

# محاسبه تعادلات فازی بخار-مایع با استفاده از روش جایگزینی متوالی شتاب یافته

حمید مدرس  
استادیار

علی بهرامی  
دانشجوی دوره دکتری

وحید تقی خانی  
دانشجوی دوره دکتری

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

## چکیده

در این مقاله روشی جهت انجام محاسبات تعادل دو و سه فازی هم-دما - هم فشار برای سیستم‌های مایع - بخار و مایع - مایع - بخار مورد بررسی قرار می‌گیرد. هدف به دست آوردن تعداد و ترکیب فازهای نهایی حاصل از مخلوطی است که ترکیب کل، دما و فشار آن معلوم می‌باشد. محاسبات تعادلی شامل دو بخش آزمون پایداری و محاسبات تبخیر ناگهانی می‌باشد. در اینجا روش Michelsen برای آزمون پایداری و روش Accelerated Successive Substitution Method (ACSS) که در آن معادلات غیرخطی حاصل از بیلان جرم و تعادل ترمودینامیکی با در نظر گرفتن K-value ها به عنوان متغیر مستقل حل می‌شوند، برای محاسبات تبخیر ناگهانی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای محاسبه فوگاسیته فازهای گاز و مایع از معادله حالت Peng-Robinson و Mixing - Rule آن استفاده می‌شود. در انتها نتایج محاسبات تعادل فازی برای چند سیستم شامل سازندگان غیرقطبی با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه و مشاهده گردید روش پیشنهادی می‌تواند به نحو مطلوبی ویژگی‌های فازی این سیستم‌ها را پیش‌گویی نماید.

## *Vapor-Liquid Phase Equilibria Calculations Using Accelerated Successive Substitution Method*

H. Modarress  
Assistant Professor

A. Bahrami  
Ph.D. Student

V. Taghikhani  
Ph.D. Student

Chemical Eng. Dept. Amirkabir Univ. of Tech.

### Abstract

*In this paper a method for calculating two and three phases equilibrium in isothermal-isobaric systems of Liquid-Vapor and Liquid-Liquid-Vapor have been considered. The aim of calculations was to obtain the number of existing phases and their final flash compositions resulted for a mixture in which the temperature, pressure and total bulk composition are known.*

*The equilibrium calculation includes two parts: phase stability test and flash vaporization calculations. The Michelsen method was used for phase stability test and then Accelerated Successive Substitution Method (ACSS) was applied*

*in which the nonlinear equations resulted from mass balance and phase equilibrium were solved by considering  $k$ -values as independent variables. To calculate fugacities of gas and liquid phases Peng Robinson equation of state and its relevant mixing rule was used. Finally, phase equilibrium calculations for a number of systems containing non-polar components were compared with the experimental data. The results indicated that the proposed method has the ability of predicting phase equilibrium characteristics for these systems.*

## مقدمه

Shah [۷]، و Michelsen [۵] تحقیقاتی جهت انجام آزمون پایداری فازها داشته اند. روش پایداری که Michelsen [۵] مورد استفاده قرار داد براساس حداقل کردن انرژی آزاد گیبس کل سیستم می باشد که در این مقاله نیز از همین روش جهت انجام آزمون پایداری استفاده شده است. جهت انجام این کار داشتن معادله حالتی که بتواند به خوبی رفتار مخلوط را پیشگویی کند ضروری است. از جمله معادلات حالتی که رفتار مناسبی را برای هیدروکربورها نشان می دهد معادله حالت Peng-Robinson است [۱۸] و [۱۹]. در این مقاله نیز از معادله حالت Peng-Robinson به منظور به دست آوردن برخی خواص ترمودینامیکی استفاده شده است. روش به کار گرفته شده برای انجام محاسبات تبخیر ناگهانی نیز روش Accelerated Successive Substitution Method (ACSS) می باشد. ضمن قابل قبول بودن نتایج حاصل از الگوریتم به کار گرفته شده در این مقاله جهت انجام محاسبات تعادلی بخار-مایع در مقایسه با نتایج تجربی سرعت بالای انجام محاسبات و در نتیجه کوتاهی زمان محاسبات از نتایج قابل توجه در این کار است.

## ۱- محاسبات

الگوریتم استفاده شده جهت انجام محاسبات تعادل، شامل دو بخش تحلیل پایداری و محاسبات تبخیر ناگهانی می باشد (Michelsen [۵]، Nghiem and Li [۸]، و Trangenstein [۹]). در ابتدا ترکیب کلی مخلوط از نظر پایداری مورد بررسی قرار می گیرد. اگر تشخیص داده شود که مخلوط ناپایدار است، یک فاز دیگر به سیستم افزوده می شود و بخش دوم محاسبات جهت تعیین ترکیب این سیستم دو فازی انجام می پذیرد. اما اگر تحلیل پایداری بیان نماید که مخلوط پایدار است، نیازی به انجام محاسبات بخش دوم نخواهد بود. پس از آن که ترکیب دو فاز در تعادل محاسبه گردید،

بررسی سیستم های در حال تعادل و محاسبه ترکیب فازهایی که با یکدیگر در حال تعادل هستند، یکی از مسائل بسیار مهم و ضروری در صنایع شیمیایی می باشد. از جمله فرآیندهایی که محاسبات تعادل فازی در آنها نقش کلیدی دارد، می توان به واکنش هایی که محصولات آنها تشکیل فازهای غیرقابل انحلال می دهد، اشاره کرد. در هر یک از بررسی های فوق الذکر وجود اطلاعات مربوط به نحوه تعادل فازها جهت طراحی و تجهیز فرآیندها امری ضروری است.

