

بررسی پایداری فازی^۱ در سیستم های تعادلی با استفاده از روش پیوستگی هموتویی در فضای موهومی

فرهنگ جلالی فراهانی

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

محسن جعفری

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۰/۴/۹، تاریخ تصویب ۸۰/۱۱/۱۳)

چکیده

تا کنون روش های بسیاری برای تجزیه و تحلیل مسایل مهندسی شیمی توسط محققین ارائه شده است، اطلاع از تعداد فاز های در حال تعادل برای یک سیستم تعادلی و محاسبه اجزای موجود در هر فاز مساله مهمی است که سالها ذهن محققین را به خود مشغول کرده است. در این میان روش ارائه شده توسط میکلسن (Michelsen, 1982) برای محاسبه تعداد فازهای در حال تعادل در یک سیستم تعادلی بیش از هر روش دیگری دست مایه کار محققین بوده است. صرف نظر از تحقیقات انجام شده به منظور نحوه بکار گیری روابط ترمودینامیکی در حل مساله پایداری فازی، حل معادلات حاصل از تحلیل مساله، همواره یکی از کلیدی ترین مراحل کار بوده است. بدلیل حضور معادلات پیچیده تئوری یا تجربی که اغلب معادلات غیر خطی هستند، همواره احتمال وجود جواب های متعدد برای دستگاه معادلات حاصل وجود دارد. ضعف روش های ریاضی متعارف در حل معادلات غیر خطی و عدم اطمینان از تعداد جواب ها، محققین را وادار به ارائه روش های جدید در تحلیل مسایل مهندسی کرده است. در مساله پایداری فازی، عدم اطمینان از تعداد جواب های سیستم معادلات غیر خطی حاصل از تحلیل پایداری، توأم با عدم اطمینان از تعداد فازهای در حال تعادل، اهمیت دستیابی به یک راه حل کلی برای اظهار نظر قطعی در مورد تعداد فازهای تعادلی موجود در سیستم را دو چندان کرده است. در این مقاله قصد داریم مساله پایداری فازی را با استفاده از روش پیوستگی هموتویی در فضای موهومی بسط و مشکلات موجود را مورد بررسی قرار دهیم.

واژه های کلیدی: پایداری فازی، پیوستگی هموتویی، فضای موهومی

مقدمه

کلیه روش های موجود در محاسبات تعادل فازی بوده است. در هنگام مینیمم سازی انرژی آزاد گیبس بدلیل طبیعت غیر خطی معادلات و پیچیدگی آنها دسترسی به تمام نقاط پایایی^۲ با استفاده از روش های ریاضی متداول امکان پذیر نیست. حل مساله پایداری فازی توسط بسیاری از محققین در حالات خاص توسعه یافته است. در نظر گرفتن صفحه مماس بر منحنی انرژی آزاد گیبس به عنوان ملاک پایداری فازی اول بار توسط گیبس (۱۸۷۳) مطرح گردید. Heidman و Mandhane (۱۹۷۲) مینیمم سازی انرژی آزاد گیبس را با استفاده از معادله حالت NRTL مورد بررسی قرار دادند، Gautam و Seider (۱۹۷۹) با استفاده از روش رند آنگوریتمی جهت

یکی از مشکلات موجود در بررسی سیستم های تعادلی که با وجود تحقیقات فراوان هنوز به طور کامل مرتفع نگردیده است، مساله پایداری فازی می باشد. تعیین تعداد فازهای در حال تعادل و بررسی اجزای موجود در این فازها یکی از اساسی ترین اصول طراحی تجهیزات پالایشگاهی و یکی از مهم ترین مباحث علم مهندسی شیمی می باشد. تمام روشهای ارائه شده به منظور انجام محاسبات تعادل فازی^۱ بر اساس معلوم بودن تعداد فازهای در حال تعادل شکل گرفته اند. در شرایط دما و فشار ثابت برای مخلوطی از اجزای مختلف، تعادل واقعی زمانی حاصل می شود که سیستم موجود دارای حداقل انرژی آزاد گیبس باشد. مینیمم کردن انرژی آزاد گیبس اساس

مسائل مهندسی به چشم می خورد یافتن یک روش کلی جهت بررسی وجود، و امکان پذیری تعیین ریشه های یک معادله می باشد. همیشه نمی توان به سادگی و به طور قطعی در مورد موجودیت ریشه های یک معادله و یا یک دستگاه معادلات اظهار نظر نمود، خصوصاً وقتی با معادلات غیر خطی سروکار داریم نه تنها نمی توان در رابطه با موجودیت جواب برای سیستم معادلات اظهار نظر کرد بلکه در صورت وجود جواب نیز قادر نیستیم به روشنی تعداد (دسته) جواب های ممکن را بیان کنیم. مساله دیگری که پس از حل مشکل تعیین موجودیت جواب مطرح می شود مساله تعیین جواب ها یا به عبارت روشن تر حل سیستم معادلات است. بدست آوردن جواب های مربوط به یک معادله (سیستم معادلات) همیشه بر اهمیت ترین بخش کار می باشد، چه بسا نتوانیم در رابطه با تعداد جواب های موجود یک معادله اظهار نظر نماییم ولی بتوانیم بعضی از جواب های موجود را با استفاده از روش های ریاضی متعارف بدست آوریم. در نهایت آخرین مرحله حل یک معادله بررسی امکان پذیری جواب های معادله می باشد. این مرحله در واقع ارتباط مستقیم با فیزیک مساله دارد و با توجه به محدودیت های مطرح در مساله بررسی می شود.

در روش پیوستگی هموتوپی از یک (دسته) حدس اولیه دلخواه به عنوان جواب مساله و افزودن یک پارامتر اضافی در سیستم معادلات (پارامتر هموتوپی) بهره گرفته می شود، این پارامتر با کمک یک (دسته) معادله مشخص (از پیش تعرف شده) مساله را با توجه به حدس اولیه انتخاب شده در یک مسیر پیوسته به سمت جواب واقعی سوق می دهد. این روش با جهت یابی خودکار از یک حدس اولیه دلخواه به سمت جواب های واقعی مساله (در صورت وجود) حرکت می کند و جواب (جواب های) مساله را تولید می نماید.

چنانکه می دانیم روش نیوتن که متداول ترین روش عددی در حل معادلات غیر خطی است با توجه به عدم همگرایی حدس های (به حد کافی) دور از جواب نهایی، در سیستم های محاسبات پیچیده چندان کارآمد نمی باشند.

