


استفاده از روش‌های آماری تحلیل سری‌های زمانی برای تعیین بسیار سریع و دقیق نقاط تعادلی ترمودینامیکی سامانه‌های گاز-آب-هیدرات در حجم ثابت

اکبر ایراندوخت

استادیار بازنشسته مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران ایران.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۲ بازنگری: اسفند ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۲

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1402.1044787>

چکیده

در این پژوهش، یک روش بسیار سریع و دقیق برای تعیین نقاط تعادلی در سامانه‌های گاز-آب-هیدرات ارائه شده است. در این روش فقط داده‌های دما و فشار در مرحله سردکردن برای تعیین نقاط تعادلی تشکیل هیدرات مورد نیاز است. با به‌کارگیری مفاهیم آماری تحلیل سری‌های زمانی و همچنین، روش جمع تجمعی در تشخیص نقطه تغییر، زمان مورد نیاز برای تعیین نقاط تعادلی تشکیل/تجزیه هیدرات به شدت کاهش می‌یابد و نتیجه‌های دقیق‌تری به دست می‌آید. با این روش، چهار آزمایش برای تعیین شرایط تعادلی دما و فشار برای گاز اتان انجام شد. درصد میانگین انحراف مطلق با داده‌های تجربی دیتون-فراست، معادله تصحیح کامات و نرم‌افزارهای CSMHYD و AQUAlibrium برای داده‌های تکراری به ترتیب ۵٫۶۷، ۲٫۴۹، ۹٫۵۴ و ۱٫۸۹ به دست آمد. همچنین، یکی از آزمایش‌های پژوهشگران دانشگاه کرتین استرالیا در باره اثر ۱۰۰۰ ppm از ماده سطح‌فعال pTSA در هیدرات متان با این روش بررسی شد. درصد انحراف مطلق نسبت به داده تجربی و تخمین مدل‌سازی ترمودینامیکی آماری ایشان به ترتیب ۰٫۲۳ و ۱٫۸۹ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: روش هم‌حجم در تعیین نقاط تعادلی، نمودار سردشدن، تشخیص نقطه تغییر، روش جمع تجمعی، تحلیل سری‌های زمانی

مقدمه

تشکیل و تجزیه هیدرات یکی از موضوع‌های مهم در هیدرات‌های گازی بشمار می‌رود. اسلون^۱ دستگاه‌ها و واکنشگاه‌های بررسی‌های ترمودینامیکی هیدرات گازی و روند توسعه تاریخی آن‌ها را به صورت گسترده بررسی کرده است [۱ و ۲]. در حالت کلی سامانه‌های مطالعه‌های هیدرات به دو گروه دینامیک و ایستا

هیدرات‌های گازی مواد جامدی هستند که در دماهای پایین و فشارهای بالا به علت حبس شدن مولکول‌های گازی میهمان در حفره‌های بین شبکه‌های مولکولی آب تشکیل می‌شوند. این ساختارهای شبکه‌ای نیز به دلیل وجود پیوندهای هیدرونی در آب و شرایط مناسب دما و فشار تشکیل می‌شوند. تعیین شرایط تعادلی

طیف‌سنجی رامان نیز در مطالعه‌های تعیین نقاط تعادلی هیدرات گزارش شده است [۸].

بیش از دو قرن و نیم از شروع مطالعه‌های هیدرات‌گازی گذشته، ولی به دلیل اختلاف نظر پژوهشگران در چگونگی تعیین نقاط ترمودینامیکی تعادلی هیدرات، تاکنون هیچ روش استاندارد برای این کار تدوین نشده است. روش حجم ثابت بیشترین کاربرد را برای بررسی نقاط تعادلی هیدرات‌های گازی دارد. در این روش پنج مرحله سردکردن، تشکیل هیدرات، گرم‌کردن، تجزیه و تعیین نقطه تعادلی تجزیه هیدرات وجود دارد. بررسی منابع علمی نشان می‌دهد که در چگونگی انجام این مراحل بین پژوهشگران توافق وجود ندارد. در مرحله سردکردن، گروهی آن را به صورت پیوسته با یک شیب دمایی ثابت انجام می‌دهند [۱، ۹ تا ۱۱، ۱۳ و ۱۴]. گروهی دیگر از پژوهشگران سردکردن را به صورت پله‌ای و توقف ۳۰ دقیقه [۲۶]، ۵ ساعت [۱۶] و یا ۶ ساعت [۱۰] در هر مرحله توصیه می‌کنند. برای مرحله گرم‌کردن نیز گروهی آن را با یک شیب دمایی ثابت انجام می‌دهند. هر چند، مقدار عددی این شیب دمایی متفاوت گزارش شده است. برای مثال، می‌توان به ۱ [۱۷]، ۱/۸ [۹] و ۰/۱۵ درجه سلسیوس بر ساعت [۱۸]؛ همچنین، ۱/۵ تا ۲ درجه سلسیوس بر ساعت [۱۹] و صفر تا ۱/۵ درجه سلسیوس بر ساعت [۲۰] اشاره کرد. گروهی از پژوهشگران نیز برنامه‌های دمایی متفاوتی برای گرم‌کردن توصیه می‌کنند [۳، ۱۱، ۱۳، ۲۱ تا ۲۴]. زمان لازم برای تعیین یک نقطه تعادلی هیدرات نیز متفاوت گزارش شده است، مانند حدود ۲ روز [۱۰]، بیش از ۲ تا ۳ روز [۲ و ۲۱]، ۳ تا ۱۰ روز [۷]، ۴ تا ۷ ساعت [۱۳ و ۱۴]، چند هفته [۶] و در صورت متوقف‌شدن پروانه همزن در اثر تشکیل هیدرات، روزها یا هفته‌ها برای تجزیه تعادلی هیدرات زمان لازم است [۱۱]. برای تعیین «نقطه تعادلی تجزیه هیدرات» چند دیدگاه متفاوت گزارش شده است:

