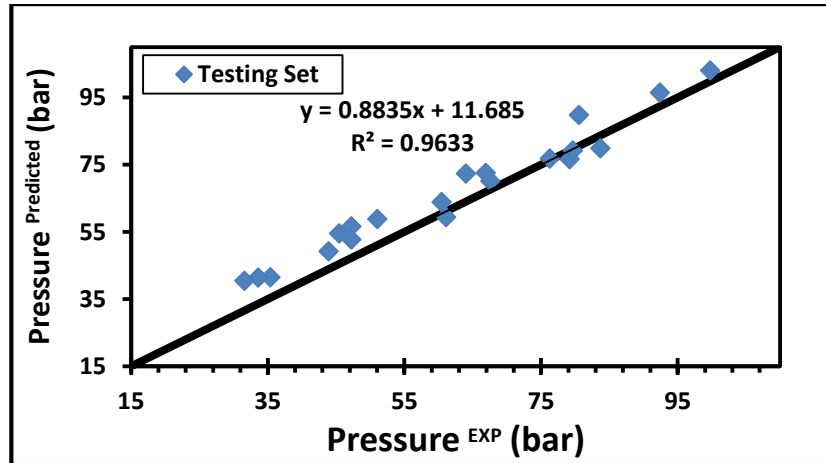


شکل ۴: مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه با داده‌های آزمایشگاهی برای سیستم تعادلی هیدرات متان در حضور نمک $\text{NaCl} + \text{KCl}$

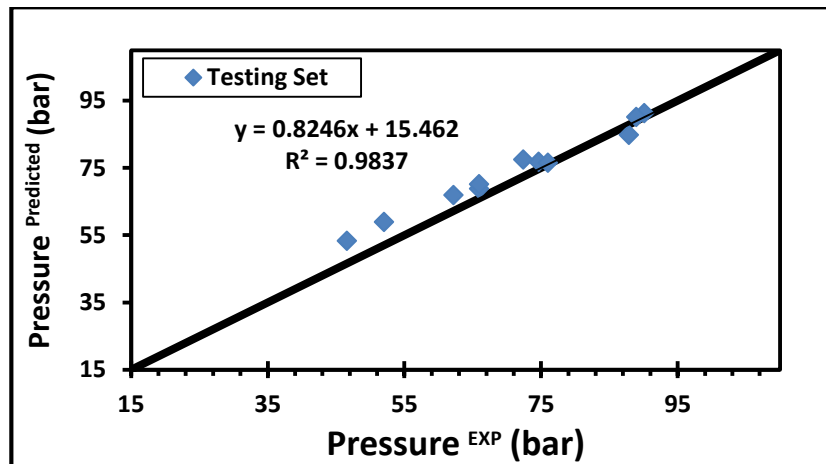


شکل ۵: مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه با داده‌های آزمایشگاهی برای سیستم تعادلی هیدرات متان در آب دریا (۳.۵٪ وزنی نمک)

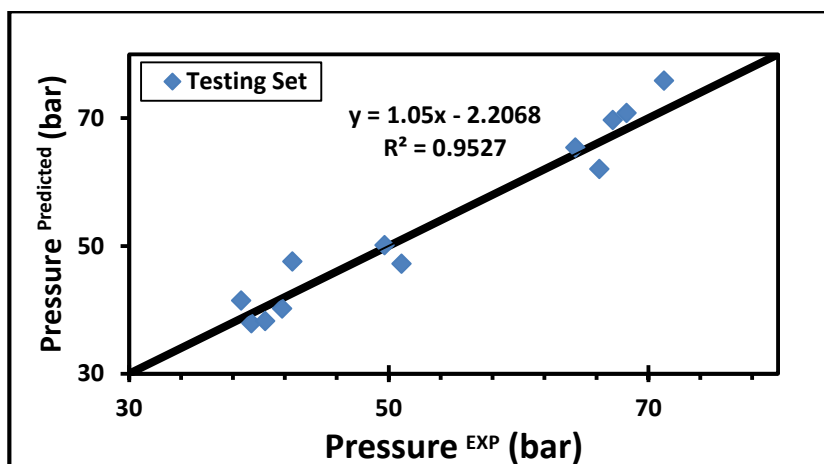
تعداد ۵۰ مجموعه داده از کل نمک‌های ذکر شده جهت آزمون الگوریتم آموزش داده شده تنها در مرحله آزمون شبکه مورد ارزیابی قرار گرفته است. مقادیر پیش‌بینی شده توسط الگوریتم آموزش داده شده برای این مقادیر جهت آزمون صحت شبکه در شکل‌های ۷ تا ۹ رسم شده است. همانطور که از این اشکال بر می‌آید الگوریتم بهترین توانایی را در پیش‌بینی فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان در آب دریا را دارد.



