

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

Захаров Степан Алексеевич

**Алгоритмы расчёта фазовых диаграмм флюидов на основе
численной оптимизации**

Специальность 1.3.14 —
«Теплофизика и теоретическая теплотехника»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к. ф.-м. н.
Писарев Василий Вячеславович

Москва — 2023

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1 Изобарно-изотермическая задача фазового равновесия	11
1.2 Изохорно-изотермическая задача фазового равновесия	13
1.3 Уравнения состояния	16
1.4 Методы оптимизации	18
Глава 2. Постановки задач и метод решения	20
2.1 Направление спуска	21
2.2 Алгоритм метода оптимизации	22
2.3 Выбор оптимального размера шага	24
2.3.1 Алгоритм поиска вдоль направления	25
2.3.2 Область допустимых аргументов	27
2.4 Выводы	30
Глава 3. Описание моделей флюида	32
3.1 Уравнение состояния А. И. Брусилковского	32
3.1.1 Вид уравнения состояния одного компонента	33
3.1.2 Вид уравнения состояния для смеси компонентов	35
3.1.3 Вид химического потенциала в VT-постановке	37
3.1.4 Вторые производные свободной энергии Гельмгольца	40
3.2 Уравнение состояния CP-PC-SAFT	41
3.2.1 Вид уравнения состояния одного компонента	41
3.2.2 Вид уравнения состояния для смеси компонентов	43
3.2.3 Производные свободной энергии Гемльгольца	45
3.3 Выводы	46
Глава 4. Проверка стабильности однофазного состояния	47
4.1 Постановка задачи	47
4.2 Градиент, матрица Гессе и замена переменных	50
4.3 Алгоритм расчёта	51
4.3.1 Область допустимых аргументов	52

	Стр.	
4.3.2	Начальное приближение решения	54
4.3.3	Начальное приближение матрицы Гессе	56
4.3.4	Критерии остановки алгоритма	57
4.4	Расчёт бинодалей	60
4.5	Быстродействие и отказоустойчивость алгоритма	63
4.5.1	Отказоустойчивость алгоритма	63
4.5.2	Быстродействие алгоритма	67
4.6	Выводы	69
Глава 5.	Двухфазное равновесие	71
5.1	Постановка задачи	71
5.1.1	Градиент и матрица Гессе	72
5.2	Алгоритм расчёта	73
5.2.1	Область допустимых аргументов	74
5.2.2	Начальное приближение и критерии остановки алгоритма	75
5.3	Примеры расчётов	77
5.4	Отказоустойчивость и быстродействие фазового расслоения	79
5.5	Эффективность параллелизации расчётов	86
5.6	Выводы	90
Глава 6.	Сравнительный анализ воспроизведения параметров парожидкостного равновесия уравнениями состояния А.И. Брусиловского и CP-PC-SAFT	92
6.1	Чистые вещества	93
6.2	Бинарные системы. Параметризация парного коэффициента уравнения состояния CP-PC-SAFT	96
6.3	Выводы	106
Заключение		109
Список сокращений и условных обозначений		111
Список литературы		112
Список рисунков		119

Список таблиц 122

Приложение А. Пример расчёта парожидкостного равновесия с использованием реализованного программного обеспечения 123

Введение

Актуальность темы исследования. Моделирование фазового равновесия флюидов актуально для задач нефтяной и химической промышленности, включая задачи добычи, обработки, транспортировки и хранения сырья и продуктов. Сырьё и продукты в указанных приложениях, как правило, многокомпонентны и могут претерпевать неконгруэнтные фазовые превращения [1; 2]. В области парожидкостного равновесия сосуществующие фазы отличаются составами, термодинамическими и транспортными свойствами. Корректное предсказание областей термодинамического равновесия и упомянутых характеристик необходимо для прогнозирования отдачи целевых веществ на месторождениях, разработки и тестирования методов добычи, оптимизации обработки, транспортировки и условий хранения сырья, целевых и побочных продуктов.

При моделировании добычи нефтегазоносных пластов с активным массовым обменом между фазами (например, газоконденсатных месторождений) используется композиционная модель фильтрации [3]. В этой модели течения предполагаются медленными, поэтому равновесие между фазами успевает установиться. Кроме того, в практически значимом диапазоне температур отсутствуют химические превращения компонентов. Для расчётов фазового равновесия в композиционной модели традиционно используется изобарно-изотермический расчёт, широко представленный в литературе, открытом и закрытом программном обеспечении. Однако, при решении составляющих модель уравнений непрерывности методами контрольного объёма естественным образом возникает изохорно-изотермическая постановка задачи фазового равновесия. Решения изохорной задачи представлены в литературе гораздо реже изобарной и не представлены в открытом программном обеспечении, при этом изохорная постановка является перспективной, поскольку позволяет совершать согласованные расчёты течения напрямую, для неё однокомпонентная задача корректно определена, и можно использовать модели транспортных коэффициентов, коррелированные на плотность. В независимости от используемой постановки задачи фазового равновесия, длительность термодинамических расчётов в композиционной модели фильтрации составляет 70-80% от общей длительности расчёта. Последние два утверждения составляют актуальность исследования фа-

зового равновесия в изохорно-изотермической постановке вообще, и повышении быстродействия расчётов в частности.

Предсказательная сила термодинамического моделирования в основном определяется используемым уравнением состояния. В большинстве исследований по фазовому равновесию и течению в нефтегазоносных пластах флюид моделируется кубическим уравнением состояния. Это семейство уравнений математически просто устроено и имеет ограниченную точность одновременного предсказания составов и плотностей фаз. Из более точных уравнений с широкой областью применимости набирает популярность семейство уравнений состояния, основанное на статистической теории ассоциированных жидкостей (SAFT), например, PC-SAFT [4]. Такие уравнения состояния более требовательны к вычислениям и поднимают проблему эффективности алгоритмов решения задачи фазового равновесия.

Степень разработанности темы исследования. На текущий момент наиболее распространены алгоритмы фазового равновесия, восходящие к работам М. Микельсена [5; 6] и решающие задачу фазового равновесия в изобарно-изотермической (PT) постановке. PT-постановка задачи обширно исследована. Разработанные методы основаны на решении нелинейной системы уравнений [6] или минимизации свободной энергии Гиббса [7]. Исследована замена переменных [5; 8] и разработаны методы по уменьшению числа переменных при использовании кубических уравнений состояния [9; 10]. Последняя группа методов актуальна при моделировании фазового равновесия в системах с десятками (и более) числом компонентов, расчёты течений в композиционной модели фильтрации как правило ограничиваются системами размером до десяти компонентов.

Изохорно-изотермическая (VT) постановка активно прорабатывается последнее десятилетие. Для VT-постановки выведен аналитический вид химического потенциала для уравнений состояния, определяющих давление [11]. Разработаны алгоритмы проверки стабильности однофазного состояния [12; 13] и фазового расслоения [14–16]. Созданы алгоритмы, получаемые несложными изменениями существующих PT-алгоритмов [16; 17]. Тем не менее, в литературе решение задачи фазового равновесия в VT-постановке представлено гораздо реже, чем в PT-постановке.

Цели и задачи диссертационной работы:

1. Разработка отказоустойчивого алгоритма вычисления фазового равновесия в изохорно-изотермической постановке и его программная реализация;

2. Исследование применимости квазиньютоновских методов оптимизации для задачи фазового равновесия;

3. Оптимизация быстродействия расчёта фазового равновесия до приемлемого для задач композиционного моделирования фильтрации;

4. Валидация алгоритма с кубическим и SAFT уравнениями состояния на типичных смесях углеводородов, используемых в моделировании нефтегазоносных пластов;

5. Качественное и количественное сравнения моделей флюида на имеющихся экспериментальных данных по фазовому равновесию.

Научная новизна. Разработан алгоритм расчёта изохорно-изотермического равновесия, не использующий каких-либо ad hoc практик относительно модели флюида. Постановки задач проверки стабильности и фазового расслоения унифицированы, что позволило использовать один вычислительный метод для решения полной задачи.

Создан алгоритм проверки стабильности однофазного состояния в VT условиях, не требующий вычисления матрицы вторых производных и имеющий сверхлинейный порядок сходимости.

Проведены расчёты фазового равновесия с использованием уравнения состояния CP-PC-SAFT [18] для ряда содержащих алканы бинарных смесей, а также углеводородных многокомпонентных смесей, являющихся эталонными в литературе по вычислительной термодинамике. Проведено сопоставление расчётных термодинамических параметров с доступными экспериментальными данными.

Теоретическая значимость работы состоит в исследовании обусловленности задачи фазового равновесия в изохорно-изотермической постановке, применимости квазиньютоновских методов оптимизации для решения этой задачи, сравнении предсказательной силы кубического и SAFT-уравнений состояния.

Практическая значимость работы заключается в разработке программного обеспечения для решения задачи фазового равновесия, достаточно эффективных для использования в композиционном моделировании для нефтедобывающей отрасли. Исходные коды разработанных алгоритмов опубликованы и находятся в открытом доступе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Программная реализация алгоритма расчёта двухфазного равновесия в VT постановке для композиционного моделирования течений в нефтегазоносных пластах.

2. Метод анализа фазовой устойчивости углеводородных смесей, не требующий обращения матрицы вторых производных и хорошо масштабирующийся с числом компонентов.

3. Результаты сравнительных расчётов парожидкостного равновесия смесей различной сложности с использованием уравнения состояния CP-PC-SAFT и кубического уравнения состояния А.И. Брусиловского.

4. Рекомендации по параметризации уравнения состояния CP-PC-SAFT для надёжного предсказания параметров фазового равновесия в смесях различной сложности.

Методология и методы исследования. При разработке постановок задач применяется классическая равновесная термодинамика многокомпонентных смесей. Постановкам задач придаётся математическая форма и применяются вычислительные алгоритмы для их решения. Расчёты по алгоритмам производятся на разработанном программном обеспечении. Для вычисления производных термодинамических функций используются подходы на основе выведенных аналитических выражений и на основе автоматического дифференцирования.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов основывается на физической и математической корректности поставленных задач, сравнениях с экспериментальными данными и результатами смежных исследований. Достоверность алгоритма численной оптимизации основывается на использовании фундамента классических подходов.

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: IX Международная конференция «Суперкомпьютерные дни в России» (Москва, 2023), Fortov International Conference on Equations of State of Matter (Эльбрус, 2022), Научные конференции МФТИ (Москва, 2018-2021), International Conferences on Equations of State for Matter (Эльбрус, 2018, 2020), International Autumn School-Conference «Advanced Problems in Mechanics» (Санкт-Петербург, 2020), International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Эльбрус, 2019), Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (Москва, 2018).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 14 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, 2 статьи в сборниках трудов конференций и 11 тезисов докладов.

1. Захаров С.А., Писарев В.В. Проверка термодинамической устойчивости фазы на основе квазиньютоновской оптимизации без явного вычисления гесссиана. // Математическое моделирование. 2023. Т. 35, №4. С. 51–64.

2. Zakharov S.A., Pisarev V.V., Chudanov V.V. One-dimensional continuum model of two-phase flows in porous media. // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1556, no. 1. P. 012064.

3. Pisarev V.V., Zakharov S.A. Comparison of forcefields for molecular dynamics simulations of hydrocarbon phase diagrams. // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 946, no. 1. P. 012100.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором. Постановка задач, вошедших в диссертационную работу, выполнена под руководством В.В. Писарева. Выводы и положения, выносимые на защиту, сформулированы лично автором.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из обзора литературы, шести глав, заключения и списков литературы, рисунков и таблиц. Полный объём диссертации составляет 124 страницы, включая 29 рисунков, 10 таблиц и одно приложение. Список литературы содержит 69 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

Задача определения фазового равновесия возникает в композиционной модели фильтрации [3; 19; 20], которую применяют при изучении течения углеводородов с активным массообменом между фазами (паром и жидкостью) в пористой среде. Модель позволяет изучать свободное истечение смеси, вытеснение смеси закачкой вещества (например, CO_2) и моделировать натурные эксперименты. В задаче течения предполагаются достаточно медленными, и фазы находятся в термодинамическом равновесии. Химические превращения при этом отсутствуют. Термодинамическая задача (расчёт фазового равновесия) возникает в каждой ячейке дискретизированного пространства при совершении каждого «шага» интегрирования гидродинамической системы уравнений.

Традиционное решение композиционной задачи прибегает к изобарно-изотермической постановке задачи фазового равновесия, вероятно как наиболее проработанной и доступной в литературе и программном обеспечении. В то же время прямое интегрирование уравнений сохранения массы компонентов, составляющих композиционную модель, методом с контрольным объёмом приводит к изохорно-изотермической постановке. Изохорная постановка лишена ряда недостатков изобарной постановки: задача для однокомпонентной системы определена, изохорная постановка удобна для расчёта транспортных коэффициентов по моделям, коррелированным на плотность.

Данная глава содержит обзор литературы, имеющей непосредственное отношение к теме диссертации, а структурирована глава следующим образом. Раздел 1.1 содержит обзор алгоритмов и проблематики изобарно-изотермической задачи фазового равновесия. Решение этой задачи во многом проработано по разным направлениям, а опыт её решения служит фундаментом для решения задач в других постановках. Раздел 1.2 обзревает работы, посвящённые решению задачи фазового равновесия в изохорно-изотермической постановке, которой посвящена диссертация. Раздел 1.3 кратко обзревает семейства уравнений состояния флюида. Наконец, Раздел 1.4 посвящён методам численной оптимизации, применяемых для решения задачи фазового равновесия.

1.1 Изобарно-изотермическая задача фазового равновесия

Изобарно-изотермическая (PT) задача фазового равновесия ставится следующим образом. Пусть смесь из n химически не реагирующих компонентов с количествами вещества $\mathbf{N} = [N_1, \dots, N_n]^T$ находится при температуре T под давлением P . Необходимо определить равновесное число фаз, мольные доли фаз и их составы. Зачастую состав смеси выражают не в количестве вещества, а в мольных долях компонентов, таким образом, в задаче могут использоваться только интенсивные величины.

В работе L. Vaker и др. [21] 1982 года выведен критерий стабильности термодинамического состояния, использующийся в современности. Критерий позволяет проверить соответствие стационарной точки $\hat{\mathbf{N}}$ свободной энергии Гиббса термодинамически равновесному состоянию. Для этого в данной точке строится касательная (гипер)плоскость. Если поверхность энергии Гиббса выше касательной плоскости во всех допустимых состояниях, то состояние $\hat{\mathbf{N}}$ является равновесным.

Работа [21] является теоретической, в ней не указано каких-либо численных способов решения задачи проверки стабильности. Алгоритмы решения этой задачи были представлены в работе M. Michelsen [5] в том же году. С физической точки зрения, критерий трактуется как проверка на уменьшение свободной энергии Гиббса при добавлении в систему новой фазы в малом количестве (фазы-зародыша).

В работе M. Michelsen [5] представлено несколько алгоритмических решений проверки стабильности. Среди них метод простой итерации, для которого показано, что метод, если сходится, то сходится к локальному минимуму энергии. Представлено также решение методом оптимизации, а для матрицы Гессе предложена вычислительно эффективная замена переменных. Кроме того, методы решения M. Michelsen [5] примечательны тем, что не требуют догадки о количестве сосуществующих фаз в равновесии.

Во второй части работы M. Michelsen [6] представлено решение PT задачи фазового равновесия как для случая пар-жидкость, так и для многофазного случая. Задача разбивается на два этапа: проверку стабильности и фазовое расслоение. При решении фазового расслоения начальное приближение строится из результатов проверки стабильности. Среди численных методов решения, M. Michelsen

подробно рассматривает метод простой итерации. Кроме того, обсуждается применение методов второго порядка для решения задачи в виде нелинейной системы уравнений и оптимизации.

С точки зрения термодинамики состояние фазового равновесия в изобарно-изотермических условиях определяется минимумом свободной энергии Гельмгольца. Однако, существуют разные математические постановки этой задачи, а, следовательно, и вычислительные методы решения. Можно выделить три класса подходов. (А) Задача ставится в виде минимизации, а для решения применяются численные методы оптимизации со сверхлинейным или вторым порядком сходимости [7]. (Б) Задача ставится в виде нелинейной системы на стационарную точку энергии Гиббса (необходимые условия фазового равновесия) [6]. В этом случае обычно применяются методы Ньютона или Бройдена [22]. (В) Задача ставится в виде системы на неподвижную точку [5; 6] и грубо решается методом простой итерации. Затем задача решается в виде постановки (Б), а грубое решение используется в качестве начального приближения.

В некоторых подходах требуется инверсия уравнения состояния относительно объёма. Инверсия проста и аналитически выводима для кубических уравнений состояния. Однако, например, для набирающих популярность уравнений состояния из семейства SAFT инверсия нетривиальна, и требует численного решения. РТ алгоритмы, не требующие инверсии уравнения состояния сейчас называют «volume-based», впервые такой алгоритм был предложен в работе N. Nagarajan и др. [23].

Для алгоритмов фазового равновесия важны такие характеристики как отказоустойчивость и быстродействие. Под отказоустойчивостью понимается нахождение решения задачи в широком диапазоне входных данных. Обе характеристики особенно важны в приложениях, например, при расчётах многофазных течений, где фазовое равновесие необходимо рассчитывать на каждом временном слое.

На отказоустойчивость и быстродействие влияет, прежде всего, выбор основных переменных задачи (масштабирование). Обзоры выбора переменных можно найти, например, в работах M. Petitfrere и D. Nichita [8; 9]. Как правило, в качестве основных переменных используются логарифмы констант равновесия $\ln K_i$. Для настоящей работы примечательна работа [7] тех же авторов, в которой задача ставится в виде минимизации и подобрана замена переменных, позволяющая использовать квазиньютоновский метод без вычисления матрицы Гессе. Для

алгебраически сложных уравнений состояния такие методы особенно актуальны, поскольку вычисление вторых производных вычислительно затратно.

Иным подходом по улучшению быстродействия является уменьшение числа независимых переменных. Впервые такой подход был рассмотрен в работе М. Michelsen [24]. В ней используется кубическое уравнение состояния с нулевыми коэффициентами бинарного взаимодействия. М. Michelsen демонстрирует, что число переменных в такой задаче можно свести к трём, независимо от числа компонентов.

Существует множество подходов к уменьшению числа независимых переменных в задаче. Обзор таких методов и их сравнение с традиционными методами можно найти в работе [9]. Методы по уменьшению числа переменных объединяют следующие особенности. (А) Разработаны для кубических уравнений состояния (обычно с двумя параметрами). (Б) Вместо исходной (полной) системы решается сильно меньшая система в пространстве новых переменных. (В) Число уравнений системы зависит только от числа компонентов с ненулевыми бинарными коэффициентами взаимодействия. (Г) Общее время решения задачи зависит почти линейно от числа компонентов, в то время как в традиционных подходах оно зависит квадратично.

Методы с уменьшением числа переменных превосходят традиционные по быстродействию при числе компонентов в системе более 20 в РТ задачах фазового расслоения [9]. Такой размер системы типичен для задач химической промышленности, где размер системы достигает сотен компонентов. В то же время при расчётах многофазных течений обычно рассматривается до десятка компонентов, поэтому расчёт фазового расслоения следует проводить традиционным методом. Однако, методы с уменьшенным числом переменных быстрее традиционных в задаче проверки стабильности уже при нескольких компонентах.

1.2 Изохорно-изотермическая задача фазового равновесия

Изохорно-изотермическая (VT) задача фазового равновесия ставится следующим образом. Пусть смесь из n химически не реагирующих компонентов с количествами вещества $\mathbf{N} = [N_1, \dots, N_n]^T$ занимает объём V при температуре T .

Необходимо определить равновесное число фаз и для каждой фазы найти количества вещества компонентов в ней и занимаемый фазой объём.

Задача возникает естественным образом при моделировании термодинамически равновесного многофазного течения с использованием методов с контрольным объёмом: метод конечных объёмов, метод конечных элементов. В этом случае в ячейках пространственной сетки изменяются количества вещества вследствие течения. По окончании гидродинамического шага в ячейках известны суммарные количества вещества компонентов и температуры, а объём каждой ячейки определяется сеткой. Таким образом, в каждой ячейке сетки возникает VT задача фазового равновесия.

Примером такого моделирования является композиционная модель течения в пористой среде (фильтрация) [25], широко используемая при моделировании добычи из природных месторождений углеводородов. Поскольку решение PT постановки задачи фазового равновесия получило развитие раньше изохорной, исходную гидродинамическую систему модифицировали так, чтобы находить давление гидродинамически. Кроме того, VT постановка задачи пригоднее PT постановки при использовании моделей транспортных коэффициентов, коррелированных на плотность, например, [26—29].

Перед непосредственным обзором литературы, отметим также, что VT постановка задачи позволяет рассчитывать двухфазное равновесия для чистых веществ. Т.е. отличать двухфазные состояния от состояний насыщенного пара и насыщенной жидкости, поскольку плотность является параметром задачи. В PT постановке можно лишь определить давление фазового перехода.

Ранний (если не первый) подход решения задачи в VT постановке предложен М. Michelsen в работе [30]. Идея состоит в использовании алгоритма для PT постановки задачи и подборе такого давления системы, при котором выполняется баланс объёмов. Подход привлекателен тем, что использует готовые и проверенные временем программы для изобарного моделирования. Однако, подход не эффективен по вычислительным ресурсам из-за вложенности структуры вычислений. Данный подход использовался автором диссертации в работе [20].

Прямой метод решения задачи в VT постановке изложен в работе J. Mikyška и A. Firoozabadi [11] 2011 года. Исследователи выводят вид химического потенциала от переменных N , V и T , содержащего поправку «volume function coefficient» по аналогии с коэффициентом летучести для изобарных расчётов. Фактически, исследователи получили вид коэффициента активности, который можно аналити-

чески вывести для уравнений состояния, явным образом определяющих давление фазы. В той же работе авторы поставили задачу в виде поиска неподвижной точки и решали её, применяя метод простых итераций.

Позднее те же исследователи предложили алгоритм проверки стабильности в работе [12] 2012 года. В этой работе указываются недостатки использования метода простой итерации для нахождения фазового равновесия. Среди принципиальных недостатков являются случаи расчёта, при котором метод не сходится независимо от близости начального приближения к истинному. Для решения задачи используется критерий касательной плоскости к свободной энергии Гельмгольца (аналогичный упомянутому в Разделе 1.1). Математически задача сводится к нелинейной системе на стационарные точки энергии Гельмгольца системы с фазой-зародышем. Для решения используется метод Ньютона с поиском вдоль направления. Кроме того, излагается метод для построения нескольких начальных приближений, используемых в дальнейшем и другими авторами. Также отметим, что полученный алгоритм не требует инверсии уравнения состояния относительно объёма.

Существует и более ранняя работа D. Nichita и др. [31] 2009 года, также посвящённая проверке стабильности в VT постановке. В ней используется тот же критерий стабильности, но используются коэффициенты летучести. Сама задача формулируется в виде минимизации.

Решение задачи парожидкостного фазового равновесия в VT постановке было получено T. Jindrová и J. Mikyška в работе 2013 года [14]. Позднее, в работе [15] тех же авторов алгоритм был расширен на многофазный случай. Алгоритм состоит из двух этапов: проверки стабильности и фазового расслоения. Задача фазового расслоения ставится в виде минимизации свободной энергии Гельмгольца многофазовой системы. Для решения используется метод Ньютона с поиском вдоль направления и модифицированным разложением Холецкого матрицы Гессе [32].

В работе D. Nichita [13] выведено эффективное масштабирование переменных для задачи проверки стабильности, формально совпашее с переменными M. Michelsen для PT задачи [5]. Масштабирование существенно благоприятно как для отказоустойчивости расчётов, так и для быстродействия. Эта замена переменных используется в настоящей работе.

Для VT постановки задачи фазового равновесия известно применение метода с уменьшением числа переменных [10]. Также для систем с числом компо-

нентов более десяти разработан эффективный алгоритм проверки стабильности с трансформацией матрицы Гессе на основе формулы Шермана-Моррисона [33].

При постановке задачи фазового расслоения в виде минимизации возникающая система уравнений на направление спуска не является хорошо обусловленной. Один из вариантов улучшения обусловленности является разделение исходной системы на «мольную» и «объёмную» части [16]. В этом случае «мольная» подсистема хорошо обусловлена, но алгоритм требует решения нелинейного уравнения на равенство давлений или баланс объёмов фаз. Алгоритм оказывается эффективным при моделировании флюида кубическим уравнением состояния. Однако, при использовании уравнения состояния PC-SAFT [4] инверсия уравнения относительно плотности вычислительно дорога, а алгоритм оказывается неэффективен в сравнении с классическим, без декомпозиции [34].

С точки зрения простоты реализации, примечательны алгоритмы связанные с РТ постановкой задачи. Пример такого алгоритма упомянут выше — [16]. Другим примером является алгоритм М. Cismondi и др. [17]. Алгоритм основан на классическом для РТ постановки методе простых итераций [6] с уравнениями на равенство давлений и баланс объёмов. Этот подход оказывается эффективнее подхода с вложенной структурой, упомянутого в начале раздела. Однако эффективность в сравнении с расчётами на основе минимизации энергии Гельмгольца сомнительна для уравнений из SAFT-семейства и требует исследования.

1.3 Уравнения состояния

Уравнения состояния являются моделями вещества и позволяют предсказывать их свойства. Как правило, уравнение состояния флюида имеет форму функциональной зависимости макроскопически измеримых параметров, например, давления, объёма и температуры. Вероятно, самое известное уравнение состояния было получено Э. Клапейроном в 1834 году — уравнение состояния идеального газа. Спустя почти 40 лет Й. Д. ван дер Ваальс получил уравнение, ставшее прародительским для семейства кубических уравнений состояния.

Семейство кубических уравнений состояния одно из самых популярных, вероятно, ввиду простоты функциональной формы. Наиболее яркие представители: уравнение Редлиха-Квонга [35], Соаве-Редлиха-Квонга [36] и Пенга-Робинсона

[37]. Кубические уравнения допускают обобщение, т.е. такую функциональную форму и параметризацию, с которой можно «переключаться» между кубическими уравнениями состояния. Таким уравнением является уравнение состояния А.И. Брусилковского [1; 38], оно используется в настоящей работе и описано в Разделе 3.1.

Иное семейство уравнений получено на результатах применения теории возмущений. Влиятельным стало изобретение статистической теории ассоциированных жидкостей (statistical associating fluid theory, SAFT) и получение на её основе уравнения состояния W. Chapman и др. [39]. Позднее появляется множество уравнений состояния на основе SAFT. Среди них выделяется Perturbed-Chain SAFT (PC-SAFT) авторства J. Gross и G. Sadowski [4]. Уравнения SAFT-семейства продолжают набирать популярность — по сравнению с кубическим семейством, они имеют более строгий теоретический базис, большую область применения и точность.

Уравнения SAFT-семейства алгебраически гораздо сложнее кубических. При этом, если кубические уравнения выражают явно давление, то SAFT-уравнения выражают свободную энергию Гельмгольца. При решении задачи фазового равновесия, как правило, требуются первые (давление и химпотенциал) и вторые производные потенциала системы. Для кубических уравнений производные выписываются сравнительно просто, в то время как для SAFT-уравнений матрица Гессе может занимать несколько страниц [4]. При написании алгоритмов подобные ограничения должны учитываться, преимуществом будут обладать алгоритмы, не требующие обращения уравнения состояния относительно объёма и не требующие вычисления (хотя бы) вторых производных.

Существуют и другие типы уравнений состояния. Например, многопараметрические уравнения с узкой областью применимости, но повышенной точностью, некоторые представители: [40—42]. Существуют модификации кубических уравнений состояния с применением SAFT, например, Cubic Plus Association уравнение [43].

1.4 Методы оптимизации

Как видно из предыдущих разделов обзора, для решения задачи фазового равновесия применяются разные методы. В VT случае подзадачи проверки стабильности и фазового расслоения ставятся обычно в виде нелинейной системы уравнений (например, [12]) или минимизации (например, [13—16]). Однако, обе подзадачи фазового равновесия можно поставить в виде задачи минимизации, чем я воспользуюсь в Главах 4 и 5. Унификация постановок задач позволяет унифицировать численный метод решения, он изложен в Главе 2. Здесь же ниже приведён обзор методов численной оптимизации.

Задачи оптимизации бывают условные и безусловные. В условной задаче оптимизации область допустимых решений X аргумента ограничена, т.е. $X \neq \mathbb{R}^n$. Допустимая область формируется набором условий на аргумент. Если при этом условия формируются только неравенствами, то задачу называют ещё «ограниченной». В VT задаче фазового равновесия возникают условия типа «равенство» (например, сохранение массы) и типа «неравенство» (например, неотрицательность объёмов фаз), а сама задача ставится в виде ограниченной оптимизации.

Для численного решения задачи безусловной оптимизации существуют разные методы. В зависимости от типа искомого минимума, методы бывают глобальные и локальные. Локальные методы более просто устроены и применимы при удовлетворительной точности начального приближения решения задачи. В зависимости от присутствия элемента случайности в алгоритме, методы бывают детерминированные и стохастические. Методы могут использовать разное количество информации о функции: значение, градиент, матрицу Гессе.

Как правило, для расчётов фазового равновесия флюидов используются детерминированные методы второго порядка (т.е. с использованием матрицы Гессе). В этих методах строится последовательность приближений решения задачи. На итерации метода определяется направление и величина шага вдоль направления. При этом существует два семейства методов. В методах с поиском вдоль направления сначала выбирается направление спуска, а затем амплитуда шага. В методах с доверительной областью — наоборот.

В VT фазовом моделировании чаще встречается использование методов с поиском вдоль направления. Вообще говоря, поиск используется в методах оп-

тимизации для лучшей сходимости. Однако, с его помощью несложно учитывать ограничения оптимизации типа «неравенство», а ограничения типа «равенство» учитываются явно при определении целевой функции. Поэтому методы, изначально предназначенные для задач безусловной оптимизации, применяются и для задачи ограниченной оптимизации.

Классическим примером метода с поиском вдоль направления является метод Ньютона [32]. На каждой итерации метода требуется вычисление истинной матрицы Гессе целевой функции и, возможно, модификация матрицы до получения положительной определённости. Одно только вычисление матрицы Гессе является трудоёмкой операцией, особенно при использовании SAFT-уравнений состояния или подобных по сложности. Поэтому встречается применение квазиньютоновских методов оптимизации: таким методам требуется не более одного вычисления истинной матрицы Гессе. Квазиньютоновским методам требуется большее число итераций для сходимости, но сами итерации вычислительно дешевле ньютоновских. Поэтому алгоритмы решения задачи фазового равновесия, использующие квазиньютоновские методы, могут быть быстрее тех, что используют метод Ньютона. Среди квазиньютоновских методов наибольшее распространение получил метод Бroyдена—Флетчера—Гольдфарба—Шанно [32]. На его основе построен алгоритм оптимизации в настоящей работе (Глава 2).