Wayburn و Seader (1987) محدوده جواب دهی

مینیم سازی انرژی آزاد گیبس و انجام محاسبات تعادلی ارائه کردند. اولین روش موثر در حل مساله پایداری فازی با بهره گیری از صفحه مماس گیبس توسط Michelsen (۱۹۸۲) ارائه شد. Baker و همکارانش (۱۹۸۲) قابلیت استفاده از ملاک صفحه مماس گیبس را برای دستیابی به پایداری فازی در مخلوطها نشان دادند. McDonald و Floudas (۱۹۹۵) روشی را پیشنهاد کردند که می تواند با بکار گیری معادله حالت NRTL برای فاز مایع یک راه حل کلی برای مینیم سازی مطلق انرژی آزاد گیبس باشد. آنها همچنین الگوریتمی برای زمانی که معادله UNIQUAC برای فاز مایع بکار گرفته شود ارائه کرده اند. Sun و Seider (۱۹۹۵) مساله مینیم سازی انرژی آزاد گیبس را با استفاده از روش پیوستگی هموتوپی در فضای حقیقی مورد بررسی قرار دادند. Jalali و Seader (۲۰۰۰) مساله پایداری فازی را برای سیستم های چند فازی همراه با واکنش با استفاده از روش پیوستگی هموتوپی در فضای حقیقی بررسی کردند.

تمام روش های ارائه شده توسط محققین منتهی به یک دستگاه معادلات غیر خطی می گردند. بدلیل غیر خطی بودن معادلات مطرح در حل مساله پایداری فازی احتمال وجود چندین جواب متفاوت وجود دارد. در میان جواب های بدست آمده تنها یک جواب به عنوان جواب واقعی مساله قابل قبول است که با بررسی سطح انرژی آزاد گیبس برای جواب های حاصل می توان جواب قابل قبول مساله را تعیین نمود. مطلب اخیر در صورتی صحیح است که بتوانیم تمام جواب های موجود دستگاه معادلات را تولید کنیم. روش های متعارف حل معادلات قادر به تضمین ارائه تمام جواب های موجود نیستند. لذا استفاده از روشهای ریاضی پیشرفته ضروری به نظر می رسد. در این مقاله از روش پیوستگی هموتوپی در فضای موهومی به عنوان یک ابزار در حل مساله پایداری فازی استفاده می کنیم. لذا ابتدا به توضیح این روش و قابلیت های آن می پردازیم و سپس آن را در حل مساله پایداری فازی بکار می گیریم.

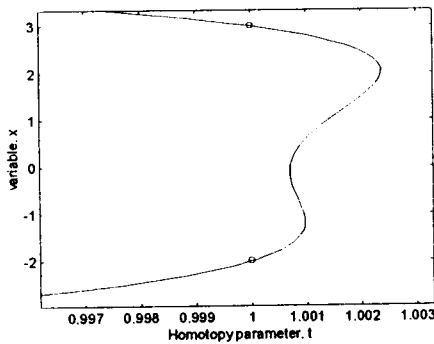
روش پیوستگی هموتوپی

یکی از عمده ترین مسائلی که امروزه در حل

هموتوپیی را برای متغیر x در فضای موهومی نشان می دهد.
مثال (۲)

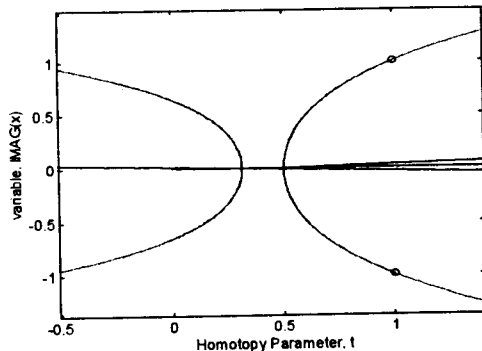
$$(x^2 + 1)(x^2 - x - 6) = 0 \quad (2)$$

این معادله در فضای حقیقی دارای ریشه های حقیقی (-۲) و (+۳) و در فضای موهومی دارای ریشه مزدوج ($\pm i$) می باشد. شکل (۲) نشان دهنده ریشه های حقیقی معادله می باشد، همانگونه که ملاحظه می شود پارامتر هموتوپیی در مسیر پیوسته خود جواب های مساله را پیدا می کند. این جواب ها بر روی شکل با دایره های کوچک نشان داده شده اند.



شکل ۲: مسیر هموتوپیی برای حل حقیقی مثال (۲).

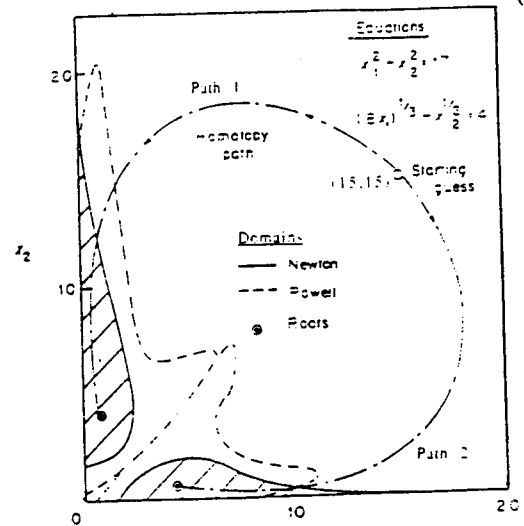
همچنین ملاحظه می شود که با تغییر پارامتر هموتوپیی مجهولات مساله در فضای موهومی نیز به سمت جواب های نهایی حرکت می کنند. این موضوع در شکل (۳) نشان داده شده است. در اینجا نیز تغییرات جزئی پارامتر هموتوپیی به تدریج سیستم معادلات توابع هموتوپیی را به سمت سیستم معادلات واقعی می برد و در نهایت با حل این معادلات جواب مساله حاصل می شود.



شکل ۳: مسیر هموتوپیی برای حل موهومی مثال (۲).

روش پیوستگی هموتوپیی با طول کمزای جزئی را برای سیستم معادلات مربوط به مثال (۱) مطابق با شکل (۱) نشان داده اند. که در آن محدوده جواب برای روش های عددی مختلف مقایسه شده است.
مثال (۱):

$$\begin{cases} x_1^2 + x_2^2 = 17 \\ (8x_1)^3 + x_2^2 = 4 \end{cases} \quad (1)$$



شکل ۱: بررسی اثر حدسهای اولیه برای رسیدن به جواب روش های مختلف حل عددی معادلات.