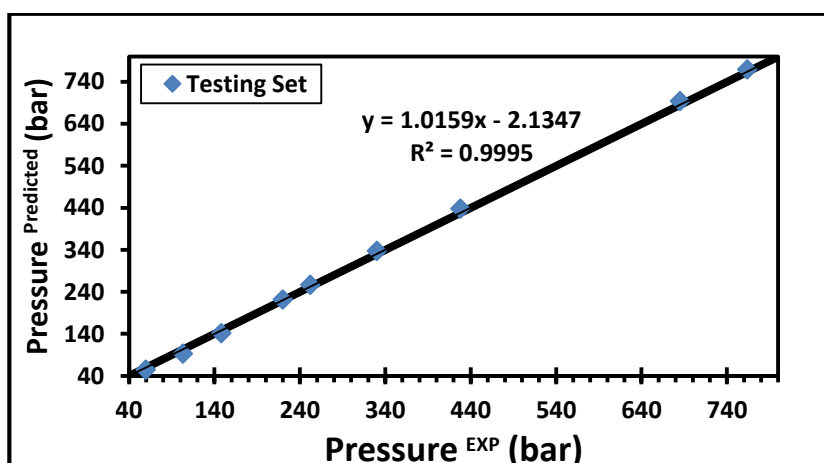
شکل ۶: مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه با داده‌های آزمایشگاهی برای سیستم تعادلی هیدرات متان در حضور نمک NaCl در آزمون الگوریتم



شکل ۷: مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه با داده‌های آزمایشگاهی برای سیستم تعادلی هیدرات متان در حضور نمک CaCl₂ در آزمون الگوریتم

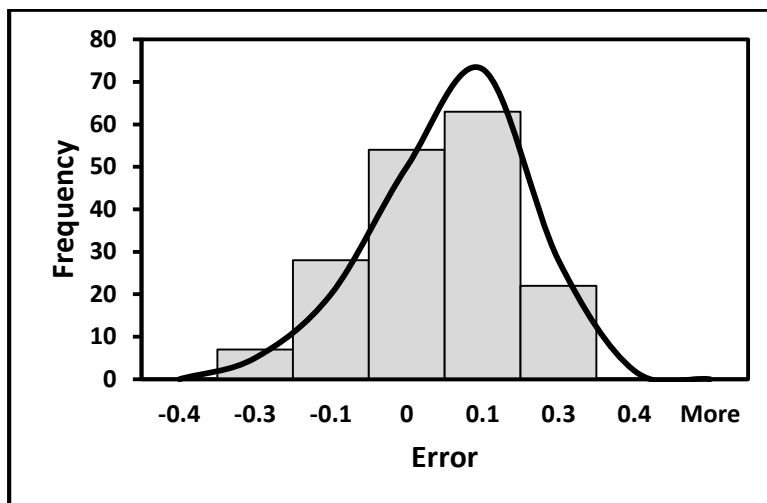


شکل ۸: مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه با داده‌های آزمایشگاهی برای سیستم تعادلی هیدرات متان در حضور نمک NaCl + KCl

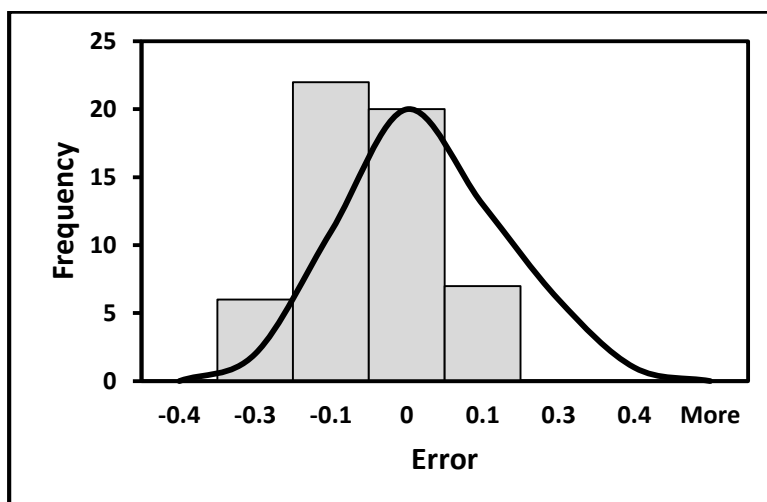


شکل ۹: مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده توسط شبکه با داده‌های آزمایشگاهی برای سیستم تعادلی هیدرات متان در آب دریا (۳۵٪ وزنی نمک)

خطای آموزش و آزمون داده‌های شبکه از الگوریتم آموزش داده شده در برابر فراوانی داده‌ها در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ رسم شده است. منحنی گوسین برای نشان دادن توزیع نرمال داده‌ها تطبیق داده شده است. منحنی گاوسی نشان می‌دهد نتایج حاصل متقارن بوده و دور محور خود در اطراف عدد صفر هم برای داده‌های آموزش و هم برای داده‌های تست شبکه می‌چرخند.