Глава 2. Постановки задач и метод решения

Фазовое равновесие в изохорно-изотермической постановке рассчитывается в два этапа. На первом этапе проверяется термодинамическая устойчивость (стабильность) однофазного состояния. Если состояние не стабильно, то производится этап фазового расслоения. Обе задачи формулируются в работе в виде задачи ограниченной оптимизации, что позволяет решать термодинамические задачи одним и тем же методом и привлекательно с инженерной точки зрения. В случае проверки стабильности оптимизация производится по объёмной плотности свободной энергии Гельмгольца (Раздел 4.1). А в случае фазового расслоения минимизируется разность свободных энергий Гельмгольца однофазного и двухфазного состояний (Раздел 5.1). В обеих задачах необходимо соблюдать физические и модельные ограничения флюида в виде неравенств (например, положительность объёмов и размер фазы).

Задачу ограниченной оптимизации сформулируем следующим образом. Пусть дана функция $f(\mathbf{x}) : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, где $n \in \mathbb{N}$, $n > 0$, $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_n]^\top \in \mathbb{R}^n$, где \mathbb{R} и \mathbb{N} это множества действительных и натуральных чисел, соответственно. Необходимо найти \mathbf{x}^* , минимизирующий f в области допустимых значений аргумента \mathcal{X}

$$\mathbf{x}^* = \underset{\mathbf{x} \in \mathcal{X}}{\operatorname{argmin}} f(\mathbf{x}), \quad \mathcal{X} = \{\text{множество допустимых } \mathbf{x}\}. \quad (2.1)$$

При этом множество допустимых аргументов \mathcal{X} формируется набором неравенств.

Предложенный в работе численный метод решения задачи (2.1) основан на методе Бroyдена—Флетчера—Гольдфарба—Шанно (BFGS) [32]. Имея начальное приближение задачи \mathbf{x}_0 , метод строит последовательность приближений решения $\{\mathbf{x}_k\}$, пока не удовлетворятся критерии остановки (сходимости). Для нахождения нового приближения минимума \mathbf{x}_{k+1} сначала выбирается направление спуска \mathbf{d}_k , а затем размер шага $\alpha_k > 0$ вдоль направления. В итоге новое приближение имеет вид

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k. \quad (2.2)$$

Размер шага $\alpha_k \in (0, \alpha_{\max})$ определяется поиском вдоль направления, а параметр α_{\max} выбирается таким образом, чтобы новое приближение решения удовлетворяло ограничениям оптимизации, т.е. $\mathbf{x}_{k+1} \in \mathcal{X}$.

Глава структурирована следующим образом. В Разделе 2.1 описан выбор направления спуска и правила обновления матрицы Гессе. В Разделе 2.2 приведён общий алгоритм оптимизации, использованный в работе. Алгоритм оптимизации включает подбор оптимального размера шага методом поиска вдоль направления, эти процедуры описаны в Разделе 2.3.

2.1 Направление спуска

Направление \mathbf{d}_k в (2.2) должно гарантировать уменьшение целевой функции f . Условие на направление спуска можно показать из разложения Тейлора

$$f(\mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k) = f(\mathbf{x}_k) + \alpha_k \mathbf{d}_k^\top \nabla f(\mathbf{x}_k) + O(\alpha_k^2), \quad (2.3)$$

где $\nabla f(\mathbf{x}_k)$ это градиент функции f в точке \mathbf{x}_k .

В методах Ньютона и BFGS направление спуска \mathbf{d}_k определяется из решения системы

$$\mathbf{d}_k = -\mathbf{B}_k^{-1} \nabla f(\mathbf{x}_k), \quad (2.4)$$

где \mathbf{B}_k — положительно-определённая матрица. Требования положительной-определённости \mathbf{B}_k достаточно, чтобы \mathbf{d}_k являлось направлением спуска, поскольку в этом случае

$$\mathbf{d}_k^\top \nabla f(\mathbf{x}_k) = -\nabla f(\mathbf{x}_k)^\top \mathbf{B}_k^{-1} \nabla f(\mathbf{x}_k) < 0$$

и $f(\mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k) - f(\mathbf{x}_k) < 0$ соблюдается при малых $\alpha_k > 0$ (2.3).

Если в методе Ньютона в качестве \mathbf{B}_k используется матрица Гессе $\nabla^2 f(\mathbf{x}_k)$, то в методе BFGS матрица \mathbf{B}_k является лишь приближением матрицы Гессе и обновляется в конце каждой итерации. Таким образом, вычисление истинной матрицы Гессе не требуется после инициализации метода.

В методе BFGS начальная матрица \mathbf{B}_0 должна хорошо аппроксимировать истинную матрицу Гессе и являться положительно-определённой. При благоприятных условиях хорошим приближением может являться единичная матрица, а

при неблагоприятных — модифицированное разложение Холецкого [32] истинной матрицы Гессе.

Существует два варианта метода, чтобы эффективно решать систему на направление спуска (2.4). В обоих вариантах приближение матрицы Гессе на следующем шаге строится на обобщённом методе секущих.

В распространённом методе используется обратная матрица \mathbf{H}_k , а правило обновления выводится из условий близости новой матрицы \mathbf{H}_{k+1} к предыдущей, симметричности и удовлетворяет условию секущих

$$\mathbf{H}_{k+1} = \underset{\mathbf{H}}{\operatorname{argmin}} \|\mathbf{H} - \mathbf{H}_k\|, \quad \text{при этом } \mathbf{H} = \mathbf{H}^\top, \mathbf{H}\mathbf{y}_k = \mathbf{s}_k, \quad (2.5)$$

где $\mathbf{s}_k = \mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k$ и $\mathbf{y}_k = \nabla f(\mathbf{x}_{k+1}) - \nabla f(\mathbf{x}_k)$. Это приводит к симметричному правилу обновления второго ранга [32]

$$\mathbf{H}_{k+1} = \mathbf{H}_k + \frac{(\mathbf{s}_k^\top \mathbf{y}_k + \mathbf{y}_k^\top \mathbf{H}_k \mathbf{y}_k)(\mathbf{s}_k \mathbf{s}_k^\top)}{(\mathbf{s}_k^\top \mathbf{y}_k)^2} - \frac{\mathbf{H}_k \mathbf{y}_k \mathbf{s}_k^\top + \mathbf{s}_k \mathbf{y}_k^\top \mathbf{H}_k}{\mathbf{s}_k^\top \mathbf{y}_k},$$

и позволяет решать систему (2.4) с вычислительной сложностью $O(n^2)$.

Однако при использовании этого метода в работе возникала потеря численной положительной определённости \mathbf{H}_k . Этого недостатка не наблюдалось при использовании варианта метода с прямой матрицей \mathbf{B}_k . В этом варианте условия, аналогичные (2.5), приводят к правилу обновления вида [32]

$$\mathbf{B}_{k+1} = \mathbf{B}_k + \frac{\mathbf{y}_k \mathbf{y}_k^\top}{\mathbf{y}_k^\top \mathbf{s}_k} - \frac{\mathbf{B}_k \mathbf{s}_k \mathbf{s}_k^\top \mathbf{B}_k^\top}{\mathbf{s}_k^\top \mathbf{B}_k \mathbf{s}_k}. \quad (2.6)$$

Чтобы эффективно решать систему (2.4), матрица \mathbf{B}_k хранится в виде множителей разложения Холецкого

$$\mathbf{B}_k = \mathbf{L}_k \mathbf{L}_k^\top,$$

где \mathbf{L}_k нижнетреугольная матрица, а правило обновления (2.6) применяется к множителю \mathbf{L}_k . Таким образом, решение системы (2.4), как и в первом варианте, требует $O(n^2)$ операций.

2.2 Алгоритм метода оптимизации

Метод оптимизации приведён в Алгоритме 1. На вход алгоритму подаётся целевая функция f , её градиент ∇f , начальные приближения решения \mathbf{x}_0 и

Алгоритм 1. Метод оптимизации.

Input: $f, \nabla f, \mathbf{x}_0, \mathbf{B}_0, \text{MaxStep}, k_{\max}, \text{IsConverged}$
Output: сошёлся ли метод, \mathbf{x}^*
for $k \leftarrow 0 \dots k_{\max}$ **do**
 $\mathbf{d}_k \leftarrow -\mathbf{B}_k^{-1} \nabla f(\mathbf{x}_k)$
 $\alpha_{\max} \leftarrow \text{MaxStep}(\mathbf{x}_k, \mathbf{d}_k)$
 $\alpha_k \leftarrow \text{LineSearch}(f, \nabla f, \mathbf{x}_k, \mathbf{d}_k, \alpha_{\max})$
 $\mathbf{x}_{k+1} \leftarrow \mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k$
if $\text{IsConverged}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_{k+1})$ **then**
return true, \mathbf{x}_{k+1}
else
 $\mathbf{B}_{k+1} \leftarrow$ обновление матрицы по формуле (2.6)

end
end
return false, $\mathbf{x}_{k_{\max}+1}$

матрицы Гессе \mathbf{B}_0 . В зависимости от решаемой задачи, матрица \mathbf{B}_0 может быть единичной матрицей или модифицированным разложением Холецкого истинной матрицы Гессе.

Ограничения оптимизации контролируются функцией `MaxStep`, вычисляющей максимальный размер шага α_{\max} по приближению решения \mathbf{x} и направлению спуска \mathbf{d} (См. Раздел 2.3.2.). Детали алгоритма поиска вдоль направления (процедура `LineSearch`) изложены в Разделе 2.3.1.

Алгоритм завершает работу, если достигнуто максимальное число итераций k_{\max} , либо удовлетворено условие остановки `IsConverged`. Условие остановки принимает на вход последние два приближения решения \mathbf{x}_k и \mathbf{x}_{k+1} , что позволяет задавать условия общего вида, например, на изменение решения $\|\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k\|$, норму градиента, разность химических потенциалов и давления.

Алгоритм возвращает булевый флаг, показывающий сходимость метода, и найденное решение задачи \mathbf{x}^* .

Вычисления функции или её градиента требуются при выборе направления спуска, в поиске вдоль направления, при обновлении матрицы Гессе и, в некоторых случаях, в функции `MaxStep`. Такие вычисления могут быть затратными по времени, поэтому при реализации алгоритма они кэшировались. Для этого доста-

точно хранить значения на итерациях k и $k + 1$ как в данном алгоритме, так и в вызываемых процедурах.

2.3 Выбор оптимального размера шага

Определив направление спуска \mathbf{d}_k , необходимо выбрать размер шага α_k (2.2). Например, в классическом случае метода Ньютона шаг постоянен $\alpha_k = 1$. Однако, вдали от минимума f квадратичное приближение неточно, и шаг подбирают исходя из одномерной минимизации f вдоль направления спуска.

Сначала определим функцию

$$\varphi_k(\alpha) = f(\mathbf{x}_k + \alpha \mathbf{d}_k).$$

Оптимальный шаг α_k минимизирует φ_k

$$\alpha_k = \operatorname{argmin}_{\alpha \in (0, \alpha_{\max})} \varphi_k(\alpha). \quad (2.7)$$

Но точное решение этой задачи требовательно к вычислениям, поскольку могут понадобиться вычисления как самой функции f , так и её градиента. В совокупности с тем, что на первых итерациях \mathbf{x}_k может быть далеко от минимума и решение задачи требуется на каждой итерации, точное нахождение α_k нецелесообразно.

Вместо этого более практичным является приблизительный поиск α_k , с меньшими затратами на вычисления. Алгоритм, решающий эту задачу, называется поиском вдоль направления.

В работе поиск вдоль направления подбирает значение шага, удовлетворяющего сильным [32] или приближённым [25] условиям Вольфе. Эти условия позволяют определить достаточно большой размер шага так, чтобы новое приближение минимума \mathbf{x}_{k+1} оказалось ближе к истинному.

В работе использовались сильные условия Вольфе [32]

$$\varphi_k(\alpha) \leq \varphi_k(0) + c_1 \alpha \varphi_k'(0), \quad (2.8a)$$

$$|\varphi_k'(\alpha)| \leq c_2 |\varphi_k'(0)|, \quad (2.8б)$$

с параметрами $c_1 = 10^{-2}$ и $c_2 = 0.9$. Условие (2.8a) требует достаточного уменьшения функции, а условие (2.8б) ограничивает производную.

Кроме того, численное представление $\varphi_k(\alpha)$, в отличие от аналитического, может иметь вместо одного минимума широкую область размером порядка $\sqrt{\varepsilon_{\text{mach}}}$ [25]. В случаях, когда отличие $\varphi_k(\alpha) - \varphi_k(0)$ мало, этот численный эффект может привести к неудовлетворению условия (2.8а). В таком случае вместо вычисления $\varphi_k(\alpha)$ надёжнее вычислять $\varphi'_k(\alpha)$, поскольку область численного решения $\varphi'_k(\alpha) = 0$ много уже. Для обработки численного эффекта значение $\varphi_k(\alpha)$ параболически интерполируется по значениям $\varphi_k(0)$, $\varphi'_k(0)$ и $\varphi'_k(\alpha)$. В этом случае численно-неустойчивая разность $\varphi_k(\alpha) - \varphi_k(0)$ аппроксимируется параболической $\Delta_{\text{par}}\varphi_k$ разностью [25]

$$\varphi_k(\alpha) - \varphi_k(0) \approx \Delta_{\text{par}}\varphi_k = \frac{\varphi'_k(\alpha) + \varphi'_k(0)}{2}\alpha. \quad (2.9)$$

В итоге, размер шага α считается подходящим, если он либо удовлетворяет строгим условиям Вольфе (2.8), либо удовлетворяет условиям

$$\Delta_{\text{par}}\varphi_k \leq c_1 \alpha \varphi'_k(0), \quad (2.10а)$$

$$|\varphi'_k(\alpha)| \leq c_2 |\varphi'_k(0)|, \quad (2.10б)$$

$$\varphi_k(\alpha) \leq \varphi_k(0) + \varepsilon_k, \quad (2.10в)$$

где ε_k является оценкой погрешности вычисления $f(\mathbf{x}_k) \equiv \varphi(0)$. Условия (2.10а) и (2.10б) называются «приближёнными» условиями Вольфе, а неравенство (2.10в) является переключателем между строгими и приближёнными условиями.

2.3.1 Алгоритм поиска вдоль направления

Алгоритм поиска вдоль направления, находящий размер шага $\alpha^* \in (0, \alpha_{\text{max}})$, удовлетворяющий сильным (2.8) и приближённым (2.10) условиям Вольфе является итеративным и состоит из двух стадий. На первой стадии (локализация шага) происходит подбор интервала $(\alpha_{\text{lo}}, \alpha_{\text{hi}})$, внутри которого существует решение α^* . На второй стадии (уточнение шага) интервал сужается, пока не будет найдено решение α^* . Далее в нотации $\varphi_k(\alpha)$ опущен индекс итерации процесса оптимизации k для краткости: $\varphi(\alpha) \equiv \varphi_k(\alpha) = f(\mathbf{x}_k + \alpha \mathbf{d}_k)$.

Локализация (Алгоритм 2) начинается с интервала $(0, \alpha_1)$, где $\alpha_1 = \min(1, \alpha_{\text{max}}/2)$ (единица — рекомендованное начальное значение для BFGS).

Затем генерируется возрастающая последовательность $\{\alpha_i\}$, пока не выполнится одно из условий [32]:

1. Значение α_i такое, что нарушается условие достаточного убывания функции (2.8а). Или, в случае работы приближённых условий, нарушается (2.10а). (Алгоритм 2:9.)
2. Функция в новом α_i больше, чем в предыдущем: $\varphi(\alpha_i) \geq \varphi(\alpha_{i-1})$. (Алгоритм 2:9.)
3. Функция в новом α_i неубывающая: $\varphi'(\alpha_i) \geq 0$. (Алгоритм 2:13.)

Если ни одно условие не выполнилось, выбирается новый пробный шаг $\alpha_{i+1} \in (\alpha_i, \alpha_{\max})$. В противном случае запускается стадия уточнения шага в интервале между α_{i-1} и α_i .

Для генерации пробных шагов α_{i+1} используется рекомендованная кубическая интерполяция [32]. Она имеет второй порядок сходимости и позволяет сохранить время на трудоёмких вычислениях функции и её производных. Интерполяция строится по четырём значениям $\varphi(\alpha_{i-1})$, $\varphi'(\alpha_{i-1})$, $\varphi(\alpha_i)$, $\varphi'(\alpha_i)$, известных с предыдущих итераций. Его минимум находится либо в граничных точках, либо в α_{i+1}

$$\alpha_{i+1} = \alpha_i - (\alpha_i - \alpha_{i-1}) \left[\frac{\varphi'(\alpha_i) + d_2 - d_1}{\varphi'(\alpha_i) - \varphi'(\alpha_{i-1}) + 2d_2} \right], \quad (2.11)$$

где

$$d_1 = \varphi'(\alpha_{i-1}) + \varphi'(\alpha_i) - 3 \frac{\varphi(\alpha_{i-1}) - \varphi(\alpha_i)}{\alpha_{i-1} - \alpha_i},$$

$$d_2 = \text{sign}(\alpha_i - \alpha_{i-1}) [d_1^2 - \varphi'(\alpha_{i-1})\varphi'(\alpha_i)]^{1/2}.$$

Интерполяция невозможна, когда подкоренное выражение в d_2 отрицательно. В этом случае или когда интерполяция не даёт существенного увеличения шага, предпринимается попытка удвоить шаг $\alpha_{i+1} \leq 2\alpha_i$ (Алгоритм 2:20).

На второй стадии (Алгоритм 3) найденный интервал решения $(\alpha_{lo}, \alpha_{hi})$ сужается до тех пор, пока не будет найдено решение α^* . Для этого выбирается пробный шаг внутри интервала $\alpha_j \in (\alpha_{lo}, \alpha_{hi})$ с помощью кубической интерполяции, если возможно, или с помощью бисекции [44]. Если пробный шаг α_j удовлетворяет строгим (или приближённым) условиям Вольфе, то задача считается решённой. В противном случае одна из границ интервала поиска сдвигается в α_j так, чтобы сохранялись условия [32]:

- Интервал $(\alpha_{lo}, \alpha_{hi})$ должен содержать размеры шагов, удовлетворяющие строгим (приближённым) условиям Вольфе.

- В границе α_{lo} поддерживается условие достаточного уменьшения функции (2.8а) или (2.10а). При этом $\varphi(\alpha_{lo})$ должно быть наименьшим встреченным значением. (Алгоритм 3:14.)
- В границе α_{hi} поддерживается условие $\varphi'(\alpha_{lo})(\alpha_{hi} - \alpha_{lo}) < 0$. (Алгоритм 3:19.)

В процессе поиска вдоль направления могут возникнуть значения шагов (или функций), неотличимые в арифметике с конечной точностью. В таких случаях алгоритм завершается, например, по числу разрешённых итераций или по минимально допустимому интервалу $(\alpha_{lo}, \alpha_{hi})$ (Алгоритм 3:4).

Если алгоритм поиска вдоль направления не определил решение за отведённое число итераций, возвращается значение NaN (Not a Number). Это позволяет сохранить стабильность типов (алгоритм всегда возвращает число с плавающей точкой) и более эффективно, чем механизм с обработкой исключений в вызывающей процедуре.

Как и в случае метода оптимизации, при реализации алгоритмов вычисления как функции φ , так и её производной φ' кэшировались для повышения быстродействия.

2.3.2 Область допустимых аргументов

Ограничения задачи (2.1), формирующие область допустимых аргументов, могут содержать как линейные, так и нелинейные неравенства. Оба типа неравенств учитываются через параметр максимально-разрешённого шага для поиска вдоль направления α_{max} (2.7). Считая, что текущее решение задачи \mathbf{x}_k удовлетворяет ограничениям, для вычисления α_{max} необходимо рассмотреть ограничения оптимизации для \mathbf{x}_{k+1} в форме (2.2).

Линейные неравенства учитываются аналитически и не требуют вычислений целевой функции. Покажем это, пусть при минимизации функции $f(\mathbf{x})$ задано линейное условие общего вида $\mathbf{b}^\top \mathbf{x} \leq a$, где \mathbf{b} и a постоянны. Тогда при выборе нового приближения минимума \mathbf{x}_{k+1} в форме (2.2) необходимо соблюсти

$$\mathbf{b}^\top (\mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k) \leq a,$$

Алгоритм 2. Поиск вдоль направления: процедура LineSearch.

Input: $f, \nabla f, \mathbf{x}_k, \mathbf{d}_k, \alpha_{\max}, c_1 = 10^{-2}, c_2 = 0.9$

Output: α^* , удовлетворяющее условиям Вольфе, или NaN в случае ошибки

$$\varphi(\alpha), \varphi'(\alpha) = f(\mathbf{x}_k + \alpha \mathbf{d}_k), \nabla f(\mathbf{x}_k + \alpha \mathbf{d}_k)^\top \mathbf{d}_k$$

$$\alpha_0, \alpha_1 \leftarrow 0, \min(1, \alpha_{\max}/2)$$

$$w_1, w_2 \leftarrow c_1 \varphi'(0), -c_2 \varphi'(0)$$

for $i \leftarrow 1 \dots 100$ **do**

$$\Delta\varphi \leftarrow \varphi(\alpha_i) - \varphi(0)$$

if $|\Delta\varphi| \leq \sqrt{\varepsilon_{mach}}$ **then**

$$\Delta\varphi \leftarrow \text{параболическое приближение (2.9)}$$

end

9 **if** $\Delta\varphi > \alpha_i w_1$ **or** $[\varphi(\alpha_i) \geq \varphi(\alpha_{i-1}) + \sqrt{\varepsilon_{mach}} \text{ and } i > 1]$ **then**

$$\text{return Zoom}(\varphi, \varphi', \alpha_{i-1}, \alpha_i, c_1, c_2)$$

end

if $|\varphi'(\alpha_i)| \leq w_2$ **then return** α_i

13 **if** $\varphi'(\alpha_i) \geq 0$ **then return** $\text{Zoom}(\varphi, \varphi', \alpha_{i-1}, \alpha_i, c_1, c_2)$

if кубическая интерполяция возможна **then**

$$\hat{\alpha} \leftarrow \text{кубическая интерполяция (2.11)}$$

if $17/16 \times \alpha_i < \hat{\alpha} < \alpha_{\max}$ **then**

$$\alpha_{i+1} \leftarrow \hat{\alpha}$$

end

else

20 $\alpha_{i+1} \leftarrow \alpha_i \times \min(2, \sqrt{\alpha_{\max}/\alpha})$

end

end

return NaN

Алгоритм 3. Поиск вдоль направления: процедура Zoom.

Input: $\varphi, \varphi', \alpha_{lo}, \alpha_{hi}, c_1, c_2$

Output: α^* , удовлетворяющее условиям Вольфе, или NaN в случае ошибки

$w_1, w_2 \leftarrow c_1 \varphi'(0), -c_2 \varphi'(0)$

for $j \leftarrow 1 \dots 100$ **do**

$\Delta\alpha \leftarrow \alpha_{hi} - \alpha_{lo}$

4 **if** $\Delta\alpha < 32 \times \varepsilon_{mach}$ **then return** $(\alpha_{lo} + \alpha_{hi})/2$

if кубическая интерполяция возможна **then**

$\alpha_j \leftarrow$ кубическая интерполяция (2.11)

else

$\alpha_j \leftarrow (\alpha_{lo} + \alpha_{hi})/2$

end

$\Delta\varphi = \varphi(\alpha_j) - \varphi(0)$

if $|\Delta\varphi| \leq \sqrt{\varepsilon_{mach}}$ **then**

$\Delta\varphi \leftarrow$ параболическое приближение (2.9)

end

14 **if** $\Delta\varphi > \alpha_j w_1$ **or** $\varphi(\alpha_j) \geq \varphi(\alpha_{lo}) + \sqrt{\varepsilon_{mach}}$ **then**

$\alpha_j \leftarrow \alpha_{hi}$

continue

end

if $|\varphi'(\alpha_j)| \leq w_2$ **then return** α_j

19 $\alpha_j \leftarrow$ **if** $\varphi'(\alpha_j) > 0$ **then** α_{hi} **else** α_{low}

end

return NaN

откуда следует ограничение на α_k

$$\alpha_k \mathbf{b}^\top \mathbf{d}_k \leq a - \mathbf{b}^\top \mathbf{x}_k.$$

Решение последнего неравенства имеет вид

$$\alpha_k \leq \frac{a - \mathbf{b}^\top \mathbf{x}_k}{\mathbf{b}^\top \mathbf{d}_k}, \quad \mathbf{b}^\top \mathbf{d}_k > 0,$$

$$\alpha_k \geq \frac{a - \mathbf{b}^\top \mathbf{x}_k}{\mathbf{b}^\top \mathbf{d}_k}, \quad \mathbf{b}^\top \mathbf{d}_k < 0.$$

Здесь первое неравенство определяет α_{\max} , а второе ограничивает шаг снизу. Вычислительная сложность решения одного линейного неравенства составляет $O(\dim \mathbf{x}_k)$.

Нелинейные неравенства в задаче двухфазного равновесия как правило формулируются уравнением состояния и могут быть учтены алгоритмически. Если ограничения сформулированы аналитически, тогда можно численно решить неравенство, например, двоичным поиском, начиная с заведомо широкого интервала $(0, \hat{\alpha})$, где в $\hat{\alpha}$ неравенство не выполняется. Если ограничения аналитически сложно или невозможно выразить (например, программе общего назначения заранее неизвестно уравнение состояния), то их можно решить аналогичным образом. В этом случае недопустимые термодинамические состояния содержатся в математическом и программном определениях свободной энергии Гельмгольца. Поэтому алгоритм нахождения α_{\max} можно построить, например, на детектировании программного исключения.

Аналитически-разрешимые неравенства решаются в первую очередь. Их решение служит начальным приближением для решаемых алгоритмически неравенств.

При решении набора неравенств максимальный шаг α_{\max} определяется как наименьшее α_k , удовлетворяющее ограничениям сверху. При этом, если α_{\max} не удовлетворяет ограничениям снизу или отрицателен, то оптимизация считается ошибочной.

2.4 Выводы

В данной главе изложен метод решения задачи ограниченной оптимизации, применяемый далее в решении термодинамических задач. Изложены описания

методов, алгоритмы решения и обсуждение учёта ограничений оптимизации в поиске вдоль направления.

Метод основан на квазиньютоновском методе BFGS с поиском вдоль направления. Выбор метода исходит из экономии (трудозатраных) вычислений матрицы Гессе $\nabla^2 f(\mathbf{x})$: метод требует не более одного вычисления истинной матрицы. В отличие от классического метода BFGS, используется вариант с хранением матрицы в виде множителей разложения Холецкого. Используемый вариант, как и классический, имеет квадратичную вычислительную сложность $O(n^2)$ выбора направления спуска и обновления приближения матрицы Гессе. Несмотря на более медленную сходимость в сравнении с методом Ньютона, предложенный метод может обладать лучшим быстродействием за счёт вычислительной дешевизны итераций.

Алгоритм поиска вдоль направления находит амплитуду шага, удовлетворяющую строгим и приближённым условиям Вольфе. В поиске применяется кубическая интерполяция для экономии вычислений целевой функции и её градиента. Для улучшения обусловленности используется параболическое приближение первого условия Вольфе (достаточного убывания функции).

Глава 3. Описание моделей флюида

В работе используются две модели флюида: уравнение состояния А.И. Брусиловского [1] и уравнение состояния CP-PC-SAFT [18] авторства И. Полищука. Модели отличаются как теоретическим базисом, так и определяемой уравнением состояния величиной.

Для решения задач проверки стабильности однофазного состояния и фазового расслоения необходим вид свободной энергии Гельмгольца

$$A(\mathbf{N}, V, T) = -P(\mathbf{N}, V, T)V + \sum_i N_i \mu_i(\mathbf{N}, V, T) \quad (3.1)$$

и её первых и вторых производных.

Уравнение состояния А.И. Брусиловского определяет давление фазы P . Для этого уравнения свободная энергия Гельмгольца (3.1) и необходимые производные определены в работе аналитически. В свою очередь, уравнение состояния CP-PC-SAFT определяет свободную энергию Гельмгольца A , и ввиду алгебраической сложности этого уравнения, производные определяются численным способом.

Глава структурирована следующим образом. Разделы 3.1 и 3.2 содержат описание и параметризацию уравнений состояния А.И. Брусиловского и CP-PC-SAFT, соответственно.

3.1 Уравнение состояния А. И. Брусиловского

Уравнение состояния А.И. Брусиловского [1; 38] определяет давление фазы и относится к семейству кубических уравнений состояния. Оно создавалось для моделирования термодинамических свойств природных смесей углеводородов с типичными примесями, включая азот, углекислый газ, сероводород и воду. Применимость уравнения распространяется на давления до 200 МПа и температур до 200°C. Уравнение состояния А.И. Брусиловского превосходит по точности [38; 45] кубические уравнения состояния Пенга-Робинсона [37] и Соаве-Редлиха-Квонга [36] при моделировании фазового равновесия в углеводородных смесях.

Уравнения чистого вещества и смеси имеют одинаковый алгебраический вид, но отличаются структурой коэффициентов. При некоторых соотношениях между коэффициентами, уравнение состояния А.И. Брусилковского трансформируется в другие кубические уравнения состояния.

Выражение для химического потенциала в N, V, T переменных [11] позволяет аналитически получить вид химпотенциала для уравнения состояния А.И. Брусилковского. И, в свою очередь, получить вид свободной энергии Гемльгольца.

3.1.1 Вид уравнения состояния одного компонента

Уравнение состояния чистого вещества выражает в явном виде зависимость давления P от мольного объёма v и температуры T

$$P(v, T) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + c)(v + d)}, \quad (3.2)$$

где $a(T) = a_c \varphi(T)$ — зависящий от температуры коэффициент, а коэффициенты a_c, b, c и d постоянны. Коэффициент b является исключённым объёмом флюида, поэтому требуется соблюдение условия $v > b$. В качестве функции $\varphi(T)$ используется

$$\varphi(T) = \left[1 + \psi \times \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2,$$

где T_c это критическая температура вещества, а параметр ψ определяется оптимальным для вещества образом.