تقسیم می‌شود. در گروه سامانه‌های دینامیک عبور جریان گاز یا مایع به درون و یا بیرون سامانه صورت می‌گیرد. عمده بررسی‌های هیدرات در سامانه‌های ایستا انجام می‌شوند. سامانه‌های ایستا در دو گروه مشاهده‌ای و غیر مشاهده‌ای قرار می‌گیرند. در سامانه‌های مشاهده‌ای با استفاده از یک پنجره کوچک از جنس مقاوم مانند پلکسی گلس یا عقیق داخل سامانه از نظر تشکیل یا تجزیه، هیدرات قابل‌دیدن است. تجربه پژوهشگران نشان داده است که سامانه‌های غیرمشاهده‌ای از نظر ایمنی و دقت در تعیین نقاط تعادلی هیدرات بهتر از سامانه‌های مشاهده‌ای عمل می‌کنند. عملیات واکنشگاه‌های ایستا برای تشکیل و تجزیه هیدرات در سه حالت متفاوت هم‌دما، هم‌فشار و هم‌حجم^۱ عمل می‌کنند [۱ تا ۴]. عملیات غیرمشاهده‌ای حجم ثابت تشکیل هیدرات با منحنی فشار-دما انجام می‌شود. ابتدا دما از ناحیه بخار-مایع کاهش داده می‌شود. سرمایش حجم ثابت موجب می‌شود که فشار به تدریج و به آرامی کم شود. هنگام تشکیل هیدرات افت چشمگیری در فشار دیده می‌شود. با افزایش تدریجی دما، هیدرات تجزیه می‌شود. در منحنی فشار-دما محل برخورد منحنی سردشدن با منحنی تجزیه هیدرات، به‌عنوان نقطه تجزیه تعادلی هیدرات در نظر گرفته می‌شود. این روش به‌طور معمول برای تشکیل هیدرات در فشارهای بالا و به‌عنوان جایگزین روش‌های مشاهده‌ای به‌کار گرفته می‌شود. افزون بر سه روش یادشده، پژوهشگران از دستگاه‌ها و روش‌های پیچیده و گران‌قیمت دیگری نیز در مطالعه‌های مربوط به تعیین نقاط تعادلی هیدرات‌گازی استفاده کرده‌اند. یکی از این موارد روش میکروبالانس بلور کوارتز (QCM^۲) است [۳ و ۵ تا ۷]. اسلون و کوه از این روش انتقاد کرده‌اند [۲]. روش دیگر بررسی نقاط تعادلی هیدرات، روش گرماسنجی روبشی تقاضلی در فشار بالا^۳ است و به‌طور معمول تفسیر داده‌های این دستگاه پیچیده و زمان‌بر است [۳]. استفاده از

1. Isochor

2. Quartz crystal microbalance (QCM)

3. High pressure differential scanning calorimetry

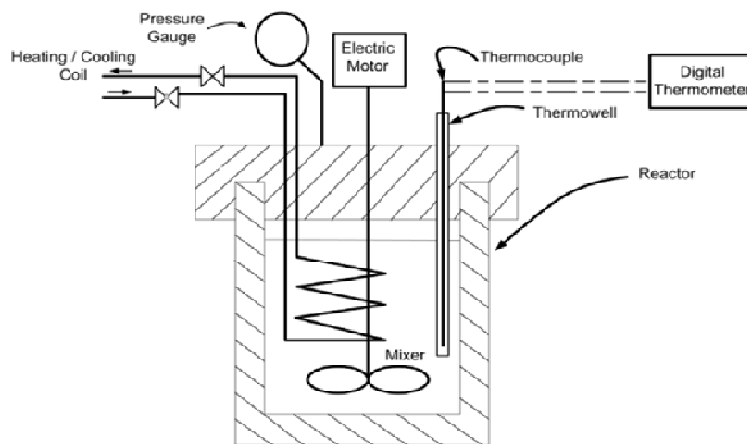
در این پژوهش، روش‌های آماری تحلیل سری‌های زمانی و تشخیص نقطه تغییر، برای نخستین بار برای تعیین شرایط تعادلی ترمودینامیکی سه فازی گاز-آب مایع-هیدرات به-کارگرفته شد. برای تعیین شرایط تعادلی هیدرات اتان با روش جدید، ۴ آزمایش انجام شد. همچنین، با به‌کارگیری داده‌های مستقل پژوهشگران دانشگاه کرتین استرالیا درستی و دقت روش جدید بررسی شد. همچنین، یافته‌های به‌دست آمده با داده‌های تجربی و پیش‌بینی نرم‌افزارها مقایسه شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در آزمایش‌ها از آب مقطر و کپسول گاز اتان از شرکت Linde Gas UK Ltd با خلوص ۹۹٫۹۸ درصد استفاده شد. از سامانه واکنشگاهی مدل bmd 300 ساخت شرکت سوئیس BuchiGlasUster برای انجام آزمایش استفاده شد. این سامانه در واقع از یک واکنشگاه ساده همزن‌دار تشکیل می‌شود که مجهز به حسگرهای دما، فشار، دور همزن، pH و گشتاور است. حسگر دما از نوع PT-100 با دقت ± 0.1 درجه سلسیوس و حسگر فشار از نوع KELLER با دقت ± 0.1 bar است. سامانه طوری طراحی و ساخته شده است که با توجه به نیاز کاربر، واکنشگاه‌های با حجم‌های متفاوت به آن وصل می‌شود. در این کار، واکنشگاه با حجم ۱٫۵ لیتر به‌کارگرفته شد. یک حمام گردشی Huber مدل Unistat 420w ساخت آلمان دمای سامانه را در مقدار مورد نظر تنظیم می‌کرد. ثبت داده‌ها با سامانه bds.sc مدل bds.Sc ساخت شرکت Buchi انجام می‌شد. شکل ۱ طرحواره سامانه واکنشی به-کار برده‌شده در آزمایش‌ها را به اختصار نشان می‌دهد.