روش های مختلفی جهت انجام محاسبات تعادل فازی توسط افراد مختلف به کار گرفته شده است که از آن جمله می توان به Heidmann [۱]، Gautam and Seider [۲]، Soares et al. [۳]، و Mehra [۶] اشاره کرد. هر یک از افراد فوق الذکر روش هایی براساس حداقل کردن انرژی آزاد گیبس کل سیستم با محدودیت های ناشی از موازنه جرمی ارائه دادند. به دلیل پیچیدگی و کندی این روش ها، بعدها پژوهشگرانی از قبیل Nghiem and Boston [۴]، Michelsen [۵]، Heidmann [۸]، و [۱] روش هایی برای حل دستگاه معادلات غیرخطی حاصل از موازنه جرم و معادلات تعادلی براساس روش های تکرار پیشنهاد کردند. روش های حل دستگاه به حدس اولیه به حدی حساس می باشند که عدم دقت در حدس اولیه باعث واگرایی نتایج حاصل و عدم تطابق آنها با مقادیر تجربی خواهد گردید. Mehra et al. [۶] روشی موسوم به Accelerated Successive Substitution Method ارائه نمود که بر این نقطه ضعف غلبه می نماید.

روش بررسی شده در این مقاله استفاده از ترکیب معادلات مربوط به موازنه جرم و معادلات تعادلی حاکم بر سیستم می باشد. قبل از انجام محاسبات تعادل، بحث آزمون پایداری ترمودینامیکی فازها امری ضروری است. Heidmann [۱]، Gautam and Seider [۲]،

است به دست آید. سپس از روش Newton - Raphson که سریعتر به پاسخ نهایی می‌رسد، استفاده می‌شود. روش اخیر در صورتی که حدس اولیه مناسبی انتخاب نشود و اگر خواهد بود و علت استفاده از روش اول در ابتدای شروع محاسبات، همین نکته می‌باشد. رابطه استفاده شده در روش successive substitution عبارت است از:

$$Y_i^{k+1} = \exp [h_i - \ln \varphi_i(\bar{y})] \quad i = 1, \dots, n_c \quad (5)$$

و برای روش Newton-Raphson:

$$\bar{Y}^{k+1} = \bar{Y}^k - (\bar{J})^{-1} \bar{r} \quad i = 1, \dots, n_c \quad (6)$$

$\bar{J}$  ماتریس ژاکوبین است و به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$J_{js} = \left( \frac{\partial r_i}{\partial Y_s} \right)_{Y_m(m \neq s)} = \frac{1}{\sum_{r=1}^{n_c} Y_r} + \frac{\partial}{\partial Y_s} [\ln(y_i \varphi_i(\bar{y}))]_{Y_m(m \neq s)} \quad (7)$$

$r_i$  عبارت است از باقیمانده (residual) مربوط به معادله  $i$  از دستگاه (۲) و به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$r_i = \ln Y_i + \ln \varphi_i(\bar{y}) - h_i \quad i = 1, \dots, n_c \quad (8)$$

روش محاسبات یاد شده را می‌توان به مراحل زیر خلاصه نمود:

- ۱-  $h_i$  از معادله (۴) محاسبه می‌شود.
- ۲- مقادیری برای متغیر  $Y_i$  حدس زده می‌شود.
- ۳-  $\varphi_i(\bar{y})$  به کمک معادله حالت انتخاب شده محاسبه می‌شود.  $(\bar{y})$  طبق رابطه (۲) تعریف شده است.
- ۴- در صورت برقراری شرط‌های:

$$\max |r_i| \leq \epsilon_{con} \quad i = 1, \dots, n_c \quad (9)$$

معادله (۲) حل شده است.

- ۵- اگر شرط‌های (۹) برقرار نشده باشند، در صورت برقراری شرط‌های زیر، در ادامه محاسبات از روش Newton-Raphson استفاده خواهد شد:

جهت بررسی تشکیل فاز سوم، پایداری یکی از این دو فاز مورد آزمون قرار می‌گیرد. اگر تحلیل پایداری نشان دهد که این فاز پایدار است، مخلوط تنها دو فاز دارد. اما اگر تشخیص به ناپایداری داده شود، یک فاز سوم نیز به سیستم افزوده می‌شود و محاسبات جهت تعیین ترکیب تعادلی سه فاز ادامه می‌یابد.

### ۱-۱- تحلیل پایداری فاز

تحلیل پایداری روی مخلوطی با ترکیب  $\bar{z}$  عبارت است از جستجو به دنبال فاز فرضی که وقتی با آن مخلوط ترکیب شود، انرژی آزاد گیبس مخلوط را کاهش دهد. شکل ریاضی شرط یاد شده عبارت است از:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{n_c} y_i [\mu_i(\bar{y}) - \mu_i(\bar{z})] < 0 \quad (1)$$

$\mu_i$  پتانسیل شیمیایی سازنده  $i$ ، و  $y_i$  کسر مولی سازنده  $i$  در فاز فرضی است. اگر هیچ مجموعه‌ای از  $y_i$ ها پیدا نشود که شرط (۱) برای آن برقرار باشد، مخلوط مورد آزمون پایدار است. به عکس اگر یک مجموعه از  $y_i$  یافت شود که این شرط برای آن صدق نماید، مخلوط ناپایدار است.