Уравнение (3.2) является кубическим, поскольку относительно сверхсжимаемости (z -фактора) $z = Pv/RT$ имеет вид

$$z^3 + (C + D - B - 1)z^2 + (A - BC + CD - BD - D - C)z - (BCD + CD + AB) = 0,$$

где введены обозначения

$$A = \frac{aP}{R^2T^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad C = \frac{cP}{RT}, \quad D = \frac{dP}{RT}.$$

Постоянные коэффициенты a_c, b, c, d уравнения (3.2) определяются со следующей структурой

$$a_c = \alpha \frac{R^2T_c^2}{P_c}, \quad b = \beta \frac{RT_c}{P_c}, \quad c = \sigma \frac{RT_c}{P_c}, \quad d = \delta \frac{RT_c}{P_c},$$

где P_c это критическое давление компонента. Используя условия в критической точке вещества

$$\frac{\partial P}{\partial v}(v_c, T_c) = \frac{\partial^2 P}{\partial v^2}(v_c, T_c) = 0,$$

среди коэффициентов α , β , σ и δ остаются два независимых параметра Ω_c и Z_c^*

$$\begin{aligned}\alpha &= \Omega_c^3, \\ \beta &= Z_c^* + \Omega_c - 1, \\ \sigma &= -Z_c^* + \Omega_c \left[0.5 + (\Omega_c - 0.75)^{1/2} \right], \\ \delta &= -Z_c^* + \Omega_c \left[0.5 - (\Omega_c - 0.75)^{1/2} \right].\end{aligned}$$

Независимые параметры Ω_c и Z_c^* вместе с функцией $\varphi(T)$ определяют уравнение состояния чистого вещества. В отличие от двухкоэффициентных уравнений параметр сверхсжимаемости подлежит определению.

При определённом выборе коэффициентов Ω_c , Z_c^* и функции $\varphi(T)$ уравнение состояния (3.2) приводится к уравнениям состояния Редлиха-Квонга [35], Соаве-Редлиха-Квонга [36] и Пенга-Робинсона [37]. В этом смысле уравнение состояния А.И. Брусиловского является обобщённым кубическим.

Оптимальные значения параметров Ω_c , Z_c^* и ψ для углеводородов и типичных для месторождений примесей, определённые по данным о сверхсжимаемости, летучести и втором вириальном коэффициенте для ряда давлений и температур, взяты из работы [1] и приведены в Таблице 1. Для углеводородов различного строения с числом атомов углерода более четырёх используются корреляции на ацентрический фактор ω

$$Z_c^* = 0.3357 - 0.0294\omega, \quad (3.3)$$

$$\psi = \begin{cases} 1.050 + 0.105\omega + 0.482\omega^2, & \omega < 0.4489, \\ 0.429 + 1.004\omega + 1.561\omega^2, & \omega \geq 0.4489. \end{cases} \quad (3.4)$$

Термодинамические параметры веществ взяты из базы данных NIST [46] и представлены в Таблице 2.

Компонент	Ω_c	Z_c^*	ψ
N ₂	0.75001	0.34626	0.37182
CO ₂	0.75282	0.31933	0.74212
H ₂ S	0.78524	0.30418	0.38203
CH ₄	0.75630	0.33294	0.37447
C ₂ H ₆	0.77698	0.31274	0.49550
C ₃ H ₈	0.76974	0.31508	0.53248
n-C ₄ H ₁₀	0.76921	0.31232	0.57594
n-C ₅ H ₁₂ и C ₅₊	0.75001	см. (3.3)	см. (3.4)

Таблица 1 — Значения параметров [1] уравнения состояния (3.2) для использованных в работе веществ.

3.1.2 Вид уравнения состояния для смеси компонентов

Уравнение состояния для смеси компонентов имеет тот же алгебраический вид, что и уравнение для чистого вещества (3.2). Ниже дан вид уравнения в абсолютных величинах. Для смеси n компонентов с количествами вещества $\mathbf{N} = [N_1, \dots, N_n]^\top$, занимающей объём V при температуре T уравнение состояния выражает давление

$$P(\mathbf{N}, V, T) = \frac{NRT}{V - \mathcal{B}(\mathbf{N})} - \frac{\mathcal{A}(\mathbf{N}, T)}{[V + \mathcal{C}(\mathbf{N})][V + \mathcal{D}(\mathbf{N})]}, \quad (3.5)$$

где $N = \sum_i N_i$ общее количество вещества в смеси, а \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} и \mathcal{D} коэффициенты уравнения.

Коэффициенты \mathcal{B} , \mathcal{C} и \mathcal{D} характеризуют собственный объём молекул [1]. Поэтому, исходя из молекулярной теории газов, для соответствующих перекрёстных коэффициентов используется среднее арифметическое правило смешения. Эти соображения приводят к следующему виду коэффициентов

$$\mathcal{B}(\mathbf{N}) = \sum_i N_i b_i \equiv \mathbf{b}^\top \mathbf{N}, \quad (3.6a)$$

$$\mathcal{C}(\mathbf{N}) = \sum_i N_i c_i \equiv \mathbf{c}^\top \mathbf{N},$$

Компонент	M (г/моль)	T_c (К)	P_c (МПа)	ω	z_c
CO ₂	44.0	304.13	7.377	0.2239	0.274588
H ₂ S	34.1	373.10	9.000	0.1005	0.284714
N ₂	28.0	126.19	3.395	0.0372	0.289390
CH ₄	16.0	190.56	4.599	0.0114	0.286294
C ₂ H ₆	30.1	305.30	4.900	0.1000	0.283761
C ₃ H ₈	44.1	369.89	4.251	0.1521	0.276462
n-C ₄ H ₁₀	58.1	425.00	3.800	0.1930	0.277205
n-C ₅ H ₁₂	72.1	469.70	3.368	0.2510	0.268626
n-C ₆ H ₁₄	86.2	507.82	3.044	0.3000	0.266432
n-C ₇ H ₁₆	100.2	540.00	2.740	0.3500	0.259690
n-C ₈ H ₁₈	114.2	568.90	2.490	0.3940	0.258808
n-C ₉ H ₂₀	128.3	595.00	2.300	0.4433	0.258288
n-C ₁₀ H ₂₂	142.3	617.70	2.103	0.4884	0.249680

Таблица 2 — Термодинамические параметры [46] чистых веществ, использованных в работе.

$$\mathcal{D}(\mathbf{N}) = \sum_i N_i d_i \equiv \mathbf{d}^\top \mathbf{N},$$

где b_i , c_i и d_i это соответствующие коэффициенты i -го (чистого) вещества (см. (3.2)), а \mathbf{b} , \mathbf{c} и \mathbf{d} это векторы из данных коэффициентов. По физическому смыслу коэффициент \mathcal{B} является исключённым объёмом в флюиде и ставит условие на размер фазы

$$V > \mathcal{B}. \quad (3.7)$$

В свою очередь, коэффициент \mathcal{A} отражает взаимодействие молекул [1]. Для его перекрёстных коэффициентов используется среднее геометрическое правило смешения. Это правило является приближённым, и в перекрёстный коэффициент для каждой пары компонентов вносится своя поправка. Окончательно, коэффи-

циент \mathcal{A} принимает вид

$$\mathcal{A}(\mathbf{N}, T) = \sum_i \sum_j N_i N_j a_{ij}(T) = \mathbf{N}^\top \mathbf{a}_{ij} \mathbf{N},$$

где \mathbf{a}_{ij} это матрица перекрёстных коэффициентов с элементами a_{ij}

$$a_{ij} = (1 - c_{ij}) \sqrt{a_i a_j}.$$

В последнем выражении a_i это коэффициент i -го (чистого) вещества (см. (3.2)), а c_{ij} уточняющая поправка.

Использование ненулевой поправки c_{ij} существенно увеличивает точность расчёта равновесия пар-жидкость [1]. Автором уравнения состояния определены значения поправок для широкого набора пар веществ по PVT -данным и данным парожидкостного равновесия. Для инженерных расчётов предлагается использовать параболическую зависимость поправки от температуры $c_{ij}(T)$

$$c_{ij}(T) = e_{ij} + g_{ij}(T - T_0) + h_{ij}(T - T_0)^2, \quad T_0 = 273.15 \text{ К}, \quad (3.8)$$

где e_{ij} , g_{ij} и h_{ij} постоянны.

Значения коэффициентов для использованных в работе пар веществ представлены в Таблице 3 и взяты из работы [1]. Для всех пар веществ, за исключением $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и $n\text{-C}_6\text{H}_{14} + n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, парный коэффициент взаимодействия ненулевой. Гексан $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ относится к фракции с числом атомов углерода не менее пяти (фракция C_{5+}), для пар углеводородов вида $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_{5+}$ и $\text{C}_{5+} + \text{C}_{5+}$ рекомендуется нулевой коэффициент c_{ij} [1].

3.1.3 Вид химического потенциала в VT-постановке

Для решения задач в изохорно-изотермической постановке понадобится вид химического потенциала в переменных \mathbf{N} , V , T . Такой вид получен в работе [11]. С точностью до температурно-зависимой константы, химпотенциал имеет вид

$$(RT)^{-1} \times \mu_i(\mathbf{N}, V, T) = \ln N_i - \ln V + \ln \gamma_i, \quad (3.9a)$$

$$\ln \gamma_i(\mathbf{N}, V, T) = - \int_V^{+\infty} \left[\frac{1}{\xi} - \frac{1}{RT} \frac{\partial P}{\partial N_i}(\mathbf{N}, \xi, T) \right] d\xi, \quad (3.9b)$$

Пара	$e_{ij} / g_{ij}^* / h_{ij}^*$	Пара	$e_{ij} / g_{ij}^* / h_{ij}^*$
C ₁ + C ₂	-0.015 / 0.123 / -0.41	CO ₂ + C ₄	0.095 / 0.383 / 0
C ₁ + C ₃	0.019 / 0.502 / 0	CO ₂ + C ₆	0.099 / 0.346 / 0
C ₁ + C ₅	0.001 / 0.604 / 0	CO ₂ + C ₁₀	0.109 / 0.201 / 0
C ₁ + C ₆	-0.004 / 0.599 / 0	N ₂ + H ₂ S	-0.060 / 2.060 / 0.659
C ₁ + C ₁₀	0.037 / 0.280 / 0	N ₂ + C ₁	0.030 / 0 / 0
C ₃ + C ₆	-0.068 / 0.500 / 0	N ₂ + C ₃	0.131 / 0 / 0
C ₃ + C ₁₀	-0.073 / 0.495 / 0	N ₂ + C ₄	0.105 / 0.771 / 0
C ₄ + C ₆	0 / 0 / 0	N ₂ + C ₆	0.155 / 0.990 / 0
C ₆ + C ₁₀	0 / 0 / 0	N ₂ + C ₁₀	0.119 / 1.096 / 0
CO ₂ + N ₂	0.084 / 0.760 / 0	H ₂ S + C ₁	0.059 / 0.089 / 0.578
CO ₂ + H ₂ S	0.012 / 0.453 / 0	H ₂ S + C ₃	0.057 / 0 / 0
CO ₂ + C ₁	0.127 / 0.137 / 0	H ₂ S + C ₆	-0.025 / 0 / 0
CO ₂ + C ₂	0.110 / 0 / 0	H ₂ S + C ₇	-0.024 / 0.272 / 0.383
CO ₂ + C ₃	0.080 / 0.588 / 0	H ₂ S + C ₁₀	-0.029 / -0.105 / 0.455

C_n — нормальный алкан с формулой n-C_nH_{2n+2}. Коэффициенты g_{ij} и h_{ij} масштабированы: $g_{ij}^* = g_{ij} \times 10^3$, $h_{ij}^* = h_{ij} \times 10^5$.

Таблица 3 — Значение коэффициентов [1] полинома (3.8) для расчёта параметра бинарного взаимодействия c_{ij} .

где γ_i это коэффициент активности i -го компонента, тогда как в оригинальной работе определена функция «volume function coefficient» $\Phi_i \equiv \gamma_i^{-1}$. Данное выражение аналогично выражению коэффициента летучести и позволяет получить аналитический вид химического потенциала для уравнений состояния, выражающих давление.

Получим вид $\ln \gamma_i$ для уравнения состояния А.И. Брусилковского. Для этого сначала перепишем (3.5), используя метод неопределённых коэффициентов,

$$P(N, V, T) = \frac{NRT}{V - \mathcal{B}} - \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{D} - \mathcal{C}} \left[\frac{1}{V + \mathcal{C}} - \frac{1}{V + \mathcal{D}} \right] = P_1 - P_2 \quad (3.10)$$

и выпишем производную $\partial/\partial N_i$ для коэффициентов уравнения

$$\frac{\partial N}{\partial N_i} = 1, \quad \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial N_i} = 2 \sum_j^n N_j a_{ij} \equiv \mathcal{A}_{N_i}, \quad \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial N_i} = b_i, \quad \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial N_i} = c_i, \quad \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial N_i} = d_i.$$

Производная первого слагаемого P_1 (3.10) имеет вид

$$\frac{\partial P_1}{\partial N_i} = RT \left[\frac{1}{V - \mathcal{B}} + \frac{b_i N}{(V - \mathcal{B})^2} \right], \quad (3.11)$$

а производная второго

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_2}{\partial N_i} = & \frac{\mathcal{A}_{N_i}(\mathcal{D} - \mathcal{C}) - \mathcal{A}(d_i - c_i)}{(\mathcal{D} - \mathcal{C})^2} \left[\frac{1}{V + \mathcal{C}} - \frac{1}{V + \mathcal{D}} \right] \\ & + \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{D} - \mathcal{C}} \left[\frac{-c_i}{(V + \mathcal{C})^2} + \frac{d_i}{(V + \mathcal{D})^2} \right]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Подставим производную $\partial P/\partial N_i$ в выражение (3.9б) и получим

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & - \int_V^{+\infty} \left\{ \frac{1}{\xi} - \frac{1}{\xi - \mathcal{B}} - \frac{b_i N}{(\xi - \mathcal{B})^2} \right. \\ & + \frac{1}{RT} \frac{\mathcal{A}_{N_i}(\mathcal{D} - \mathcal{C}) - \mathcal{A}(d_i - c_i)}{(\mathcal{D} - \mathcal{C})^2} \left[\frac{1}{\xi + \mathcal{C}} - \frac{1}{\xi + \mathcal{D}} \right] \\ & \left. + \frac{1}{RT} \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{D} - \mathcal{C}} \left[\frac{-c_i}{(\xi + \mathcal{C})^2} + \frac{d_i}{(\xi + \mathcal{D})^2} \right] \right\} d\xi. \end{aligned}$$

Учитывая тождества

$$\int_V^{+\infty} \left(\frac{1}{\xi + a} - \frac{1}{\xi + b} \right) d\xi = \ln \frac{V + b}{V + a} \quad \text{и} \quad \int_V^{+\infty} \frac{d\xi}{(\xi + a)^2} = \frac{1}{V + a},$$

получаем логарифм коэффициента активности $\ln \gamma_i$ для уравнения состояния А.И. Брусиловского (3.5)

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i(\mathbf{N}, V, T) = & \ln \frac{V}{V - \mathcal{B}} + \frac{b_i N}{V - \mathcal{B}} \\ & - \frac{\mathcal{A}}{RT(\mathcal{C} - \mathcal{D})} \left[\left(\frac{\mathcal{A}_{N_i}}{\mathcal{A}} - \frac{c_i - d_i}{\mathcal{C} - \mathcal{D}} \right) \ln \frac{V + \mathcal{C}}{V + \mathcal{D}} + \frac{c_i}{V + \mathcal{C}} - \frac{d_i}{V + \mathcal{D}} \right]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

3.1.4 Вторые производные свободной энергии Гельмгольца

В дальнейшем понадобятся вторые производные свободной энергии Гельмгольца по составам N_i , N_j и объёму V . В работе они выведены аналитически.

Вторые производные по составам имеют вид (см. (3.9a))

$$\frac{\partial^2 A}{\partial N_i \partial N_j}(\mathbf{N}, V, T) = \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} = RT \left(\frac{\delta_{ij}}{N_i} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j} \right),$$

где матрица Якоби логарифма коэффициента активности (3.13) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j}(\mathbf{N}, V, T) &= \frac{b_i + b_j}{V - \mathcal{B}} + \frac{b_i b_j N}{(V - \mathcal{B})^2} \\ &- \frac{1}{RT} \left[\frac{\mathcal{A}_{N_j}}{\mathcal{C} - \mathcal{D}} - \frac{\mathcal{A}(c_j - d_j)}{(\mathcal{C} - \mathcal{D})^2} \right] \left[\left(\frac{\mathcal{A}_{N_i}}{\mathcal{A}} - \frac{c_i - d_i}{\mathcal{C} - \mathcal{D}} \right) \ln \frac{V + \mathcal{C}}{V + \mathcal{D}} + \frac{c_i}{V + \mathcal{C}} - \frac{d_i}{V + \mathcal{D}} \right] \\ &+ \frac{\mathcal{A}}{RT(\mathcal{C} - \mathcal{D})} \left\{ \left(\frac{2\mathcal{A}a_{ij} - \mathcal{A}_{N_i}\mathcal{A}_{N_j}}{\mathcal{A}^2} - \frac{(c_i - d_i)(c_j - d_j)}{(\mathcal{C} - \mathcal{D})^2} \right) \ln \frac{V + \mathcal{C}}{V + \mathcal{D}} \right. \\ &\left. + \left(\frac{\mathcal{A}_{N_i}}{\mathcal{A}} - \frac{c_i - d_i}{\mathcal{C} - \mathcal{D}} \right) \left(\frac{c_j}{V + \mathcal{C}} - \frac{d_j}{V + \mathcal{D}} \right) - \frac{c_i c_j}{(V + \mathcal{C})^2} + \frac{d_i d_j}{(V + \mathcal{D})^2} \right\}. \end{aligned}$$

Смешанные производные по составу N_i и объёму V

$$\frac{\partial^2 A}{\partial N_i \partial V}(\mathbf{N}, V, T) = \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial N_i} = -\frac{\partial P}{\partial N_i} = -\frac{\partial(P_1 - P_2)}{\partial N_i}$$

где P_1 , P_2 определены в (3.10), а их производные получены в (3.11), (3.12).

Вторая производная по объёму V имеет вид

$$\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V},$$

где производная $\partial P / \partial V$ получена дифференцированием уравнения состояния в виде (3.10)

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{NRT}{(V - \mathcal{B})^2} + \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{D} - \mathcal{C}} \left[\frac{1}{(V + \mathcal{C})^2} - \frac{1}{(V + \mathcal{D})^2} \right].$$

3.2 Уравнение состояния CP-PC-SAFT

Уравнение состояния Critical-Point Perturbed-Chain SAFT (CP-PC-SAFT) авторства И. Полищука [18] относится к семейству уравнений на основе статистической теории ассоциированных жидкостей (SAFT). Уравнение определяет остаточную свободную энергию Гельмгольца A^{res} в виде суммы вкладов модели твёрдых сфер A^{HS} , объединения сфер в молекулярные цепочки A^{chain} и дисперсионного взаимодействия A^{disp}

$$A^{\text{res}} = A^{\text{HS}} + A^{\text{chain}} + A^{\text{disp}}. \quad (3.14)$$

При создании уравнения И. Полищук преследовал цель прозрачной параметризации уравнения состояния на малое количество данных. В итоге уравнение имеет четыре параметра для чистого вещества, вычисляемые по данным в критической и тройной точках. Прозрачность параметризации роднит уравнение CP-PC-SAFT с кубическими уравнениями состояния.

Уравнение состояния CP-PC-SAFT является версией PC-SAFT [4] со следующими модификациями:

- Для вклада A^{disp} произведена настройка универсальных параметров модели на критическую температуру и давление, а также плотность жидкости вдали от критической точки;
- Оригинальный вклад A^{HS} заменён для избегания нефизического поведения модели при высоких давлениях (10-20 кбар), наблюдаемого у PC-SAFT;
- Для смесей вклады A^{HS} и A^{chain} заменены для возможности более гибкой настройки модели.

3.2.1 Вид уравнения состояния одного компонента

Для одного компонента вклады в свободную энергию Гельмгольца (3.14) определяются через мольный объём v и температуру T

$$A^{\text{HS}} = mRT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^{3/2}(1 - \eta/\theta^3)^{1/2}},$$

$$\begin{aligned}
A^{\text{chain}} &= RT(1 - m) \ln \frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^3}, \\
A^{\text{disp}} &= -RN_{\text{Av}} \left[\frac{2\pi(\varepsilon/k)m^2\sigma^3}{\nu} I_1 \right. \\
&\quad \left. + \frac{\pi(\varepsilon/k)^2 m^3 \sigma^3}{\nu T \left(1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta^4)} + (1 - m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{((1 - \eta)(2 - \eta))^2} \right)} I_2 \right],
\end{aligned} \tag{3.15}$$

где m число сегментов, σ диаметр сегмента (\AA), ε/k энергетический параметр сегмента, делённый на постоянную Больцмана, N_{Av} постоянная Авогадро. Приведённая (обезразмеренная) плотность η определяется как

$$\eta = \frac{\pi N_{\text{Av}}}{6\nu} m d^3, \quad d = \sigma \theta, \quad \theta = \frac{1 + 0.2977(k/\varepsilon)T}{1 + 0.33163(k/\varepsilon)T + 0.0010477(k/\varepsilon)^2 T^2}.$$

Уравнение состояния накладывает несколько модельных ограничений на мольный объём ν . Математически они проявляются в корректности операций деления и логарифмирования.

Функции $I_1 = I_1(m, \eta)$ и $I_2 = I_2(m, \eta)$ в (3.15) представляют интегралы радиальной функции распределения первого и второго порядка возмущений, соответственно. Аналитически они выражаются полиномами шестой степени с универсальными (т.е. не зависящими от вещества) для модели коэффициентами, в каждом полиноме 21 коэффициент.

К независимым параметрам m , σ и ε/k уравнения состояния добавляется параметр δ , являющийся отношением критического объёма вещества, рассчитанного по уравнению состояния, к экспериментальному критическому объёму. Для нахождения параметров решается система уравнений, содержащая данные о критической и тройной точках вещества

$$\frac{\partial P}{\partial \nu} = \frac{\partial P^2}{\partial^2 \nu} = 0, \quad \text{при } T = T_c, \nu_{c,\text{EoS}} = \delta \nu_c,$$

$$P_{c,\text{EoS}} = P_c,$$

$$\rho_{L,\text{EoS}} = \rho_L, \quad \text{в тройной точке.}$$

Коэффициенты использованных в работе веществ приведены в Таблице 4. Необходимые термодинамические параметры веществ приведены в Таблице 2.

Компонент	m	ε/k (К)	σ (Å)	δ
CO ₂	2.03351	163.491	2.81786	1.17358
H ₂ S	1.23320	254.040	3.42290	1.0
N ₂	0.998798	94.3513	3.61590	1.10537
CH ₄	1.00082	142.508	3.74760	1.12673
C ₂ H ₆	1.56358	185.392	3.57406	1.16657
C ₃ H ₈	2.41440	184.368	3.39176	1.15188
n-C ₄ H ₁₀	2.48262	209.446	3.65040	1.15976
n-C ₅ H ₁₂	3.06424	212.528	3.62421	1.16385
n-C ₆ H ₁₄	3.51081	218.238	3.65575	1.16091
n-C ₇ H ₁₆	4.07032	220.494	3.63515	1.16631
n-C ₈ H ₁₈	4.45475	225.287	3.67868	1.17934
n-C ₉ H ₂₀	4.85100	229.271	3.70469	1.18722
n-C ₁₀ H ₂₂	5.27013	232.262	3.72188	1.20260

Таблица 4 — Значения параметров уравнения состояния CP-PC-SAFT для использованных в работе веществ. Для всех веществ, за исключением H₂S, параметры взяты из работы [18], а для H₂S — из работы [47].

3.2.2 Вид уравнения состояния для смеси компонентов

Для смеси компонентов уравнение состояния, как и для одного компонента, задаёт остаточную энергию Гельмгольца как функцию от мольного объёма v смеси, её температуры T и состава в мольных долях $\mathbf{x} = [x_1, \dots, x_n]^T$.

Вклад модели твёрдых сфер имеет вид

$$A^{\text{HS}} = RT \frac{m}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln [1 - \zeta_3] \right] \sqrt{\frac{d^3(\zeta_3 - 1)}{\zeta_3\sigma^3 - d^3}},$$

где

$$\zeta_k = \frac{\pi N_{\text{Av}}}{6v} \sum_i x_i m_{ii} d_{ii}^k.$$

Вклад объединения молекул в цепочки имеет вид

$$A^{\text{chain}} = RT \sum_{i,j} x_i x_j (1 - m_{ij}) \ln [g_{ij}(d_{ij})^{\text{hs}}],$$

где радиальная функция распределения для сегмента имеет вид

$$g_{ij}(d_{ij})^{\text{hs}} = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3d_{ii}d_{jj}\zeta_2}{(d_{ii} + d_{jj})(1 - \zeta_3)^2} + 2 \left[\frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \right]^2 \frac{\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3}.$$

Параметры уравнения состояния зависят от мольных долей компонентов x_i

$$\varepsilon/k = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_{ii} m_{jj} \sigma_{ij}^3 (\varepsilon/k)_{ij}}{\sigma^3 (\sum_i x_i m_{ii})^2},$$

$$\sigma = \left[\frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_{ii} m_{jj} \sigma_{ij}^3}{(\sum_i x_i m_{ii})^2} \right]^{1/3},$$

$$m = \sum_i x_i m_i,$$

и используются правила смешения

$$(\varepsilon/k)_{ij} = (1 - k_{ij}) [(\varepsilon/k)_{ii}(\varepsilon/k)_{jj}]^{1/2}, \quad (3.16)$$

$$m_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{m_{ii} + m_{jj}}{2}, \quad (3.17)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}.$$

Дисперсионный вклад A^{disp} остаётся в том же виде (3.15), но с параметрами m , σ и ε/k , определёнными по правилам смешения.

Уравнение состояния для смеси накладывает модельные ограничения на мольный объём v вещества. Математически они проявляются в корректности операций деления, логарифмирования и извлечения квадратного корня.

В итоге уравнение состояния для смеси компонентов определяется параметрами чистых компонентов и парными коэффициентами k_{ij} , l_{ij} . Параметр k_{ij} влияет на размер фазовой диаграммы в целом, а параметр l_{ij} используется для уточнения между фазовыми равновесиями типов газ-жидкость и жидкость-жидкость в сложных системах. Всюду в работе, если не указано обратного, парные коэффициенты k_{ij} и l_{ij} приняты нулевыми.

3.2.3 Производные свободной энергии Гемльгольца

В случае уравнения CP-PC-SAFT давление и химпотенциал определяются по соответствующим частным производным

$$P = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{NRT}{V} + \left(\frac{\partial A^{\text{res}}}{\partial V} \right)_{N,T},$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}, V, T} = RT \left[\ln \frac{N_i}{V} + \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial A^{\text{res}}}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}, V, T} \right].$$

Оба выражения представляют собой сумму вкладов модели идеального газа и неидеальной поправки. Второе слагаемое в выражении для химпотенциала представляет собой логарифм коэффициента активности $\ln \gamma_i$ (см. (3.9)).

Аналитическое вычисление производных трудоёмко. Например, в случае уравнения PC-SAFT выражения для производных занимают несколько страниц [4]. Поэтому в работе используется автоматическое дифференцирование вперёд [44].

Это численный метод, основанный на дуальных числах \mathbb{D} , расширяющих множество действительных чисел \mathbb{R} числом ε со следующими свойствами

$$\varepsilon \neq 0, \quad \varepsilon \times 0 = 0, \quad \text{но} \quad \varepsilon \times \varepsilon = \varepsilon^2 = 0.$$

По аналогии с комплексными числами, определяется действительная $a \in \mathbb{R}$ и дуальная $b \in \mathbb{R}$ часть числа, при этом используется нотация $a + b\varepsilon$.

Алгебраические операции выполняются следующим образом

$$(a + b\varepsilon) + (c + d\varepsilon) = (a + c) + (b + d)\varepsilon,$$

$$(a + b\varepsilon) - (c + d\varepsilon) = (a - c) + (b - d)\varepsilon,$$

$$(a + b\varepsilon)(c + d\varepsilon) = ac + (ad + bc)\varepsilon,$$

$$\frac{a + b\varepsilon}{c + d\varepsilon} = \frac{a}{c} + \frac{bc - ad}{c^2}\varepsilon.$$

Дуальные числа имеют непосредственную связь с дифференцированием

$$f(a + b\varepsilon) = f(a) + bf'(a)\varepsilon,$$

которую несложно показать для аналитических функций с учётом $\varepsilon^n = 0$ при $n \geq 2$. Если воспользоваться этим выражением и рассмотреть значения суммы

$f + g$, разности $f - g$, произведения $f \times g$ и деления f/g функций, а также сложную функцию $g \circ f$ в точке $a + \varepsilon$, то выяснится, что действительная часть полученного значения содержит значение функции в a , а дуальная — её производную в точке a .

Автоматическое дифференцирование вперёд пользуется указанными выше свойствами и распространяется на вычисление частных производных и производных высших порядков. В отличие от метода конечных разностей, точность метода ограничена точностью машинной арифметики. Из побочных эффектов можно отметить увеличение количества вычислений примерно в два раза.

Необходимые вторые производные свободной энергии Гельмгольца

– матрица Якоби химического потенциала $\partial^2 A / \partial N_i \partial N_j = \partial \mu_i / \partial N_j$,

– градиент давления по количествам вещества $\partial^2 A / \partial N_i \partial V = -\partial P / \partial N_i$,

– и вторая производная по объёму $\partial^2 A / \partial V^2 = -\partial P / \partial V$

также вычислялись автоматическим дифференцированием.

Для автоматического дифференцирования вперёд в работе используется программная библиотека ForwardDiff.jl [48]. Кроме того, с помощью библиотеки был проверен аналитический вывод производных для уравнения состояния А.И. Брусиловского (Разделы 3.1.3 и 3.1.4).

3.3 Выводы

В данной главе изложены использованные в работе модели флюида: уравнения состояния из кубического семейства и семейства SAFT. Обе модели вводят ограничения на размер фазы, имеют прозрачную систему параметризации и небольшое число параметров, определяющих флюид.

Модели отличаются теоретическим базисом и алгебраической сложностью, при этом кубическое уравнение состояния является термическим, а SAFT уравнение — каноническим.