۱. محل تلاقی نمودار تعادلی تجزیه با نمودار سردشدن هیدرات [۱۱].
۲. محل تلاقی نمودار تجزیه هیدرات با نمودار سردشدن آن [۴، ۱۸ و ۱۹].
۳. جایی که شیب نمودار گرم‌شدن ناگهان تغییر کند [۳، ۹، ۱۵ و ۲۲ تا ۲۵].
۴. محل تلاقی خط مماس بر نمودار گرم‌شدن با نمودار سردشدن هیدرات [۲۰] و
۵. محل تلاقی دو خط راست در نمودار T-P که بیانگر روند سردشدن (در گستره دمایی ۳ تا ۵ K) و گرم‌شدن (با توقف ۶ ساعتی در هر دما) است [۲۶].
اسلون و همکارانش به‌کارگیری چند حلقه متوالی تشکیل و تجزیه هیدرات و ازاین‌رو، کوچک‌شدن فاصله تشکیل با تجزیه هیدرات را برای یافتن نقطه تعادلی تجزیه هیدرات توصیه کرده‌اند [۱۸]. در سال‌های اخیر این روش برای بررسی ساختارهای متفاوت هیدرات مخلوط‌های دو تایی و سه تایی متان با اتان و پروپان به‌کار برده شده‌اند [۱۱].
در علم آمار و تحلیل سری‌های زمانی، موضوع «تشخیص نقطه تغییر» فرایندی با سابقه ۶۰ ساله است. مبانی نظری و کاربردی تشخیص نقطه تغییر توسط باسیویله و نیکیفورو [۲۷] به‌تفصیل آمده و از نظر عملی نیز این موضوع به اندازه کافی توسعه یافته است [۲۸ و ۲۹]. به‌کارگیری روش‌های تشخیص نقطه تغییر، افزون بر کنترل کیفیت تولید، سامانه‌های برخط ناوبری، پردازش داده‌های زلزله‌نگاری، پایش سامانه‌های مکانیکی، شامل بررسی نقطه تغییر در زمینه‌های گوناگون تجارت، اقتصاد، صنعت و پژوهش‌های پزشکی نیز می‌شود [۲۷ تا ۲۹].

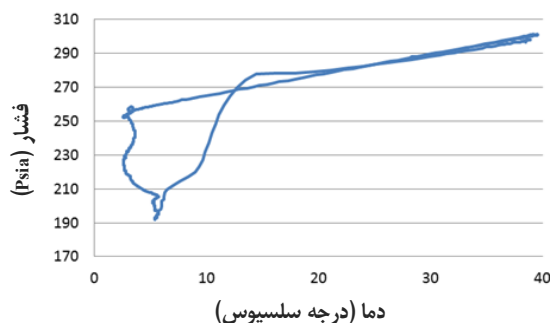


شکل ۱ طرحواره سامانه واکنشگاهی به همراه سامانه ثبت داده‌های به کاررفته در انجام آزمایش‌ها

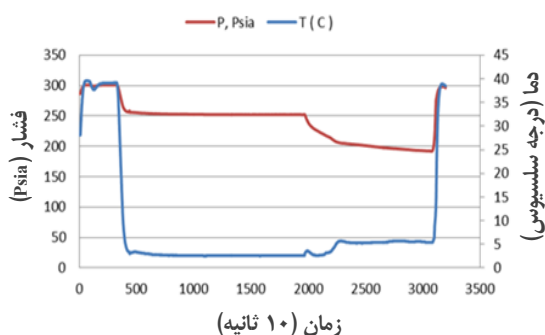
حال با توجه به مطالب گفته شده می‌توان نتیجه گرفت که در همه نقاط نمودار سردشدن، امکان تشکیل هیدرات وجود دارد. با معین‌بودن فشار اولیه سامانه، آشکار است که با زیادشدن سرمای ΔT ، سرعت تشکیل هیدرات بیشتر خواهد شد. بنابراین، اگر بتوان نقطه تعادلی را در حین سردکردن شناسایی کرد، دیگر نیازی به گذشت زمان برای تشکیل مقدار بیشتر هیدرات نخواهد بود. همچنین، نیازی به طی کردن نمودار تجزیه هیدرات نیست. در این صورت نیاز به داشتن یک معیار برای تشخیص تعادلی تجزیه هیدرات که پژوهشگران در آن نظرهای متفاوت ارایه کرده‌اند هم برطرف می‌شود. از این‌رو، به‌طور خلاصه می‌توان گفت که تشخیص نقطه تعادلی تجزیه هیدرات که در آن آخرین ذره غیر قابل مشاهده چشمی هیدرات تجزیه می‌شود، در واقع منطبق بر تشخیص همین نقطه به‌عنوان نقطه تعادلی تشکیل هیدرات خواهد شد که در آن نخستین ذره غیرقابل مشاهده چشمی هیدرات تشکیل می‌شود. نیروی محرکه فرایند کاهش فشار، از نقطه اولیه تا نقطه تعادلی، در واقع سردکردن سامانه و کاهش دمای آن است. با توجه به معادله‌های حالت برای گازها ($PV = nZRT$)، اگر حجم را ثابت بگیریم مشتق فشار نسبت به دما، یک مقدار ثابت (nZR/V) می‌شود. حال اگر دمای سامانه با یک شیب ثابت کم

تشریح روش جدید تعیین نقاط تعادلی هیدرات گازی روش آزمایشی هم‌حجم در چهار مرحله سردکردن، تشکیل هیدرات، گرم‌کردن برای تجزیه هیدرات و تعیین نقطه تعادلی صورت می‌گیرد. انجام این مراحل به‌صورت متوالی در نمودار P-T یک حلقه پسماند را تشکیل می‌دهد که در آن ابتدا هیدرات تشکیل و با گرم‌کردن تجزیه می‌شود. دنبال‌کردن این حلقه به‌صورت تعادلی نیازمند زمان بسیار طولانی برای تعیین شرایط یک نقطه تعادلی است. روش حلقه‌های متوالی نیز هر چند فاصله بین شرایط تشکیل با تجزیه هیدرات را کاهش می‌دهد، لیکن زمان مورد نیاز را برای تعیین یک نقطه تعادلی حلقه‌های پسماند تشکیل و تجزیه هیدرات بینهایت باشد، نقطه تعادلی تجزیه هیدرات بر نقطه تشکیل هیدرات منطبق خواهد شد. به‌عبارت دیگر اگر نمودار P-T تعادلی سه فازی گاز-آب-هیدرات جامد در نظر گرفته شود، هر نقطه بر این نمودار در واقع نقاط تشکیل تعادلی و تجزیه تعادلی هیدرات هستند. مطلب دیگری که از بررسی منابع علمی نتیجه می‌شود این است که نقطه شروع تشکیل هیدرات را در اواسط ناحیه آب-هیدرات معرفی کرده‌اند.

