



УДК 622.2.33.36

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА
ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПАР ВЕЩЕСТВ:
АЗОТ – НОРМАЛЬНЫЙ БУТАН, АЗОТ – ИЗОБУТАН,
АЗОТ – НОРМАЛЬНЫЙ ПЕНТАН, АЗОТ – ИЗОПЕНТАН,
АЗОТ – НОРМАЛЬНЫЙ ГЕКСАН, АЗОТ – НОРМАЛЬНЫЙ ГЕПТАН
ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ПЕНГА-РОБИНСОНА**

**RELATION DETERMINATION BETWEEN TEMPERATURE
AND BINARY INTERACTION PARAMETERS
OF PENG-ROBINSON EQUATION OF STATE FOR SYSTEMS:
NITROGEN – NORMAL BUTANE, NITROGEN – ISOBUTAN,
NITROGEN – NORMAL PENTAN, NITROGEN – ISOPENTAN,
NITROGEN – NORMAL HEXANE, NITROGEN – NORMAL HEPTANE**

Родионова Елена Анатольевна
магистрант,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
rodionova-elena-anatolevna@yandex.ru

Кабирова Гульшат Ринатовна
магистр,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
gulshatkab@mail.ru

Калиновский Юрий Валентинович
кандидат физико-математических наук, доцент,
доцент кафедры разработка и эксплуатация
газовых и нефтегазоконденсатных месторождений,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
kafedrargkm@mail.com

Аннотация. В данной статье представлено исследование зависимости коэффициента парного взаимодействия от температуры для бинарных систем, содержащих алкан – азот. В ходе исследования найдены оптимальные коэффициенты парного взаимодействия для каждой температуры, подобраны аналитические зависимости коэффициентов парного взаимодействия от температур. Результаты расчета парожидкостного равновесия с использованием полученных зависимостей были сравнены с экспериментальными данными.

Ключевые слова: математическое моделирование, уравнение состояния Пенга-Робинсона, уравнение состояния, коэффициент парного взаимодействия, парожидкостное равновесие.

Rodionova Elena Anatolyevna
Undergraduate,
Ufa state petroleum technological university
rodionova-elena-anatolevna@yandex.ru

Kabirova Gulshat Rinatovna
Undergraduate,
Ufa state petroleum technological university
gulshatkab@mail.ru

Kalinovsky Yury Valentinovich
Candidate of Physical
and Mathematical Sciences,
Associate professor,
Associate professor Development
and operation of gas
and oil-gas condensate fields department,
Ufa state oil technical university
kafedrargkm@mail.com

Annotation. In this article presents research of relation between temperature and binary interaction parameter for binary systems containing alkane-nitrogen. During the investigation optimal binary interaction parameters for each temperature was estimated; analytical dependencies of the binary interaction parameters on temperatures were selected. The results of vapor-liquid equilibrium calculation based on estimated dependences were compared with the experimental data.

Keywords: mathematical modeling, Peng-Robinson equation of state, equation of state, binary interaction parameter, vapor-liquid equilibrium.

В настоящее время большой интерес представляет использование азота в газовой и нефтяной промышленности. Азот в небольшом количестве содержится в добываемых углеводородах. Азот широко используется за рубежом в качестве газообразного агента закачки в газоконденсатные залежи в целях повышения коэффициента извлечения конденсата.

Для точного описания термодинамических свойств углеводородных систем в пластовых условиях, которые используют для проектирования и определения технологических условий добычи, точной оценки запасов углеводородов, необходим точный расчет парожидкостного равновесия этих систем. Такой расчет обеспечивает уравнение состояния смеси веществ. Уравнения состояния это зави-



симость между термодинамическими параметрами, характеризующими поведение простого вещества или смеси веществ.