Для обеих моделей определён вид свободной энергии Гельмгольца и её производных, необходимых в дальнейшем для решения задачи фазового равновесия. Для кубического уравнения состояния необходимые величины были получены аналитически, а для уравнения из семейства SAFT численно, с помощью автоматического дифференцирования вперёд.

Глава 4. Проверка стабильности однофазного состояния

Задача проверки стабильности однофазного состояния в изохорно-изотермических условиях является первой стадией в расчёте фазового равновесия. По большому счёту, она необходима для генерации начального приближения для стадии фазового расслоения, поскольку для изохорно-изотермической задачи фазового равновесия не найдено более подходящего начального приближения [14; 16]. По расчётам проверки стабильности можно оценить положение бинодали, спинодали и критической точки флюида.

Содержание настоящей главы структурировано следующим образом. Постановка задачи в виде задачи оптимизации изложена в Разделе 4.1. Вид необходимых для оптимизации производных приведён в Разделе 4.2. В этом же разделе представлена замена переменных, лучше обуславливающая задачу. Раздел 4.3 посвящён деталям алгоритма расчёта, в частности, выбору начальных приближений решения и матрицы Гессе. Примеры расчётов для разной степени сложности смесей представлены в Разделе 4.4. В Разделе 4.5 исследованы отказоустойчивость и быстродействие алгоритма проверки стабильности. Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работе [49].

4.1 Постановка задачи

Задача проверки термодинамической стабильности (устойчивости) однофазного состояния ставится следующим образом. Пусть смесь из n химически нереагирующих компонентов с количеством вещества $\mathbf{N} = [N_1, \dots, N_n]^T$ занимает объём V при температуре T . Необходимо определить, является ли однофазное состояние смеси термодинамически равновесным.

Для решения задачи рассмотрим две системы: исходную однофазную и возмущённую двухфазную систему, получаемую переводом малой доли вещества в исходной системе в другую фазу [12]. Если возможно внести возмущение, снижающее свободную энергию Гельмгольца при заданных температуре и полном объёме смеси, то однофазное состояние нестабильно.

Приведённая свободная энергия Гельмгольца фазы a определяется как

$$RT \times a(\mathbf{N}, V, T) = A(\mathbf{N}, V, T) = G(\mathbf{N}, V, T) - PV = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i - PV, \quad (4.1)$$

где A свободная энергия Гельмгольца (3.1) и G свободная энергия Гиббса.

По условию задачи, при распределении вещества по фазам сохраняются полный объём смеси и количества вещества

$$\mathbf{N}' + \mathbf{N}'' = \mathbf{N}, \quad (4.2a)$$

$$V' + V'' = V, \quad (4.2b)$$

где один и два штриха означают величины, относящиеся к первой и второй фазе в двухфазном состоянии, соответственно. С учётом законов сохранения (4.2), разница энергий однофазного и двухфазных состояний $\Delta a = a' + a'' - a$ приобретает вид

$$\Delta a(\mathbf{N}', V', T) = a(\mathbf{N}', V', T) + a(\mathbf{N} - \mathbf{N}', V - V', T) - a(\mathbf{N}, V, T) \quad (4.3)$$

и является функцией $n + 1$ переменных при фиксированной температуре. Если найдутся такие \mathbf{N}' и V' , для которых $\Delta a < 0$, то однофазное состояние не стабильно при температуре T .

Предположим теперь, что в двухфазном состоянии первая фаза является фазой-зародышем, т.е. представлена в малом количестве: $N'_i \ll N_i$, $V' \ll V$. Воспользуемся разложением Тейлора по \mathbf{N}' и V' для энергии второй фазы a''

$$\begin{aligned} a(\mathbf{N} - \mathbf{N}', V - V', T) &\approx a(\mathbf{N}, V, T) + [\nabla a(\mathbf{N}, V, T)]^\top \begin{bmatrix} -\mathbf{N}' \\ -V' \end{bmatrix} \\ &= a(\mathbf{N}, V, T) - \sum_{i=1}^n \frac{\partial a}{\partial N_i}(\mathbf{N}, V, T) N'_i - \frac{\partial a}{\partial V}(\mathbf{N}, V, T) V' \\ &= a(\mathbf{N}, V, T) - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^n \mu_i(\mathbf{N}, V, T) N'_i + \frac{1}{RT} P(\mathbf{N}, V, T) V'. \end{aligned}$$

Подставим полученное выражение в разницу свободных энергий Гельмгольца (4.3), учтём (4.1) для a' и получим

$$\begin{aligned} RT \times \Delta a(\mathbf{N}', V', T) &\approx RT \times a(\mathbf{N}', V', T) - \sum_{i=1}^n \mu_i(\mathbf{N}, V, T) N'_i + P(\mathbf{N}, V, T) V' \\ &= -[P(\mathbf{N}', V', T) - P(\mathbf{N}, V, T)] V' + \sum_{i=1}^n [\mu_i(\mathbf{N}', V', T) - \mu_i(\mathbf{N}, V, T)] N'_i. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Воспользуемся однородностью нулевого порядка по \mathbf{N} и V давления и химпотенциала

$$P(\mathbf{N}, V, T) = P(\mathbf{c}, 1, T),$$

$$\mu_i(\mathbf{N}, V, T) = \mu_i(\mathbf{c}, 1, T),$$

где \mathbf{c} вектор концентраций компонентов $c_i = N_i/V$. Теперь разделим выражение (4.4) на V' и получим

$$RT \times D(\mathbf{c}') = -[P(\mathbf{c}', 1, T) - P(\mathbf{c}, 1, T)] + \sum_{i=1}^n [\mu_i(\mathbf{c}', 1, T) - \mu_i(\mathbf{c}, 1, T)]c'_i, \quad (4.6a)$$

$$D(\mathbf{c}') \equiv \lim_{V' \rightarrow 0} \frac{\Delta a}{V'}, \quad (4.6b)$$

где определённая функция D является расстоянием от поверхности свободной энергии Гельмгольца Δa до касательной плоскости, построенной для точки \mathbf{N} , V (tangent plane distance). При фиксированной температуре T функция D зависит только от концентраций компонентов (n переменных), в то время как Δa (4.3) зависит от $n + 1$ переменной.

Поскольку по определению (4.6) знаки Δa и D совпадают, критерий стабильности можно сформулировать так: если существует допустимая концентрация \mathbf{c}' , для которой $D < 0$, то однофазное состояние не стабильно.

Для проверки критерия достаточно проверить знак функции D в минимуме

$$\min_{\mathbf{c}' \in \mathcal{C}'} D(\mathbf{c}'), \quad \mathcal{C}' = \{\text{множество допустимых концентраций } \mathbf{c}'\}, \quad (4.7)$$

где множество допустимых концентраций фазы-зародыша \mathbf{c}' определяется физическими

$$c'_i \geq 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (4.8)$$

и модельными ограничениями в виде неравенств (см. Глава 3). Если минимум D отрицателен, то однофазное состояние не стабильно.

Таким образом, задача проверки стабильности сведена к задаче ограниченной оптимизации (2.1) с целевой функцией D .

4.2 Градиент, матрица Гессе и замена переменных

Для решения задачи ограниченной оптимизации (4.7) понадобятся производные функции D .

Из равенства смешанных производных свободной энергии Гельмгольца и однородности нулевого порядка химпотенциала по N и V можно показать [12], что градиент функции D имеет вид

$$\frac{\partial D}{\partial c'_i}(\mathbf{c}') = \frac{\mu_i(\mathbf{c}', 1, T) - \mu_i(\mathbf{c}, 1, T)}{RT}. \quad (4.9)$$

В свою очередь, матрица Гессе является матрицей Якоби химпотенциала μ'_i и с учётом (3.9а) принимает вид

$$\frac{\partial^2 D}{\partial c'_i \partial c'_j}(\mathbf{c}') = \frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial c'_j}(\mathbf{c}', 1, T) = \frac{\delta_{ij}}{c'_i} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_j}(\mathbf{c}', 1, T). \quad (4.10)$$

Когда концентрации компонентов сильно отличаются, диагональные элементы $1/c'_i$ матрицы Гессе (4.10) также сильно отличаются, и задача оптимизации плохо обусловлена. Для улучшения обусловленности в работе [13] предложено ввести замену переменных вида

$$x'_i = x'_i(c'_i), \quad c'_i = c'_i(x'_i).$$

В новых переменных градиент и матрица Гессе имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial D}{\partial x'_i} &= \frac{\partial D}{\partial c'_i} \frac{\partial c'_i}{\partial x'_i}, \\ \frac{\partial^2 D}{\partial x'_i \partial x'_j} &= \frac{\partial^2 D}{\partial c'_i \partial c'_j} \frac{\partial c'_i}{\partial x'_i} \frac{\partial c'_j}{\partial x'_j} + \delta_{ij} \frac{\partial D}{\partial c'_i} \frac{\partial^2 c'_i}{\partial x'^2_i} \\ &= \frac{\delta_{ij}}{c'_i} \frac{\partial c'_i}{\partial x'_i} \frac{\partial c'_j}{\partial x'_j} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_j} \frac{\partial c'_i}{\partial x'_i} \frac{\partial c'_j}{\partial x'_j} + \delta_{ij} \frac{\partial D}{\partial c'_i} \frac{\partial^2 c'_i}{\partial x'^2_i}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

где аргументы вычисления опущены для краткости: производные вида $\partial/\partial x'_i$ вычисляются в \mathbf{x}' , а переменные вида $\partial/\partial c'_i$ вычисляются в $\mathbf{c}'(\mathbf{x}')$.

Требование равенства единице части матрицы Гессе (4.11), соответствующей модели идеального газа, приводит к дифференциальному уравнению

$$\frac{\delta_{ij}}{c'_i} \frac{\partial c'_i}{\partial x'_i} \frac{\partial c'_j}{\partial x'_j} = \delta_{ij}.$$

Его решением является искомая замена переменных [13]

$$x'_i(c'_i) = 2\sqrt{c'_i}, \quad c'_i(x'_i) = \frac{x'^2_i}{4}. \quad (4.12)$$

Окончательно, в новых переменных градиент и матрица Гессе принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial D}{\partial x'_i} &= \frac{\partial D}{\partial c'_i} \sqrt{c'_i}, \\ \frac{\partial^2 D}{\partial x'_i \partial x'_j} &= \delta_{ij} + \sqrt{c'_i} \sqrt{c'_j} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_j} + \frac{\delta_{ij}}{2} \frac{\partial D}{\partial c'_i}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

В отличие от матрицы Гессе в физических переменных (4.10), в новых переменных диагональ матрицы состоит из единицы, неидельного вклада и слагаемого, возникшего после замены переменных.

В переменных \mathbf{x}' (4.12) задача оптимизации

$$\min_{\mathbf{x}' \in \mathcal{X}'} D(\mathbf{x}'), \quad \mathcal{X}' = \{\text{множество допустимых } \mathbf{x}'\}$$

аналогична задаче в физических переменных (4.7) и отличается множеством допустимых аргументов. Физические ограничения на концентрацию (4.8) приводят к ограничениям в новых переменных (4.12) вида

$$x'_i \geq 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.14)$$

а модельные ограничения рассмотрены в Разделе 4.3.1.

4.3 Алгоритм расчёта

Данный раздел посвящён деталям алгоритма расчёта проверки стабильности на базе алгоритма оптимизации, описанного в Главе 2. Рассматривается учёт физических и модельных ограничений задачи, генерация начальных приближений решения, выбор начальной матрицы Гессе и критерии останова алгоритма.

4.3.1 Область допустимых аргументов

Как показано в Разделе 2.3.2, область допустимых аргументов формируется набором неравенств для определения максимально допустимой амплитуды шага α_{\max} . Ниже рассмотрены физические и модельные ограничения для задачи проверки стабильности.

Физические ограничения на аргумент функции D имеют одинаковый вид для постановок задачи в физических (4.8) и масштабированных переменных (4.14). Ограничения представляют собой линейные неравенства вида

$$[\mathbf{y}_k]_i \geq 0, \quad i = 1, \dots, n,$$

где \mathbf{y}_k решение задачи оптимизации на k -ой итерации (\mathbf{c}'_k или \mathbf{x}'_k в зависимости от выбора переменных оптимизации), а $[\mathbf{y}_k]_i$ — i -ая компонента вектора \mathbf{y}_k . Запишем это неравенство для \mathbf{y}_{k+1} , используя (2.2)

$$[\mathbf{y}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k]_i \geq 0, \quad i = 1, \dots, n.$$

Решая последнее неравенство относительно α_k , получаем ограничения

$$\alpha_k \geq -\frac{[\mathbf{y}_k]_i}{[\mathbf{d}_k]_i}, \quad \text{при } [\mathbf{d}_k]_i > 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.15a)$$

$$\alpha_k \leq -\frac{[\mathbf{y}_k]_i}{[\mathbf{d}_k]_i}, \quad \text{при } [\mathbf{d}_k]_i < 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (4.15b)$$

Набор неравенств (4.15a), (4.15b) представляют собой физические ограничения на α_k снизу и сверху, соответственно.

Рассмотрим теперь модельные ограничения. Уравнение состояния А.И. Брусиловского (Раздел 3.1.2) имеет одно ограничение (3.7). С учётом определения коэффициента \mathcal{B} (3.6a), для концентрации фазы-зародыша получаем неравенство

$$\mathbf{b}^\top \mathbf{c}'_k < 1. \quad (4.16)$$

В переменных \mathbf{c}' неравенство (4.16) является линейным, его решение получено в Разделе 2.3.2

$$\alpha_k > \frac{1 - \mathbf{b}^\top \mathbf{c}'_k}{\mathbf{b}^\top \mathbf{d}_k}, \quad \text{при } \mathbf{b}^\top \mathbf{d}_k < 0, \quad (4.17a)$$

$$\alpha_k < \frac{1 - \mathbf{b}^\top \mathbf{c}'_k}{\mathbf{b}^\top \mathbf{d}_k}, \quad \text{при } \mathbf{b}^\top \mathbf{d}_k > 0. \quad (4.176)$$

В переменных \mathbf{x}' неравенство (4.16) нелинейно, и для \mathbf{x}_{k+1} приобретает вид

$$\sum_{i=1}^n b_i ([\mathbf{x}'_k]_i + \alpha_k [\mathbf{d}_k]_i)^2 < 4,$$

где учтены соотношения (2.2) и (4.12). Из полученного выражения получаем квадратное неравенство на α_k

$$\alpha_k^2 \left(\sum_{i=1}^n b_i \times [\mathbf{d}_k]_i^2 \right) + \alpha_k \left(2 \sum_{i=1}^n b_i \times [\mathbf{x}'_k]_i \times [\mathbf{d}_k]_i \right) + \left(-4 + \sum_{i=1}^n b_i \times [\mathbf{x}'_k]_i^2 \right) < 0. \quad (4.18)$$

Поскольку коэффициент при α_k^2 неотрицателен, то решение, если существует, имеет вид

$$\alpha_1^{(\text{Брус.}, \mathbf{x})} < \alpha_k < \alpha_2^{(\text{Брус.}, \mathbf{x})}, \quad (4.19)$$

где $\alpha_1^{(\text{Брус.}, \mathbf{x})}$ и $\alpha_2^{(\text{Брус.}, \mathbf{x})}$ — корни квадратного уравнения, соответствующего неравенству (4.18).

Таким образом, в случае уравнения состояния А.И. Брусиловского, максимальная амплитуда шага α_{\max} определяется решением ограничений сверху. Для переменных \mathbf{c}' это неравенства (4.15б) и (4.17б), а для переменных \mathbf{x}' это неравенства (4.15б) и (4.19). Если при этом α_{\max} не удовлетворяет соответствующим ограничениям снизу, то проверка стабильности не удалась. Вычислительная сложность решения неравенств линейна и составляет $O(n)$.

Для уравнения состояния CP-PC-SAFT (Раздел 3.2) максимальная амплитуда шага α_{\max} оценивалась алгоритмически. Для этого на первом этапе решаются физические ограничения сверху (4.15б), получая таким образом предварительную оценку максимальной амплитуды шага $\hat{\alpha}_{\max}$. На втором этапе выполняется двоичный поиск в полуинтервале $(0, \hat{\alpha}_{\max}]$ пока не будет найдено значение $\alpha > 0$, для которого вычисление функции D не обрывается программным исключением, относящемуся к нарушению области определмости функции. Если найденное таким образом α_{\max} не удовлетворяет физическим ограничениям снизу (4.15а), то проверка стабильности не удалась. Данный подход итеративен и работает медленней вычисления α_{\max} для уравнения состояния А.И. Брусиловского. В реализации на языке Julia [50] во втором этапе использовался try-catch блок для ошибки типа DomainError.

4.3.2 Начальное приближение решения

Начальное приближение решения для задачи проверки стабильности строится по методике из работы [12]. В РТ-постановке задачи проверки стабильности хорошим начальным приближением является корреляция Вильсона, однако, для VT-постановки она не может быть использована напрямую. С другой стороны, в некоторых случаях давление однофазного состояния может быть отрицательным, поэтому оно также не может быть использовано. Изложенная ниже методика основана на давлении насыщенных паров и законе Рауля.

Чтобы оценить концентрацию фазы-зародыша c' , понадобится оценить состав $\chi' = [N'_1/N_1, \dots, N'_n/N_n]^T$ и давление этой фазы P' . Зная состав и давление, концентрацию компонента определим из соотношения

$$c'_i = \chi'_i \frac{P'}{z(\chi', P', T)RT}, \quad (4.20)$$

где $z = PV/NRT$ коэффициент сверхсжимаемости, который несложно определить для кубического уравнения состояния.

Теперь оценим давление и состав фазы зародыша. Поскольку рассматривается парожидкостное равновесие, воспользуемся для этого законом Рауля

$$\chi_i^{\text{gas}} P = \chi_i^{\text{liq}} P_i^{\text{sat}}, \quad (4.21a)$$

$$P = \sum_{i=1}^n \chi_i^{\text{liq}} P_i^{\text{sat}}, \quad (4.21b)$$

где χ_i^{gas} и χ_i^{liq} это мольные доли компонента i в газе и жидкости, соответственно, а $P_i^{\text{sat}} = P_i^{\text{sat}}(T)$ давление насыщенного пара чистого компонента i . Последнее мы оценим из соотношения [1]

$$P_i^{\text{sat}}(T) = P_{c,i} \times \exp \left[5.373 \times (1 + \omega_i)(1 - T_{c,i}/T) \right],$$

где необходимые параметры веществ приведены в Таблице 2.

В задаче заранее неизвестно, является ли однофазное состояние газо- или жидкоподобным, поэтому рассмотрим обе ситуации.

Если однофазное состояние жидкоподобное, тогда оценим составы жидкой фазы и фазы-зародыша в двухфазном состоянии из соотношения (4.21a) как

$$\chi_i^{\text{liq}} = \chi_i, \quad \chi'_i = \chi_i^{\text{gas}} = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P'} \chi_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.22)$$

где χ_i мольная доля компонента i в смеси в целом. Давление же оценим из соотношения (4.21б)

$$P' = \sum_{i=1}^n \chi_i P_i^{\text{sat}}. \quad (4.23)$$

Если однофазное состояние газоподобное, оценим составы жидкой фазы и фазы-зародыша в двухфазном состоянии из соотношения (4.21а) как

$$\chi_i^{\text{gas}} = \chi_i, \quad \chi_i' = \chi_i^{\text{liq}} = P' \frac{\chi_i}{P_i^{\text{sat}}}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.24)$$

где давление P' оценим, просуммировав второе выражение

$$P' = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\chi_i}{P_i^{\text{sat}}} \right)^{-1}. \quad (4.25)$$

Для обоих уравнений состояния генерируются одинаковые начальные приближения решения из уравнения состояния А.И. Брусиловского (Раздел 3.1) следующим образом.

1. Вычисляется первая пара давления P' и состава χ' фазы-зародыша из соотношений (4.23), (4.22) и вторая пара из соотношений (4.25), (4.24).
2. Определяется сверхсжимаемость z для фазы-зародыша. Для этого уравнение (3.5) записывается относительно z и решается при заданных P' , χ' и T , получая таким образом до двух корней. Для решения кубического уравнения использовался численно-устойчивый метод, основанный на формуле Кардано [51].
3. Поскольку заранее неизвестен тип фазы однофазного состояния, для каждого корня z вычисляется концентрация c' из выражения (4.20).

В итоге получается до четырёх начальных приближений. Некоторые из них могут совпадать, когда корень кубического уравнения один. В работе совпадающие корни специально не обрабатывались. В дальнейшем обозначим начальные приближения как LV', LL', VV', VL', где первая буква обозначает предполагаемый тип большей фазы, а вторая — предполагаемый тип фазы-зародыша.

Отметим, что в случае уравнения состояния CP-PC-SAFT (Раздел 3.2) кубическое уравнение состояния выступает в роли вспомогательного для генерации начальных приближений. Благодаря корреляционным соотношениям между параметрами кубического уравнения состояния, критическими параметрами и ацентрическим фактором вещества, начальное приближение можно получить для

смесей произвольных компонентов, у которых известны эти параметры. В итоге, независимо от используемого уравнения состояния для расчётов, генерация начальных приближений требует два решения кубического уравнения. А методику можно распространить и на другие уравнения состояния, для которых сложно определить объём при заданных NPT-условиях.

4.3.3 Начальное приближение матрицы Гессе

В работе протестированы запуски алгоритма проверки стабильности с разными начальными матрицами Гессе. Для физических переменных проверены запуски с истинной матрицей Гессе $\nabla^2 D(c')$ и единичной матрицей E . Для масштабированных переменных проверялся только запуск с единичной матрицей.

Для примера на Рисунках 4.1 и 4.2 показано отклонение матрицы Гессе от единичной матрицы для смеси двух и семи компонентов (Таблица 5, смеси См2.09, См7) в LV' и VL' начальных приближениях в исследованных диапазонах по общей концентрации и температуре. В качестве оценки отклонения используется норма отличия истинной матрицы Гессе от единичной

$$\|\nabla^2 D(\mathbf{y}') - E\| = \left[\sum_{i,j} (H_{ij} - \delta_{ij})^2 \right]^{1/2},$$

где \mathbf{y}' переменные оптимизации (физические или масштабированные), а H_{ij} элемент матрицы Гессе.

Высокое отличие матрицы Гессе от единичной для бинарной смеси наблюдается при низких температурах для LV' начального приближения в физических переменных и VL' начального приближения в масштабированных переменных (Рисунок 4.1). Иная ситуация наблюдается для смеси семи компонентов (Рисунок 4.2). В этом случае в физических переменных при температуре ниже 300 К норма отличия превышает 200 и растёт до значения около 10^6 . В то время как для масштабированных переменных норма отличия во всём диапазоне концентраций и температур ограничена интервалами (0.5, 6.5) и (1, 110) для LV' и VL' приближений, соответственно. Подобная ситуация наблюдается и для оставшихся исследованных смесей и типов начальных приближений.

Как итог, в физических переменных допустимо использование единичной матрицы для некоторых смесей при инициализации оптимизации. Однако, для общности алгоритма более подходящим является использование истинной матрицы Гессе. В масштабированных переменных матрица Гессе слабо отличается от единичной матрицы для произвольных смесей, что позволяет использовать единичную матрицу при инициализации.

4.3.4 Критерии остановки алгоритма

Для остановки алгоритма оптимизации используется два критерия; если хотя бы один из них удовлетворился, алгоритм завершает работу. Первым критерием остановки является возможное число итераций (Алгоритм 1, параметр k_{\max}).

Типичными кандидатами критерия остановки для задачи оптимизации являются малость градиента или изменения решения. Чтобы сравнивать результаты быстрогодействия в разных переменных, используется критерий малости градиента $\partial D / \partial c'_i$ в физических переменных (см. (4.9))

$$(RT)^{-1} \times \max_i |\mu'_i - \mu_i| \leq \varepsilon, \quad (4.26)$$

где μ и μ' это химпотенциалы однофазного состояния и фазы-зародыша, а $\varepsilon \ll 1$, например, 10^{-5} .

В масштабированных переменных градиент пропорционален градиенту в физических переменных (см. (4.13)). Поэтому вне зависимости от использованных переменных, критерий (4.26) гарантирует нахождение минимума с одинаковой точностью по концентрациям и позволяет сравнивать результаты быстрогодействия расчётов между собой (Раздел 4.5).

Стоит отметить, что в некоторых прикладных случаях проверку стабильности можно завершать досрочно, при нахождении отрицательного значения D .

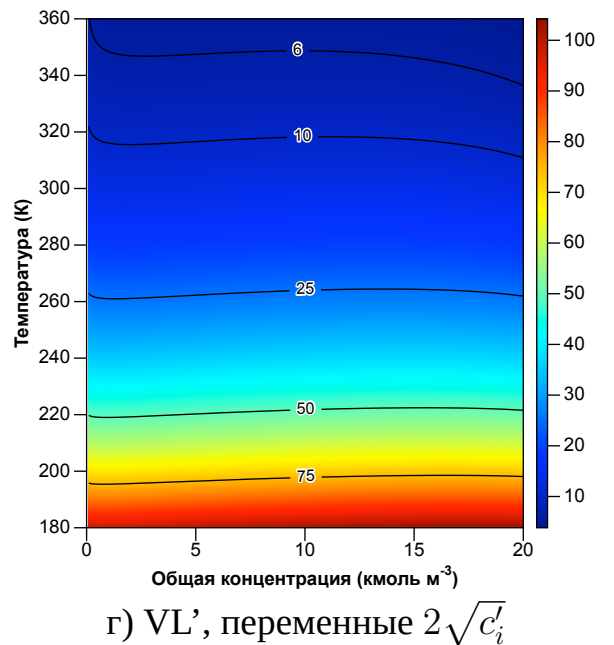
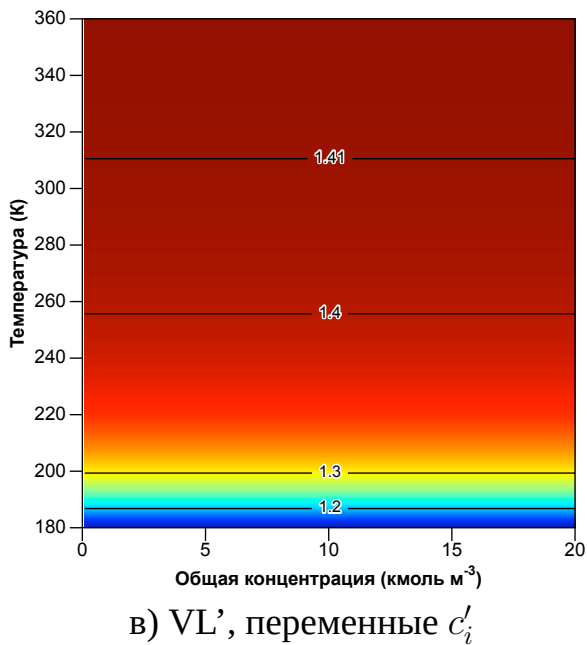
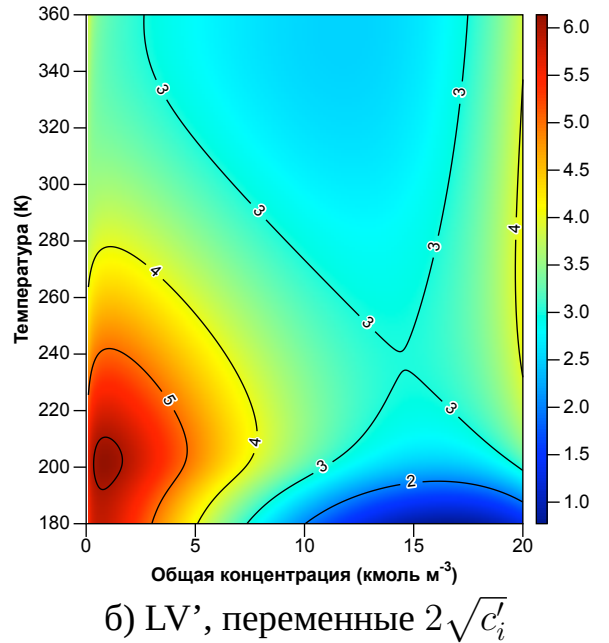
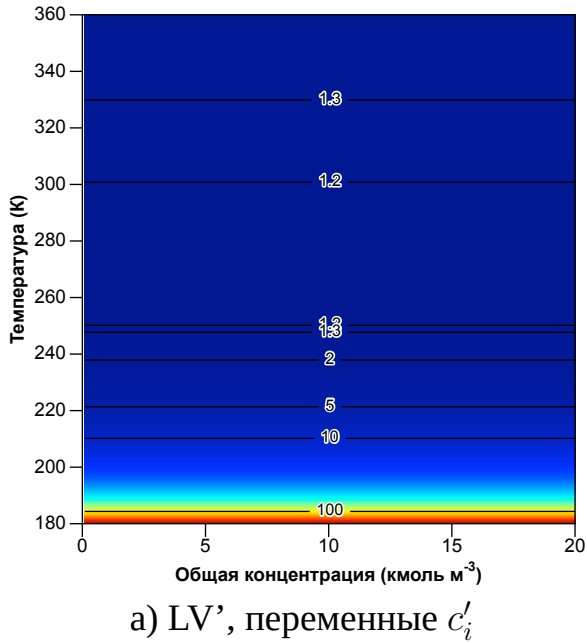


Рисунок 4.1 — Изолинии нормы отлчия матрицы Гессе $\nabla^2 D$ от единичной матрицы в LV' (а, б) и VL' (в, г) начальных приближениях для смеси метана (0.91) и н-пентана (0.09). Результаты для физических (а, в) и масштабированных (б, г) переменных. При расчётах использовано уравнение состояния А.И. Брусилковского (Раздел 3.1).