۱ برحسب شماره سری داده‌ها که هر واحد آن معادل ۱۰ ثانیه می‌شود، در شکل ۳ مشاهده می‌شوند. در این آزمایش سرعت همزن در ۱۰۰۰ دور در دقیقه تنظیم شد.



شکل ۲ تغییرهای فشار برحسب دما برای آزمایش ۱



شکل ۳ تغییرهای دما و فشار برحسب شماره سری داده‌ها برای آزمایش ۱

همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، ۳۱۹۹ سری داده‌های متغیرهای سامانه واکنشگاهی ثبت شده است. از بین تمام این داده‌های P و T بر حسب شماره داده‌ها، ناحیه باریکی که در آن دمای سامانه با سرد شدن از حدود ۳۰ درجه سلسیوس به حدود ۵ درجه سلسیوس می‌رسد، مورد نظر است. این ناحیه باریک که داده‌های شماره ۳۵۰ تا ۴۰۰ را شامل می‌شود، در شکل ۴ نشان داده شده است.

شود که به معنی ثابت بودن مقدار عددی dT/dt است، در این صورت dp/dt نیز که سرعت کاهش فشار است، مقدار ثابتی خواهد داشت.

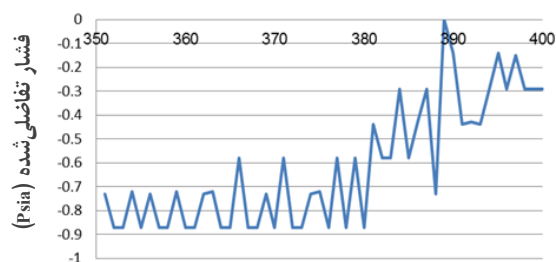
در نمودار P-T افزون بر فعال بودن عامل سرد کردن با کاهش دما به عنوان نیروی محرکه در کاهش فشار سامانه، نیروی محرکه دیگری نیز فعال می‌شود که تشکیل هیدرات است و اثر خود را با کاهش بیشتر در فشار سامانه نشان می‌دهد. از این رو، سرعت کاهش فشار در ناحیه تشکیل هیدرات بیشتر از سرعت کاهش فشار در ناحیه نقطه اولیه تا شروع تشکیل هیدرات است. به بیان دیگر، می‌توان گفت که سرعت کاهش فشار سامانه، از نقطه اولیه تا نقطه پایان تشکیل هیدرات، یک تغییر را در نقطه شروع تشکیل هیدرات، تجربه می‌کند. اگر بتوان این «نقطه تغییر» را تشخیص داد، در واقع افزون بر معین شدن دما و فشار سامانه، می‌توان نشان داد که این پدیده «نقطه تغییر» در چه زمانی اتفاق افتاده است.

انجام آزمایش‌های هیدرات گازی اتان

ابتدا ۳۰۰ میلی‌لیتر از آب مقطر به واکنشگاه ریخته شد. پس از نشتیابی و برطرف کردن آن، واکنشگاه با گاز اتان چند بار پر و خالی شد تا هرگونه هوای موجود در آن، خارج شود. سپس، فشار واکنشگاه با گاز اتان بالا برده شد. برای از بین بردن حافظه هیدرات و به دست آوردن داده‌های تکرارپذیر، دمای سامانه تا ۴۰ درجه سلسیوس بالا برده و ۳۰ دقیقه در این دما نگه‌داشته شد. پس از این مرحله، دمای حمام گردش در ۲ درجه سلسیوس و شیب کاهش دما در ۱ درجه بر دقیقه و ثبت داده‌های دما، فشار، دور همزن، pH و گشتاور به صورت یک بار در هر ۱۰ ثانیه، تنظیم شد. این کار موجب شد که داده‌های ثبت شده P و T ویژگی‌های مورد نیاز سری‌های زمانی را پیدا کنند تا بتوان از روش‌های مربوط به تحلیل سری‌های زمانی [۳۰ و ۳۱]، استفاده کرد. به دلیل محدودیت در فشار طراحی واکنشگاه، فشار اولیه در مقدار کمتری از ۲۰ bar بود. نمودار P-T در شکل ۲ و تغییرهای دما و فشار سامانه واکنشی آزمایش

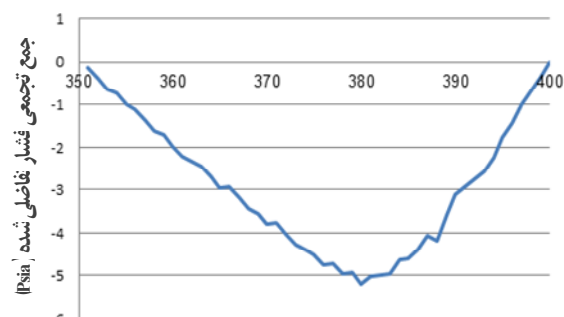
استفاده از روش‌های آماری تحلیل سری‌های زمانی برای تعیین ...

گازی اتان انجام شد. برای رعایت اختصار از آوردن مشابه شکل‌های ۲ تا ۶ برای هر آزمایش صرف نظر شد. نتیجه‌های به‌دست آمده به‌صورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده‌اند.



شکل ۵ سری فشار تفاضلی شده سامانه در آزمایش ۱ بر حسب شماره داده‌ها

شکل ۵ سری فشار تفاضلی شده سامانه در آزمایش ۱ بر حسب شماره داده‌ها

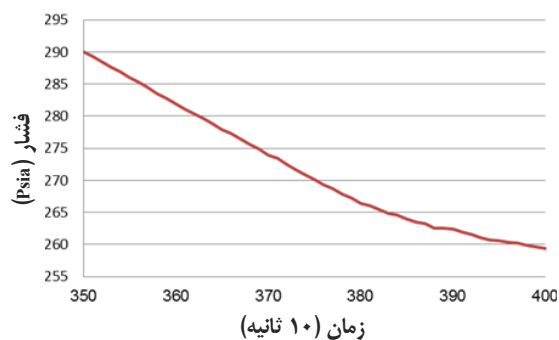


شکل ۶ جمع تجمعی فشار تفاضلی شده سامانه در آزمایش ۱ بر حسب شماره داده‌ها

شکل ۶ جمع تجمعی فشار تفاضلی شده سامانه در آزمایش ۱ بر حسب شماره داده‌ها

تحلیل داده‌های دیگران با روش توسعه داده شده در این پژوهش در یک کار پژوهشی نظری-تجربی اثر ماده سطح فعال پاراتولون سولفونیک اسید را در غلظت‌های ppm تا ۱۰۰۰ تا ppm بر روی شرایط تعادلی تجزیه هیدرات متان بررسی شده است [۹]. در شکل ۷ تغییرهای فشار سامانه در برابر شماره داده نمایش داده شده‌اند. در این نمونه در مجموع ۶۰۲۵ سری داده فشار و دما در هر ۱۰ ثانیه یک بار ثبت شده است. سردکردن سامانه واکنشگاهی با شیب دمایی ثابت ۳ درجه سلسیوس بر ثانیه و گرم کردن با شیب دمایی ثابت ۸/۱ درجه