Из всех ныне существующих наиболее применимым уравнением в газовой и нефтяной промышленности является кубическое уравнение состояния Пенга-Робинсона (1), которое применяется для вычисления фазового равновесия пластовых систем:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}, \tag{1}$$

Обычно, в расчетах эмпирические коэффициенты уравнения состояния Пенга-Робинсона принимаются постоянными вне зависимости от температуры (например, КПВ пары веществ азот-нормальный пентан принят 0,1), что создает погрешности в расчетах. Целью работы являлся расчет и поиск оптимального значения КПВ для каждой температуры, получение аналитической зависимости оптимального КПВ от температуры, сравнение значений парожидкостного равновесия, полученных с использованием этих зависимостей, с экспериментальными данными.

Сначала вычисляется парожидкостное равновесие бинарной смеси при различных значениях КПВ (более подробное описание данного алгоритма расчета можно найти в методическом пособии по расчету фазовых равновесий смесей [2]). В ходе выполнения исследовательской работы поиск оптимального КПВ проводился путем поиска минимального значения относительной погрешности расчетов по паровой и жидкой фазам:

$$Funk = 0,5 \cdot \frac{1}{N} \cdot \sum_{k=1}^N \left| 1 - \frac{x_{i,k}^p}{x_{i,k}^z} \right| + 0,5 \cdot \frac{1}{N} \cdot \sum_{k=1}^N \left| 1 - \frac{y_{i,k}^p}{y_{i,k}^z} \right|, \tag{2}$$

В качестве исходных данных были взяты результаты экспериментов для систем: азот – н-бутан [8], азот – изобутан [9], азот – н-пентан [17], азот-изопентан [10], азот-н-гексан [18], азот – н-гептан [19].

Для полученных оптимальных КПВ и температур были найдены аналитические зависимости. Эти зависимости использовались при расчетах фазового равновесия. Значения концентраций компонентов смеси при фазовом равновесии были сравнены с экспериментальными данными [8, 9, 10, 17, 18, 19]. Ниже приведены результаты исследований.

Таблица 1 – Относительные погрешности расчета постоянного и рассчитанного КПВ для бинарной смеси азот – нормальный бутан

Температура, К	КПВ	Относительные погрешности расчета для рассчитанного КПВ, д.ед.			Относительные погрешности расчета для принятого постоянным КПВ = 0,095, д.ед.		
		Жидкая фаза	Паровая фаза	Общая	Жидкая фаза	Паровая фаза	Общая
310,93	0,085034	0,2266	0,1516	0,1891	0,2159	0,1628	0,1893
344,26	0,09913	0,1073	0,1968	0,152	0,1068	0,1942	0,1505
366,48	0,097922	0,0469	0,5246	0,2858	0,0448	0,5287	0,2867
377,59	0,094136	0,0691	0,1405	0,1048	0,0692	0,1410	0,1051
Среднее значение		0,11247	0,25337	0,1829	0,10917	0,25667	0,1829

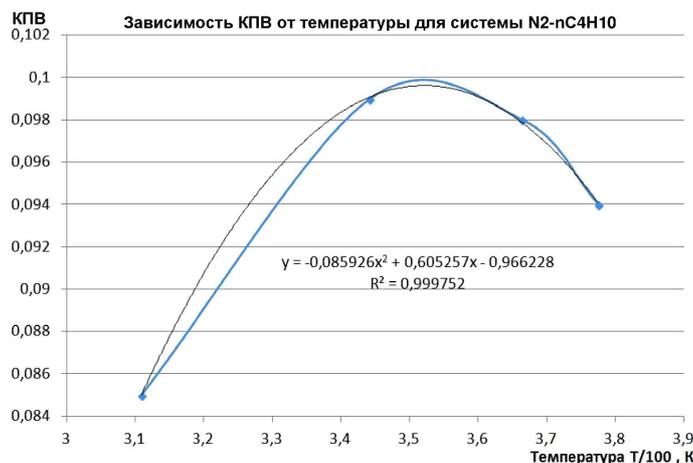


Рисунок 1 – Полином 2 степени, полученный на основании зависимости оптимального КПВ от температуры для бинарной смеси азот – нормальный бутан



Уменьшение погрешности расчётов составило: 18,29 % – 18,29 % = 0 %.