T.L. Wayburn and J.D. Seader, Computer and Chemical Engineering 11.7(1987)

اندکی تامل در شکل نشان می دهد که روش نیوتن در محدوده بسیار کوچکی از حدس های اولیه قادر به ارائه جواب می باشد، و حتی در صورت نزدیک بودن حدس اولیه به جواب باز هم نمی تواند هر دو ریشه را بطور همزمان بدست آورد. همچنین روش پاول^۴ صرف نظر از پیچیدگی هایی که نسبت به روش نیوتن دارد، اگر چه با استفاده از ترکیب روش تندترین کاهش^۵ و روش نیوتن بهبود قابل ملاحظه ای یافته است، هنوز نتوانسته به ازای حدس های اولیه با فاصله زیاد از جواب، همگرا شود. حال آنکه مشاهده میشود، روش پیوستگی هموتوپیی در روی شکل با یک حدس نسبتاً دور از جواب از روی دو مسیر متفاوت هر دو جواب مساله را یکجا ارائه می دهد.

همین مساله را می توان در فضای موهومی نیز مشاهده کرد. مثال (۲) با استفاده از یک حدس اولیه دلخواه مسیر

توابع هموتویی

در صورتیکه یک سیستم معادلات غیر خطی $f(\underline{x})$ را که در آن بردار تابع هدف و \underline{x} بردار متغیر های تابع می باشد، به صورت زیر تعریف کنیم:

$$\therefore f(\underline{x}) = 0$$

به طوری که تابع f از هر درجه ای مشتق پذیر باشد، همچنین بردار تابع هدف و بردار متغیرها هر دو در فضای حقیقی R^n تعریف شده باشند (یعنی: $f: R^n \rightarrow R^n$) در این صورت انواع توابع هموتویی را می توان به صورت زیر تعریف نمود.

توابع هموتویی همگی از یک شکل واحد به صورت زیر پیروی می کنند:

$$\begin{cases} H(\underline{x}, t) = t.f(\underline{x}) + (1-t).(g(\underline{x})) \\ g(\underline{x}) = (\text{arbitrary_function}) \end{cases} \quad (3)$$

در اینجا تابع $g(\underline{x})$ یک تابع دلخواه ساده است که بایستی در ابتدای کار ریشه های آن مشخص باشد. در واقع چنانکه از ظاهر تعریف تابع هموتویی (تابع $H(\underline{x}, t)$) بر می آید تابع $g(\underline{x})$ یک تابع شروع کننده محاسبات می باشد و به تدریج که مقدار پارامتر هموتویی (t) از صفر به سمت یک افزایش می یابد ارزش این تابع در محاسبات کم شده و تابع اصلی $f(\underline{x})$ بیشتر خود نمایی می کند و درست در نقطه $t=1$ ریشه های بدست آمده از تابع هموتویی به واسطه حل دستگاه معادلات ($H(\underline{x}, t)=0$) همان ریشه های مورد نظر مساله می باشند.

اگر چه تابع $g(\underline{x})$ یک تابع دلخواه مشخص می باشد ولی معمولاً از توابع استاندارد به منظور حل مسایل به روش هموتویی استفاده می شود. بسته به نوع تابع $g(\underline{x})$ مورد استفاده اسم هایی به روش های هموتویی داده شده است. که در زیر به طور مختصر به آنها اشاره خواهیم کرد.

۱- روش هموتویی نیوتن^۶

$$H(\underline{x}, t) = t.f(\underline{x}) + (1-t).(f(\underline{x}) - f(\underline{x}_0))$$

or,

$$H(\underline{x}, t) = f(\underline{x}) - (1-t).f(\underline{x}_0) \quad (4)$$

✓ فرم دوم همان ساده شده فرم اول است.

۲- روش هموتویی نقطه ثابت^۷

$$H(\underline{x}, t) = t.f(\underline{x}) + (1-t).(\underline{x} - \underline{x}_0) \quad (5)$$

۳- روش هموتویی نسبتی^۸

$$H(\underline{x}, t) = t.f(\underline{x}) + (1-t).f'(\underline{x}_0).(\underline{x} - \underline{x}_0) \quad (6)$$

در توابع هموتویی فوق، مقدار حدس اولیه برای شروع محاسبات است.

در میان توابع هموتویی گفته شده، روش هموتویی نیوتونی از محبوبیت بیشتری برخوردار است و مطالعات بیشتری روی آن صورت گرفته است. مثال زیر با بهره گیری از روش هموتویی نیوتنی حل شده است و مسیر هموتویی یکنواخت نشان دهنده همگرایی خوب روش و نظم صحیح سیستم معادلات است.

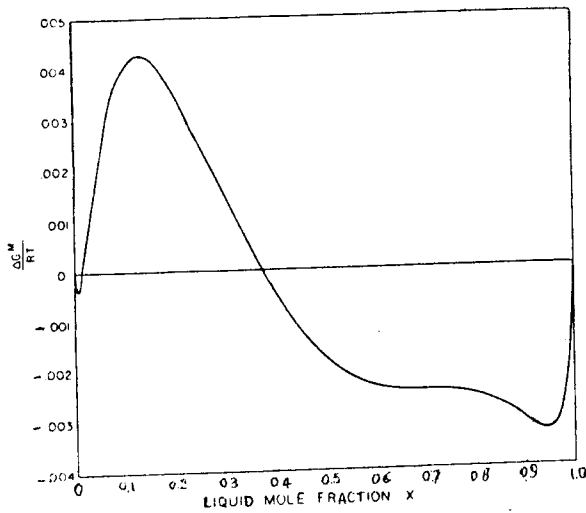
مثال ۳: داده های $x-y$ در شرایط فشار ۲۰ اتمسفر برای سیستم دوجزئی پروپیلن (۱) و ایزو بوتان (۲) را می توان با استفاده از معادله حالت SRK در تمام محدوده دو فاز بدست آورد. مطلوب است محاسبه اجزای مولی بخار و مایع در دمای 330°K .

(Stanley M. Walas, Phase Equilibria in Chemical Engineering, 1985, Example 6.6., pp 326-327)

ij	Substance	T_c	P_c	V_c	z_c	Ω^*	A	B
11	C_3H_6	365	45.6	181	0.275	0.148	8.4078	0.0569
22	i- C_4H_{10}	408.1	36.0	263	0.283	0.176	13.3125	0.0806

روابط فوق صرفاً بیان کننده تعادل فازی سیستم می باشند و تامین برقراری این روابط تضمین رسیدن به حالت پایدار سیستم نیست.