شکل ۱۰: خطای داده‌های آموزش و فراوانی مربوط به آن



شکل ۱۱: خطای داده‌های آزمون و فراوانی مربوط به آن

در جدول ۲ نیز مقادیر پارامترهای آماری محاسبه شده برای مدل‌سازی ارائه شده، آورده شده است. همانطور که از نمودارها و اطلاعات آماری برمی‌آید، ماشین بردار پشتیبان در مورد سیستم تعادلی تشکیل هیدرات متان در آب دریا نمک از دقت بیشتری برخوردار است. که دلیل آن نیز می‌تواند این باشد که داده‌های مورد بررسی تنها با آب دریا در یک مقدار درصد نمک (۳۵٪) مورد بررسی قرار گرفته ولی در سایر محلول‌های مورد بررسی در حداقل ۶ درصد وزنی مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

جدول ۲: مقادیر پارامترهای آماری برای هر یک از سیستم‌های مورد بررسی

System	Training set		Test set	
	AARD%	R ²	AARD%	R ²
NaCl	۱۲/۰۶	۰/۹۶۹۹	۱۰/۴۳	۰/۹۶۳۳
CaCl ₂	۶/۱۶	۰/۹۷۲۴	۵/۷۲	۰/۹۸۳۷
NaCl+KCl	۸/۳۷	۰/۹۶۱۳	۵/۰۰۶	۰/۹۵۲۷
Seawater (35 Wt %)	۷/۸۵	۰/۹۹۹۶	۳/۳۹	۰/۹۹۹۵

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله روش آماری جدید ماشین بردار پشتیبان برای پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی NaCl، CaCl₂، NaCl+KCl و در آب دریا ارائه شده است. این روش مزیت‌های قابل ملاحظه‌ای از جمله راحتی کاربرد در مسائل پیچیده را نسبت به سایر انواع شبکه‌ها بعنوان مثال شبکه‌های عصبی داراست. تمامی داده‌های آزمایشگاهی مورد استفاده در این مدل‌سازی از مقالات معتبر انتخاب شده است. مشکل موجود در این روش تنظیم سه پارامتر C، E، γ است که بصورت سعی و خطا انجام شده است. ترکیب ماشین بردار پشتیبان و الگوریتم ژنتیک برای یافتن مقادیر بهینه این سه پارامتر بعنوان یک مدل جایگزین، بخشی از کارهای آینده خواهد بود. پارامترهای آماری مانند رگرسیون صحت مدل ارائه شده را در پیش‌بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور نمک‌های سدیم کلراید و کلسیم کلراید و یا آب دریا اثبات می‌نماید.

مراجع

- [1] E.D. Sloan, C.A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, third ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2007, pp. 461–467.
- [2] A. H. Mohammadi, W. Afzal, D. Richon, *Gas hydrates of methane, ethane, propane, and carbon dioxide in the presence of single NaCl, KCl, and CaCl₂ aqueous solutions: Experimental measurements and predictions of dissociation conditions*, J. Chem. Thermodynamics 40 (2008) 1693–1697.
- [3] Zhenhao Duan, Ding Li, Yali Chen, Rui Sun, *The influence of temperature, pressure, salinity and capillary force on the formation of methane hydrate*, GEOSCIENCE FRONTIERS 2(2) (2011) 125–135.
- [4] A. H. Mohammadi a, I. Kraouti b, D. Richon, *Methane hydrate phase equilibrium in the presence of NaBr, KBr, CaBr₂, K₂CO₃, and MgCl₂ aqueous solutions: Experimental measurements and predictions of dissociation conditions*, J. Chem. Thermodynamics 41 (2009) 779–782.
- [5] A. Eslamimanesh, F. Gharagheizib, M. Illbeigi, A. H. Mohammadia, A. Fazlali, D. Richon, *Phase equilibrium modeling of clathrate hydrate of methane, carbon dioxide, nitrogen and hydrogen + water soluble organic promoters using support vector machine algorithm*, Fluid Phase Equilibria 316 (2012) 34–45.
- [6] A. Ben-Hur, J. Weston, *A User's Guide to Support Vector Machines*.
- [7] D. Basak¹, S. Pal, D. C. Patranabis, *Support Vector Regression, Neural Information Processing – Letters and Reviews*, Vol. 11, No. 10, October 2007.
- [8] J. Sayyad Amin and S. Alimohamadi, *Prediction of methane hydrate formation pressure: learning data under conditions of different temperature and salinity*, The 7th International Chemical Engineering Congress & Exhibition, 2011.