به منظور تعیین نقاط ایستا (stationary)، مجموعه معادلات غیرخطی زیر در فشار ثابت حل می‌شود.

$$\ln Y_i + \ln \varphi_i(\bar{y}) - h_i = 0 \quad i = 1, \dots, n_c \quad (2)$$

کسر مولی  $\bar{y}$  با  $\bar{y}$  دارای رابطه زیر است:

$$y_i = \frac{Y_i}{\sum_{s=1}^{n_c} Y_s} \quad i = 1, \dots, n_c \quad (3)$$

و

$$h_i = \ln z_i + \ln \varphi_i(\bar{z}) \quad i = 1, \dots, n_c \quad (4)$$

وقتی جوابی برای معادله (۲) یافت شود، پایداری فاز با بررسی مجموع متغیرهای  $\bar{y}$  تعیین می‌شود. اگر این مجموع از یک کوچکتر و یا با آن مساوی باشد، فاز پایدار و در غیر این صورت ناپایدار است.

حل معادله (۲) شامل دو مرحله است. در ابتدا از روش successive substitution استفاده می‌شود تا یک تخمین اولیه که به حد کافی به پاسخ نهایی نزدیک

$$\max |r_i| \leq \varepsilon_{swt} \quad i = 1, \dots, n_c \quad \text{برای (۱۰)}$$

۶- در صورتی که شرط های (۱۰) برقرار نباشند، مقادیر جدیدی از  $Y_i$  با استفاده از (۵) محاسبه می شوند و محاسبات از مرحله ۳ ادامه می یابد. اگر شرط (۱۰) برقرار باشد، محاسبات از مرحله ۷ ادامه خواهد یافت.

۷- مشتق های جزئی لازم جهت تعیین عضوهای ماتریس ژاکوبین  $\bar{J}$  محاسبه می شود.

۸- مقدار جدیدی از متغیر  $Y_i$  با استفاده از (۶) محاسبه می شود.

۹- مقادیر  $r_i$  با استفاده از (۸) به دست آمده و همگرا شدن دستگاه (۲) به کمک شرط (۹) بررسی می شود.

۱۰- اگر دستگاه (۲) همگرا نشده باشد، محاسبات از مرحله ۷ ادامه می یابد.

بعد از آنکه دستگاه (۲) به جواب رسید، پاسخ باید تحلیل شود تا پایداری مخلوط تعیین گردد. اولین آزمون آن است که برابر با ترکیب مورد آزمایش، یعنی  $Z_i$  نشود (trivial solution). به این منظور باید همواره شرط زیر برقرار باشد:

$$\left[ \sum_{i=1}^{n_c} (y_i - z_i)^2 \right]^{1/2} \geq \frac{\varepsilon_{triv}}{n_c} \quad (۱۱)$$

اگر این شرط برای یک مجموعه به دست آمده برقرار نباشد و یا اگر پس از تعداد تکرارهای مجاز، همگرایی حاصل نشود، حدس دیگری برای  $\bar{Y}$  زده می شود و کل محاسبات از ابتدا از سر گرفته می شود. اگر تمام محاسبات منجر به پاسخ بی اهمیت شود و یا هیچکدام از حدس های اولیه همگرا نشوند، فاز مورد آزمایش پایدار است.

اگر شرط (۱۱) برای یک مجموعه  $y_i$  که پاسخ دستگاه (۲) است برقرار باشد، شرط دیگری را باید برای تعیین پایداری آزمود. یک فاز در صورتی ناپایدار است که شرط زیر برقرار باشد:

$$\left( \sum_{i=1}^{n_c} Y_i \right) - 1 \geq \varepsilon_{stab} \quad (۱۲)$$

در غیر این صورت فاز مورد نظر پایدار است. اگر یک پاسخ برای دستگاه (۲) یافت شود که با اهمیت (nontrivial) باشد اما شرط (۱۲) برقرار نباشد، حدس اولیه دیگری برای  $\bar{Y}$  زده می شود و محاسبات از ابتدا تکرار می گردد. اگر هیچ پاسخی که نشان دهنده ناپایداری

ترکیب باشد یافت نشود، فاز مورد آزمون پایدار است. علاوه بر آزمون همگرایی پاسخ با اهمیت (nontrivial)، هر گاه یک  $\bar{Y}$  یافت شود که شرط  $\Delta G < 0$  برای آن برقرار باشد، رابطه (۱۲) آزموده می شود. در این صورت اگر شرط (۱۲) برقرار باشد می توان محاسبات را خاتمه داد و نتیجه گرفت که فاز مورد نظر ناپایدار است.