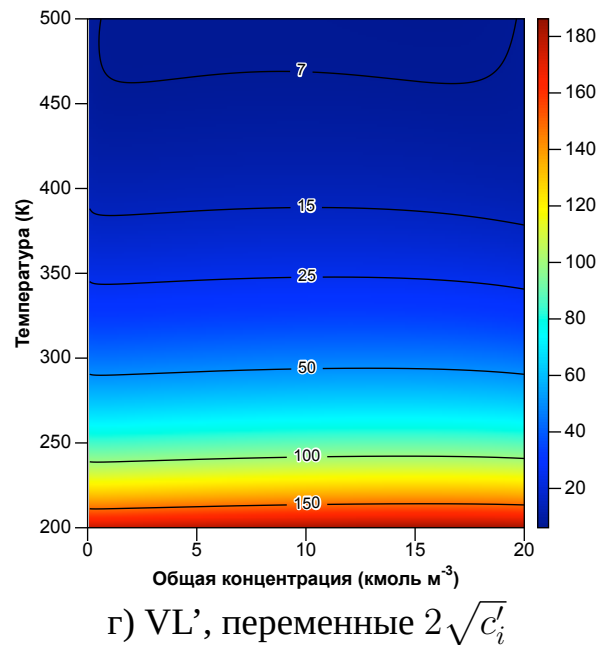
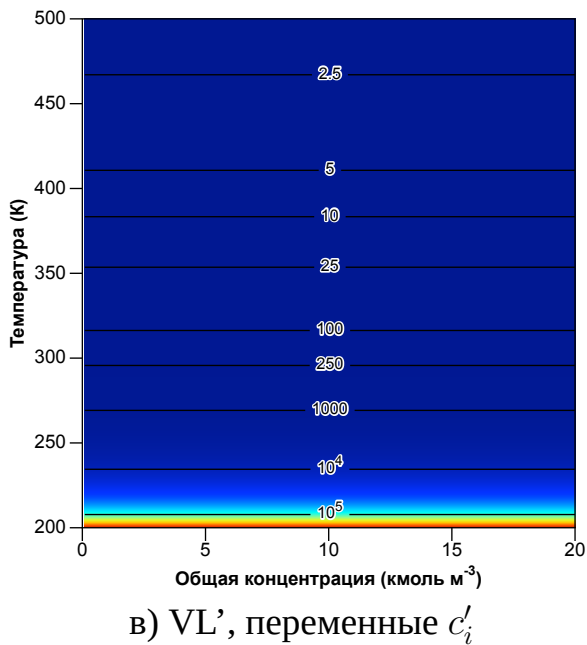
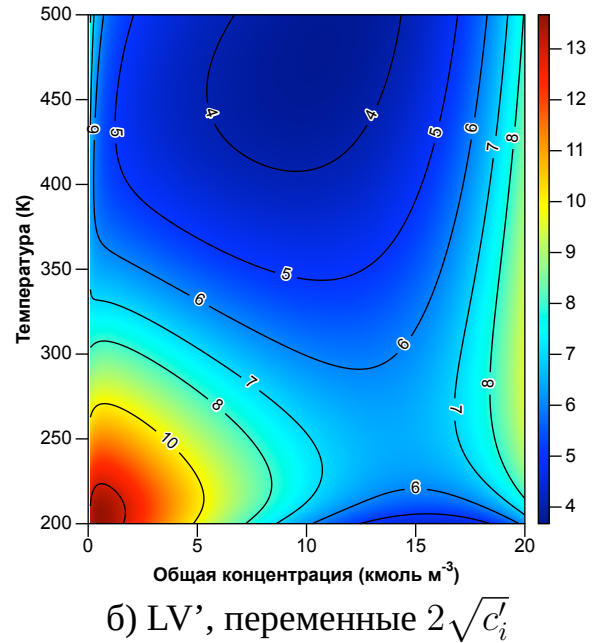
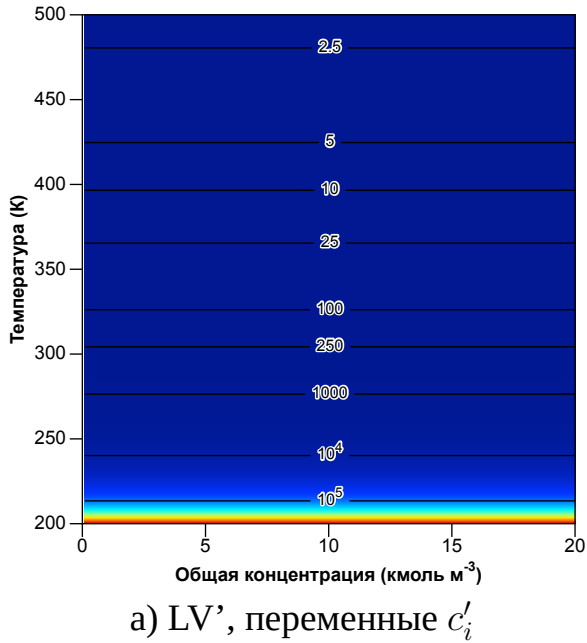


Рисунок 4.2 — Изолинии нормы отлчия матрицы Гессе $\nabla^2 D$ от единичной матрицы в LV' (а, б) и VL' (в, г) начальных приближениях для смеси семи компонентов (Таблица 5, См7). Результаты для физических (а, в) и масштабированных (б, г) переменных. При расчётах использовано уравнение состояния А.И. Брусилковского (Раздел 3.1).

4.4 Расчёт бинодалей

Расчёты проверки стабильности однофазного состояния проводились для шести разной сложности смесей, их составы приведены в Таблице 5. Выбор смесей обусловлен их наличием в литературе, ниже упомянем некоторые изохорно-изотермические источники. Бинодаль углекислого газа рассчитана, например, в [14], кроме того изучена экспериментально [46]. Для смесей метана и н-пентана в наличии экспериментальные данные [52], в этих смесях мольная доля н-пентана мала и варьируется от 0.0195 до 0.09. Для смеси четырёх компонентов расчёты имеются в следующих работах [12—14]. Смесь семи компонентов была построена аналогично работе [33], но псевдокомпоненты заменены. В этой смеси преобладают метан и пропан, присутствуют неуглеводородные примеси, типичные для задач газовой и нефтяной отраслей.

Код	CO ₂	N ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₃ H ₈	n-C ₅ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄	n-C ₁₀ H ₂₂
См1	1	—	—	—	—	—	—	—
См2.01	—	—	—	0.9805	—	0.0195	—	—
См2.03	—	—	—	0.9655	—	0.0345	—	—
См2.09	—	—	—	0.91	—	0.09	—	—
См4	—	0.2463	—	0.2208	0.2208	—	—	0.3121
См7	0.01556	0.0325	0.03329	0.82829	0.08552	—	0.01725	0.01684

Таблица 5 — Составы (в мольных долях) смесей, использованных при расчётах проверки стабильности однофазного состояния.

Расчёты проводились в объёме $V = 1 \text{ см}^3$ в диапазонах по общей концентрации $c = N/V$ и температуре T , которые приведены в Таблице 6. При заданной концентрации количество вещества пересчитывается как $N_i = \chi_i cV$, где χ_i мольная доля i -го компонента. Во всех расчётах использованы масштабированные переменные (4.12).

Диапазоны расчётов разбиваются равномерной квадратной сеткой. Для уравнения состояния А.И. Брусиловского сетка составляла $10^3 \times 10^3$ точек, а для уравнения состояния CP-PC-SAFT — 500×500 точек.

Код	Диапазон c (кмоль/м ³)	Диапазон T (К)
См1	0.1 — 35	180 — 320
См2.01	0.1 — 20	180 — 360
См2.03	0.1 — 20	180 — 360
См2.09	0.1 — 20	180 — 360
См4	0.1 — 11	250 — 650
См7	0.1 — 20	200 — 500

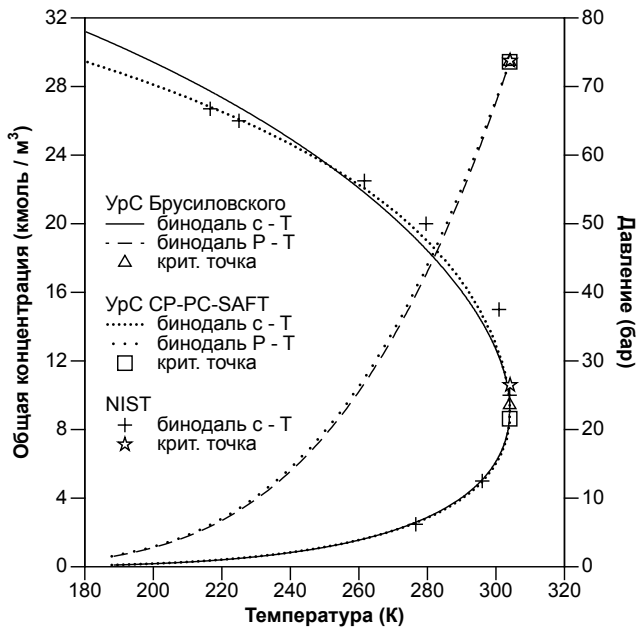
Таблица 6 — Диапазоны концентраций и температур расчётов в проверке стабильности для исследованных смесей.

В приведенных ниже примерах показаны бинодали смесей в координатах концентрация-температура (cT) и давление-температура (PT). Бинодаль в координатах концентрация-температура является первичной из расчётов. Она аппроксимируется множеством точек, каждая из которых для заданной концентрации определяется максимальной температурой, при которой однофазное состояние нестабильно. Соответствующая PT бинодаль пересчитывалась из cT бинодали при составе однофазного состояния из уравнения состояния.

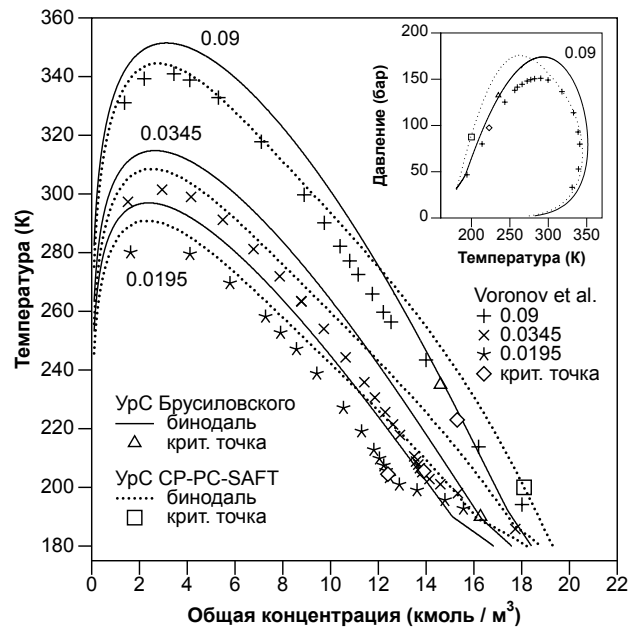
В примерах также оценено положение критической точки смеси. Поскольку критическая точка одновременно расположена на бинодали и спинодали, то в ней матрица Гессе $\nabla^2 D$ вырождена. Поэтому в качестве критических точек указаны точки на рассчитанных бинодалях, где минимальное по модулю собственное число матрицы Гессе ближе всего к нулю.

CO₂ (См1). Бинодали углекислого газа с данными NIST [46] приведены на Рисунке 4.3а. Обе модели флюида хорошо предсказывают бинодаль, однако, в случае высоких концентраций уравнение состояния CP-PC-SAFT лучше предсказывает фазовую границу.

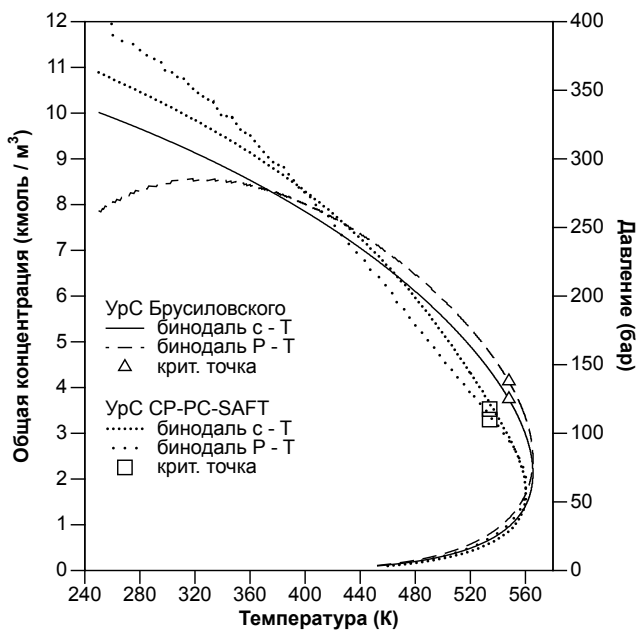
CH₄ + n-C₅H₁₂ (См2.01, См2.03, См2.09). Бинодали смеси метана и n-пентана при различных составах приведены на Рисунке 4.3б. В данном примере оба уравнения состояния лучше предсказывают область устойчивости однофазного состояния при невысоких концентрациях, при этом предсказания уравнения



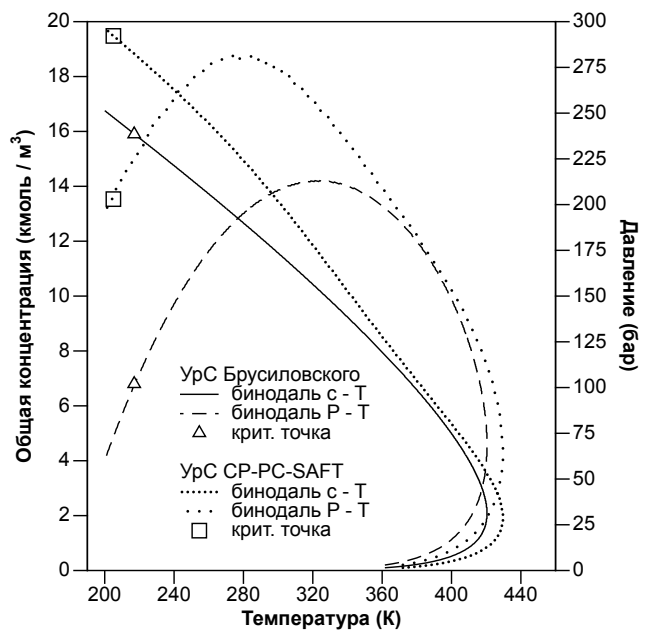
а) СМ1



б) СМ2.01, СМ2.03, СМ2.09



в) СМ4



г) СМ7

Рисунок 4.3 — Бинадали и критические точки смесей, рассчитанные из проверки стабильности.

состояния CP-PC-SAFT точнее, несмотря на нулевые бинарные коэффициенты. Кроме того, точность предсказания повышается с увеличением количества н-пентана в смеси. В природных месторождениях температуры, как правило, выше 300 К, в этом контексте модели флюида обладают удовлетворительной точностью.

Смесь четырёх компонентов (См4). Бинодали смеси азота, метана, пропана и н-декана показаны на Рисунке 4.3в. Бинодали типа cT качественно совпадают с расчётами из работ с использованием уравнения состояния Пенга-Робинсона [12; 13]. Рассчитанные PT бинодали качественно отличаются: уравнение состояния А.И. Брусиловского предсказывает петлеобразную форму бинодали.

Смесь семи компонентов (См7). Бинодали этой смеси показана на Рисунке 4.3г. В области высоких концентраций и низких температур предсказания моделей флюида существенно отличаются. Вероятно, отличие вызвано нулевыми парными коэффициентами в модели CP-PC-SAFT. Для этого уравнения состояния требуются ненулевые коэффициенты, если присутствуют полярные молекулы.

4.5 Быстродействие и отказоустойчивость алгоритма

Данный раздел посвящён анализу быстродействия и отказоустойчивости алгоритма проверки стабильности в физических и масштабированных переменных.

4.5.1 Отказоустойчивость алгоритма

Отказоустойчивость (робастность) характеризует успешность работы алгоритма на входных данных. Под отказом алгоритма понимается неудавшийся расчёт проверки стабильности для смеси при заданных NVT условиях. В этом случае оптимизация функции D не удалась из всех начальных приближений.

При анализе отказоустойчивости использованы расчёты на смесях из Раздела 4.4 в физических и масштабированных переменных, диапазоны расчётов сохранены.

На исследованных смесях отказы алгоритма не наблюдались при использовании масштабированных переменных (4.12) при расчётах с уравнением состояния А.И. Брусиловского на сетке размера 1000×1000 , а с уравнением CP-PC-SAFT на сетке более редкой: 500×500 точек.

При расчётах в концентрациях c' с уравнением состояния А.И. Брусиловского отказы наблюдались только для смеси семи компонентов. В этом случае доля отказов составила 0.3% от общего числа расчётов 10^4 . При использовании уравнения состояния CP-PC-SAFT наблюдалось по одному отказу для бинарной смеси (0.09 н-пентана, 2.5×10^5 расчётов) и смеси из четырёх компонентов (10^4 расчётов). Для смеси из семи компонентов доля отказов составила 0.3%, как в случае кубического уравнения состояния.

Из вышесказанного можно сделать следующий вывод. Отказоустойчивость алгоритма чувствительна к выбору переменных, при этом при использовании масштабированных переменных алгоритм является отказоустойчивым.

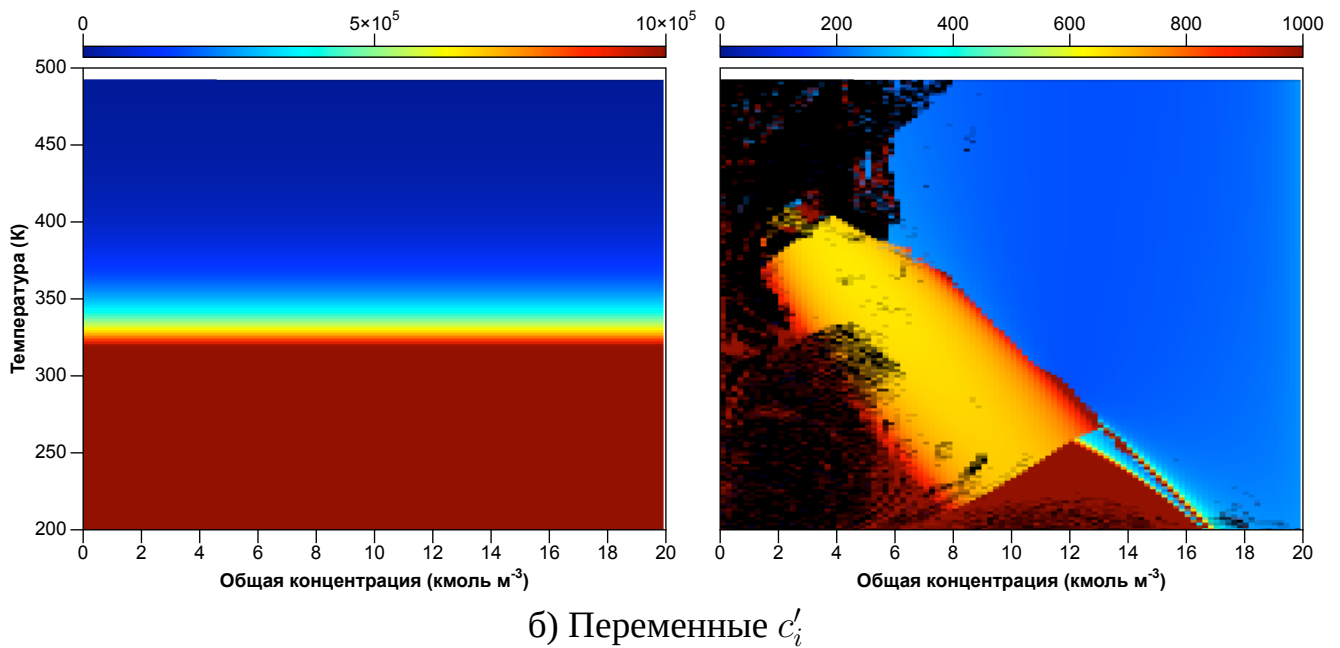
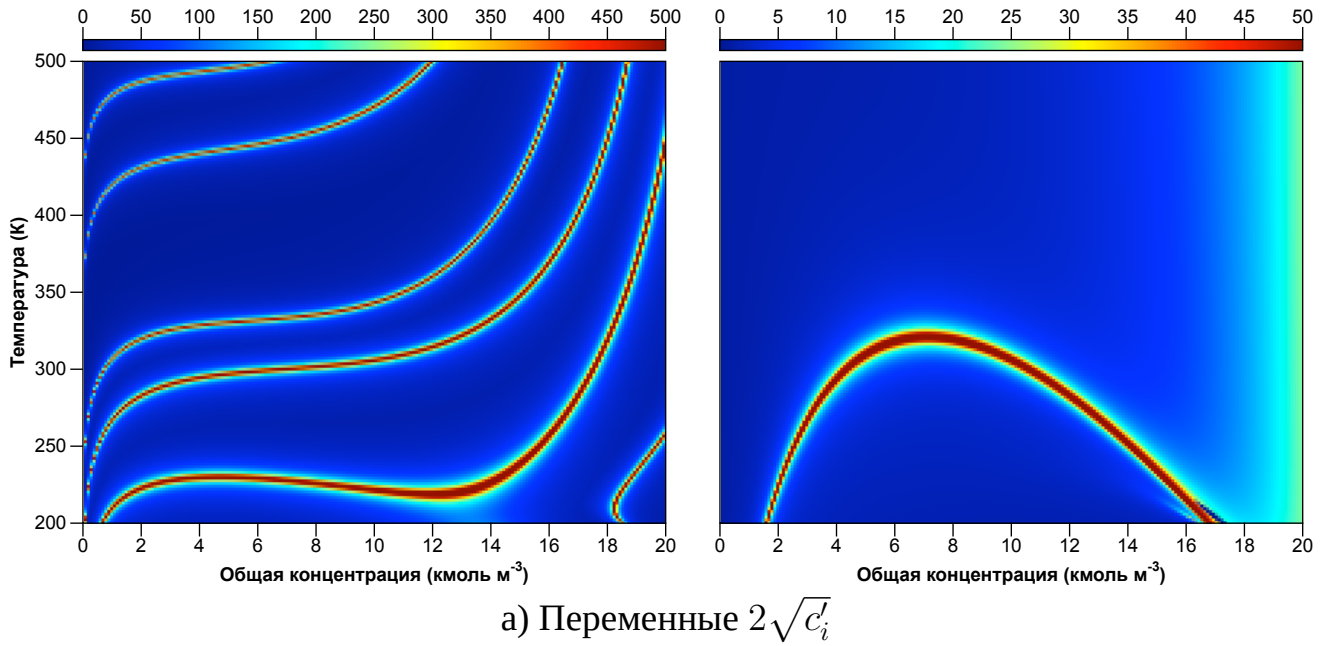
Об отказоустойчивости проверки стабильности свидетельствуют числа обусловленности матрицы Гессе $\nabla^2 D$ в начальном приближении и найденном решении

$$\text{cond}(\nabla^2 \mathbf{D}) = \frac{\max_i |\lambda_i|}{\min_i |\lambda_i|},$$

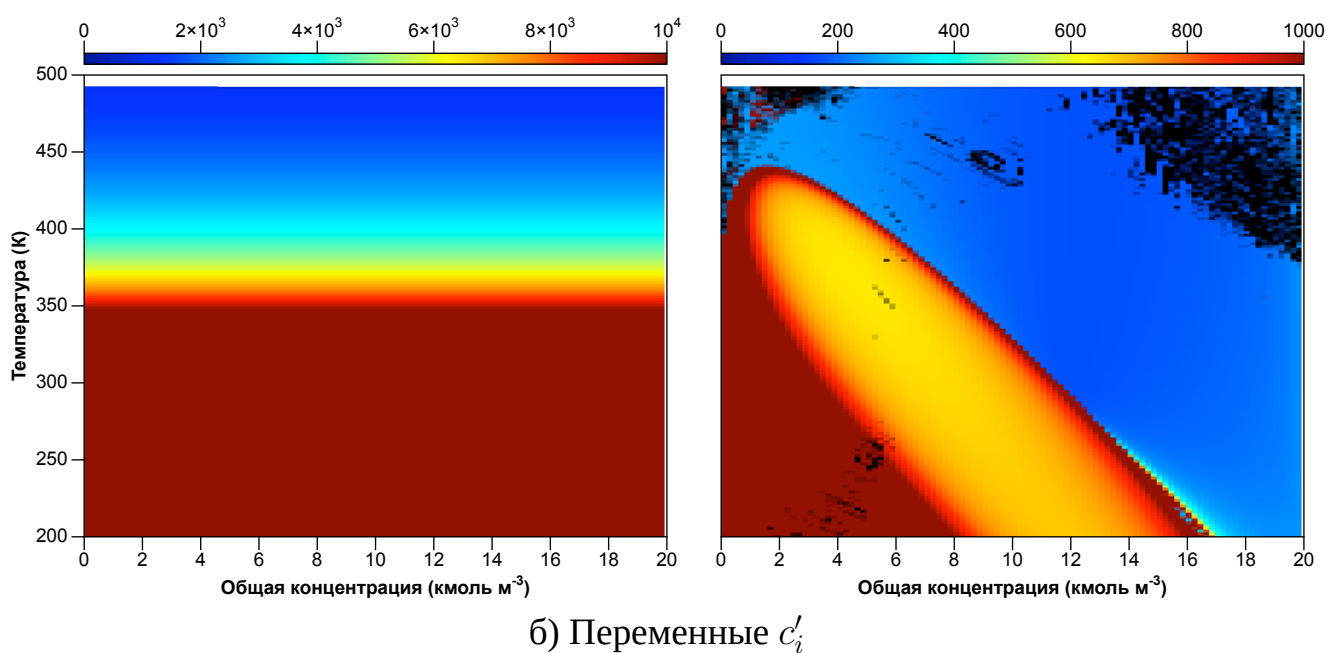
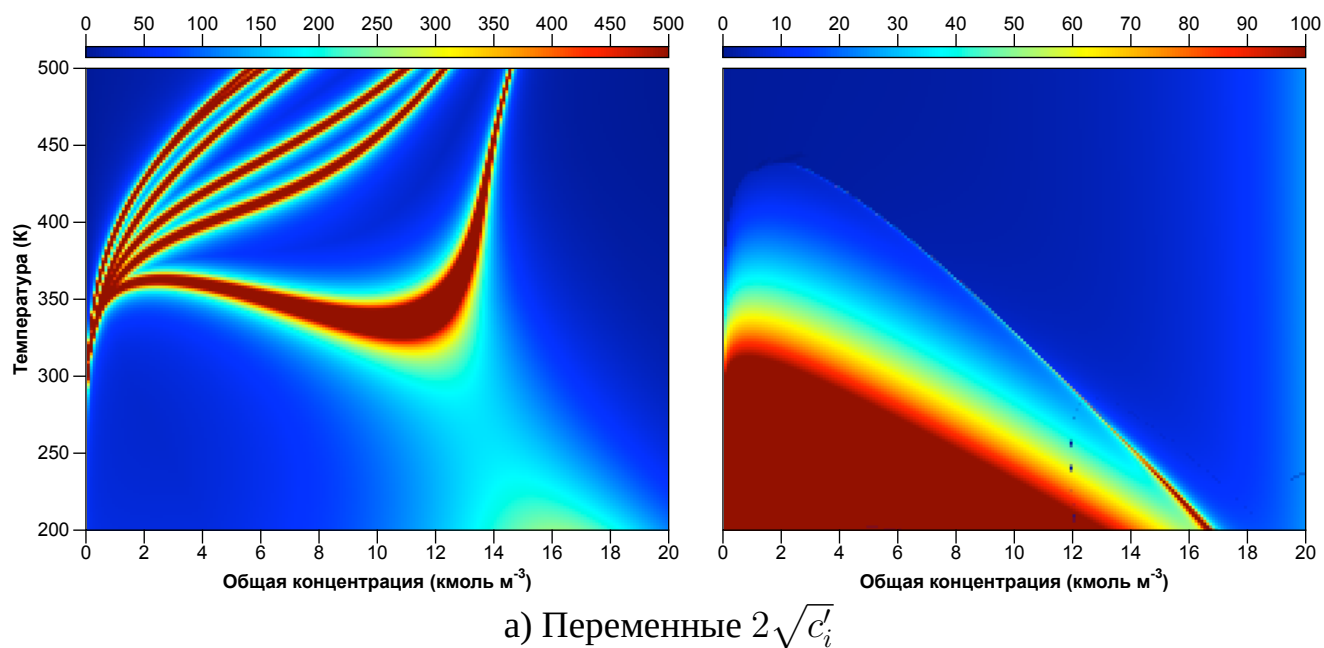
где λ_i это собственные числа матрицы.

Числа обусловленности для расчётов смеси семи компонентов из LV' и VL' начальных приближений приведены на Рисунках 4.4 и 4.5, соответственно. Анализ результатов показывает следующее.

- Обусловленность задачи в переменных $2\sqrt{c'_i}$ лучше как в начальном, так и в конечном состояниях. При этом в начальном состоянии числа обусловленности на несколько порядков меньше, чем в переменных c'_i .
- Число отказов при запуске из одного начального приближения гораздо ниже в переменных $2\sqrt{c'_i}$.
- В начальном состоянии в переменных c'_i число обусловленности обратно пропорционально температуре.



Чёрным цветом показаны условия, при которых расчёт завершился с ошибкой. Рисунок 4.4 — Числа обусловленности матрицы Гессе $\nabla^2 D$ для LV' начального приближения при использовании а) масштабированных переменных, б) физических переменных. Слева в ряду число обусловленности в начальном приближении, справа — в найденном решении.



Чёрным цветом показаны условия, при которых расчёт завершился с ошибкой. Рисунок 4.5 — Числа обусловленности матрицы Гессе $\nabla^2 D$ для VL' начального приближения при использовании а) масштабированных переменных, б) физических переменных. Слева в ряду число обусловленности в начальном приближении, справа — в найденном решении.