سال هفدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۲



شکل ۴ ناحیه باریک سردشدن برای بررسی نخستین ذره غیرقابل مشاهده چشمی تشکیل هیدرات در آزمایش ۱

همان‌طور که پیش از این گفته شد، در اینجا شماره داده‌ها در واقع معیاری از گذشت زمان است. و از این رو سری زمانی دما و فشار ویژگی‌های سری‌های زمانی را دارند. با توجه به اینکه مقدار فشار یک روند کاهشی دارد، این سری زمانی ناپایستا است.

برای تبدیل این سری زمانی ناپایستا به یک سری زمانی ایستا روی آن یک بار عمل تفاضلی کردن را بر پایه ΔP_i برابر با $P_i - P_{i-1}$ انجام شد. با تفاضلی کردن فشار، یک سری زمانی دیگری تولید می‌شود که ایستا است. در شکل ۵ سری زمانی تفاضلی شده نشان داده شده است. در این شکل به آسانی دو رفتار متفاوت در شیب سری تفاضلی شده قابل مشاهده است.

حال با به‌کارگیری تابع CUSUM که در واقع جمع تجمعی سری تفاضلی شده و ترسیم آن بر حسب شماره داده‌ها است، به نمودار جدیدی (شکل ۶) می‌توان دست یافت. این شکل نشان می‌دهد که در شماره ۳۸۰ که نقطه قعر نمودار است، یک تغییر عمده در جهت تغییرهای سری تفاضلی شده فشار سامانه روی داده است. این نقطه در واقع محل تغییر در شیب فشار سامانه است. در نقطه ۳۸۰، دما و فشار به ترتیب ۲/۱۱ درجه سلسیوس و Psia ۲۶۶/۴۴ است. بنابراین، دما و فشار نقطه ۳۸۰ در واقع دما و فشار یک نقطه تعادلی تشکیل هیدرات اتان به حساب می‌آید. با همین روش، ۳ آزمایش دیگر برای بررسی شرایط تشکیل تعادلی هیدرات

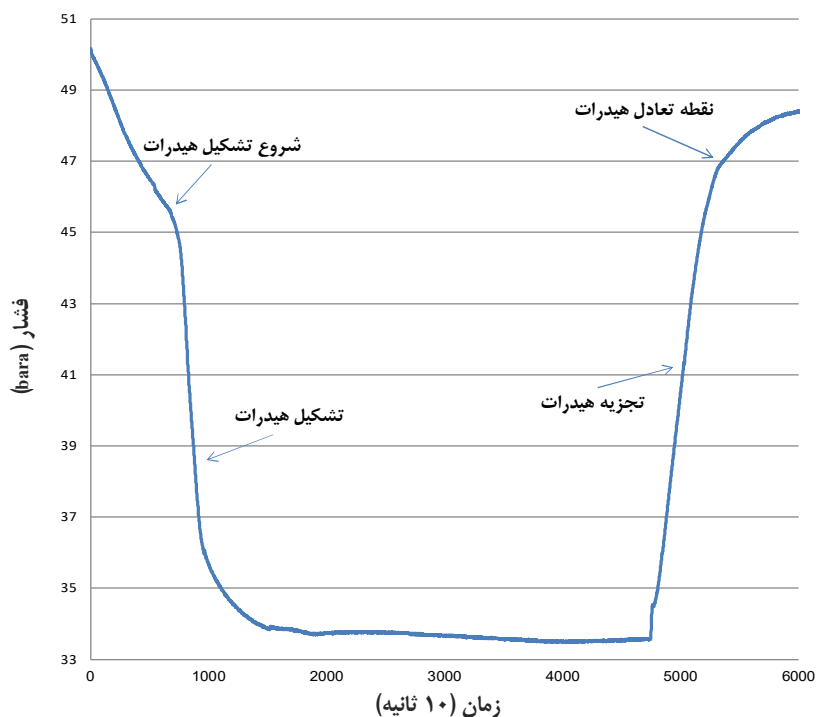
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

غیرقابل مشاهده هیدرات به دست آمد (آزمایش ۵). برای این کار، ابتدا فایل اکسل داده‌های فشار و دما در برابر زمان یا شماره سری داده‌ها از پژوهشگران مربوط [۹] دریافت شد.

سلسیوس بر ثانیه انجام شده است. معیار تشخیص نقطه تعادلی تجزیه هیدرات در اینجا تغییر شیب نمودار گرم کردن در نظر گرفته شده است. با روش توسعه داده شده این پژوهش، فقط با داده‌های مرحله سرد کردن نقطه تعادلی، نخستین ذره

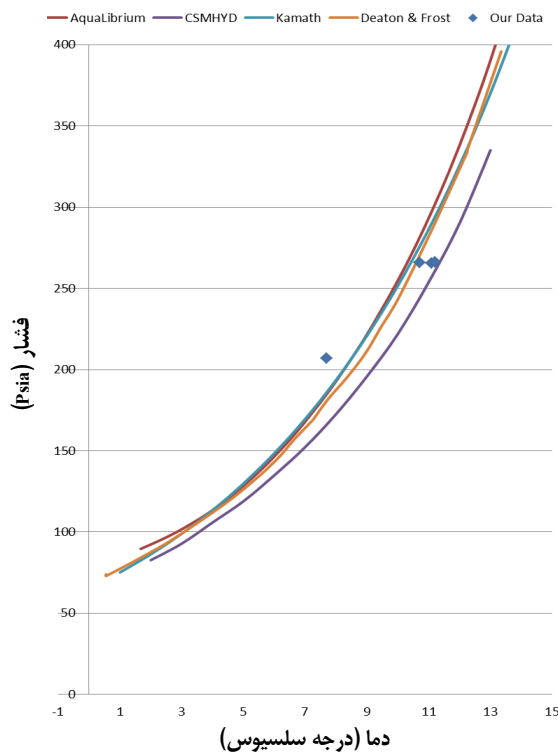
جدول ۱ خلاصه نتیجه‌های آزمایش‌های تشکیل تعادلی هیدرات گازی اتان