برای آزمون پایداری یک مخلوط یک فازی، از دو حدس اولیه می توان استفاده نمود. این دو حدس اولیه عبارتند از:

$$Y_i = z_i \cdot K_i \quad i = 1, \dots, n_c \quad \text{برای (۱۳)}$$

$$Y_i = \frac{z_i}{K_i} \quad i = 1, \dots, n_c \quad \text{برای (۱۴)}$$

k-value ها با استفاده از رابطه تجربی زیر محاسبه می شوند (Wilson [۱۰]).

$$K_i = \frac{P_{ci}}{P} \exp \left[ 5.37 (1 + \omega_i) \left( 1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad (۱۵)$$

آزمون پایداری یک مخلوط دو فازی مانند آزمون پایداری مخلوط یک فازی است. تنها تفاوت در این است که ترکیب یکی از دو فاز در معادله (۱) استفاده می شود. به عنوان حدس اولیه از چهار مجموعه زیر استفاده می شود:

$$Y_i = \frac{1}{2} (x_{i2} + x_{i3}) \quad i = 1, \dots, n_c \quad \text{برای}$$

$$Y_i = 0.999 \quad \text{و} \quad Y_i = \frac{0.001}{n_c - 1} \quad i = 2, \dots, n_c \quad \text{برای}$$

$$Y_i = \exp h_i \quad i = 1, \dots, n_c \quad \text{برای}$$

برای بررسی پاسخ های بی اهمیت باز هم باید از معادله (۱۱) استفاده نمود. اما این بار باید شرط را برای ترکیب هر دو فاز آزمود.

## ۱-۲- محاسبات تبخیر ناگهانی (Flash)

پس از آنکه پایداری یک مخلوط مشخص کردید، میزان و ترکیب هر فاز باید محاسبه گردد. به این منظور، دو روش متفاوت را می توان به کار گرفت.

۱- فرمولاسیون تبخیر ناگهانی با استفاده از روش جایگزینی متوالی شتاب یافته (accelerated succes-

$L_j$  نسبت مول‌های فاز  $j$  به کل مول‌های مخلوط می‌باشد. برای فاز مرجع،  $L_1$  با استفاده از قید زیر محاسبه می‌شود:

$$L_1 = 1 - \sum_{i=2}^{n_p} L_i \quad (21)$$

بنابر این کسرهای مولی فاز مرجع از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$x_{ij} = \frac{Z_i}{1 + \sum_{t=2}^{n_p} L_t \left( \frac{1}{K_{it}} - 1 \right)} \quad i = 1, \dots, n_c \text{ برای } (22)$$

کسر مولی‌های فازهای دیگر با استفاده از معادله (۱۷) محاسبه می‌گردند.

برای به دست آوردن  $L_j$  از معادله (۲۰) از روش نیوتون استفاده می‌شود. در هر تکرار (iteration)،  $L_j$  با معادله زیر بهنگام می‌شود:

$$L_j^{k+1} = L_j^k - \left( \bar{J} \right)^{-1} \bar{g} \quad (23)$$

اعضای ماتریس ژاکوبین عبارتند از:

$$j_{jk} = - \sum_{i=1}^{n_c} \frac{Z_i \left( \frac{1}{K_{ij}} - 1 \right) \left( \frac{1}{K_{ik}} - 1 \right)}{\left[ 1 + \sum_{t=2}^{n_p} L_t \left( \frac{1}{K_{it}} - 1 \right) \right]^2} \quad j, k = 2, \dots, n_p \text{ برای } (24)$$

و  $\bar{g}$  برداری است که اعضای آن تابعی از  $g_j$  داده شده در معادله (۲۰) هستند. همگرایی تکرار (iteration) با برقراری هر یک از شرط‌های زیر پذیرفته می‌شود:

$$\max |g_j| \leq \varepsilon_{con} \quad j = 2, \dots, n_p \text{ برای } (25)$$

$$\max |L_j^{k+1} - L_j^k| \leq \varepsilon_{con} \quad j = 2, \dots, n_p \text{ برای } (26)$$

به طور خلاصه می‌توان روند محاسبات روش ACSS را به شرح زیر ارائه نمود:

۱ - تخمین K-value ها.  
۲ - محاسبه توزیع فازها با استفاده از معادلات (۲۰) و (۲۱).

۳ - محاسبه ترکیب فازها با استفاده از معادلات (۲۲) و (۱۷).

(sive substitution method) یا به اختصار ACSS.

۲ - تعیین ترکیب فاز با استفاده از مینیم کردن انرژی آزاد گیبس به روش گرادیان‌های کاهش یافته (reduced gradients).

در اینجا روش اول مورد بررسی و استفاده قرار می‌گیرد.

## روش ACSS

معادله اصلی روش ACSS که توسط Mehra et al. [۶] ارائه گردیده است، با فرض فاز 1 به عنوان فاز مرجع عبارت است از:

$$K_{ij}^{k+1} = K_{ij}^k \exp \left( -\lambda^{k+1} \frac{f_{ij}}{f_{ij}} \right) \quad (16)$$

$\lambda^{k+1}$  ضریب شتاب (acceleration) است. مقادیر K-value به صورت نسبت کسر مولی سازنده‌ها در فاز مرجع به فاز دیگر تعریف می‌شوند:

$$K_{ij} = \frac{x_{ij}}{x_{ij}} \quad (17)$$

ضریب شتاب از رابطه برگشتی زیر محاسبه می‌شود [۶]:

$$\lambda^{k+1} = \frac{\lambda^k \sum_{j=2}^{n_p} \sum_{i=1}^{n_c} (r_{ij}^k)^2}{\left| \sum_{j=2}^{n_p} \sum_{i=1}^{n_c} (r_{ij}^{k-1} r_{ij}^k) - \sum_{j=2}^{n_p} \sum_{i=1}^{n_c} (r_{ij}^k)^2 \right|} \quad (18)$$