Таблица 2 – Относительные погрешности расчета постоянного и рассчитанного КПВ для бинарной смеси азот-изобутан

Температура, К	КПВ	Относительные погрешности расчета для рассчитанного КПВ, д.ед.			Относительные погрешности расчета для принятого постоянным КПВ = 0,095, д.ед.		
		Жидкая фаза	Паровая фаза	Общая	Жидкая фаза	Паровая фаза	Общая
255,37	0,100	0,041	0,1541	0,0975	0,0439	0,1519	0,0979
283,15	0,133	0,0659	0,0798	0,0729	0,083	0,0785	0,0808
310,37	0,073	0,0857	0,0609	0,0733	0,0793	0,0738	0,0766
Среднее значение		0,0642	0,098267	0,081233	0,068733	0,1014	0,0851

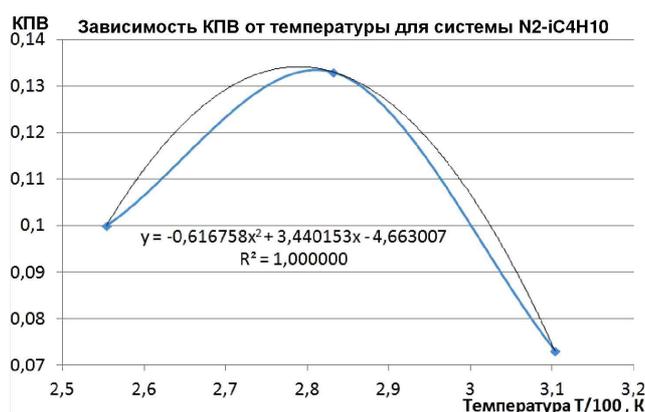


Рисунок 2 – Полином 2 степени, полученный на основании зависимости оптимального КПВ от температуры для бинарной смеси азот – изобутан

Уменьшение погрешности расчётов составило: 8,51 % – 8,123 % = 0,387 %.

Таблица 3 – Относительные погрешности расчета постоянного и рассчитанного КПВ для бинарной смеси азот – нормальный пентан

Температура, К	КПВ	Относительные погрешности расчета для рассчитанного КПВ, д.ед.			Относительные погрешности расчета для принятого постоянным КПВ = 0,1, д.ед.		
		Жидкая фаза	Паровая фаза	Общая	Жидкая фаза	Паровая фаза	Общая
277,45	0,112329	0,0437	0,1191	0,08138	0,0440	0,1314	0,08770
310,75	0,114983	0,0359	0,0421	0,03896	0,0405	0,0382	0,03937
344,25	0,094011	0,0275	0,0413	0,03442	0,0227	0,0432	0,03295
377,55	0,049664	0,0635	0,0503	0,05692	0,1036	0,0600	0,08180
Среднее значение		0,04265	0,0632	0,05292	0,0527	0,0682	0,060455

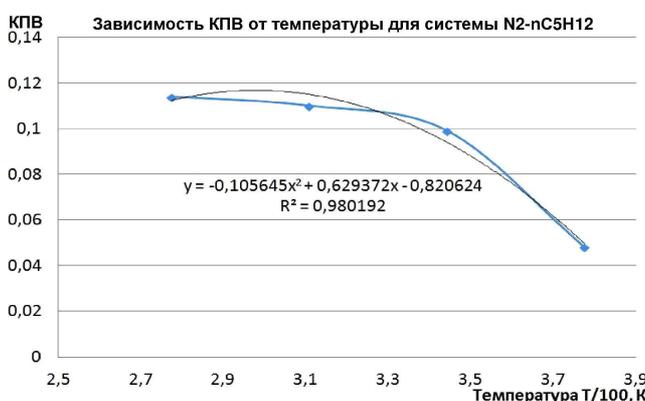


Рисунок 3 – Полином 2 степени, полученный на основании зависимости оптимального КПВ от температуры для бинарной смеси азот – нормальный пентан



Уменьшение погрешности расчётов составило: 6,05 % – 5,29 % = 0,76 %.