مطالعات Mandhane و Heidmann (1973) نشان می دهد که در سیستم مخلوط آب و نرمال بوتیل استات در چهار حالت مختلف می توان روابط پایداری فازی را برقرار نمود که تنها یکی از این حالات می تواند حالت تعادلی سیستم باشد. شکل (۵) این چهار حالت را نشان می دهد.



شکل ۵: منحنی تغییرات انرژی آزاد گیبس مخلوط برای سیستم آب و نرمال بوتیل استات.

تنها در یکی از چهار حالت تعادلی فوق پایداری مطلق وجود دارد و در سایر حالات پایداری نسبی می باشد. روش های متعددی برای تشخیص نقطه پایدار مطلق نسبت به سایر حالات نسبی دیگر ارائه شده اند، در این میان معیار پایداری میکلسن (Michelsen) موفق تر از سایر روش ها ظاهر شده است.

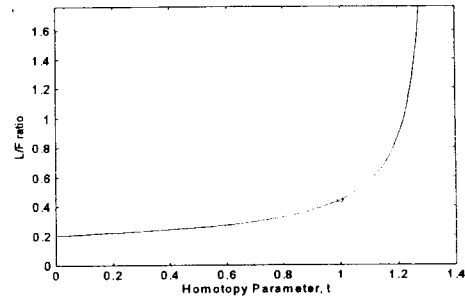
معیار پایداری میکلسن^{۱۰}

یک مخلوط از C جزء مختلف را در نظر می گیریم و فرض می کنیم انرژی آزاد کل سیستم G باشد.

$$G_0 = \sum_i n_i \cdot \mu_i^0 \quad (11)$$

نتایج در شکل (۴) ارائه شده است.

(جواب مساله در صفحه ۳۲۷ از کتاب والاس آمده است):
 $(T=330^\circ K, y_1=0.8898, x_1=0.8)$



شکل ۴: نحوه حرکت نسبت مولی مایع در مثال ۳ از حدس اولیه به سمت جواب.

روش هموتوپی قادر است به طور همزمان تمام سیستم معادلات را در کنار هم حل نماید. این مساله سبب شده تا معادلات علاوه بر تصحیح حدس اولیه در مراحل مختلف حل، رابطه بین مقادیر تصحیح شده را نیز تصحیح نمایند.

پایداری فازی^۹

پایداری فازی یکی از عمده ترین مسایل مهندسی شیمی است. پایداری یک سیستم به واسطه کمینه شدن انرژی آزاد گیبس (بیشینه شدن آنتروپی) سیستم می باشد.

$$(\partial G)_{P,T} = 0$$

and

$$(\partial^2 G)_{P,T} > 0$$

(۷)

که نتایج زیر از آن حاصل می شود:

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = f_i^{(3)} = \dots = f_i^{(NP)} \quad (8)$$

$$a_i^{(1)} = a_i^{(2)} = a_i^{(3)} = \dots = a_i^{(NP)} \quad (9)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots = \mu_i^{(NP)} \quad (10)$$

مقدار مثبت خواهد بود اگر و فقط اگر در نقاط پایایی^{۱۱} یعنی نقاطی که مشتق در آنها صفر می شود، مثبت باشد.

با مشتق گیری مستقیم از (M-1) متغیر مستقل نقاط پایایی سیستم را تعیین می کنیم.

$$\mu_i(y) - \mu_i^0 = k, \quad i = 1, 2, \dots, M-1 \quad (16)$$

که در آن k مقداری است مستقل از اندیس i . و مجموع فواصل موجود بر روی منحنی انرژی آزاد گیبس به صورت زیر بدست می آید.

$$F_{sp} = \sum_i y_i \cdot k = K \quad (17)$$

یعنی سیستم اولیه پایدار است اگر در تمام نقاط پایایی K عددی مثبت باشد.

- باید توجه داشت که نقطه $y=Z$ یک نقطه پایایی با

مقدار پایایی برابر 0 می باشد.

- در نقاط پایایی صفحات مماس بر سطح انرژی آزاد

گیبس موازی صفحه مماس در نقطه Z می باشند.

حال با به کار گیری یک معادله حالت در روابط فوق خواهیم داشت:

$$\frac{F(y)}{RT} = \sum_i^c y_i \cdot (\ln y_i + \ln \phi_i(y) - \ln z_i - \ln \phi_i(z)) \geq 0 \quad (18)$$

or

$$(\ln y_i + \ln \phi_i(y) - \ln z_i - \ln \phi_i(z)) = k \quad (19)$$

میکلسن متغیر جدید Y را به صورت زیر تعریف کرد.

$$Y_i = \exp(-k) \cdot y_i \quad (20)$$

در نتیجه داریم:

$$\ln Y_i + \ln \phi_i(y) - \ln z_i - \ln \phi_i(z) = 0 \quad (21)$$

چنانکه مشاهده می شود تمام اثر مقدار k در ترم Y_i اعمال شده است و مقدار عبارت برابر صفر گردیده است.

که در آن μ_i^0 پتانسیل شیمیایی جزء i در مخلوط می باشد.

حال اگر فرض کنیم این مخلوط به دو فاز با تعداد مولهای $(N - \varepsilon)$ و ε تقسیم گردد بطوریکه مقدار فاز دوم (ε) در آن بسیار جزئی باشد، و اجزای مولی فاز جدید را $(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_M)$ بنامیم، خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_I + G_{II} - G_0 \\ &= G(N - \varepsilon) + G(\varepsilon) - G_0 \end{aligned} \quad (12)$$

توسعه بسط تیلور برای تساوی فوق با صرف نظر از جملات درجه دو و درجات بالاتر از ε ، رابطه زیر را نتیجه می دهد:

$$\begin{aligned} G(N - \varepsilon) &= G(N) - \\ \varepsilon \cdot \sum_i y_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_N &= G_0 - \varepsilon \sum_i y_i \cdot \mu_i^0 \end{aligned} \quad (13)$$

or

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(\varepsilon) - \varepsilon \sum_i y_i \cdot \mu_i^0 = \\ \varepsilon \sum_i (\mu_i(y) - \mu_i^0) \end{aligned} \quad (14)$$

گفتیم که پایداری فاز اولیه مستلزم آن است که انرژی آزاد گیبس این فاز در مینیمم مطلق باشد. بنابراین معیار لازم برای پایداری به صورت زیر می باشد. (برای تمام y ها)

$$F(y) = \sum_i y_i \cdot (\mu_i(y) - \mu_i^0) \geq 0 \quad (15)$$

از نظر هندسی $F(y)$ فاصله عمودی از صفحه مماس بر سطح انرژی آزاد گیبس در نقطه مربوط به ترکیب اجزای اولیه تا صفحه مماس بر سطح انرژی آزاد گیبس در نقطه مربوط به ترکیب مولی فاز جدید بر این سطح است.