که در این رابطه:

$$r_{ij} = \ln \left( \frac{f_{ij}}{f_{ij}} \right) \quad j = 3, \dots, n_p \text{ و } i = 1, \dots, n_c \quad (19)$$

برای  $K = 0$  برابر با یک در نظر گرفته می‌شود که مانند این است که یک مرحله جانشینی پیاپی (successive substitution) انجام پذیرفته باشد. ضریب شتاب در محدوده  $1 \leq \lambda^{k+1} \leq 3$  نگاه داشته می‌شود. با داشتن ترکیب کلی و K-value های تخمین زده شده، میزان نسبی فازهای غیرمرجع با حل معادله تبخیر ناگهانی پیدا می‌شود:

$$g_j(L_2, \dots, L_{n_p}) = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{Z_i \left( \frac{1}{K_{ij}} - 1 \right)}{1 + \sum_{t=2}^{n_p} L_t \left( \frac{1}{K_{it}} - 1 \right)} \quad (20)$$

## ۲-۲- سیستم نیتروژن /CO<sub>2</sub>/ هیدروکربنها

Pedersen [۱۷] مشخصات دو نمونه مخلوط نیتروژن /CO<sub>2</sub>/ هیدروکربنها را که با نام های A و B مشخص نموده است ارائه داده و هر یک را در شرایط دما و فشار مشخص، تبخیر ناگهانی نموده است. مشخصات دو نمونه در جدول های ۳ و ۵ آمده است. همانطور که از جداول مشخص است جهت انجام محاسبات تبخیر ناگهانی از ترکیبات شبه جزء استفاده نشده است. در جدول های ۴ و ۶ نتایج محاسبات انجام شده در مقاله حاضر با داده های مرجع یاد شده مقایسه می گردد. اگرچه معادله حالت استفاده شده توسط آن مؤلفین، SRK است و در این مقاله از معادله حالت PR استفاده شده است، نتایج نزدیک به یکدیگر ولی با خطا نسبت به داده های آزمایشگاهی می باشند. در نتایج نهایی این مرجع، داده های ترکیبات C<sub>7+</sub> با یکدیگر جمع زده شده و ارائه شده اند. بنابراین برای مقایسه، نتایج این مقاله را برای ترکیبات C<sub>7+</sub> با یکدیگر جمع زده و در سطر آخر جدول (۴ و ۵) آورده ایم.

### بحث و نتیجه گیری

همانطور که در قسمت مقدمه ذکر شد روش های متعددی توسط پژوهشگران مختلف جهت انجام محاسبات تبخیر ناگهانی مخلوط های چند جزئی و هیدروکربورها ابداع و ارائه شده است. اما آنچه که باعث اختلاف روش های مذکور می گردد دقت در نتایج حاصل و کاهش در زمان انجام محاسبات می باشد. همانطور که بیان شد الگوریتم به کار رفته در این مقاله براساس استفاده از روش پایداری Michelsen و روش تبخیر ناگهانی ACSS می باشد. ویژگی مهم نتایج به دست آمده در این مقاله، دارا بودن دقت کافی و در برخی از موارد دقتی بیشتر از روش های ارائه شده توسط سایر پژوهشگران می باشد همچنین سرعت انجام محاسبات از دیگر خصوصیات روش به کار گرفته شده است.

بدیهی است که استفاده از معادلات حالت مناسب همراه با روش های عددی کارآمد، نتایج دقیقتری را به همراه خواهد داشت. همچنین بکارگیری روش مناسب برای سیستم های قطبی از جمله کارهای است که در آینده بررسی خواهد شد.

۴- محاسبه فوگاسیته سازنده ها برای هر فاز با استفاده از معادله حالت.

۵- محاسبه ضریب شتاب از معادله (۱۸).

۶- بهنگام کردن K-value ها از معادله (۱۶).

۷- آزمون همگرایی:

همگرایی هنگامی حاصل می شود که شرط زیر برقرار باشد:

$$\max |r_{ij}| \leq \epsilon_{con} \quad j = 2, \dots, n_p \text{ و } i = 1, \dots, n_c \quad (27)$$

۸- تکرار از مرحله ۲ با K-value های جدید در صورت همگرا نشدن محاسبات.

### نتایج

در این بخش روش ارائه شده برای چند سیستم مورد استفاده قرار می گیرد و نتایج با مقادیر تجربی و کار دیگر مؤلفان مقایسه می شود.

## ۲-۱- سیستم سه گانه C<sub>1</sub>/nC<sub>4</sub>/nC<sub>10</sub>

جدول ۱ نتایج روش ارائه شده را برای سیستم سه تایی C<sub>1</sub>/nC<sub>4</sub>/nC<sub>10</sub> در مقایسه با مقادیر تجربی و مقادیر پیش بینی شده [۱۲] نشان می دهد. در دما و فشارهایی که آزمایشات انجام شده اند، سیستم مذکور تشکیل دو فاز می دهد. شش ترکیب اولیه در مرجع یاد شده تبخیر ناگهانی شده و K-value های C<sub>1</sub>، C<sub>4</sub> و nC<sub>10</sub> گزارش شده اند. ستون های دیگر به ترتیب مربوط به معادله Schmidt-Wenzel و دو معادله مختلف Zudkevitch-Joffe-Redlich-Kwong (ZJRK) می باشند. ضرایب بر هم کنش (interaction coefficient) معادلات PR و SW در مراجع [۱۲] و [۱۳] و معادلات ZJRK در مراجع [۱۴] و [۱۵] ارائه شده اند. جدول ۲ ضرایب بر هم کنش را که از مرجع [۱۲] گرفته شده اند، برای معادله PR نشان می دهد.