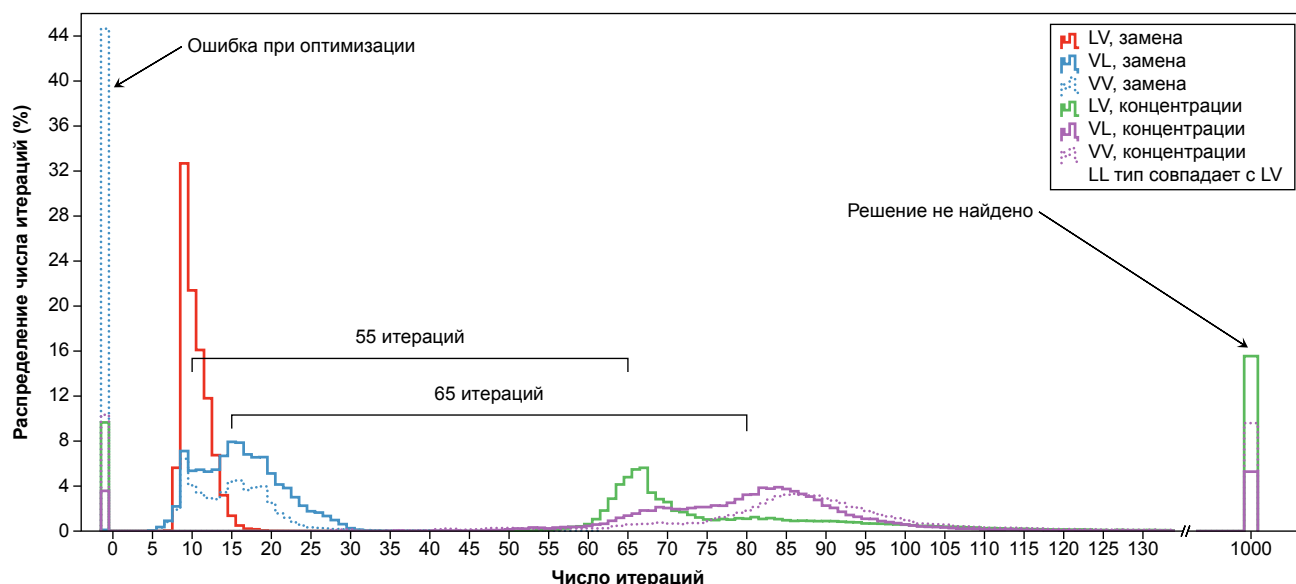


Рисунок 4.6 — Распределение числа итераций для смеси семи компонентов из всех начальных приближений и обоих видов переменных. Использовано уравнение состояния А.И. Брусиловского.

4.5.2 Быстродействие алгоритма

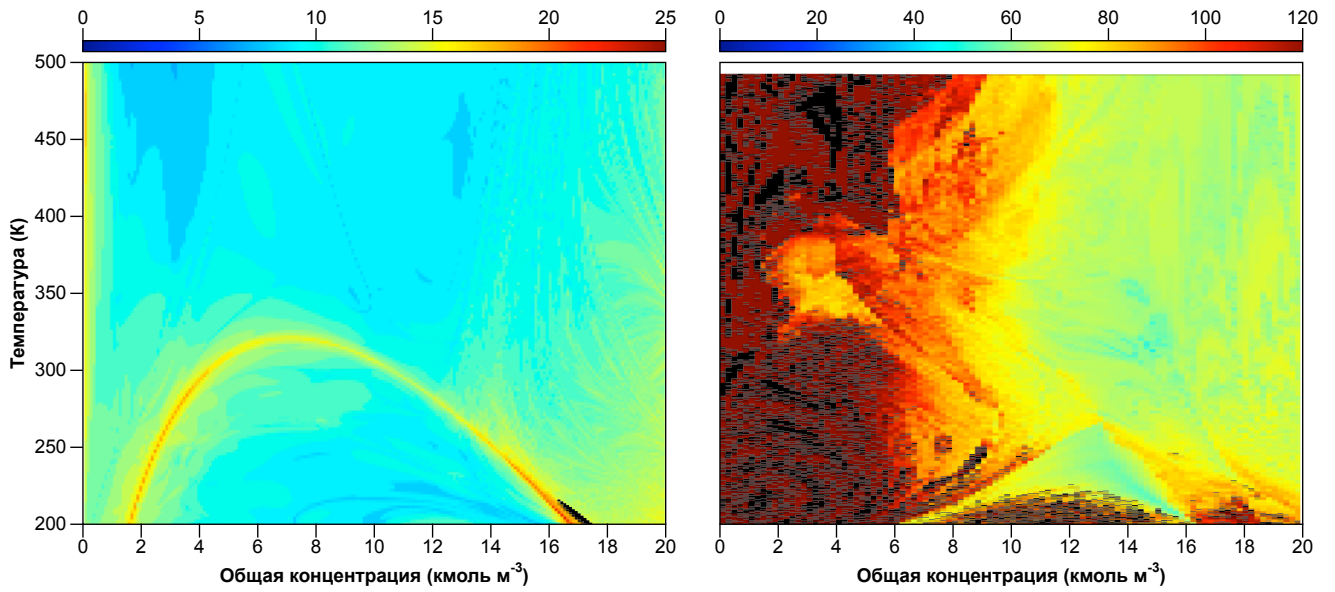
В работе проведён анализ быстродействия алгоритма для обоих уравнений состояния и обоих видов переменных.

В критерии сходимости (4.26) параметр $\varepsilon = 10^{-5}$, а максимально допустимо $k_{\max} = 10^3$ итераций. Поскольку метод оптимизации один и тот же, в качестве показателя быстродействия выбрано число итераций.

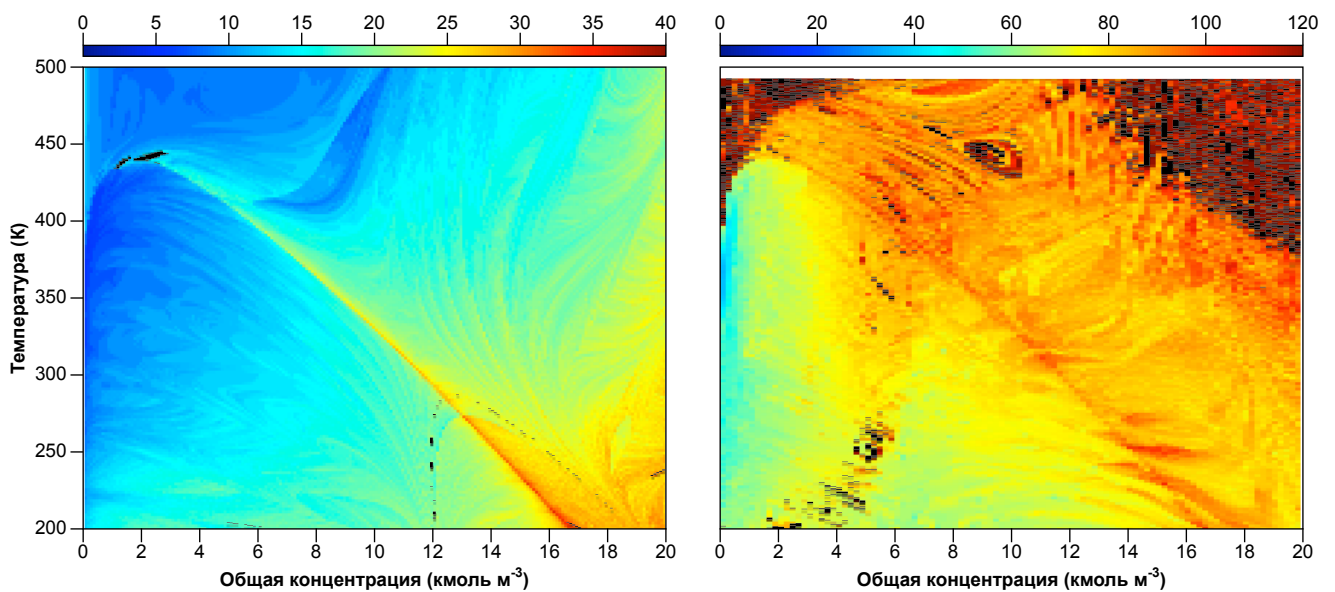
Анализ проводился по результатам расчётов для всех смесей, указанных в Таблице 5, за исключением двух бинарных смесей См2.03 и См2.01. Использовались диапазоны по концентрациям и температурам из Таблицы 6.

Пример распределения числа итераций для всех начальных приближений и обоих видов переменных приведён на Рисунке 4.6. Распределение показывает, что алгоритм сходится на несколько десятков итераций быстрее при использовании переменных $2\sqrt{c'_i}$. В этих переменных существенное число ошибок наблюдалось для VV' начального приближения. В переменных c'_i существенно как число ошибок оптимизации, так и число попыток без ошибок, но без найденного решения за отведённое число итераций.

Тепловые карты числа итераций в диапазонах расчёта для двух начальных приближений приведены на Рисунке 4.7. Число итераций в переменных $2\sqrt{c'_i}$



а) LV' начальное приближение



б) VL' начальное приближение

Чёрным цветом показаны условия, при которых расчёт проверки стабильности завершился с ошибкой.

Рисунок 4.7 — Тепловые карты числа итераций в диапазонах по концентрациям и температурам из двух начальных приближений. Слева — расчёт в переменных $2\sqrt{c'_i}$, справа — в переменных c'_i . Использовано уравнение состояния А.И. Брусилковского.

коррелирует с числом обусловленности матрицы Гессе в точке-решении задачи (Рисунки 4.4 и 4.5).

Чтобы сравнить быстродействие алгоритмов с использованием разных переменных оптимизации, измерено среднее число итераций среди всех успешных попыток. Под успешной попыткой подразумевается расчёт из одного начального приближения, который завершился без ошибки и быстрее, чем за k_{\max} итераций. Т.е. ситуации «Ошибка при оптимизации» и «Решение не найдено», показанные на Рисунке 4.6, в подсчёте не участвуют. Поскольку сходимость может отличаться в областях стабильного и нестабильного состояний, среднее число итераций в каждой области посчитано отдельно.

Усредненное число итераций, требуемое на расчёт из одного начального приближения показано в Таблице 7. Из полученных измерений можно сделать следующие выводы.

– При числе компонентов более одного, алгоритм сходится гораздо быстрее при использовании масштабированных переменных. Данный результат находится в согласии с работой [13], где использовался метод Ньютона и уравнение состояния Пенга-Робинсона [37].

– При использовании физических переменных наиболее вероятно, что экономия времени вычисления за счёт более быстрых (в сравнении с методом Ньютона) итераций в используемом методе оптимизации нивелируется медленной сходимостью.

– Для масштабированных переменных требуемое число итераций алгоритма практически не зависит как от уравнения состояния, так и от количества компонентов в смеси. В тоже время, требуемое число итераций в физических переменных линейно растёт с числом компонентов.

4.6 Выводы

В данной главе рассмотрена задача проверки стабильности однофазного состояния флюида и приведён алгоритм её решения. Алгоритм расчёта построен на базе квазиньютоновском методе оптимизации, описанном в Главе 2.

Для повышения отказоустойчивости алгоритма используются четыре начальных приближения и кубическое уравнение состояния. В случае использо-

n	Переменные c'_i				Переменные $2\sqrt{c'_i}$			
	УРС Брусилов.		CP-PC-SAFT		УРС Брусилов.		CP-PC-SAFT	
	Стаб.	Нестаб.	Стаб.	Нестаб.	Стаб.	Нестаб.	Стаб.	Нестаб.
1	5.52	4.89	5.52	5.01	4.88	4.54	4.89	4.71
2	23.62	22.22	23.48	22.25	10.79	9.31	10.77	9.39
4	41.70	49.17	41.61	48.56	12.92	10.67	12.11	10.72
7	80.74	85.25	80.11	84.49	13.07	12.84	12.81	12.64

«УРС» — уравнение состояния. Расчёты в стабильной и нестабильной областях обозначены «Стаб.» и «Нестаб.», соответственно.

Таблица 7 — Среднее число итераций, требуемое на проверку стабильности из одного начального приближения.

вания моделей флюида, для которых сложно определить молярный объём по заданным давлению и температуре, кубическое уравнение состояния используется как вспомогательное.

По результатам анализа отказоустойчивости алгоритма на нескольких смесях разной сложности рекомендуется использовать масштабированные переменные. Кроме того, для этих переменных продемонстрирована возможность использования единичной матрицы в качестве матрицы Гессе при инициализации алгоритма.

Анализ быстродействия алгоритма показывает ряд преимуществ использования масштабированных переменных. Во-первых, при числе компонентов более одного, алгоритм сходится гораздо быстрее, а задача лучше обусловлена. Во-вторых, требуемое число итераций алгоритма практически не зависит от использованного уравнения, при этом наблюдается хорошее масштабирование на число компонентов в смеси.

Таким образом, построен алгоритм проверки стабильности, работающий с произвольным уравнением состояния, не требующим явного вычисления матрицы Гессе, при этом обладающим сверхлинейной сходимостью.

Глава 5. Двухфазное равновесие

Полный расчёт двухфазного равновесия состоит из проверки стабильности, описанного в Главе 4, и расчёта фазового расслоения в области термодинамической неустойчивости однофазного состояния. В настоящей главе подробно рассматривается этап фазового расслоения. Задача ставится в виде ограниченной оптимизации свободной энергии Гельмгольца двухфазного состояния.

Содержание главы структурировано следующим образом. Постановка задачи описана в Разделе 5.1. Учёт ограничений оптимизации и выбор начального приближения описаны в Разделе 5.2. В Разделе 5.3 показаны результаты расчётов на примерах смесей из литературы. Раздел 5.4 посвящён анализу быстродействия и отказоустойчивости расчётов фазового расслоения. Завершающий Раздел 5.5 содержит результаты эффективности параллелизации расчётов фазового равновесия. Основные результаты из данной главы представлены в работе [53].

5.1 Постановка задачи

Задача расчёта двухфазного равновесия типа газ-жидкость ставится следующим образом. Пусть смесь из n химически не реагирующих компонентов с количеством вещества $\mathbf{N} = [N_1, \dots, N_n]^T$ занимает объём V при температуре T . Необходимо определить термодинамически равновесное состояние смеси.

Решение задачи начинается с проверки стабильности однофазного состояния (Глава 4). Если однофазное состояние является термодинамически равновесным, то задача считается решённой. В противном случае необходимо определить равновесные состояния фаз при температуре T , т.е. определить количество вещества и объём каждой фазы (\mathbf{N}', V') , (\mathbf{N}'', V'') . Последнюю задачу рассмотрим далее, называя «фазовым расслоением».

Равновесное двухфазное состояние соответствует минимуму приведённой свободной энергии Гельмгольца этого состояния $a^{II} = a' + a''$. Минимум a^{II} соответствует минимуму разницы энергий Гельмгольца двухфазного и однофазного состояний Δa (4.3), поскольку энергия однофазного состояния $a(\mathbf{N}, V, T)$ постоянна. Таким образом, задачу расчёта фазового поставим в виде минимизации Δa

при температуре T

$$(\mathbf{N}', V') = \operatorname{argmin}_{\mathbf{N}', V' \in \mathcal{S}'} \Delta a(\mathbf{N}', V'), \quad \mathcal{S}' = \{\text{множество допустимых } (\mathbf{N}', V')\}, \quad (5.1)$$

где множество допустимых состояний \mathcal{S}' формируется физическими

$$0 < N'_i < N_i, \quad (5.2a)$$

$$0 < V' < V, \quad (5.2b)$$

и модельными ограничениями (см. Глава 3) в виде неравенств. При этом сохранение количества вещества и объёмов (4.2) учтено при выводе $\Delta a(\mathbf{N}', V')$ (см. Раздел 4.1).

Таким образом, задача фазового расслоения сведена к задаче ограниченной минимизации (5.1) с целевой функцией Δa , зависящей от $n + 1$ переменных.

5.1.1 Градиент и матрица Гессе

Для решение задачи (5.1) понадобятся производные функции Δa .

Градиент Δa имеет вид

$$\frac{\partial \Delta a}{\partial N'_i}(\mathbf{N}', V') = \frac{\mu_i(\mathbf{N}', V', T) - \mu_i(\mathbf{N}'', V'', T)}{RT},$$

$$\frac{\partial \Delta a}{\partial V'}(\mathbf{N}', V') = -\frac{P(\mathbf{N}', V', T) - P(\mathbf{N}'', V'', T)}{RT},$$

где \mathbf{N}'' и V'' вычисляются из соотношения (4.2).

Матрица Гессе функции Δa симметричная и имеет блочную структуру

$$\nabla^2 \Delta a(\mathbf{N}', V') = \begin{bmatrix} \mathbb{B} & \mathbb{C} \\ \mathbb{C}^\top & \mathbb{D} \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

с элементами

$$\begin{aligned} \mathbb{B}_{ij} &= \frac{1}{RT} \times \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial N'_j}(\mathbf{N}', V', T) + \frac{\partial \mu_i}{\partial N''_j}(\mathbf{N}'', V'', T) \right] \\ &= \delta_{ij} \left[\frac{1}{N'_j} + \frac{1}{N''_j} \right] + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N'_j}(\mathbf{N}', V', T) + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N''_j}(\mathbf{N}'', V'', T), \end{aligned}$$

$$i, j = 1, \dots, n,$$

$$\mathbb{C}_i = -\frac{1}{RT} \times \left[\frac{\partial P}{\partial N'_i}(\mathbf{N}', V', T) + \frac{\partial P}{\partial N''_i}(\mathbf{N}'', V'', T) \right], \quad i = 1, \dots, n,$$

$$\mathbb{D} = -\frac{1}{RT} \times \left[\frac{\partial P}{\partial V'}(\mathbf{N}', V', T) + \frac{\partial P}{\partial V''}(\mathbf{N}'', V'', T) \right].$$

При высоких отличиях количеств вещества матрица Гессе может быть плохо обусловлена из-за диагональных слагаемых $1/N'_i + 1/N''_i$ в «мольном» блоке \mathbb{B} . Для этого блока существует замена переменных, приводящая слагаемое к единице. Такая замена была получена в работе [7] для матрицы Гессе свободной энергии Гиббса. Однако при минимизации свободной энергии Гельмгольца присутствует объём как независимая величина и подобная замена для целой матрицы Гессе нетривиальна.

Возможным подходом по улучшению обусловленности решения системы на шаг (2.4) является расщепление системы на «мольную» и «объёмную» части [16]. Однако в таком случае требуется решение нелинейного уравнения на равенство давлений (или на баланс объёмов фаз). Подход уменьшает число итераций по сравнению с оптимизацией с полной системой уравнений. При решении задачи с кубическим уравнением состояния давление выражается явно, можно провести анализ уравнения равенства давлений и подобрать адекватный численный метод решения [16]. Однако, для уравнения состояния PC-SAFT вычислительные затраты на решение равенства давлений слишком высоки [34], и на практике время решения задачи в подходе с расщеплением системы более чем в 20 раз превышает стандартный подход, с полной матрицей Гессе. Учитывая, что уравнение состояния CP-PC-SAFT является версией PC-SAFT, при его использовании можно прогнозировать неэффективность подхода с расщеплением.

Вышесказанное позволяет использовать стандартный подход, с полной матрицей Гессе, с использованием в качестве переменных количество вещества N' и объём V' одной из фаз.

5.2 Алгоритм расчёта

Данный раздел посвящён деталям алгоритма расчёта фазового расслоения на базе алгоритма оптимизации, описанного в Главе 2. Рассматривается учёт фи-

зических и модельных ограничений задачи, генерация начального приближения решения из результатов проверки стабильности и критерии останова алгоритма.

5.2.1 Область допустимых аргументов

Как показано в Разделе 2.3.2, область допустимых аргументов \mathcal{S}' формируется набором неравенств и учитывается через максимально допустимую амплитуду шага α_{\max} .

Физические ограничения задачи фазового расслоения (5.2) обобщаются следующим образом

$$0 < [\mathbf{y}'_k]_i < [\mathbf{c}]_i, \quad i = 1, \dots, n + 1, \quad (5.6)$$

где определён вектор термодинамического состояния $\mathbf{y}' = [N'_1, \dots, N'_n, V']^\top$, индекс k означает значение на k -ой итерации оптимизации, а вектор $\mathbf{c} = [N_1, \dots, N_n, V]^\top$ состоит из параметров задачи и постоянен.

Запишем неравенство (5.6) для \mathbf{y}'_{k+1} , используя (2.2)

$$0 < [\mathbf{y}'_k + \alpha_k \mathbf{d}_k]_i < [\mathbf{c}]_i, \quad i = 1, \dots, n + 1.$$

Решение этого неравенства даёт ограничения на амплитуду шага α_k сверху

$$\alpha_k < -\frac{[\mathbf{y}'_k]_i}{[\mathbf{d}_k]_i}, \quad \text{при } [\mathbf{d}_k]_i < 0, \quad i = 1, \dots, n + 1, \quad (5.7a)$$

$$\alpha_k < \frac{[\mathbf{c} - \mathbf{y}'_k]_i}{[\mathbf{d}_k]_i}, \quad \text{при } [\mathbf{d}_k]_i > 0, \quad i = 1, \dots, n + 1, \quad (5.7b)$$

и снизу

$$\alpha_k > -\frac{[\mathbf{y}'_k]_i}{[\mathbf{d}_k]_i}, \quad \text{при } [\mathbf{d}_k]_i > 0, \quad i = 1, \dots, n + 1, \quad (5.8a)$$

$$\alpha_k > \frac{[\mathbf{c} - \mathbf{y}'_k]_i}{[\mathbf{d}_k]_i}, \quad \text{при } [\mathbf{d}_k]_i < 0, \quad i = 1, \dots, n + 1. \quad (5.8b)$$

Рассмотрим теперь модельные ограничения. Уравнение состояния А.И. Брусиловского (Раздел 3.1.2) имеет по одному ограничению (3.7) для каждой фазы. С учётом определения (3.6a), получаем неравенства

$$\mathbf{b}^\top \mathbf{N}'_k < V'_k,$$

$$\mathbf{b}^\top \mathbf{N}_k'' < V_k''.$$

Перепишем их через вектор состояния \mathbf{y}

$$\mathbf{B}^\top \mathbf{y}' < 0,$$

$$\mathbf{B}^\top (\mathbf{c} - \mathbf{y}') < 0,$$

где $\mathbf{B} = [b_1, \dots, b_n, -1]^\top$ — вектор, составленный из коэффициентов уравнения состояния и -1 . Записывая последние неравенства для \mathbf{y}'_{k+1} с использованием (2.2), получаем ограничения на амплитуду шага сверху

$$\alpha_k < -\frac{\mathbf{B}^\top \mathbf{y}'_k}{\mathbf{B}^\top \mathbf{d}_k}, \quad \text{при } \mathbf{B}^\top \mathbf{d}_k > 0, \quad (5.11a)$$

$$\alpha_k < \frac{\mathbf{B}^\top (\mathbf{c} - \mathbf{y}'_k)}{\mathbf{B}^\top \mathbf{d}_k}, \quad \text{при } \mathbf{B}^\top \mathbf{d}_k < 0, \quad (5.11b)$$

и снизу

$$\alpha_k > -\frac{\mathbf{B}^\top \mathbf{y}'_k}{\mathbf{B}^\top \mathbf{d}_k}, \quad \text{при } \mathbf{B}^\top \mathbf{d}_k < 0, \quad (5.12a)$$

$$\alpha_k > \frac{\mathbf{B}^\top (\mathbf{c} - \mathbf{y}'_k)}{\mathbf{B}^\top \mathbf{d}_k}, \quad \text{при } \mathbf{B}^\top \mathbf{d}_k > 0. \quad (5.12b)$$

В итоге, для уравнения состояния А.И. Брусиловского максимальная амплитуда шага α_{\max} определяется решением ограничений сверху (5.7) и (5.11). Если при этом полученное значение α_{\max} не удовлетворяет ограничениям снизу (5.8) и (5.12), то оптимизация не удалась.

Для уравнения состояния CP-PC-SAFT (Раздел 3.2) максимальная амплитуда шага α_{\max} оценивалась численно алгоритмом, описанным в Разделе 4.3.1. Однако, использовались физические ограничения (5.7) и (5.8), а детектирование программных исключений производилось на функции Δa .

5.2.2 Начальное приближение и критерии остановки алгоритма

Начальное приближение решения задачи фазового расслоения (5.1) строится по результатам проверки стабильности. Проверка стабильности даёт до четырёх концентраций фазы-зародыша c'_i , среди которых несколько могут соответствовать

Алгоритм 4. Поиск назад для построения начального приближения в задаче фазового расслоения.

Input: δa , $s'_1 = 1$, $\varepsilon = -10^{-7}/RT$, $k_{\max} = 50$

Output: s' : $\delta a(s') < \varepsilon$, NaN в случае превышения числа итераций k_{\max}

for $k \leftarrow 1 \dots k_{\max}$ **do**

if $\delta a(s'_k)$ *not throws* and $\delta a(s'_k) < \varepsilon$ **then return** s'_k

$s'_{k+1} \leftarrow s'_k/2$

end

return NaN

отрицательному значению функции D (4.6). Для задачи фазового расслоения (5.1) выбирается концентрация c' , для которой значение D наиболее отрицательно

$$c' : D(c') = \min_i D(c'_i) < 0.$$

На основе выбранной концентрации строится строится начальное приближение следующим образом.

Из определения функции D (4.6б) следует, что при $D(c') < 0$ можно найти объём фазы V' , при котором $\Delta a < 0$. Выразим объём и количество вещества фазы через её насыщенность s' (объёмную долю)

$$V' = s'V, \quad N' = c's'V. \quad (5.13)$$

Определим разницу энергий Гельмгольца δa при фиксированных концентрации c' , полном объёме смеси V и температуре T через насыщенность s'

$$\delta a(s') = \Delta a(c's'V, s'V, T), \quad (5.14)$$

где Δa определяется выражением (4.3).

Чтобы найти объём V' , приводящий к $\Delta a < 0$, в работе использовался поиск назад для функции δa (5.14) в диапазоне насыщенностей $s' \in (0, 1)$ (Алгоритм 4). Поиск начинался с насыщенности $s' = 1$, на каждой итерации s' уменьшалось вдвое пока не будет найдено $\delta a(s') < -10^{-7}/RT$. Диапазон насыщенностей $(0, 1)$ шире допустимого диапазона, определяемого физическими и модельными ограничениями задачи (5.1). Однако, вычисление допустимого диапазона не производилось, вместо этого детектировалось программное исключение при вычислении δa . Если исключение возникало, насыщенность уменьшалась вдвое.

По найденному значению насыщенности s' вычисляется количество вещества и объём первой фазы (5.13), которые служат начальным приближением решения задачи (5.1).

Начальное приближение матрицы Гессе. В качестве начального приближения матрицы вторых производных (\mathbf{B}_0 , Алгоритм 1) использовалось модифицированное разложение Холецкого [32] истинной матрицы Гессе (5.4).

Критерии остановки алгоритма. При расчёте фазового расслоения в качестве критерия остановки используется равенство химпотенциалов и давлений в фазах в следующей форме

$$(RT)^{-1} \times \max_i |\mu_i(\mathbf{N}', V', T) - \mu_i(\mathbf{N}'', V'', T)| < \varepsilon_\mu, \quad (5.15a)$$

$$\frac{|P(\mathbf{N}', V', T) - P(\mathbf{N}'', V'', T)|}{RT \sum_i N_i/V} < \varepsilon_P, \quad (5.15b)$$

где, обычно, $\varepsilon_\mu = \varepsilon_P = 10^{-6}$. Кроме того, алгоритму оптимизации отводилось не более 1000 итераций.

5.3 Примеры расчётов

В данном разделе показаны результаты расчётов фазового равновесия для ряда примеров из литературы. Исследовались смеси См1, См4 и См7 из Главы 4, посвященной проверке стабильности. Их составы приведены в Таблице 5. Диапазоны расчётов по концентрациям и температурам приведены в Таблице 6, для смеси См4 диапазон концентраций расширен до 0.1 — 12 кмоль/м³. В качестве бинарной смеси использована смесь метана (0.547413) и н-пентана (0.452587) из работы [14], для неё расчёт произведён в диапазоне 0.1 — 15 кмоль/м³ по концентрации и 250 — 450 К по температуре.

Расчёты производились на сетке размера 100 × 100 точек. Параметры критерия остановки (5.15) на этапе фазового расслоения $\varepsilon_\mu = \varepsilon_P = 10^{-6}$. Для уравнения состояния CP-PC-SAFT использованы нулевые бинарные коэффициенты взаимодействия.

В двухфазной области результаты сортировались по фазам на основе сжимаемости. Изотермические результаты получены постобработкой полного расчёта.

CO₂. Результаты расчётов для углекислого газа показаны на Рисунке 5.1. Существенное отличие предсказываемых уравнениями состояния бинодалей наблюдается при температурах ниже 240 К. Критическая температура совпадает с максимальной температурой на бинодали.

При температуре 280 К предсказываемые давления, насыщенности и плотности фаз практически совпадают. Так, при этой температуре в процессе изотермического сжатия углекислый газ переходит из газообразного состояния в двухфазное при концентрации около 3 кмоль/м³. При дальнейшем сжатии вещество конденсируется, и наблюдается фазовый переход из двухфазной области в жидкость при концентрации около 18 кмоль/м³.

Пример VT расчёта для чистого вещества демонстрирует способность отличать состояния насыщенного пара от насыщенной жидкости. В VT расчёте давление в двухфазной области сохраняется постоянным в некотором диапазоне концентраций, тогда как в изобарном расчёте кривая давления вырождается в одну точку.

CH₄ + n-C₅H₁₂. Результаты расчётов для смеси метана (0.547413) и n-пентана (0.452587) показаны на Рисунках 5.2 и 5.3. Предсказываемые бинодали существенно отличаются, а критическая температура не соответствует максимальной на бинодали, как это было в примере с углекислым газом.

При температуре 371 К расчёты по обоим уравнениям состояния хорошо согласуются между собой и с результатами из работы [14], где расчёт был выполнен с уравнением состояния Пенга-Робинсона. Наибольшие отличия наблюдаются в предсказании плотностей и состава газовой фазы.

Смесь четырёх компонентов. Результаты расчётов для смеси азота, метана, пропана и n-декана (См4, Таблица 5) показаны на Рисунках 5.4 и 5.2б. Существенно отличаются предсказания бинодалей, есть нарушения сортировки фаз при низких температурах и высоких концентрациях. Отличаются предсказания плотностей газовой фазы в двухфазной области. Полученные результаты для

уравнения состояния А.И. Брусиловского близки с результатами расчётов по уравнению состояния Пенга-Робинсона [14].

Смесь семи компонентов. Результаты расчётов для смеси азота, углекислого газа, сероводорода, метана, пропана, н-гексана и н-декана (См7, Таблица 5) показаны на Рисунке 5.5. Данная смесь во всём исследованном диапазоне почти полностью находится в газообразном состоянии. Предсказания уравнения состояний для бинодалей и количеств фаз существенно отличаются, но предсказание давлений близки.