شماره آزمایش	دور همزن RPM	فشار اولیه	تعداد داده‌ها	شماره داده‌ها در گستره باریک	شماره داده در نقطه تغییر	دما (درجه سلسیوس)	فشار (psia)
۱	۱۰۰۰	۲۸۶	۳۱۹۹	۴۰۰-۳۵۰	۳۸۰	۱۱٫۲	۲۶۶٫۴۴
۲	۷۳۰	۲۸۷	۱۹۴۸	۴۵۰-۳۰۰	۴۳۰	۱۰٫۷	۲۶۶٫۰۰
۳	۱۰۰	۲۸۵	۲۹۷۹	۵۷۰-۵۰۰	۵۳۴	۱۱٫۱	۲۶۵٫۵۷
۴	۱۰۰۰	۲۲۵	۲۴۷۵	۵۰۰-۴۰۰	۴۸۵	۷٫۷	۲۰۷٫۱۲



شکل ۷ تغییرهای فشار برای نمونه ۱۰۰۰ ppm از ماده سطح فعال pTSA در برابر زمان یا شماره داده‌ها

استفاده از روش‌های آماری تحلیل سری‌های زمانی برای تعیین ...

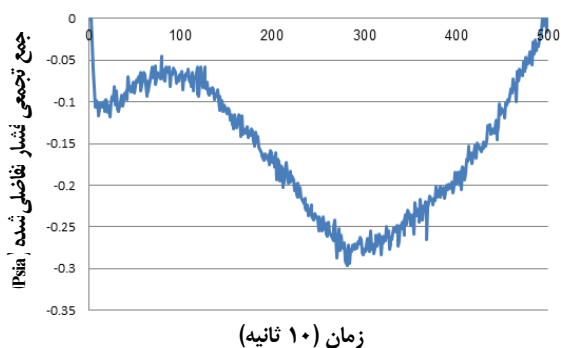


شکل ۹ مقایسه داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش‌های ۱ تا ۴ در این پژوهش (نقطه‌ها) با سایر روش‌های تخمین فشار تعادلی هیدرات اتان (خط‌های پر)

دما و فشار برای آزمایش ۵ توسط پژوهشگران ۱۶/۲۳ درجه سلسیوس و ۴۷/۹ bara گزارش شده و همچنین، فشار تخمین‌زده‌شده برپایه مدل نظری ترمودینامیک آماری در همین دما، ۴۶/۹ bara اعلام شده است [۹]. درصد انحراف مطلق یافته‌های این پژوهش نسبت به داده تجربی و تخمین مدل‌سازی ترمودینامیکی آماری ایشان به ترتیب ۰/۲۳ و ۱/۸۹ به‌دست آمد.

مقایسه داده‌های آزمایشگاهی در این پژوهش با معیار اسلون^۴ برپایه نظریه اسلون [۱۲]، در مقایسه داده‌های آزمایشگاهی برای نقاط تعادلی هیدرات در صورتی که فشار

در شکل ۸ جمع تجمعی سری تفاضلی فشار در داده‌های شماره ۱ تا ۵۰۰ که مرحله سردکردن را شامل می‌شود، نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نقطه ۲۸۴ شکل ۸ تغییر عمده در سری تفاضلی شده روی داده است. فشار در این نقطه تغییر، ۴۷/۷۹ بار است.



شکل ۸ نمودار جمع تجمعی سری فشار تفاضلی سامانه در آزمایش ۵

مقایسه با داده‌های تجربی و نرم‌افزارهای تخمین شرایط تعادلی هیدرات

داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش‌های ۱ تا ۴ با داده‌های تجربی دیتون^۱ و فراست^۲ [۱ و ۲]، نرم‌افزار AQUALibrium [۳۲]، رابطه تصحیح کامات^۳ [۲] و نرم‌افزار CSMHY [۱ و ۲] در شکل ۹ مقایسه شده است. مشاهده می‌شود که همخوانی بسیار خوبی بین آن‌ها برقرار است. برای کمی کردن این همخوانی از درون‌یابی خطی بین دو سری از نزدیک‌ترین مقادیرهای گزارش‌شده در هر یک از روش‌های یادشده استفاده شد. لازم به ذکر است که روش کامات نیازی به درون‌یابی نداشت. در جدول ۲ مقادیرهای فشار در دمای موردنظر برای داده‌های این پژوهش و روش‌های تخمین دیگر آورده شده است. در جدول ۳ نیز درصد انحراف مطلق بین داده‌های این پژوهش و تخمین فشار با روش‌های دیگر و نیز خطای میانگین در هر روش آورده شده است.

1. Deaton

2. Frost

3. Kamath

4. Sloan

داده‌های آزمایش ۴ مشاهده می‌شود که انحراف مطلق فشار به مراتب بیشتر از ۱۰ درصد است. از این رو، نتیجه‌های آزمایش ۴ به‌عنوان داده مشکوک حذف می‌شوند. همچنین، درصد انحراف مطلق فشار در روش جدید این پژوهش نسبت به داده‌های تجربی و تخمین مدل‌سازی ترمودینامیکی آماری پژوهشگران دانشگاه کترین استرالیا همان‌گونه که مشاهده شد به مراتب کمتر از ۱۰ درصد قابل قبول است.