از مقایسه نتایج دیده می شود که معادله PR اندکی بهتر از دیگر معادلات بررسی شده رفتار مخلوط C<sub>1</sub>/nC<sub>4</sub>/nC<sub>10</sub> را پیش بینی می نماید. همچنین دیده می شود که K-value های پیش بینی شده برای C<sub>1</sub> و nC<sub>4</sub> دقیق بوده، ولی مقدار مربوط به nC<sub>10</sub> از مقادیر تجربی انحراف قابل توجهی دارد.

جدول (۱) مقایسه نتایج مقالات مختلف برای سیستم سه تایی  $C_1/nC_4/nC_{10}$

مرجع ۱۵	مرجع ۱۲	SW از مرجع ۱۱	PR از مرجع ۱۱	مقاله حاضر	مقادیر تجربی	$x_i$	P (psia)	دما (°F)
۲.۷۶۴ ۰.۶۱۳ ۰.۰۲۲	۲.۷۷۳ ۰.۶۳۷ ۰.۰۳۱	۲.۸۵۰ ۰.۵۸۷ ۰.۰۳۳	۲.۸۰۰ ۰.۶۱۵ ۰.۰۳۵	۲.۸۲۷ ۰.۵۹۹ ۰.۰۳۵	$k_1=۳.۸۱۳$ $k_2=۰.۶۱۳$ $k_3=۰.۰۲۲$	$x_1=۰.۲۰۳$ $x_2=۰.۳۴۶$ $x_3=۰.۴۵۱$	۱۰۰۰	۲۸۰
۱.۸۲۱ ۰.۶۲۰ ۰.۱۱۱	۱.۸۶۷ ۰.۶۱۳ ۰.۰۹۹	۱.۸۷۳ ۰.۶۰۰ ۰.۱۰۹	۱.۸۴۴ ۰.۶۲۵ ۰.۱۱۹	۱.۸۶۷ ۰.۶۰۴ ۰.۱۱۶	۱.۸۶۱ ۰.۶۰۵ ۰.۱۲۲	۰.۴۰۲ ۰.۳۷۰ ۰.۲۲۸	۲۰۰۰	۲۸۰
۱.۴۸۸ ۰.۶۵۶ ۰.۱۸۲	۱.۴۷۵ ۰.۶۳۵ ۰.۱۵۶	۱.۴۷۹ ۰.۶۰۸ ۰.۱۶۵	۱.۴۶۰ ۰.۶۳۹ ۰.۱۸۰	۱.۴۶۹ ۰.۶۲۲ ۰.۱۷۸	۱.۴۵۹ ۰.۶۳۱ ۰.۱۹۳	۰.۵۷۵ ۰.۱۷۹ ۰.۲۶۶	۳۰۰۰	۲۸۰
۲.۰۸۶ ۰.۲۹۴ ۰.۰۰۹	۲.۱۷۳ ۰.۲۹۷ ۰.۰۰۸	۲.۱۵۵ ۰.۳۰۴ ۰.۰۰۶	۲.۱۳۰ ۰.۳۱۳ ۰.۰۰۹	۲.۱۴۳ ۰.۳۰۹ ۰.۰۰۹	۲.۱۷۴ ۰.۲۹۷ ۰.۰۱۳	۰.۲۵۳ ۰.۶۶۱ ۰.۰۸۶	۱۰۰۰	۱۶۰
۱.۸۱۷ ۰.۳۷۲ ۰.۰۳۳	۱.۸۶۲ ۰.۳۶۱ ۰.۰۲۸	۱.۸۶۷ ۰.۳۵۵ ۰.۰۲۸	۱.۸۵۰ ۰.۳۷۴ ۰.۰۳۴	۱.۸۵۷ ۰.۳۶۸ ۰.۰۳۴	۱.۸۵۴ ۰.۳۶۷ ۰.۰۳۹	۰.۴۵۹ ۰.۳۹۰ ۰.۱۵۱	۲۰۰۰	۱۶۰
۱.۲۱۷ ۰.۷۰۳ ۰.۰۳۰۵	۱.۲۵۴ ۰.۶۳۳ ۰.۰۲۱۸	۱.۲۶۳ ۰.۶۱۱ ۰.۰۲۱۱	۱.۲۴۷ ۰.۶۴۳ ۰.۰۵۴۱	۱.۳۱۰ ۰.۵۷۶ ۰.۱۷۷	۱.۲۱۳ ۰.۷۰۳ ۰.۰۳۳۰	۰.۶۶۳ ۰.۲۲۹ ۰.۱۰۸	۳۰۰۰	۱۶۰

جدول (۲) ضرایب برهم کنش بین سازنده های سیستم سه تایی

$$[12]C_1/nC_4/nC_{10}$$

	$C_1$	$nC_4$	$nC_{10}$
$C_1$	0.000	0.020	0.000
$nC_4$	0.020	0.000	0.035
$nC_{10}$	0.000	0.035	0.000