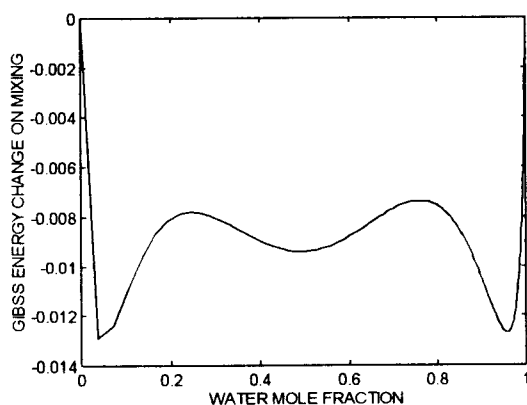
که در واقع معادله (۱۵) ملاک پایداری روش میکلسن است. از آنجایی که تمام نقاط مینیمم در محدوده داخلی است. $(y_i \geq 0, \sum_i y_i = 1)$ واقع شده اند، مقدار $F(y)$ یک

داده های مربوط به این سیستم عبارتند از:

$$\begin{cases} \Delta g(1,2) = 2072.9748 \\ \Delta g(2,1) = 2058.3746 \\ \alpha_{12} = \alpha_{21} = 0.4144 \end{cases}$$

حل

ابتدا منحنی تغییرات انرژی آزاد گیبس بر اثر اختلاط را رسم می کنیم (استفاده از مدل ترمودینامیکی (NRTL) :



شکل ۶: تغییرات انرژی آزاد گیبس مولی در اثر اختلاط با استفاده از مدل NRTL برای مثال ۴.

در اینجا چون با مدل های ترمو دینامیکی پارامتر اکتیویته سر و کار داریم به جای ضرایب فوگاسیته در معادله (۲۴) ضرایب اکتیویته قرار می گیرند. (این مطلب را می توان با وارد کردن ضریب اکتیویته در محاسبات انجام شده برای توضیح ملاک پایداری میکلسن و تکرار محاسبات برای این حالت جدید اثبات کرد)

$$\begin{cases} \ln Y_1 + \ln \gamma_1(y) - \ln z_1 - \ln \gamma_1(z) = 0 \\ \ln Y_2 + \ln \gamma_2(y) - \ln z_2 - \ln \gamma_2(z) = 0 \\ y_1 = \frac{Y_1}{\sum_i Y_i} = \frac{Y_1}{Y_1 + Y_2} \\ y_2 = \frac{Y_2}{\sum_i Y_i} = \frac{Y_2}{Y_1 + Y_2} \end{cases} \quad (25)$$

در سیستم فوق مقادیر z_i معلوم می باشند و به تبع آن مقادیر $\gamma_i(z)$ هم محاسبه می شوند. تنها مجهولات این

متغیر جدید Y_i را عدد مولی می گویند.

شرط پایداری آن است که در تمام نقاط پایایی مقادیر k مثبت باشند، در اینصورت خواهیم داشت:

$$\sum_{i=1}^c Y_i \leq 1 \quad \text{Stability_Condition} \quad (22)$$

در معادله (۲۲) می توان مقدار y_i را بر حسب Y_i نوشت.

$$y_i = \frac{Y_i}{\sum_i Y_i} \quad (23)$$

معادله (۲۱) به همراه معادله (۲۳) برای حل مساله پایداری فاز ها استفاده می گردد.

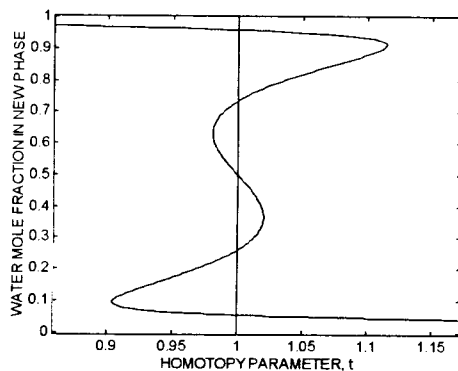
مثلا برای یک سیستم دو جزئی- دو فازی می توان نوشت :

$$\begin{cases} \ln Y_1 + \ln \phi_1(y) - \ln z_1 - \ln \phi_1(z) = 0 \\ \ln Y_2 + \ln \phi_2(y) - \ln z_2 - \ln \phi_2(z) = 0 \\ y_1 = \frac{Y_1}{\sum_i Y_i} = \frac{Y_1}{Y_1 + Y_2} \\ y_2 = \frac{Y_2}{\sum_i Y_i} = \frac{Y_2}{Y_1 + Y_2} \end{cases} \quad (24)$$

و در نهایت باید جواب های بدست آمده از این سیستم معادلات را با نا معادله (۲۲) مقایسه کرد تا وضعیت پایداری یا ناپایداری سیستم مشخص گردد.

در سیستم معادلات (۲۴) مقادیر z_1 و z_2 معلومند. تنها مجهولات مساله مقادیر y_1 و y_2 هستند که با بهره گیری از سیستم معادلات فوق بدست می آیند.

مثال (۴) سیستمی متشکل از دو جزء آب (۱) و تری متیل آمین (۲) در شرایط فشار اتمسفریک موجود می باشد. پایداری سیستم را به ازای مقادیر مختلف جزء مولی بررسی نمایید.



شکل ۷: مسیر هموتوبی برای مثال ۴.

منحنی مسیر هموتوبی برای جزء ۲ (تری متیل آمین) در مخلوط قرینه شکل فوق خواهد بود. حال شرط پایداری فازی را برای حالات بدست آمده به صورت مجزا بررسی می کنیم.

$$\sum_{i=1}^C Y_i \leq 1 \quad (\text{سیستم اولیه پایدار است})$$

$$\sum_{i=1}^C Y_i > 1 \quad (\text{سیستم اولیه ناپایدار است})$$

حالت تساوی نشان دهنده مرز پایداری است.