تعادلی یکسان باشد، دمای تعادلی در روش‌های متفاوت نباید از $\pm 2\text{ K}$ تجاوز کند. همچنین، در صورتی که دماهای تعادلی یکسان باشد، بیشینه تفاوت فشار نباید از ± 10 درصد زیادتر شود. در جدول ۳ با توجه به این که برای میانگین آزمایش‌های ۱، ۲ و ۳ درصد انحراف مطلق فشار برای داده‌های دیتون و فراست، رابطه تصحیح کامات، نرم افزار CSMHYD و نرم‌افزار AQUAlibrium به ترتیب ۵/۶۶، ۲/۴۹، ۱/۸۸ و ۹/۵۳ است که کمتر از ۱۰ درصد قابل قبول است. در مورد

جدول ۲ مقدارهای درون‌یابی شده فشار برحسب Psia برای سایر روش‌های گزارش شده در منابع علمی در دمای به‌دست‌آمده در

این پژوهش برحسب درجه سلسیوس

شماره آزمایش (درجه سلسیوس)	دما	فشار تجربی در این پژوهش (Psia)	نرم افزار AQUAlibrium	نرم افزار CSMHYD	تصحیح کامات	داده‌های تجربی دیتون و فراست
۱	۱۱٫۲	۲۶۶٫۴۴	۳۰۲٫۵۴	۲۶۱٫۰۷	۲۶۸٫۲	۲۹۰٫۱۴
۲	۱۰٫۷	۲۶۶	۲۸۱٫۴۲	۲۴۴٫۲۵	۲۵۳٫۱۵	۲۷۰٫۴۲
۳	۱۱٫۱	۲۶۵٫۵۷	۲۹۹٫۰۵	۲۵۷٫۴۵	۲۶۱٫۰۱	۲۸۶٫۱۷
۴	۷٫۷	۲۰۷٫۱۲	۱۸۵٫۰۳	۱۶۶٫۵۱	۱۸۶٫۴۳	۱۸۰٫۷۲

جدول ۳ درصد انحراف مطلق فشار به‌دست‌آمده از این پژوهش در مقایسه با سایر روش‌های

تخمین فشار تعادلی و میانگین انحراف مطلق آن‌ها

شماره آزمایش	نرم‌افزار AQUAlibrium	نرم‌افزار CSMHYD	تصحیح کامات	داده‌های تجربی دیتون و فراست
۱	۱۱/۹۳	۲/۰۶	۰/۶۶	۸/۱۷
۲	۵/۴۸	۰/۴۵	۵/۰۷	۱/۶۳
۳	۱۱/۱۹	۳/۱۵	۱/۷۴	۷/۱۹
۴	۱۱/۹۴	۲۴/۳۹	۱۱/۰۹	۱۴/۶
میانگین آزمایش‌های ۱، ۲ و ۳	۹/۵۳	۱/۸۸	۲/۴۹	۵/۶۶

نتیجه‌گیری

آمده از سه آزمایش در سامانه واکنشگاهی Buchi برای تشکیل هیدرات گازی اتان همخوانی بسیار خوبی با داده‌های دیتون-فراست و نیز با تخمین نرم‌افزارهای AQUAlibrium و

در این پژوهش، تغییرهای فشار سامانه در مدت سردکردن با مفاهیم سری‌های زمانی و تشخیص نقطه تغییر برای تعیین نقاط تعادلی تشکیل هیدرات به‌کارگرفته شد. نتیجه‌های به‌دست-

را که به‌طور دقیق برابر با شرایط تجزیه تعادلی هیدرات است، با دقت زیاد تعیین کند.

سپاسگزاری

نویسنده مقاله از پژوهشگاه صنعت نفت برای تامین مالی و نیز از پروفسور Nimalan Gnanendran به‌خاطر در اختیار قرار دادن فایل داده‌های مربوط به ماده سطح‌فعال 1000 ppm pTSA صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نماید.

CSMHYD از خود نشان داد. همچنین، داده‌های پژوهشگران دانشگاه کترین استرالیا در نمونه حاوی 1000 ppm از ماده سطح‌فعال pTSA برای تشکیل هیدرات گازی متان با روش این پژوهش، بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که فشار تعادلی هم به داده‌های تجربی و هم به تخمین مدل‌سازی برمبنای ترمودینامیک آماری نویسندگان بسیار نزدیک بود. از این‌رو، می‌توان گفت روش جدید ارائه‌شده در این پژوهش قادر است در زمان بسیار کوتاهی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گازی

مراجع

- [1] Sloan ED. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Second Edition. USA: Marcel Dekker Inc; 1998.
- [2] Sloan ED, Koh CA. Clathrate Hydrates of Natural Gases. Third edition. USA: CRC Press; 2008.
- [3] Smith A. Phase Equilibria of Refrigerant Gas Hydrate Systems in the Presence of Sucrose [dissertation]. [South African]: University of KwaZulu-Natal; 2015.
- [4] Englezos P. Phase equilibria in gas hydrate forming systems in the presence of electrolytes or methanol, and estimation of interaction of parameters in equations of state. [PhD Dissertation]. [Canada]: University of Calgary; 1990.
- [5] Burgass RW, Tohidi B, Danesh A, Todd AC. Application of quartz crystal microbalance to gas hydrate stability zone measurements. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates; 2002 May 19-23. Yokohama Japan.
- [6] Burgass RW, Tohidi B, Danesh A, Todd AC. Clathrate hydrate dissociation point detection and measurement. Heriot- Watt University: US Patent 6298724. 1999.
- [7] Burgass RW. Applications of quartz crystal microbalance technology in petroleum engineering, demonstrated by studies of wax, asphaltene, hydrates, ice, diesel additives and anti-deposition coatings. [Dissertation]. [Scotland]: Heriot-Watt University; May 2015.
- [8] Gaikwad N, Kim H, Bhattacharjee G, Sangwai JS, Kumar R, and Linga P. Thermodynamics, kinetics, morphology, and raman studies for sH hydrate of methane and cyclo octane. Energy & Fuels. 2023;3(3):173-183. doi: org10.1021/acsengineeringau.2c00050
- [9] Gnanendran N, Amin R. Equilibrium hydrate formation conditions for hydrotrope-water-natural gas systems. Fluid Phase Equilibria. 2004;221(1-2):175-187. doi: org/10.1016/j.fluid.2004.04.013
- [10] Kawasaki T, Kikuchi K, Terasaki D, Okui T, Miyata K, Hiramaya H, Ihara M. Composition of guests in hydrates from gas mixtures. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates; 2002 May 19-23. Yokohama Japan.
- [11] Aminnaji M, Anderson R, Tohidi B. Experimental measurement of multiple hydrate structure formation in binary and ternary natural gas analogue systems by isochoric equilibrium methods. Energy & Fuels. 2021;35(11):9341-9348. doi: org/10.1021/acs.energyfuels.1c00792
- [12] Sloan ED. Personal communication.
- [13] Irandoukht A, Brijanian H, Dehghani-Mobarakeh M. Determination of thermodynamic equilibrium conditions for the formation of methane gas hydrate using a fast