Таблица 4 – Относительные погрешности расчета постоянного и рассчитанного КПВ для бинарной смеси азот – изопентан

Температура, К	КПВ	Относительные погрешности расчета для рассчитанного КПВ, д.ед.			Относительные погрешности расчета для принятого постоянным КПВ = 0,1, д.ед.		
		Жидкая фаза	Паровая фаза	Общая	Жидкая фаза	Паровая фаза	Общая
277,59	0,094565	0,0493	0,7271	0,3882	0,0491	0,7277	0,3884
310,37	0,112288	0,0342	0,0848	0,0595	0,0336	0,093	0,0633
343,71	0,112723	0,0348	0,0508	0,0428	0,0373	0,0551	0,0766
377,04	0,095425	0,0594	0,1004	0,0799	0,0608	0,1007	0,0808
Среднее значение		0,044425	0,240775	0,1426	0,0452	0,244125	0,152275

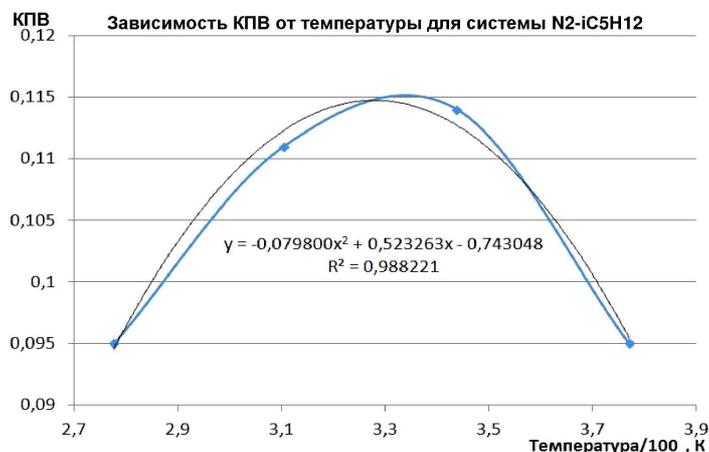


Рисунок 4 – Полином 2 степени, полученный на основании зависимости оптимального КПВ от температуры для бинарной смеси азот – изопентан

Уменьшение погрешности расчётов составило: 15,23 % – 14,26 % = 0,97 %.

Таблица 5 – Относительные погрешности расчета постоянного и рассчитанного КПВ для бинарной смеси азот – нормальный гексан

Температура, К	КПВ	Относительные погрешности расчета для рассчитанного КПВ, д.ед.			Относительные погрешности расчета для принятого постоянным КПВ = 0,11, д.ед.		
		Жидкая фаза	Паровая фаза	Общая	Жидкая фаза	Паровая фаза	Общая
310,95	0,139489	0,0655	0,146	0,10579	0,116	0,151	0,13351
344,25	0,148856	0,0531	0,1492	0,10116	0,1315	0,1113	0,12142
377,55	0,144531	0,0799	0,2574	0,16867	0,1168	0,223	0,16989
410,95	0,12644	0,119	0,1018	0,11041	0,1334	0,0888	0,11108
444,25	0,094691	0,1507	0,1592	0,15492	0,1418	0,1677	0,15477
Среднее значение		0,09364	0,16272	0,12819	0,1279	0,14836	0,138134