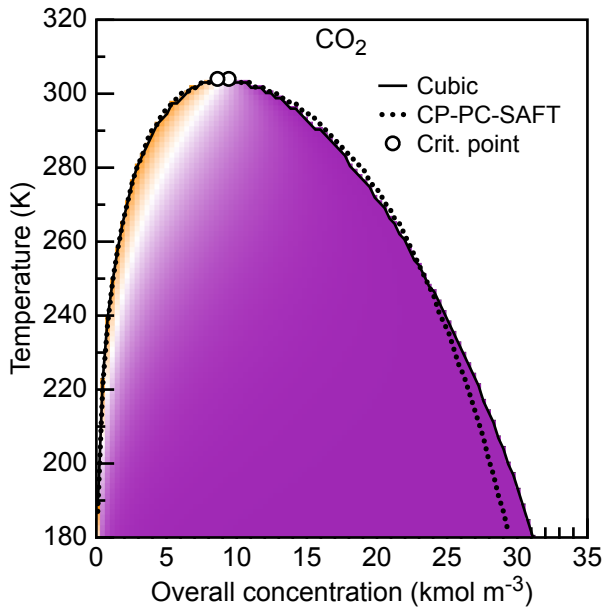
На Рисунке 5.5 показаны зависимость насыщенности и мольной доли газовой фазы при нескольких температурах. Так, для данной смеси оба уравнения состояния предсказывают ретроградную конденсацию. При высокой концентрации вещество находится в газовой фазе. При изотермическом расширении (понижении концентрации, давления) в смеси конденсируется жидкость, её количество достигает пика, затем конденсат испаряется, пока состояние не станет однофазным, газовым.

5.4 Отказоустойчивость и быстродействие фазового расслоения

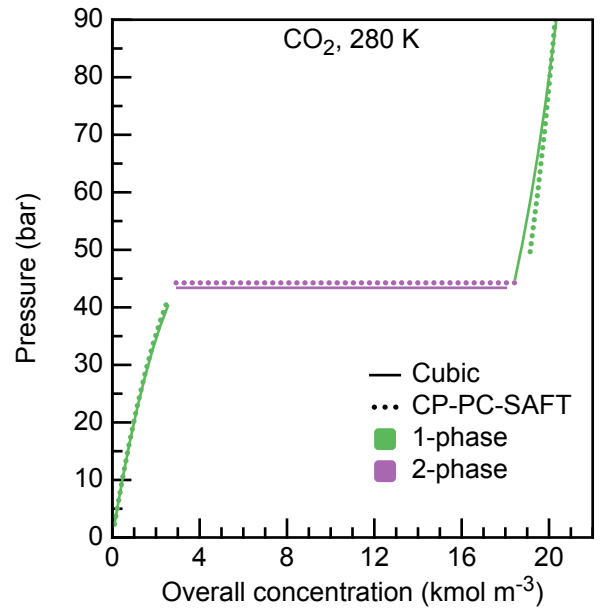
На примерах смесей из начала настоящего раздела проведён анализ отказоустойчивости и быстродействия фазового расслоения. В расчётах использовались те же диапазоны концентраций и температур, но на более частой сетке в 200×200 точек. Под отказом расчёта подразумевается несходимость оптимизации за отведённое число итераций или возникновение иной ошибки.

Прежде всего, в отличие от расчётов проверки стабильности в масштабированных переменных, есть отказы в расчётах фазового расслоения при использовании физических переменных. Число отказов в целом растёт со сложностью смеси (Таблица 8). Наибольшее число отказов наблюдается при расчётах для смеси семи компонентов с уравнением состояния CP-PC-SAFT с долей отказов 0.32%. В этом случае несколько отказов находится вблизи бинодали смеси, а большинство сгруппировано при низких температурах и концентрациях (Рисунок 5.7а).

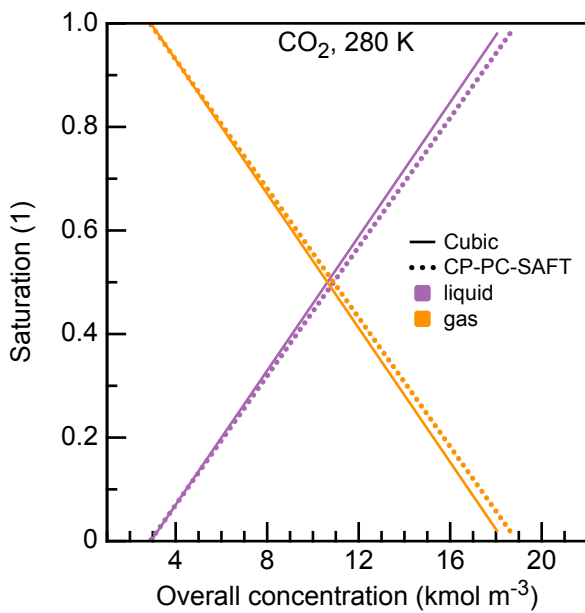
На Рисунке 5.6 показаны числа обусловленности матрицы Гессе в начальном приближении и в найденном решении. Числа обусловленности на несколько



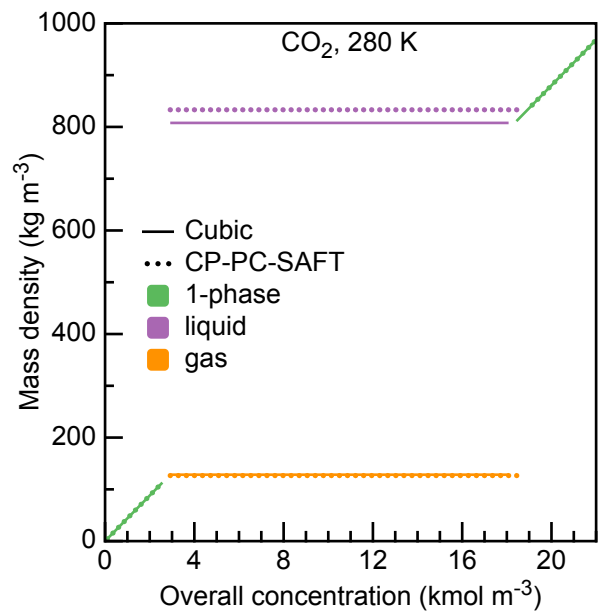
а) Бинодаль и мольная доля газовой фазы.



б) Давление при $T = 280$ К.



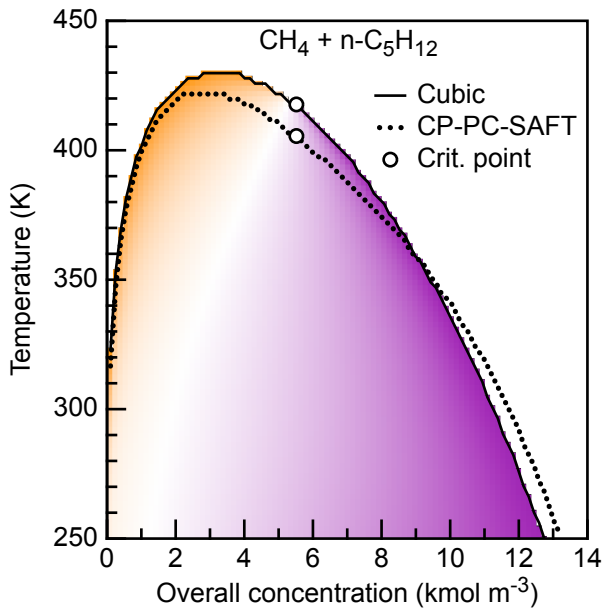
в) Насыщенность при $T = 280$ К.



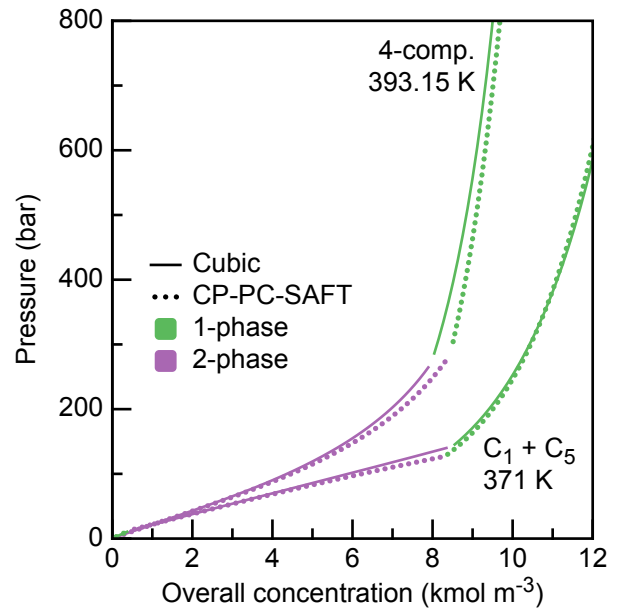
г) Плотность при $T = 280$ К.

«Cubic» — уравнение состояния А.И. Брусилковского. На а) оранжевый цвет соответствует мольной доли газа 1, а фиолетовый 0.

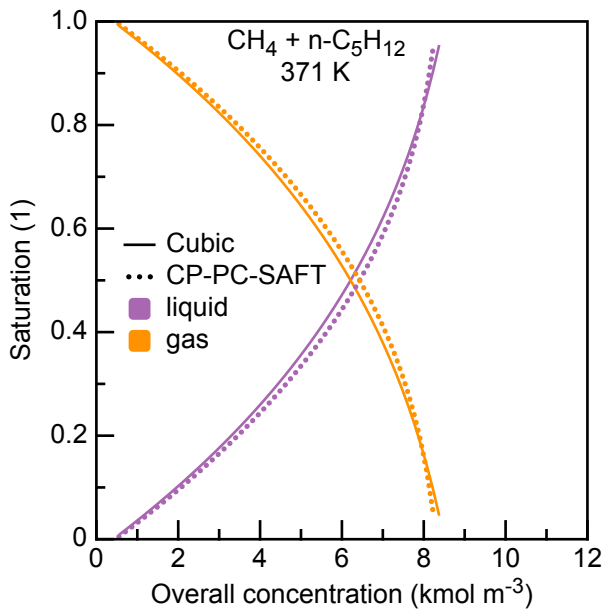
Рисунок 5.1 — Результаты расчёта фазового равновесия для углекислого газа.



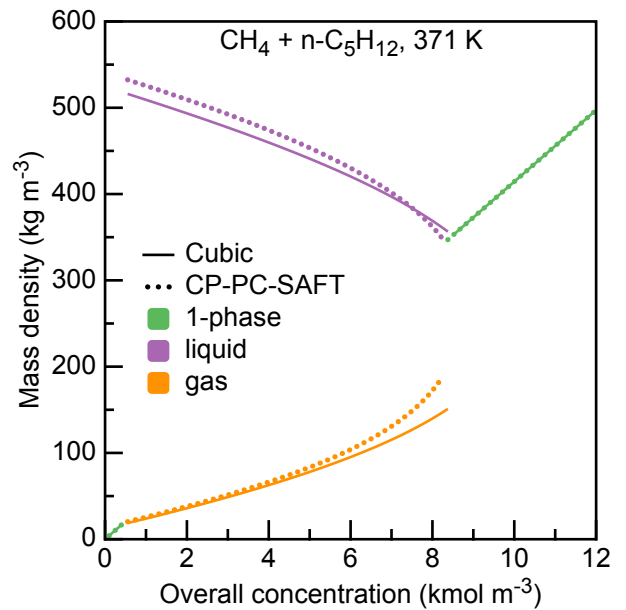
а) Бинодаль и мольная доля газовой фазы.



б) Давление.



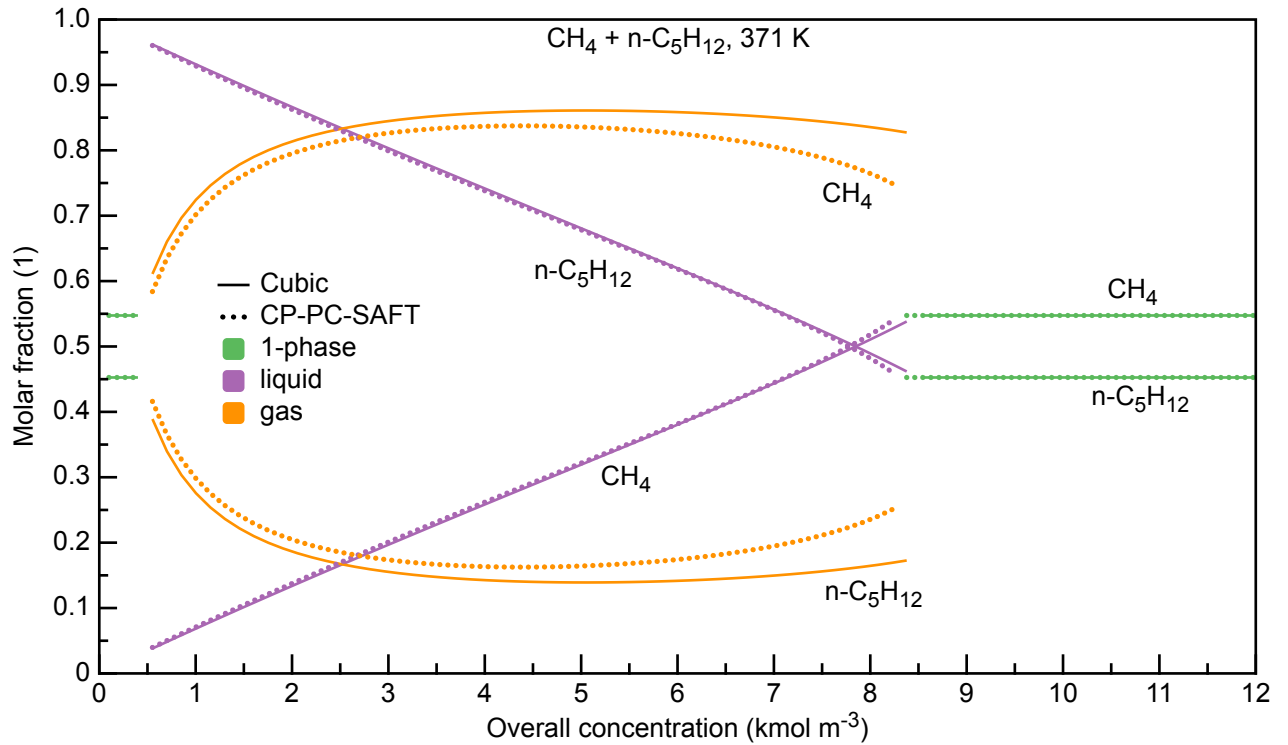
в) Насыщенность фаз при $T = 371$ К.



г) Плотность фаз при $T = 371$ К.

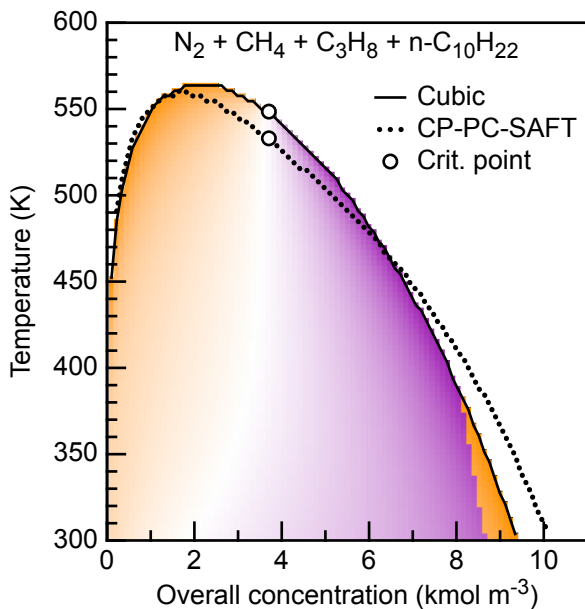
«Cubic» — уравнение состояния А.И. Брусилковского. На а) оранжевый цвет соответствует мольной доли газа 1, а фиолетовый 0.

Рисунок 5.2 — Результаты расчёта фазового равновесия для смеси метана и н-пентана. На б) также показано давление для смеси четырёх компонентов.

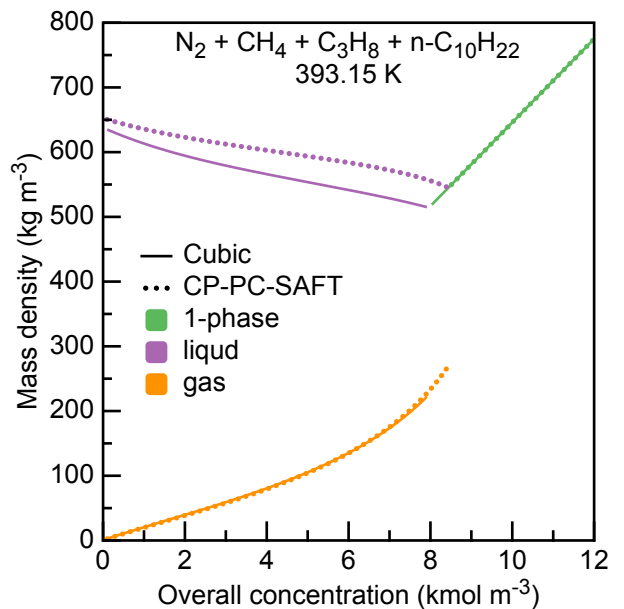


«Cubic» — уравнение состояния А.И. Брусилковского.

Рисунок 5.3 — Результаты расчёта фазового равновесия смеси метана и н-пентана. Составы фаз при $T = 371$ К.



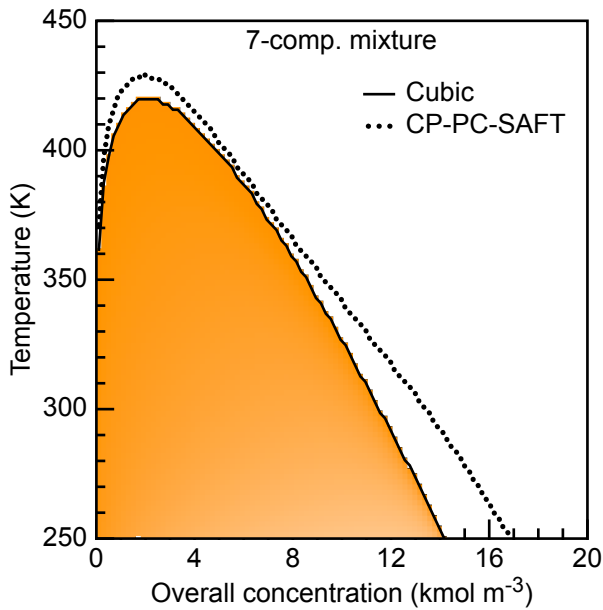
а) Бинодаль и мольная доля газовой фазы.



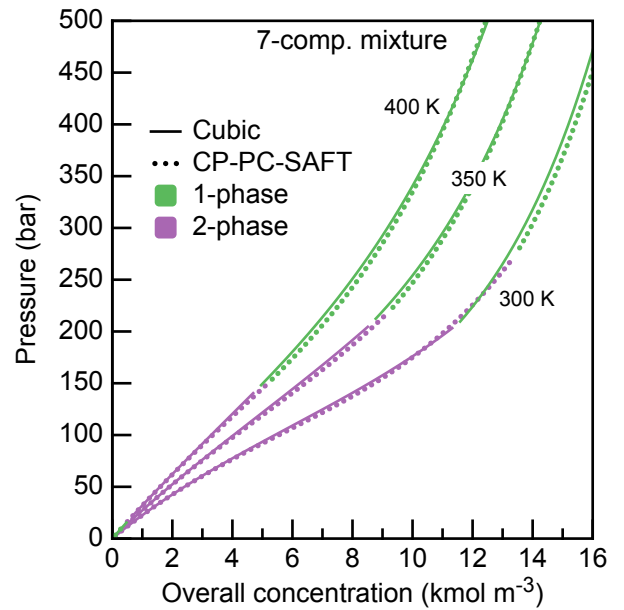
б) Плотность при $T = 393.15$ К.

«Cubic» — уравнение состояния А.И. Брусилковского. На а) оранжевый цвет соответствует мольной доли газа 1, а фиолетовый 0.

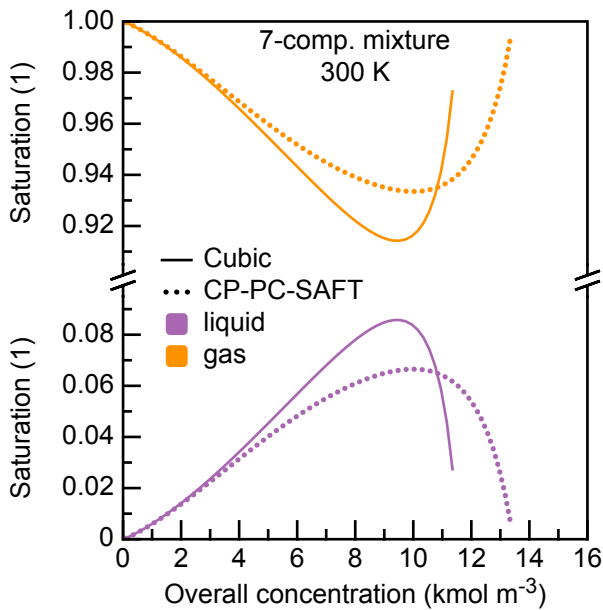
Рисунок 5.4 — Результаты расчёта фазового равновесия для смеси четырёх компонентов.



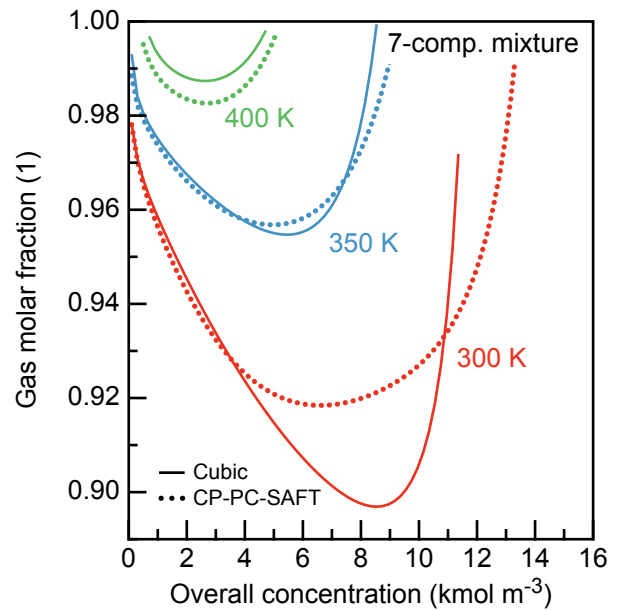
а) Бинодаль и мольная доля газовой фазы.



б) Давление.



в) Насыщенность фаз при $T = 300$ К.



г) Мольная доля газовой фазы.

«Cubic» — уравнение состояния А.И. Брусилковского. На а) оранжевый цвет соответствует мольной доли газа 1, а фиолетовый 0.

Рисунок 5.5 — Результаты расчёта фазового равновесия для смеси семи компонентов.

n	УРС А.И. Брусиловского			УРС CP-PC-SAFT		
	Доля отказов $\times 10^2$	Среднее число итераций	Медиана числа итераций	Доля отказов $\times 10^2$	Среднее число итераций	Медиана числа итераций
1	0.018	7.2416	7	0	7.3800	7
2	0.032	10.724	11	0.005	11.111	11
4	0.015	13.709	13	0.015	15.658	15
7	0.078	24.290	22	0.318	24.859	22

«УРС» — уравнение состояния.

Таблица 8 — Характеристики отказоустойчивости и быстродействия фазового расслоения.

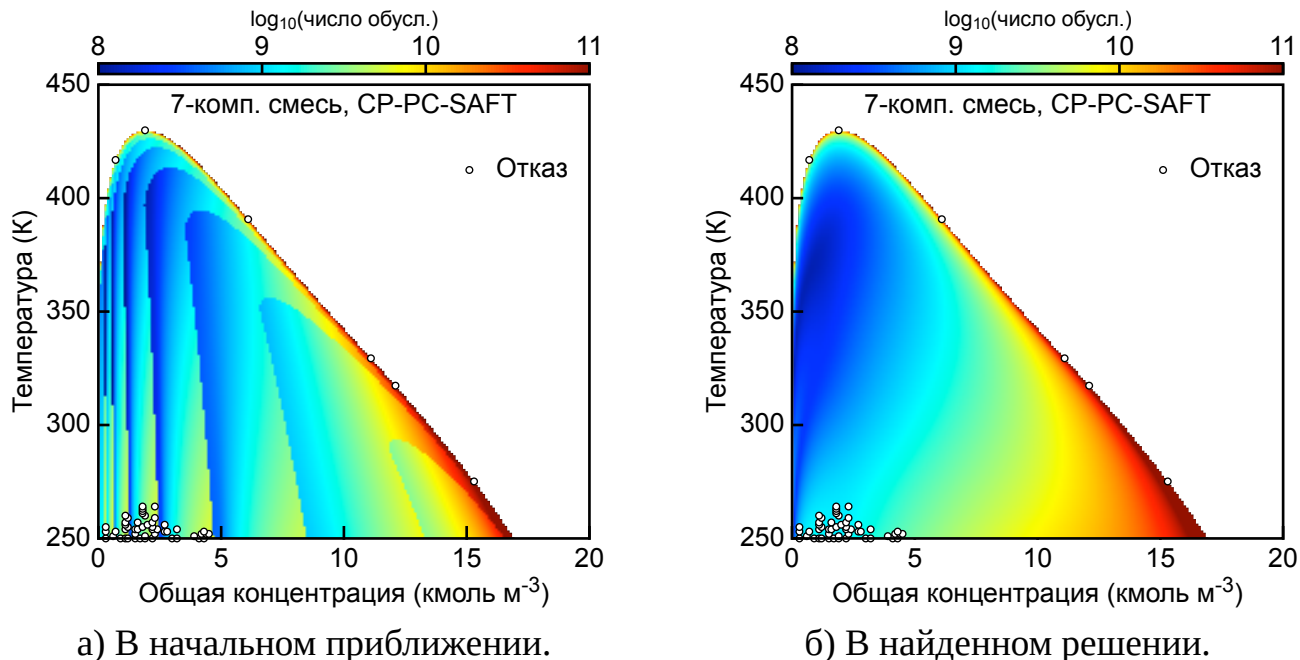
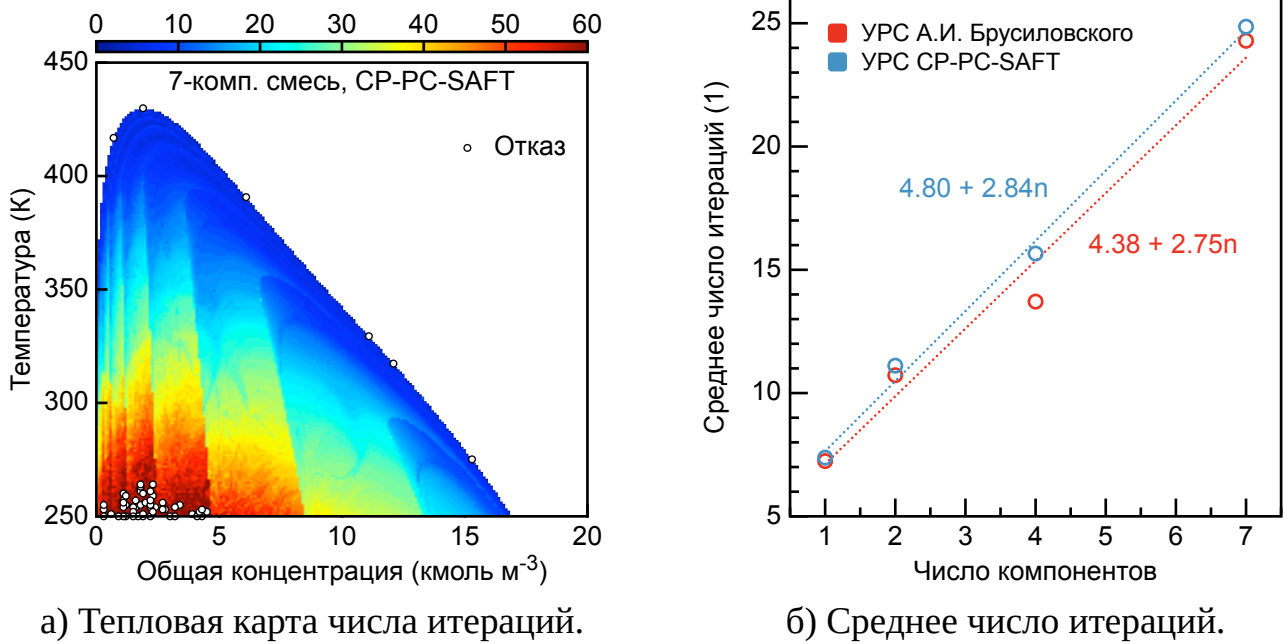


Рисунок 5.6 — Тепловые карты чисел обусловленности матрицы Гессе задачи фазового расслоения для смеси семи компонентов при моделировании уравнением состояния CP-PC-SAFT.



«УРС» — уравнение состояния.

Рисунок 5.7 — Число итераций при решении задачи фазового расслоения. (а) Тепловая карта для смеси семи компонентов при моделировании уравнением состояния CP-PC-SAFT. (б) Зависимость среднего числа итераций от числа компонентов в смеси.

порядков больше, чем в задаче проверки стабильности (Раздел 4.5). Худшая обусловленность наблюдается вблизи бинодали. Кроме того, в начальном приближении присутствует разрывность чисел обусловленности. Положение разрывов коррелирует с числом итераций, необходимых для сходимости (Рисунок 5.7а).

Среднее число итераций (и медиана) слабо зависит от используемого уравнения состояния (Таблица 8, Рисунок 5.7б). При этом наблюдается линейная зависимость от числа компонентов (Рисунок 5.7б), а при добавлении одного компонента в систему число итераций увеличивается примерно на 3.

Получим оценку вычислительной сложности расчёта фазового расслоения в зависимости от числа компонентов n . Общее число операций пропорционально количеству итераций $k \propto n$ в оптимизации и стоимости одной итерации $O(n^2)$. В итоге, фазовое расслоение имеет вычислительную сложность $O(n^3)$ в физических переменных.

5.5 Эффективность параллелизации расчётов

В некоторых задачах расчёт фазового равновесия является подзадачей, которую необходимо решать множество раз. Например, при моделировании многофазного течения фазовое равновесие требуется находить на каждом временном слое. При этом длительность термодинамических расчётов может превышать общую длительность операций, непосредственно связанных с решением гидродинамической системы уравнений. Данная ситуация мотивирует проверить эффективность параллелизации вычислений.

Вычисления фазового равновесия были выполнены в многопоточном режиме на 16-ядерном процессоре AMD EPYC 7351 с 64 гигабайт оперативной памяти. В тестах участвовали все смеси, рассмотренные в начале настоящего раздела. Диапазоны концентраций и температур, а также критерии сходимости сохранены. Расчётная сетка состояла из 200×200 точек.