جدول (۶) مقایسه نتایج تبخیر ناگهانی نمونه B مرجع ۱۷ در

558.18 psi و 558.18 K

سازنده	این مقاله (معادله حالت PR)		مقادیر تجربی		پیش بینی با معادله حالت SRK با ضرایب اندرکنش صفر	
	$x_i$	$y_i$	$x_i$	$y_i$	$x_i$	$y_i$
N <sub>2</sub>	0.0003	0.0065	0.0000	0.0059	0.0003	0.0063
CO <sub>2</sub>	0.1056	0.0112	0.0035	0.0133	0.0055	0.0111
C <sub>1</sub>	0.1116	0.8665	0.1099	0.8484	0.1061	0.8566
C <sub>2-C<sub>6</sub></sub>	0.1099	1054	0.0911	0.1113	0.1047	0.1103
C <sub>4-C<sub>8</sub></sub>	0.1371	0.0104	0.1210	0.0198	0.1391	0.0147
C <sub>7-C<sub>15</sub></sub>	0.3961	0.0001				
C <sub>16-C<sub>26</sub></sub>	0.1569	0.0000				
C <sub>27-C<sub>76</sub></sub>	0.0825	0.0000				
C <sub>7+</sub>	0.6355	0.0001	0.6745	0.0013	0.6480	0.0010

### نامگذاری

- $f_{ij}$  فوگاسیته سازنده  $i$  در فاز  $j$
- $g_j$  تعریف شده با معادله ۲۰
- $\Delta G$  تغییر در انرژی آزاد مخلوط برای افزودن فاز فرضی
- $h_i$  تعریف شده با معادله ۴
- $\bar{J}$  ماتریس ژاکوبین
- $K_i$  K-value سازنده  $i$  در سیستم دو فاز
- $K_{ij}$  K-value سازنده  $i$  در فاز  $j$  سیستم سه فاز
- $L_j$  نسبت مول های فاز  $j$  به کل مول های مخلوط
- $n_c$  تعداد سازنده های سیستم
- $n_p$  تعداد فازهای سیستم
- $P$  فشار سیستم
- $P_{ci}$  فشار بحرانی سازنده  $i$
- $T_{ij}$  تفاضل لگاریتم فوگاسیته سازنده  $i$  در فاز  $j$  و لگاریتم فوگاسیته سازنده  $i$  در فاز مرجع
- $T$  دما
- $T_{ci}$  دمای بحرانی سازنده  $i$
- $x_{ij}$  کسر مولی سازنده  $i$  در فاز  $j$
- $\bar{y}$  کسر مولی سازنده  $i$  در فاز فرضی که برای انجام آزمون پایداری به ترکیب مورد آزمون افزوده می شود
- $\bar{Y}$  متغیر کمکی در انجام آزمون پایداری
- $\bar{z}$  ترکیب کلی مخلوط اولیه

جدول (۳) مشخصات نمونه A مرجع ۱۷

سازنده	درصد مولی	$T_c, K$	$P_c, atm$	$\omega$
N <sub>2</sub>	0.0064	492.45	227.16	0.040
CO <sub>2</sub>	0.0916	1070.16	547.56	0.225
C <sub>1</sub>	0.6880	667.38	343.08	0.008
C <sub>2-C<sub>3</sub></sub>	0.1354	664.44	604.26	0.123
C <sub>4-C<sub>6</sub></sub>	0.0394	504.21	811.26	0.225
C <sub>7-C<sub>10</sub></sub>	0.0230	464.52	1017.00	0.408
C <sub>11-C<sub>15</sub></sub>	0.0094	368.97	1175.94	0.656
C <sub>16-C<sub>48</sub></sub>	0.0068	217.56	1379.16	1.085

جدول (۴) مقایسه نتایج تبخیر ناگهانی نمونه A مرجع ۱۷ در

926.10 psi و 516.96 K

سازنده	این مقاله (معادله حالت PR)		مقادیر تجربی		پیش بینی با معادله حالت SRK با ضرایب اندرکنش صفر	
	$x_i$	$y_i$	$x_i$	$y_i$	$x_i$	$y_i$
N <sub>2</sub>	0.0009	0.0074	0.0005	0.0072	0.0009	0.0074
CO <sub>2</sub>	0.1006	0.0899	0.0572	0.0964	0.1018	0.0898
C <sub>1</sub>	0.2357	0.7720	0.2077	0.7559	0.2263	0.7701
C <sub>2-C<sub>3</sub></sub>	0.2311	0.1176	0.02235	0.1230	0.2318	0.1183
C <sub>4-C<sub>6</sub></sub>	0.1841	0.0125	0.2010	0.0166	0.1828	0.0139
C <sub>7-C<sub>10</sub></sub>	0.1441	0.0005				
C <sub>11-C<sub>15</sub></sub>	0.0600	0.0000				
C <sub>16-C<sub>48</sub></sub>	0.0434	0.0000				
C <sub>7+</sub>	0.2475	0.0005	0.3101	0.0009	0.2564	0.0006