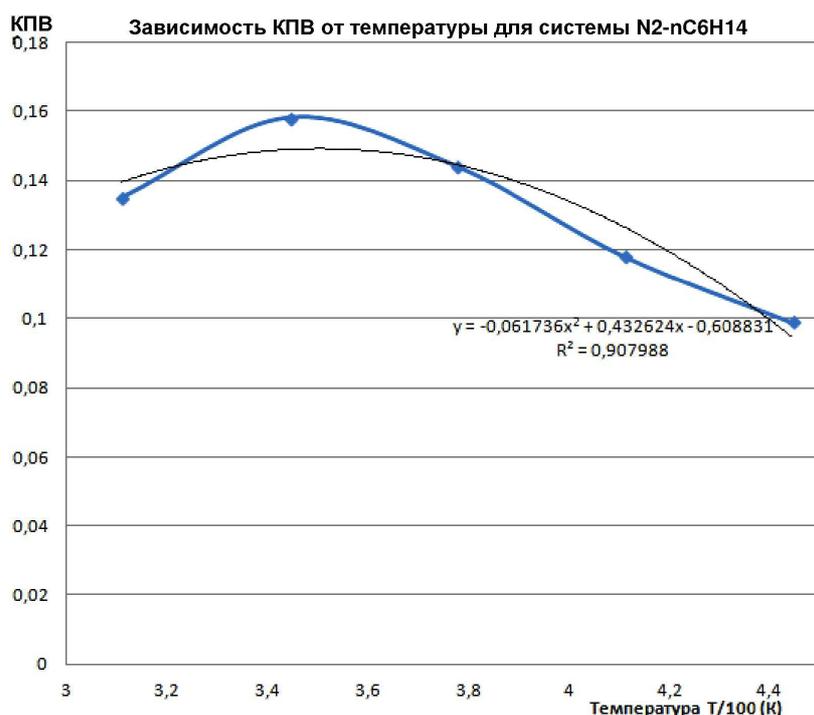


Рисунок 5 – Полином 2 степени, полученный на основании зависимости оптимального КПВ от температуры для бинарной смеси азот-нормальный гексан

Уменьшение погрешности расчётов составило: 13,81 % – 12,81 % = 1,00 %.

Таблица 6 – Относительные погрешности расчета постоянного и рассчитанного КПВ для бинарной смеси азот – нормальный гептан

Температура, К	КПВ	Относительные погрешности расчета для рассчитанного КПВ, д.ед.			Относительные погрешности расчета для принятого постоянным КПВ = 0,115, д.ед.		
		Жидкая фаза	Паровая фаза	Общая	Жидкая фаза	Паровая фаза	Общая
313,6	0,1466	0,0626	0,1764	0,11951	0,1399	0,1141	0,127
353,4	0,1475	0,0742	0,1124	0,09326	0,1209	0,0886	0,1048
376,5	0,1324	0,0835	0,097	0,09026	0,1019	0,0817	0,0918
400,4	0,1045	0,1017	0,0913	0,0965	0,0942	0,0987	0,0964
413,1	0,0847	0,1056	0,1004	0,10304	0,0903	0,1227	0,1065
433	0,0466	0,1282	0,1495	0,13884	0,1056	0,1992	0,1524
Среднее значение		0,092633	0,121167	0,106902	0,1088	0,1175	0,11315

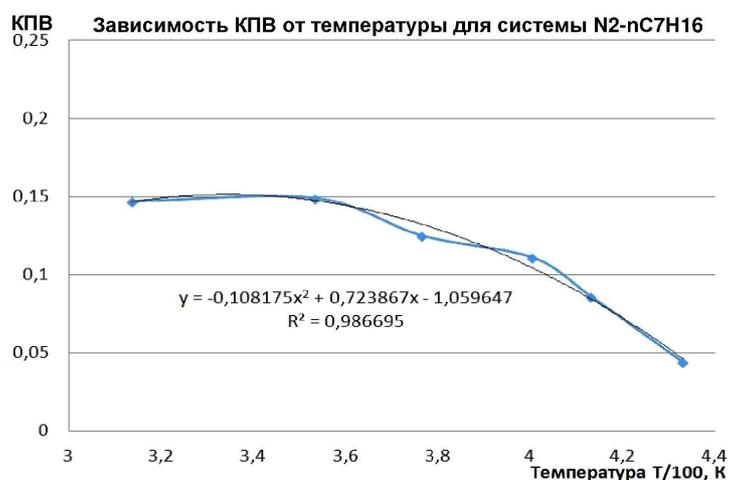


Рисунок 6 – Полином 2 степени, полученный на основании зависимости оптимального КПВ от температуры для бинарной смеси азот-нормальный гептан



Уменьшение погрешности расчётов составило: $11,31\% - 10,69\% = 0,62\%$.