۱- بررسی سری اول جواب:

$$y_1 = \frac{Y_1}{Y_1 + Y_2} = 0.94992$$

$$y_1 = \frac{Y_1}{Y_1 + Y_2} = 0.05008$$

$$Y_1 + Y_2 = 0.9590506 + 0.05056173 = 1.0096123 > 1$$

که نشان می دهد در این حالت سیستم اولیه نا پایدار بوده و به دو فاز با اجزای مولی فوق تفکیک می گردد، در این حالت اجزای مولی فاز جدید به ترتیب برابر y_1 و y_2 خواهند بود.

۲- بررسی سری دوم جواب:

$$Y_1 + Y_2 = 0.7349792 + 0.2620672 =$$

$$0.9970464$$

که بیانگر همان حالت پایدار سیستم نسبت به حالت جدید است، باید توجه داشت که اگرچه این جواب نشان

دستگاه معادلات مقادیر y_1 و y_2 هستند که با محاسبه آنها مقادیر $\gamma_i(y)$ نیز محاسبه خواهند شد و مجهول دیگری باقی نمی ماند. البته برای سهولت محاسبات مقادیر Y_1 و Y_2 را مجهول در نظر گرفته و مقادیر y_1 و y_2 را با توجه به آنها حساب می کنیم

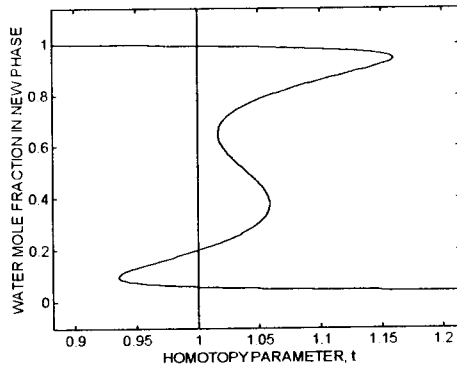
الف- فرض اجزای مولی در خوراک برای هر دو جزء برابر ۰/۵ باشد.

در این حالت از حل دستگاه در حالت فضای حقیقی پنج ریشه به صورت زیر به دست می آید:

شماره سری	NEW PHASE	
	Y_1	Y_2
1	9.590506E-01	5.056173E-02
2	7.349792E-01	2.620672E-01
3	5.000000E-01	5.000000E-01
4	2.594938E-01	7.374872E-01
5	5.293097E-02	9.554886E-01

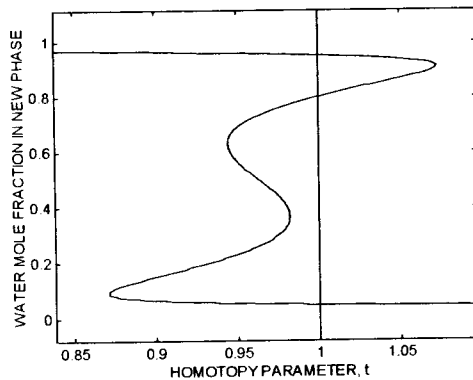
ملاحظه می شود که جواب های سری ۱ و ۲ و ۴ و ۵ جواب های قابل پیش بینی هستند و جواب سری سوم در واقع همان حدس اولیه مساله است که همواره می تواند در سیستم های تعادلی به عنوان یکی از جواب های مساله بدست آید. در این جواب اجزاء مولی هر دو فاز یکسان هستند، بنابراین تمام خواص هر دو فاز از جمله پتانسیل شیمیایی هر جزء در هر دو فاز یکسان خواهد بود (شرط تعادل فازی) ولی با توجه به اینکه سطح انرژی آزاد گیبس برای این جواب تغییر نمی کند عملاً هیچ گونه تغییر فازی وجود نخواهد داشت، این جواب را اصطلاحاً جواب ساده مساله^{۱۲} می گویند. جواب های دیگر هر یک نشان دهنده حالاتی هستند که در آنها پتانسیل شیمیایی هر جزء در تمام فازها یکی خواهد بود و می توانند به عنوان جواب مساله تعادل فازی مطرح باشند ولی با توجه به اینکه تنها یک حالت پایدار می تواند برای یک سیستم تعادلی وجود داشته باشد تمام جواب های بدست آمده به جز آنکه دارای کمترین سطح انرژی آزاد گیبس می باشد بی ارزشند، لذا باید پایداری هر یک از حالات جدید را به طور مجزا مورد بررسی قرار داد.

در این مساله مسیر هموتوبی برای عدد مولی Y_1 به صورت شکل (۷) خواهد بود.



شکل ۸: مسیر منحنی هموتوپي مثال ۴
(حدس اولیه $X_1=0.2$).

افزایش مقدار آب سیستم نیز مسیر هموتوپي را مطابق شکل (۹) تغییر می دهد.



شکل ۹: مسیر منحنی هموتوپي مثال ۴ (حدس اولیه $X_1=0.8$).

دو منحنی اخیر نشان می دهند که با تغییر جزء مولى خوراک تعداد ریشه های دستگاه معادلات نیز تغییر می کند و با قدری تامل در شکل منحنی (۷) می توان دید که کاهش تعداد ریشه ها در شکل های فوق امری طبیعی می باشد.

در حالت $x_1=0.2$ خروجی برنامه به صورت زیر می باشد. که مشاهده می شود سه دسته جواب از روش پیوستگی هموتوپي برای مساله بدست می آید. همین نتیجه برای حالت $x_1=0.8$ نیز در زیر مشاهده می شود. و در حالت $x_1=0.8$ خروجی برنامه به صورت زیر است.

حل موهومی

تعداد معادلات و در نتیجه تعداد مجهولات سیستم

دهنده پایداری سیستم اولیه می باشد ولی ما به دنبال بدست آوردن پایدارترین حالت سیستم تعادلی هستیم. این جواب نشان می دهد که اگر بخواهیم یک سیستم تعادلی با اجزای مولى جدید داشته باشیم سطح انرژی آزاد گیبس بالا رفته و سیستم ناپایدارتر می گردد. وجود این جواب نشان می دهد که با افزایش انرژی سیستم (افزایش دما) می توان به حالتی دست یافت که در آن یک سیستم دو فازی با اجزای مولى بدست آمده در این حالت داشته باشیم.

۳- بررسی سری سوم جواب: این جواب، جواب ساده می باشد که قبلا بحث گردید.

۴- بررسی سری چهارم جواب:

$$Y_1 + Y_2 = 0.2594938 + 0.7374872 = 0.9969810$$

که بیانگر پایداری سیستم نسبت به حالت جدید است. در این حالت نیز مانند جواب سری دوم پایداری سیستم دو فازی در حالتی حاصل می شود که مقدار مشخصی انرژی به سیستم داده شود.