- empirical method. JARC (Journal of Applied Research in Chemistry). 2014;8(2):27-35.
- [14] Irandoukht A, Brijanian H. Determination of thermodynamic equilibrium conditions of ethane and propane gas hydrates using a direct and fast empirical method. JARC (Journal of Applied Research in Chemistry). 2022; 16(3):99-108. **doi: org/10.30495/jacr.2022.1964583.2051**
- [15] Yamotomo Y, Komia T, Kawamura T, Yoon JH, Kang SP, Okita S. Studies on separation and purification of guest component studies on separation and purification of guest component. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates; 2002 May 10-23. Yokohama, Japan.
- [16] Tohidi B, Burgass RW, Danesh A, Todd AC. Experimental study on the causes of disagreements in methane hydrate dissociation data. Annals New York Academy of Sciences. 1994;715:532-534. **doi: org/10.1111/j.1749-6632.1994.tb38877.x**
- [17] Ouar H, Cha SB, Wildeman TR, Sloan ED. The formation of natural gas hydrates in water-based drilling fluids. Trans IChemE. 1992;70(A):48-54.
- [18] Ivanic J, Huo Z, Sloan ED. Improved hydrate equilibrium measurements in ternary gas and black oil systems. Fluid Phase Equilibria. 2004;222-223:303-310. **doi: org/10.1016/j.fluid.2004.06.044**
- [19] Tohidi B, Ostergaard KK, Danesh A, Todd AC, Burgass RW. Structure-H gas hydrates in petroleum reservoir fluids. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2001;79:384-391. **doi: org/10.1002/cjce.5450790311**
- [20] Song KY, Kobayashi R. Final hydrate stability conditions of methane and propane mixtures in the presence of pure water and aqueous solutions of methanol and ethylene glycol. Fluid Phase Equilibria. 1989;47:295-308. **doi: org/10.1016/0378-3812(89)80181-5**
- [21] Tohidi B, Burgass RW, Danesh A, Østergaard KK, Todd AC. Improving the accuracy of gas hydrate dissociation point measurements. Annals of the New York Academy of Sciences. 2006;912(1):924-931. **doi: org /10.1111/j.1749-6632.2000.tb06846.x**
- [22] Eslamimanesh A. Thermodynamic studies on semi-clathrate hydrates of TBAB + gases containing carbon dioxide. [PhD Dissertation]. [Paris]: MINES Paris Tech.; 2012.
- [23] Najibi SH, Abkhiz V, Naderi A, Kordestani A. Experimental investigation of hydrate formation in a high pressure cell and comparison of the results with thermodynamic models. International Conference on Chemistry and Chemical Engineering. 2010 August 1-3; Kyoto, Japan. **doi: 10.1109/ICCCENG.2010.5560392**
- [24] Najibi SH, Chapoy A, Haghghi H, Tohidi B. Experimental determination and prediction of methane hydrate stability in alcohols and electrolyte solutions. Fluid Phase Equilibria. 2009;275(2):127-131. **doi: org/10.1016/j.fluid.2008.09.020**
- [25] Aliya K. Determination of hydrate formation conditions of drilling fluids [MSc Dissertation]. [Turkey]: Middle East Technical University; 2007.
- [26] Chen GJ, Sun CY, Ma CF, and Guo TM. A new technique for separating (Hydrogen + Methane) gas mixtures using hydrate technology. Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates; 2002 May 19-23; Yokohama, Japan.
- [27] Basseville M. and Nikiforov IV. Detection of abrupt changes: Theory and application. USA: Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs; 1993.
- [28] BS 5701-1. Guide to data analysis, quality control and improvement using cusum techniques, Part 1-4. UK: British Standards Institution; 2003.
- [29] ISO/TR 7871. Cumulative sum chart–Guidance on quality and data analysis using CUSUM techniques. First edition. Switzerland: International Organization for Standardization; 1997.
- [30] Box GEP, Jenkins GM, Reinsel GC. Time series analysis forecasting and control. Fourth edition. USA: John Wiley & Sons Inc; 2008.

استفاده از روش‌های آماری تحلیل سری‌های زمانی برای تعیین ...

[31] Montgomery DC, Jennings CL, Kulahchi M. Introduction to time series analysis and forecasting. Second edition. USA: John Wiley & Sons Inc; 2015.

[32] Carroll JJ. Natural gas hydrates a guide for engineers. Second edition. USA: Gulf Professional Publishing; 2009.

Application of statistical methods of time series analysis for a very fast and accurate determination of equilibrium thermodynamic conditions of gas-liquid water-hydrate systems in isochoric operation

A. Irandokht

Retired Assistant Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

Abstract: In this research work, a very fast and accurate new method for determining equilibrium thermodynamic conditions in gas-liquid water-hydrate systems is presented. In this method, only temperature and pressure data in the cooling trace are needed to determine the equilibrium points of hydrate formation. The required time to obtain equilibrium thermodynamic conditions for gas hydrate formation are greatly reduced and more accurate results are obtained, using statistical concepts of time series analysis as well as cumulative sum technique in change point detection. With this method, four experiments were performed to determine the equilibrium thermodynamic conditions for ethane gas hydrate. The average percentage of absolute deviations obtained with Deaton-Frost experimental data, Kamath's correction relationship, and AQUAlibrium and CSMHYD softwares were 5.67, 2.49, 9.54, and 1.89, respectively. In addition, the experimental data obtained by Curtin University researchers in Australia about the effect of 1000 ppm of pTSA surfactant in methane hydrate were investigated with this method. The absolute deviation percentage compared to the experimental data and their statistical thermodynamic modeling estimate were 0.23 and 1.89, respectively.

Keywords: Isochoric operation, Cooling trace, Change point detection, Cumulative sum technique, Time series analysis