Таблица 7 – Сравнение общих относительных погрешностей для рассматриваемых пар веществ

Пара веществ	Общая относительная погрешность при постоянном значении КПВ, д.ед.	Общая относительная погрешность при рассчитанном значении КПВ, д.ед.	Уменьшение, %
N2-nC4H10	0,1829	0,1829	0
N2-iC4H10	0,0851	0,08123	0,387
N2-nC5H12	0,0605	0,0529	0,76
N2-iC5H12	0,1523	0,1426	0,97
N2-nC6H14	0,1381	0,1281	1,00
N2-nC7H16	0,1131	0,1069	0,62

Выводы

В результате расчетов получили, что по всем парам компонентов удалось добиться несущественного снижения средней относительной ошибки расчета:

- для системы азот – нормальный бутан с 18,29 % до 18,29 %;
- для системы азот – изобутан с 8,51 % до 8,123 %;
- для системы азот – нормальный пентан с 6,05 % до 5,29 %;
- для системы азот – изопентан с 15,23 % до 14,26 %;
- для системы азот – нормальный гексан с 13,81 % до 12,81 %;
- для системы азот – нормальный гептан с 11,31 % до 10,69 %.

Анализ предыдущих работ, проводимых для систем метан-гептан [15], метан-нонан [15], метан – октан [15], метан-н-пентан [15], метан-изопентан [15], метан-гексан [15], метан-декан [16], метан-тридекан [16], метан-гексадекан [16] показал, что снижение относительных ошибок расчета достигают 31,1 %. В промышленных масштабах эта внушительная погрешность, которая приводит к значительным энергетическим и экономическим потерям.

Для всех анализируемых пар веществ примерно одинаковая минимальная ошибка расчета состава фаз наблюдается в сравнительно большом диапазоне значений КПВ: для пары азот – н-бутан от 0,06 до 0,11; для пары азот – изобутан от 0,073 до 0,133; для пары азот – н-пентан 0,094 до 0,115; для пары азот-изопентан от 0,095 до 0,114; для пары азот – н-гексан от 0,090 до 0,154; для пары азот – н-гептан 0,1045 до 0,1475. Изменение значений относительных ошибок не существенно, при значительном изменении значений КПВ.

В системе компонентов азот – изопентан уменьшение ошибки расчета составов для данных бинарных систем в основном происходит за счет уменьшения ошибки по паровой фазе. Изменение ошибок расчета по жидкой фазе происходит незначительно. Но при этом в системах компонентов азот-изобутан, азот – н-пентан, азот-гептан и азот-гексан, напротив, уменьшение ошибки расчета происходит за счет снижения ошибки по жидкой фазе. В системе компонентов азот – н-бутан при расчете составов фаз снижение средней относительной ошибки не наблюдается. Отметим, что во всех исследуемых системах компонентов при расчете составов жидкой фазы получили результаты расчета с большей точностью.

Установлено, что во всех рассматриваемых системах коэффициент парного взаимодействия (КПВ) несущественно зависит от температуры. Поэтому целесообразнее использовать принятое ранее постоянным значение КПВ. Однако, стоит более детально рассматривать каждую бинарную систему.