جدول (۵) مشخصات نمونه B مرجع ۱۷

سازنده	درصد مولی	$T_c, K$	$P_c, atm$	$\omega$
N <sub>2</sub>	0.0034	492.45	227.16	0.040
CO <sub>2</sub>	0.0084	1070.16	547.56	0.225
C <sub>1</sub>	0.4913	667.38	343.08	0.008
C <sub>2-C<sub>3</sub></sub>	0.1076	661.50	608.76	0.126
C <sub>4-C<sub>6</sub></sub>	0.0734	488.04	836.28	0.242
C <sub>7-C<sub>10</sub></sub>	0.1969	371.91	1116.54	0.628
C <sub>16-C<sub>26</sub></sub>	0.0780	219.03	1366.92	0.039
C <sub>27-C<sub>76</sub></sub>	0.0410	144.06	1690.20	1.488



## نمادهای یونانی

$\varepsilon_{\text{triv}}$	آستانه پاسخ بی اهمیت در حل معادله پایداری	$\varepsilon_{\text{con}}$	آستانه همگرایی در حل معادلات پایداری و تبخیر
$\varphi_i$	ضریب فوگاسیته سازنده $i$	ناگهانی	
$\lambda$	ضریب شتاب در حل معادله $k$ -value	$\varepsilon_{\text{stab}}$	آستانه پایداری در آزمون پایداری فاز
$\mu_i$	پتانسیل شیمیایی سازنده $i$	$\varepsilon_{\text{swt}}$	آستانه تغییر روش از جانشینی پیاپی به نیوتونی
$\omega_i$	فاکتور اسنتریک سازنده $i$		در حل معادله پایدار

## مراجع

- [1] Heidmann. R. A., "Three-Phase Equilibria Using Equations of State." AICHE J. (1974) 20, 5, 847.
- [2] Gautam. R. and Seider. W. D. "Computation of Phase and Chemical Equilibria." AICHE J. (1979) 25. 991 - 1015.
- [3] Soares. M. E. Meonia. A. G.. McDermott. C. and Ashton. N. "Three Phase Flash Calculations Using Free Energy Minimization," Chem. Eng. Sci. 1982, 37 (4). 521.
- [4] Fourinier, R. L., and Boston. J. F., " A Quasi-Newton Algorithm for Solving Multiphase Equilibrium Flash Problems, " Chem. Eng. Symp. Ser. 1972, 8 (4-6). 305.
- [5] Michelsen. J. L., "The Isothermal Flash Problem: Part I, Stability, "Fluid Phase Equil, (1982) 9, 1-19.
- [6] Mehra, R. K., Heidmann. R. A., and Aziz K., "An Accelerated Successive Substitution Algorithm, "Can. J. Chem. Eng. (1983) 61. 590-596.
- [7] Shah, V. B., Development and Application of an E. O. S. Compositional Simulator. Ph. D. Thesis University of Toledo, Toledi, Ohio, 1980.
- [8] Nghiem, L. X., and Li, Y. K., "Computational of Multiphase Equilibrium Phenomena with an Equation of State, "Fluid Phase Equil, (1984) 17, 77-95.
- [9] Trangenstein, J. A., "Customied Minimization Techniques for Phase Equilibrium Computations in Reservoir Simulation," Chem. eng. Sci. (1987) 42. No. 12, 2847-2863.
- [10] Wilson, G. M., "A Modified Redich-Kwong Equation of State - Application to General Physical Data Calculations," 65th National AICHE Meeting, Cleveland, OH, May 4-7, 1969.
- [11] Firoozabadi, A., "Reservoir-Fluid Phase Behavior and Volumetric Prediction with Equations of State, "J.P.T (April 1988) 397 - 406.
- [12] Katz, D. L., and Firoozabadi, A., "Predicting Phase Behavior of Condensate / Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients," J.P.T (Nov. 1978) 1949-1955: Trans., AIME, 265.
- [13] Firoozabadi, A., Aziz, K., "Analysis and Correlation of Nitrogen and Lean Gas Miscibility," SPERE (Nov. 1986) 575-582.
- [14] Zudkevich, D., and Joffe, J., "Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redich-Kwong Equation of State," AICHE J.X (May 1970) 496-498.
- [15] Coats, K. H., "An Equation of State Compositional Model, "SPE J (Oct. 1980) 363-376.
- [16] Reamer. H. H., Fiskin, J. M., and Sage, B. H., "Phase Equilibrium in Hydrocarbon System: Phase Behavior in The Methane-n-Butane-Decane Systems at 160° F," Ind. & Eng. Chem. (Dec. 1949) 41, 2871-2875.
- [17] Pedersen, K. S., Thomassen, P., and Fredenslund, A., "Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons 3. Efficient Flash Calculation Procedures Using the SRK Equation of State, " Ind. & Eng. Chem., Process Res. Dev. (1983) 24, No. 4, 948 - 954.
- [18] P. M. W. Cornelisse. C. J. Peters and J. De-

swaan. Application of the Peng-Robinson-E. O. S. to Calculate Interfacial Tension and Profiles at Vapor-Liquid Interface, Fluid Phase Equil. Vol. 82, 1993, 119-129.

[19] Gupta, A. K., Bishnoi, P. R. and Kalogerakis ,

N., A Method for the Simultaneous Phase Equilibria and Stability Calculations for Multi-phase Reacting and Non-Reacting Systems, Fluid Phase Equil. vol. 63, 1991, 65-89.