۵- بررسی سری چهارم جواب:

$$Y_1 + Y_2 = 0.05293097 + 0.9554886 = 1.00842$$

که نشان میدهد سیستم اولیه نسبت به این حالت ناپایدار می باشد (شبیه به جواب سری اول).

با توجه به وجود جواب سری اول و جواب سری پنجم می توان دید که در اینجا سیستم اولیه نسبت به این دو حالت جدید ناپایدار تر است، همچنین با مقایسه این دو حالت با یکدیگر نیز می توان نتیجه گرفت که جواب سری اول نسبت به جواب سری پنجم پایدار تر است. یعنی اگر مخلوط اولیه در شرایط ترمودینامیکی سیستم به دو فاز با اجزای مولى y_1 و y_2 (محاسبه شده از جواب سری اول) تفکیک گردد سیستم دارای پایدارترین حالت خود خواهد بود.

ب- فرض کنیم اجزای مولى در هر دو فاز یکسان نباشند. با تغییرات اجزای مولى خوراک و کاهش تدریجی آب سیستم منحنی مسیر هموتوپي به شکل (۸) تغییر می کند.

1	1	EP	1	0.000000E+00	9.990005E-01	9.990000E-01	1.000000E-03
1	101	UZ	2	1.000000E+00	9.924719E-01	9.913609E-01	4.694573E-02
1	560	UZ	3	1.000000E+00	8.246211E-01	2.000000E-01	8.000000E-01
1	664	UZ	4	1.000000E+00	9.474773E-01	5.992183E-02	9.455805E-01
1	1507	EP	5	5.005981E+00	4.688033E+00	2.646320E-02	4.687958E+00

1	1	EP	1	0.000000E+00	9.990005E-01	9.990000E-01	1.000000E-03
1	101	UZ	2	1.000000E+00	9.504295E-01	9.486958E-01	5.738114E-02
1	190	UZ	3	1.000000E+00	8.246211E-01	8.000000E-01	2.000000E-01
1	674	UZ	4	1.000000E+00	9.912242E-01	4.869947E-02	9.900272E-01
1	1469	EP	5	5.031593E+00	4.892932E+00	2.151891E-02	4.892885E+00

همان فضای حقیقی محاسبه می کند. در اینجا سیستمی را مورد بررسی قرار داده ایم تا شرایط خاصی را مطرح کنیم که روش هموتویی در فضای حقیقی قادر به محاسبه تمام ریشه های دستگاه معادلات نباشد، سپس مساله را به فضای موهومی بسط داده ایم و ریشه های از دست رفته معادلات را با همان حدس اولیه به کار گرفته شده در فضای حقیقی (در حالت $x_1=0.2$ و $x_1=0.8$) یافته ایم. در این حالت جواب های اضافی حاصل شده در فضای موهومی را روی سومین شاخه شکافت می توان دید.

دستگاه معادلات در فضای موهومی به دو برابر افزایش می یابد در این حالت منحنی مسیر هموتویی به نقاط شکافت رسیده و در چند نقطه از مسیر شاخه دار می شود. در این مقاله چنانکه قبلا نیز اشاره شد قصد داریم تا حل مساله پایداری فازی را در فضای موهومی مورد بررسی قرار دهیم. اغلب اوقات با مسایلی روبرو هستیم که دارای جواب های یکسان در فضای موهومی و حقیقی می باشد، چرا که روش پیوستگی هموتویی یک روش ریاضی قدرتمند است و معمولا تمام جواب های موجود را در

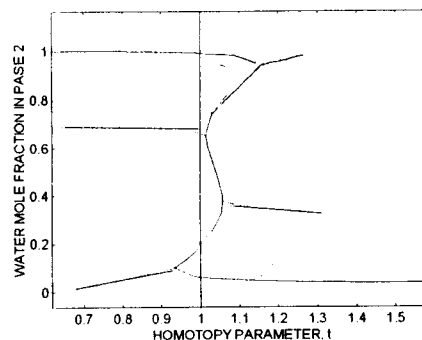
1	1	EP	1	0.000000E+00	9.990000E-01	1.000000E-03	0.000000E+00	0.000000E+00	
1	1012	UZ	2	1.000000E+00	9.913609E-01	4.694573E-02	0.000000E+00	0.000000E+00	
1	1201	BP	3	1.160024E+00	9.439148E-01	1.047193E-01	0.000000E+00	0.000000E+00	
1	1629	LP	4	1.016277E+00	6.511542E-01	3.702715E-01	0.000000E+00	0.000000E+00	
1	1630	BP	5	1.016277E+00	6.511542E-01	3.702715E-01	0.000000E+00	0.000000E+00	
1	2037	BP	6	1.058665E+00	3.762607E-01	6.655434E-01	0.000000E+00	0.000000E+00	
1	2271	UZ	7	1.000000E+00	2.000000E-01	8.000000E-01	0.000000E+00	0.000000E+00	
1	2406	BP	8	9.348360E-01	9.691538E-02	8.503558E-01	0.000000E+00	0.000000E+00	
1	2531	UZ	9	1.000000E+00	5.992183E-02	9.455805E-01	0.000000E+00	0.000000E+00	
1	14828	EP	10	1.000052E+01	2.618860E-02	9.323242E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	
2	18439	EP	11	1.000001E+01	1.184369E+00	-7.844493E-02	1.092186E-01	7.717208E-02	
2	18439	EP	12	1.000001E+01	1.184369E+00	-7.844493E-02	-1.092186E-01	-7.717208E-02	
→	3	2781	UZ	13	1.000000E+00	6.591578E-01	3.565681E-01	9.811544E-02	-9.711049E-02
3	50000	EP	14	-4.758411E-02	-8.869455E+00	1.560392E+00	-7.755775E+00	3.649122E+00	
→	3	2781	UZ	15	1.000000E+00	6.591578E-01	3.565681E-01	-9.811544E-02	9.711049E-02
3	50000	EP	16	-4.758411E-02	-8.869455E+00	1.560392E+00	7.755775E+00	-3.649122E+00	
4	24976	EP	17	1.000052E+01	2.505587E+00	2.594350E+00	-3.267230E+00	9.718947E+00	
4	24976	EP	18	1.000052E+01	2.505587E+00	2.594350E+00	3.267230E+00	-9.718947E+00	
5	14481	MX	19	-4.760517E-02	-3.238047E-06	1.947537E-05	1.341604E-06	-1.145659E-05	
5	14481	MX	20	-4.760517E-02	-3.238047E-06	1.947537E-05	-1.341604E-06	1.145659E-05	

همانگونه که ملاحظه می شود ریشه های اضافی در فضای موهومی حاصل می شوند، این ریشه ها می توانند در حالتی که روش هموتویی در فضای حقیقی قادر به محاسبه جواب های مساله نمی باشد، مفید واقع شوند.