Литература:

1. Брусиловский А.И. – Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. – М. : Издательский дом «Грааль», 2002.
2. Калиновский Ю.В., Пономарев А.И. – Двухфазные и трехфазные равновесия в газодобыче. – Уфа, 2006.
3. J.A.P. Coutinho, G.M. Kontogeorgis, E.H. Stenby, Fluid Phase Equilib. 102 (1) (1994) 31–60.
4. Prediction of Phase Equilibria in Sour Natural Gas Systems Using the Soave-Redlich-Kwong Equation of State Katherine A. Evelein, R. Gordon Moore Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1979. – 18 (4). – P. 618–624.
5. Rapid computation of binary interaction coefficients of an equation of state for vapor-liquid equilibrium calculations. application to the redlich – kwong – soave equation of state Ratomir Paunovic, Stevan Jovanovic and Andjelka Mihailov Fluid Phase Equilibria, 6 (1981). – 141–148.
6. Калиновский Ю.В., Пономарёв А.И. Расчет фазового равновесия газоконденсатных смесей : учебно-методическое пособие. – Уфа, 2015.
7. Akers W.W., Attwell L.L., Robinson J.A. Volumetric and phase behavior of nitrogen – hydrocarbon systems. Nitrogen – butane System // Ind. End Chem. – 1954. – V. 46. – № 12. – P. 2539–2546.
8. Roberts R.L., McKetta J.J. Vapor-liquid equilibrium in the n-butane-nitrogen system // AIChE Journal. – 1961. – V. 7. – № 1. – P.173–174.



9. Kalra H., Ng H. – J., Miranda R.D. , Robinson D.B., Equilibrium Phase Properties of the Nitrogen-Isobutane System // J American Chemical Society. – 1978. – V. 23. – № 4. – P. 321–324.
10. Krishnan T.B., Kalra H., Robinson D.B. The equilibrium phase properties of the nitrogen-isopentane system // J. Chem . and Eng. Data. – 1977. – V. 22. – № 3. – P. 282–285.
11. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. – М.-Ленинград : Издательство Наука., 1966.
12. Гуревич Р.Г., Брусиловский А.И. Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей. – М. : Недра, 1984.
13. Баталии О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. – М. : Недра, 1992.
14. Калиновский Ю.В., Пономарев А.И. Двухфазные и трехфазные равновесия в газодобыче : учеб. пособие. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2006. – Ч.1: Теоретические основы фазовых превращений. – 130 с.
15. Сайфуллин А.Д., Имаев А.М., Моисеев К.В. Определение зависимости коэффициента парного взаимодействия от температуры пар вещества метан-гептан, метан-нонан, метан-октан, метан-н-пентан, метан-изопентан, метан-гексан для уравнения состояния Пенга-Робинсона // Научно-практический электронный журнал «Аллея науки», раздел « Современная наука и ее развитие». – 2017. – № 10.
16. Калиновский Ю.В., Габдуллин Р.Р., Шушарин А.В. Определение зависимости коэффициента парного взаимодействия от температуры пар вещества метан-декан, метан-тридекан, метан-гексадекан для уравнения состояния Пенга-Робинсона / 68-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ : сб. материалов конф.; редкол.: Р.А. Исмаков и др. – Уфа : Издательство УГНТУ, 2017. – Кн.1. – 658 с.
17. The Equilibrium Phase Properties of the Nitrogen-n-Pentane System, Harish Kalra, Donald B. Robinson, George J. Besserer, Journal of Chemical and Engineering Data. – 1977. – Vol. 22. – № 2. – P. 215–218.
18. Vapor-liquid Equilibrium in the n-Hexane-Nitrogen System, Robert S. Poston And John J. Mcketta, Journal of Chemical And Engineering Data 11 (1966) 364–365.
19. High-pressure (vapor + liquid) equilibria in the (nitrogen + n-heptane) system; Fernando Garcí'a-Sar'nchez , Gaudencio Elíosa-Jime'nez, Guadalupe Silva-Oliver, Armando Godí'nez-Silva; J. Chem. Thermodynamics 39 (2007) 893–905.

References:

1. Brusilovsky A.I. – Phase transformations when developing oil and gas fields. – М. : Graal publishing house, 2002.
2. Kalinovsky Yu.V., Ponomarev A.I. – Two-phase and three-phase balances in gas production. – Ufa, 2006.
3. J.A.P. Coutinho, G.M. Kontogeorgis, E.H. Stenby, Fluid Phase Equilib. 102 (1) (1994) 31–60.
4. Prediction of Phase Equilibria in Sour Natural Gas Systems Using the Soave-Redlich-Kwong Equation of State Katherine A. Evelein, R. Gordon Moore Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1979. – 18 (4). – P. 618–624.
5. Rapid computation of binary interaction coefficients of an equation of state for varor-liquid equilibrium calculations. application to the redlich – kwong – soave equation of state Ratomir Paunovic, Stevan Jovanovic and Andjelka Mihailov Fluid Phase Equilibria, 6 (1981). – 141–148.
6. Kalinovsky Yu.V., Ponomaryov A.I. Calculation of phase balance of gazokondensantny mixes : educational and methodical grant. – Ufa, 2015.
7. Akers W.W., Attwell L.L., Robinson J.A. Volumetric and phase behavior of nitrogen – hydrocarbon systems. Nitrogen – butane System // Ind. End Chem. – 1954. – V. 46. – № 12. – P. 2539–2546.
8. Roberts R.L., McKetta J.J. Vapor-liquid eduilbrum in the n-butane-nitrogen system // AIChE Journal. – 1961. – V. 7. – № 1. – P.173–174.
9. Kalra H., Ng H. – J., Miranda R.D. , Robinson D.B., Equilibrium Phase Properties of the Nitrogen-Isobutane System // J American Chemical Society. – 1978. – V. 23. – № 4. – P. 321–324.
10. Krishnan T.B., Kalra H., Robinson D.B. The equilibrium phase properties of the nitrogen-isopentane system // J. Chem . and Eng. Data. – 1977. – V. 22. – № 3. – P. 282–285.
11. Kogan V.B., Friedman V.M., Kafarov V.V. Balance between liquid and steam. – М.-Leningrad : Science publishing house, 1966.
12. Gurevich R.G., Brusilovsky A.I. The handbook by calculation of a phase state and properties of gas-condensate mixes. – М. : Nedra, 1984.
13. Fights O.Yu., Brusilovsky A.I., Zakharov M.Yu. Phase balances in the systems of natural hydrocarbons. – М. : Nedra, 1992.
14. Kalinovsky Yu.V., Ponomarev A.I. Two-phase and three-phase balances in gas production : studies. grant. – Ufa : UGNTU publishing house, 2006. – P.1: Theoretical bases of phase transformations. – 130 p.
15. Saifullin A.D., Imayev A.M., Moiseyev K.V. Determination of dependence of coefficient of pair interaction on temperature of couples of substance methane-heptane, methane-nonan, methane octane, a methane-N-pentane, methane isopentane, methane-hexane for the equation of a condition of Peng-Robinson // the Scientific and practical online magazine «Alleya Nauki», the section «Modern Science and Its Development». – 2017. – No. 10.
16. Kalinovsky Yu.V., Gabdullin R.R., Shusharin A.V. Determination of dependence of coefficient of pair interaction on temperature of couples of substance methane dean, methane-tridekan, methane-cetane for the equation of a condition of Peng-Robinson / the 68th scientific and technical conference of students, graduate students and young scientists of UGNTU : col. materials conf.; editorial board.: R.A. Ismakov, etc. – Ufa : UGNTU publishing house, 2017. – Prince 1. – 658 p.
17. The Equilibrium Phase Properties of the Nitrogen-n-Pentane System, Harish Kalra, Donald B. Robinson, George J. Besserer, Journal of Chemical and Engineering Data. – 1977. – Vol. 22. – № 2. – P. 215–218.
18. Vapor-liquid Equilibrium in the n-Hexane-Nitrogen System, Robert S. Poston And John J. Mcketta, Journal of Chemical And Engineering Data 11 (1966) 364–365.
19. High-pressure (vapor + liquid) equilibria in the (nitrogen + n-heptane) system; Fernando Garcí'a-Sar'nchez , Gaudencio Elíosa-Jime'nez, Guadalupe Silva-Oliver, Armando Godí'nez-Silva; J. Chem. Thermodynamics 39 (2007) 893–905.