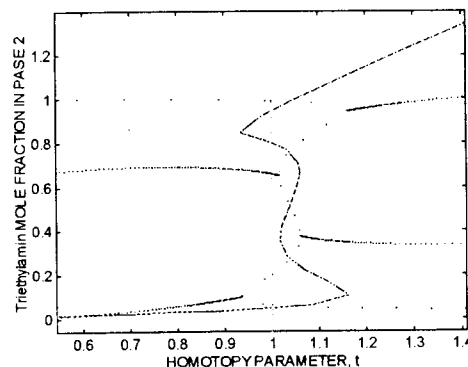
نتیجه: چنانکه ملاحظه شد در حالات مختلف حل مساله تعادل فاز جواب های متعددی برای مساله حاصل شد که از این میان تنها یکی از جواب ها (در صورت وجود) می تواند نشان دهنده حالت پایدار مساله باشد. ضعف روش های ریاضی متعارف در دستیابی به چنین نتایجی یکی از عمده ترین دلایل علاقمندی محققین به تحقیق در رابطه با روش های جدید ریاضی است. چنان که در مثال های بالا نشان داده شد روش هموتویی روشی است که می تواند به عنوان یک انتخاب برای رفع این مشکل بکار گرفته شود، هر چند وجود این روش لزوم تحقیق در رابطه با سایر روش های ریاضی را منتفی نمی سازد.

بررسی پایداری یک فاز با استفاده از روش میکلسن تنها در صورتی قابل انجام است که بتوانیم با استفاده از یک روش ریاضی موثر تمام ریشه های معادلات موجود در سیستم تعادلی را محاسبه کنیم، که البته این مساله ضعف روش های ریاضی را نشان می دهد و نمی توان آنرا نقطه ضعف روش میکلسن دانست. با توجه به مطالب فوق این طور به نظر می رسد که بتوان مساله پایداری فاز را به طور کلی با ترکیب یک روش ریاضی موثر مانند روش پیوستگی هموتویی و روش میکلسن مورد بررسی قرار داد.

مسیر هموتویی در دستیابی به این ریشه ها به صورت شکل های (۱۰) و (۱۱) خواهد بود.



شکل ۱۰: مسیر هموتویی در فضای موهومی برای آب در فاز دوم ($X_1=0.2$).



شکل ۱۱: مسیر هموتویی در فضای موهومی برای تری متیل آمین در فاز دوم ($X_1=0.2$).

مراجع

- 1 - Danesh, A. (1998). *PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids*. Elsevier Science B.V.
- 2 - Baker L. E., Pierce A. C. and Luks K. D. (1982). "Gibbs energy analysis of phase equilibria." *Soc. Petro. Eng.*, Vol. 731.
- 3 - Deodel, E. (1986). *AUTO 86 User Manual, Software for Continuation and Bifurcation Problems in Ordinary Differential Equations*.
- 4 - Gautaum, R. and Seider, W. D. (1979). "Computation of phase and chemical equilibria, Part II." *AICHE J.*, Vol. 25, No. 6, P. 999.
- 5 - Gautaum, R. and Seider, W. D. (1979). "Computation of phase and chemical equilibria, Part III." *AICHE J.*, Vol. 25, No. 6, P. 1007.
- 6 - Gibbs, J. D. (1873). "Graphical methods in thermodynamic of fluids." *Trans Conn. Acad*, Vol. 2, P. 382.

- 7 - Heidmann, R. A. and Mandhane, J. M. (1973). "Some properties of the NRTL equation in liquid-liquid equilibrium data." *Chemical Engineering Science*, Vol. 28, PP.1213-1221.
- 8 - Jalali-Farahani, F. and Seader, J. D. (2000). "Use of homotopy-continuation method in stability analysis of multi-phase, reacting systems." *Comp. & Chem. Eng.*
- 9 - Gustafson, J. B. and Beris, A. N. (1991). "Evaluating all real roots of nonlinear equations using a global fixed-point homotopy method." *AIChE*, Vol. 37, No. 11.
- 10 - McDonald, C. M. and Floudas, C. A. Global Optimization for the Phase Stability Problem. Dep. Of Chemical Engineering, NJ 08544.
- 11 - McDonald, C. M. and Floudas, C. A. (1995). "Gibbs optimization for the phase and chemical equilibrium problem. application in the NRTL equation." *J. Global Optim.*, Vol. 5, No. 205.
- 12 - Michelsen, M. L. (1986). "Some aspects of multiPhase calculation." *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 30, No. 15.
- 13 - Michelsen, M. L. (1982). "The isothermal flash problem. Part II. phase-split calculation." *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 9, No. 21.
- 14 - Prausnitz, J. M. (1969). *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Printice-Hall, NJ.
- 15 - Rachford, H. H. and Rice, J. D. (1952). "Procedure for use of electronic digital computers in calculating flash vaporisation hydrocarbon equilibrium." *Petrol. Technol., Sec.*, 1, 19, Sec 2, 3.
- 16 - Renon, H. M. and Prausnitz, J. M. (1986). *AIChE J. 1*, Vol. 14, No. 135.
- 17 - Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E. (1987). *Properties of gases and liquids*. McGraw-Hill Book Company.
- 18 - Walas, S. M. (1985). *Phase equilibria in chemical engineering*. Butter Worth Publishers.
- 19 - Sun, A. C. and Seider, W. D. (1991). "Homotopy continuation algorithm for global optimization." *Chemical Engineering Dep.*
- 20 - Sun, A. C. and Seider, W. D. (1995). "Homotopy -continuation method for stability analysis in the global optimization of the gibbs free energy." *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 103, No. 213.
- 21 - Wayburn, T. L. and Seader, J. D. (1987). "Homotopy continuation methods for computer aided process design." *Computers And Chemical Eng.*, Vol. 11, No. 7.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- 1 - Flash Calculation
- 2 - Stationary Points
- 3 - Differential-arc Length Homotopy Continuation
- 4 - Powell Method
- 5 - Steepest Descent Method
- 6 - Newton Homotopy
- 7 - Fixed Point Homotopy
- 8 - Affine Homotopy
- 9 - Phase-Stability
- 10 - Michelsen Stability Criterion
- 11 - Stationary Points
- 12 - Trivial Solution