Были протестированы две стратегии вычисления фазовой диаграммы. В каждой из них формировались одинаковые наборы из 40000 задач фазового равновесия, соответствующие сетке из концентраций и температур.

«Холодная» стратегия. В первой («холодной») стратегии, каждая задача решается в своём потоке, независимо от других. Задачи требуют разного объёма вычислительных ресурсов. В двухфазной области необходимо проводить расчёт фазового расслоения, а требуемое число итераций для проверки стабильности и фазового расслоения неравномерно распределены (Разделы 4.5 и 5.4). Поэтому набор задач перемешивался для лучшего распределения нагрузки между потоками. Длительности формирования набора задач и его перемешивание не учитывались.

«Горячая» стратегия. Разумным является предположение, что в соседних точках расчётной сетки $LB = (c, T)$ и $A = (c + \delta c, T + \delta T)$ решения задачи фазового равновесия близки. Поэтому решение задачи проверки стабильности в LB является хорошим начальным приближением для проверки стабильности в A , то же и для фазового расслоения.

Во второй («горячей») стратегии расчёты производятся по волновому шаблону, начиная с наименьшей концентрации и температуры. Схема волнового

шаблона показана на Рисунке 5.8а, по оси абсцисс отложена концентрация, а по оси ординат — температура. Для расчёта в точке $A = (c + \delta c, T + \delta T)$ рассматриваются результаты трёх произведённых ранее расчётов в точках $L = (c, T + \delta T)$, $LB = (c, T)$ и $B = (c + \delta c, T)$, которые будем называть соседними. (Точки L , LB и B , соответственно, левый, лево-нижний и нижний соседи.) Первые три расчёта (тёмно-сѐрые точки на схеме) производились в одном потоке, а для точек сетки вида (c, T_{\min}) и (c_{\min}, T) использовалось по одному соседу. На схеме некоторые соседние точки показаны стрелками.

Для проверки стабильности рассчитывается средняя концентрация фазы-зародыша c'^* по концентрациям фаз-зародышей с наименьшими значениями D из соседних точек. Если $D(c'^*) < 0$, то задача проверки стабильности решена и $c' = c'^*$. В противном случае производится проверка стабильности со стандартными начальными приближениями (Раздел 4.3.2).

Для фазового расслоения (если оно требуется) рассчитываются средние по равновесным состояниям фаз (N', V') и (N'', V'') среди «двухфазных» соседей. В качестве начального приближения (N^*, V^*) берѐтся состояние с наибольшим количеством вещества. Если расчёт фазового расслоения из (N^*, V^*) проваливается, производится второй расчёт, из концентрации фазы-зародыша c' .

В лучшем варианте $D(c'^*) < 0$, т.е. полноценная проверка стабильности не требуется, а фазовое расслоение сходится за несколько итераций из (N^*, V^*) .

В «горячей» стратегии набор задач соответствует текущему волновому «фронту» вычислений. На Рисунке 5.8а фронт показан белыми кружками, соединѐнными пунктиром. Фронт из задач формируется динамически, а затем каждая задача выполняется в своём потоке. Фронты задач считались последовательно, синхронно.

Перед обсуждением результатов отметим следующее:

- Расчёты с уравнением состояния А.И. Брусилковского вычислительно проще, чем с уравнением состояния CP-PC-SAFT. Это связано с разной алгебраической сложностью уравнений и вычислением производных автоматически в случае уравнения состояния CP-PC-SAFT.
- Количества расчётов, относящихся к одному типу равновесия, для обоих уравнения состояния примерно совпадают. Исключение представляет случай смеси семи компонентов, для неё предсказываемая двухфазная область уравнением состояния CP-PC-SAFT шире (Рисунок 5.5).

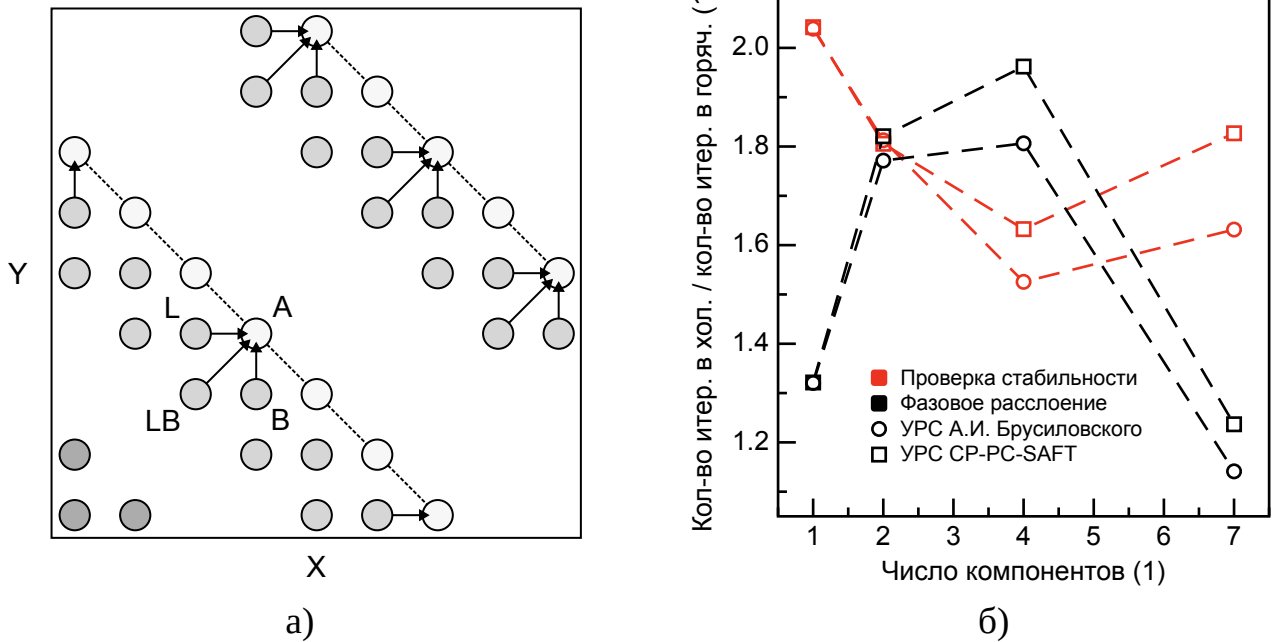


Рисунок 5.8 — (а) Схема расчёта с волновым шаблоном. (б) Отношение общего числа итераций в «холодной» к «горячей» параллельной стратегии вычисления фазовой диаграммы в зависимости от числа компонентов в смеси.

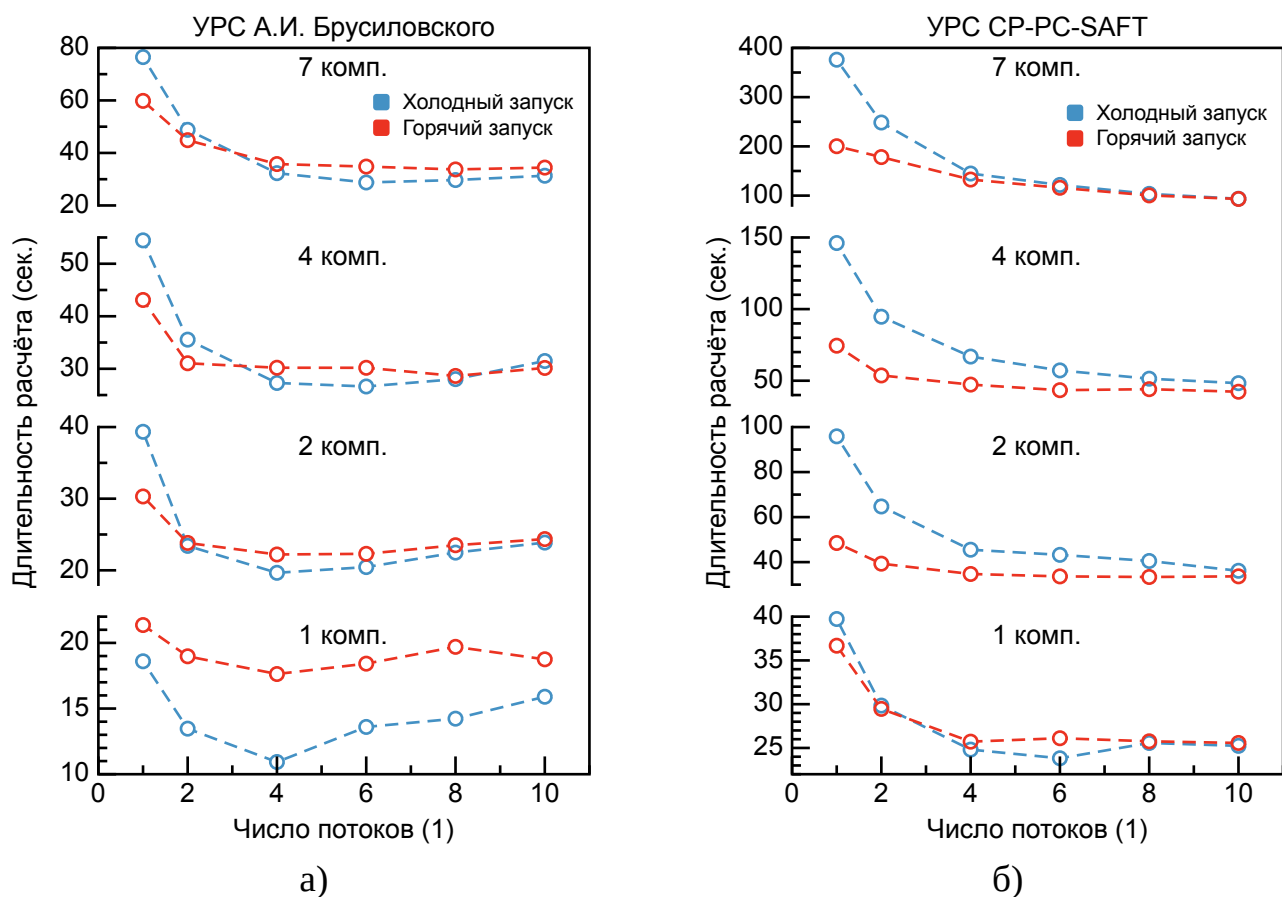
- В «горячей» стратегии вероятны простои потоков при малых размерах фронта задач.
- В «горячей» стратегии текущий фронт задач формируется динамически, требует аллоцирования памяти и работы сборщика мусора. Длительность этих операций учитывается.

Результаты. Использование «горячей» стратегии положительно сказывается на общем числе итераций, требуемых в алгоритме оптимизации, как для проверки стабильности, так и для фазового расслоения. На Рисунке 5.8б показано отношение общего числа итераций в «холодной» и «горячей» стратегиях

$$\frac{T_{\text{cold}}}{T_{\text{hot}}} = \frac{\text{общее число итераций в «холодной» стратегии}}{\text{общее число итераций в «горячей» стратегии}}.$$

Для проверки стабильности общее число итераций сократилось не менее чем в 1.5 раза, а для фазового расслоения не менее чем в 1.1 раза.

На Рисунке 5.9 показана длительность расчёта в зависимости от числа потоков и количества компонентов в смеси. Из результатов можно выделить следующие:



«УРС» — уравнение состояния; « n комп.» — n компонентов.

Рисунок 5.9 — Длительность расчётов фазовой диаграммы разных смесей в зависимости от числа потоков.

- Эффективность параллелизации в обеих стратегиях насыщается на 4-6 потоках при расчётах с уравнением состояния А.И. Брусиловского. Для уравнения CP-PC-SAFT насыщение наступает позднее из-за более высокой алгебраической сложности (дорогих итераций).
- «Горячая» стратегия особенно эффективна на небольшом числе потоков при расчётах с уравнением состояния CP-PC-SAFT.
- При расчётах с кубическим уравнением состояния «горячая» стратегия неэффективна при использовании более двух потоков.
- Для уравнения состояния А.И. Брусиловского в случае расчёта одного компонента «горячая» стратегия оказывается неэффективной. Эффективность оптимизации из благоприятных начальных приближений нивелируется вычислительными затратами на организацию вычислений.

Из результатов можно сделать следующие выводы:

- При расчётах фазового равновесия с простым уравнением состояния стоит использовать малое число потоков.

- Для более сложных уравнений состояния число потоков следует выбирать с осторожностью.
- При однопоточных расчётах рекомендуется использовать стратегии с генерацией начальных условий из предыдущих расчётов. Например, в гидродинамических расчётах с такой целью можно использовать решение на предыдущем временном слое.

5.6 Выводы

В настоящей главе рассмотрена задача расчёта изохорно-изотермического фазового равновесия. Расчёт состоит из этапа проверки стабильности, описанного в Главе 4, и этапа фазового расслоения, производящегося только в области, где однофазное состояние термодинамически не устойчиво.

Фазовое расслоение заключается в минимизации свободной энергии Гельмгольца с начальным приближением, построенным из результатов проверки стабильности. Базовым алгоритмом решения является квазиньютоновская оптимизация, описанная в Главе 2, в физических переменных — количество вещества и объём фазы.

Как и алгоритм проверки стабильности, алгоритм фазового расслоения построен для произвольного уравнения состояния. В главе приведены примеры расчётов для чистого вещества и смесей двух, четырёх и семи компонентов в широких диапазонах по концентрации и температуре.

В отличие от проверки стабильности, при расчёте фазового расслоения встречаются отказы на некоторых входных данных. Наибольшая доля отказов наблюдалась при расчётах фазовой диаграммы смеси семи компонентов с уравнением состояния CP-PC-SAFT и составляла 0.32% от общего числа расчётов. Быстродействие алгоритма фазового расслоения линейно ухудшается с ростом числа компонентов в смеси n , а итоговая оценка вычислительной сложности составляет $O(n^3)$. Результаты по отказоустойчивости и быстродействию, вероятнее всего, следуют из не лучшей обусловленности задачи в физических переменных.

В главе проверена эффективность многопоточного расчёта фазовой диаграммы. Параллелизация для алгебраически сложного уравнений состояния эффективна вплоть до 10 потоков при количестве компонентов более одного. Для

простого уравнения выгода параллелизации нивелируется затратами на организации программной памяти примерно на 4-6 потоках. Ускорение расчётов за счёт построения начального приближения по результатам предыдущих расчётов особенно высоко при использовании 1-2 потоков.

Глава 6. Сравнительный анализ воспроизведения параметров парожидкостного равновесия уравнениями состояния А.И. Брусиловского и CP-PC-SAFT

В данной главе произведено сравнение моделей флюида на расчётах некоторых термодинамических параметров в фазовом равновесии для ряда веществ и их смесей на экспериментальных данных. Большинство доступных в литературе экспериментальных данных по равновесию бинарных смесей являются изобарными. Наиболее часто встречаются диаграммы в координатах «давление-состав» (Рх) и «давление-температура» (РТ), реже встречаются данные о плотностях фаз.

Расчёты и сравнения произведены для ряда нормальных алканов, начиная с метана CH_4 и заканчивая н-деканом $\text{n-C}_{10}\text{H}_{22}$, а также нескольких неорганических соединений: азота N_2 , сероводорода H_2S , углекислого газа CO_2 . Данные вещества входят в состав газов, нефтей и газоконденсатов в природных месторождениях [1].

Бинарные системы составлялись из указанных чистых веществ, при этом алканы были разбиты на три группы по молекулярному весу. Сводка по рассмотренным в работе системам с указанием диапазонов температур, давлений и типов данных представлена в Таблице 9. Для большинства систем получены Рх-диаграммы.

РТ-диаграммы бинарных смесей и давление насыщенных паров для чистых веществ построены пересчётом бинодали «концентрация-температура». Для Рх-диаграмм и Рρ-диаграмм («давление-плотность») бинарных смесей производилась серия VT-расчётов с повышением концентрации. При этом для расчёта с большей концентрацией состав смеси принимался как среднее между равновесными составами газа и жидкости с предыдущего расчёта.

Необходимые параметры чистых веществ для обоих уравнений состояния можно найти в Главе 3 (Таблицы 1 и 4). Для парных коэффициентов взаимодействия в уравнении состояния А.И. Брусиловского использовалась параболическая параметризация на температуру (3.8), соответствующие коэффициенты приведены в Таблице 3. Подбор парного коэффициента взаимодействия k_{ij} для уравнения состояния CP-PC-SAFT (3.16) является задачей для данной работы, а коэффициент l_{ij} (3.17) принят нулевым, поскольку необходим для уточнения расчётов в равновесии типа «жидкость-жидкость».

Система	Тип данных	Диап. T (К)	P_{\max} (бар)	Ссылка
$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	P-x	158 — 280	70	[54; 55]
$\text{CH}_4 + \text{n-C}_5\text{H}_{12}$	P-x	176 — 411	18	[56; 57]
$\text{CH}_4 + \text{n-C}_{10}\text{H}_{22}$	P-x, P- ρ	344 — 511	350	[58]
$\text{n-C}_4\text{H}_{10} + \text{n-C}_6\text{H}_{14}$	P-T, T- ρ	380 — 510	40	[59]
$\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	P-x	207 — 270	35	[60; 61]
$\text{CO}_2 + \text{n-C}_4\text{H}_{10}$	P-x, P- ρ	250 — 411	80	[62; 63]
$\text{CO}_2 + \text{n-C}_{10}\text{H}_{22}$	P-x	277 — 511	160	[64—66]
$\text{H}_2\text{S} + \text{n-C}_7\text{H}_{16}$	P-x	311 — 411	100	[67]
$\text{N}_2 + \text{CO}_2$	P-x	220 — 250	170	[62; 68]
$\text{N}_2 + \text{CH}_4$	P-x	113 — 172	50	[69]
$\text{N}_2 + \text{n-C}_4\text{H}_{10}$	P-x, P- ρ	250 — 411	270	[62; 63]

P-x, P- ρ , P-T это фазовые диаграммы «давление-состав», «давление-плотность» и «давление-температура». «Диап. T » — диапазон температур экспериментальных данных. «Ссылка» — библиографическая ссылка на источник экспериментальных данных.

Таблица 9 — Бинарные системы, использованные в сравнении моделей флюида с экспериментальными данными.

Глава структурирована следующим образом. В Разделе 6.1 приведены результаты для чистых веществ. В Разделе 6.2 рассмотрены бинарные системы. В конце главы подытожены результаты сравнения моделей флюида.

6.1 Чистые вещества

Зависимость давления насыщенных паров от температуры показаны на Рисунке 6.1. Для азота и углекислого газа уравнение состояния CP-PC-SAFT точнее предсказывает зависимость. А среди *n*-алканов уравнение состояния А.И. Бруси-

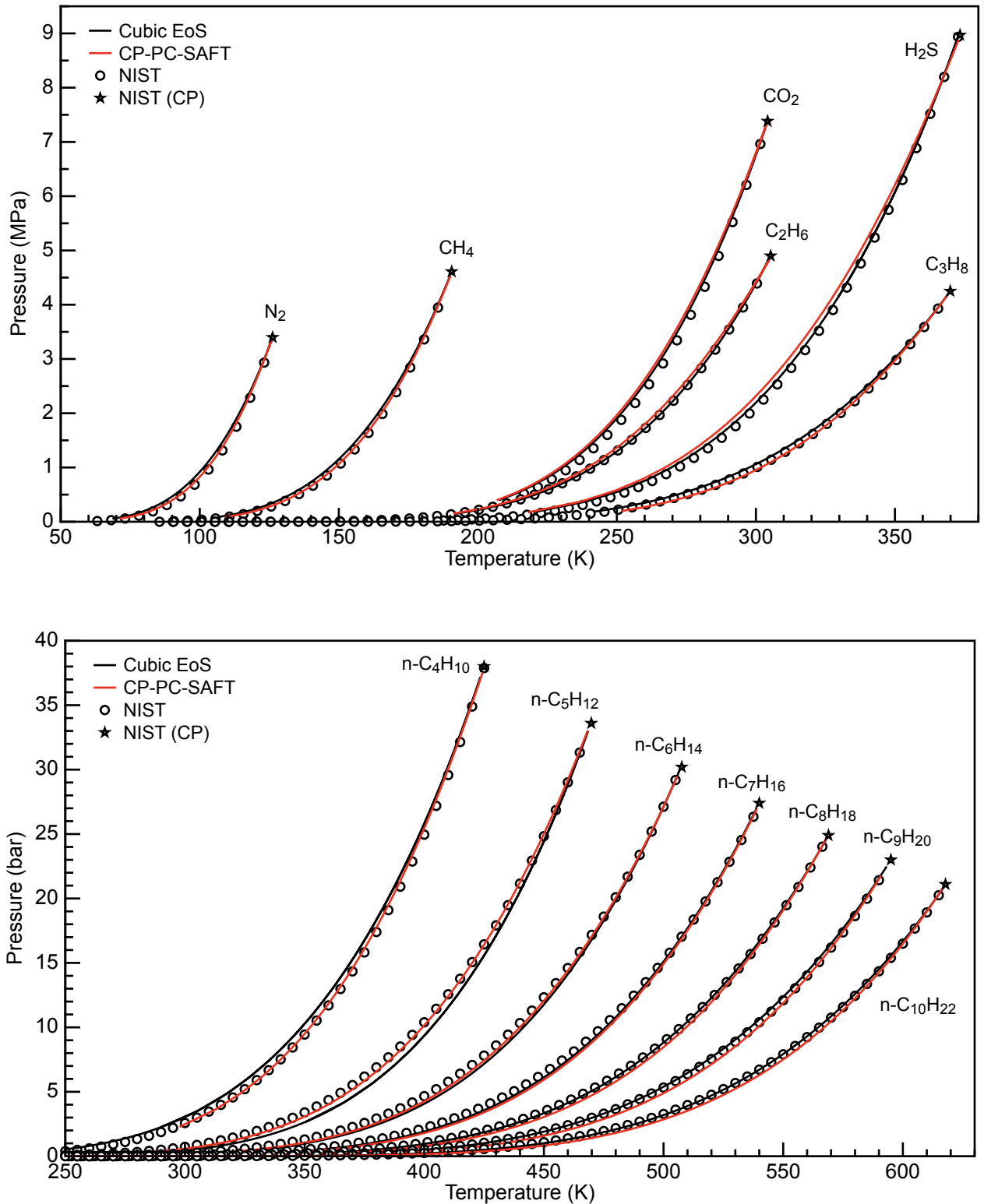
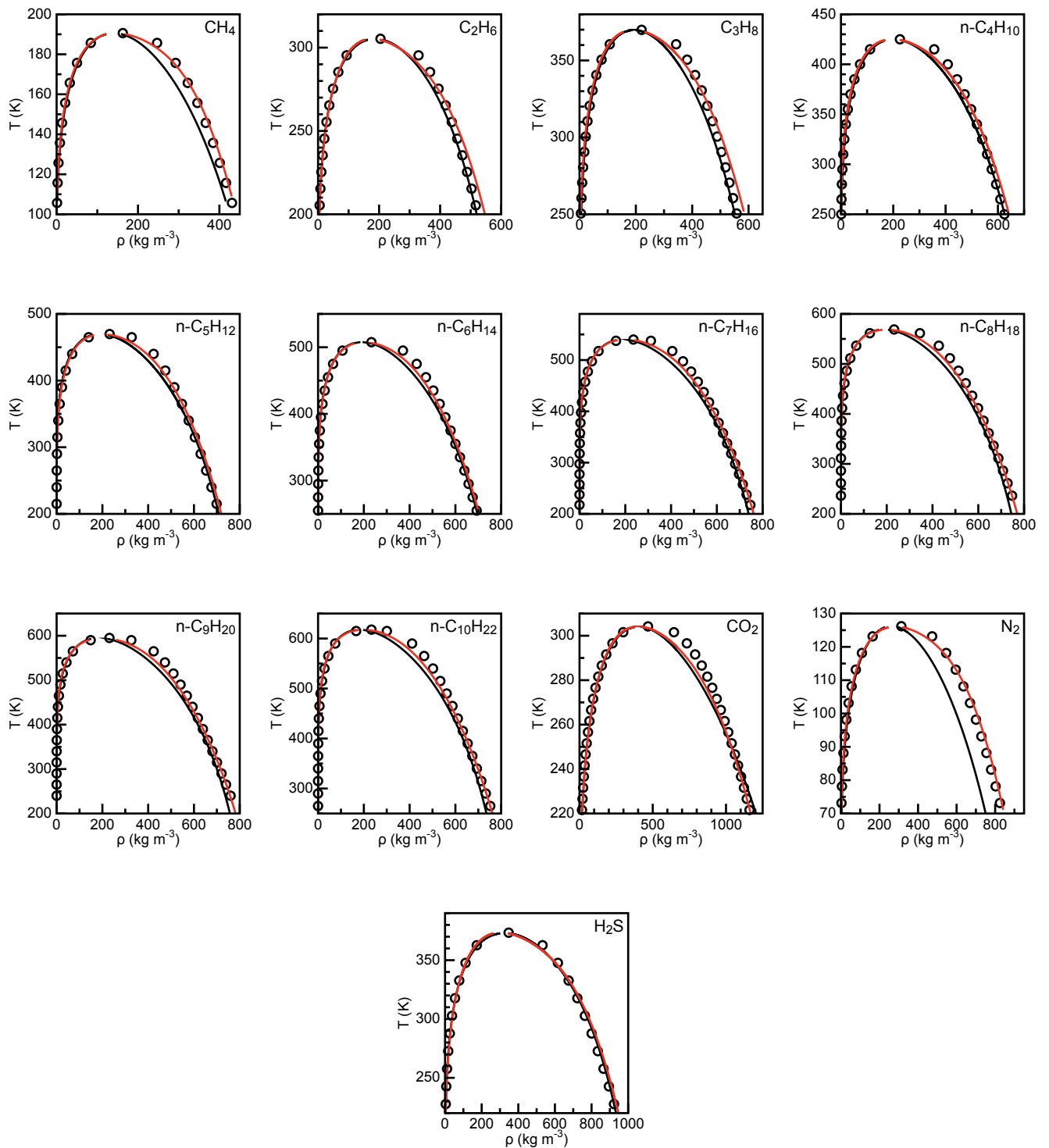


Рисунок 6.1 — Давление насыщенных паров в зависимости от температуры для ряда чистых веществ. Точками указаны данные NIST [46].



Чёрная линия — уравнение состояния А.И. Брусилковского, красная — уравнение состояния CP-PC-SAFT, кружки — данные NIST [46].

Рисунок 6.2 — Плотности фаз чистых веществ на бинодали в зависимости от температуры.

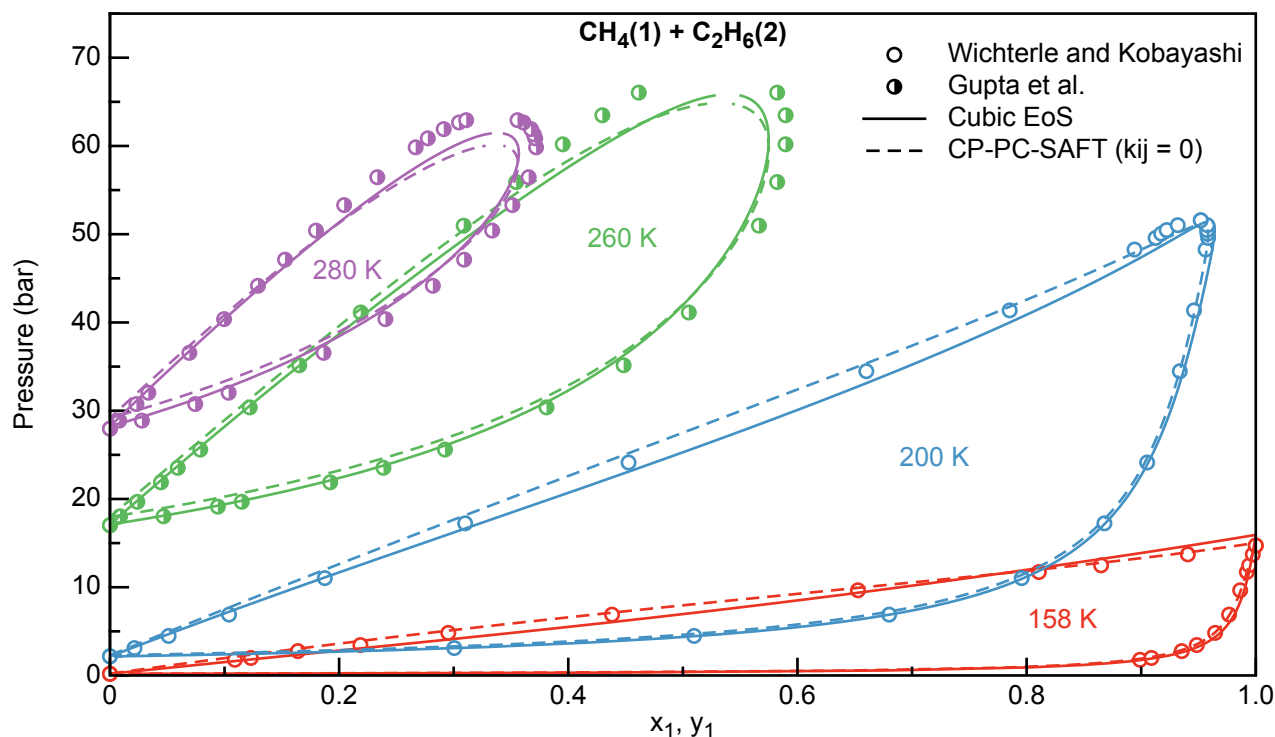


Рисунок 6.3 — P-x фазовые диаграммы смеси метана и этана. Экспериментальные данные [54; 55].

ловского лучше предсказывает зависимость для этана и алканов тяжелее н-октана, включительно.

Зависимость плотностей фаз от температуры на бинодали (в точках росы и кипения) показаны на Рисунке 6.2. Плотности газовой фазы в точках росы предсказываются уравнениями состояния практически одинаково и с хорошей точностью. Плотность жидкой фазы в точках кипения в целом точнее предсказывает уравнение состояния CP-PC-SAFT. Исключениями являются сероводород, где точность предсказания практически совпадает, и н-бутан, для которого при температурах ниже 300 К уравнение состояния А.И. Брусилковского лучше предсказывает плотность жидкой фазы.

В целом можно подытожить, что качество предсказания давления насыщенных паров обеими моделями флюида сопоставимы, однако плотности фаз на бинодали лучше предсказываются уравнением состояния CP-PC-SAFT.

6.2 Бинарные системы. Параметризация парного коэффициента уравнения состояния CP-PC-SAFT

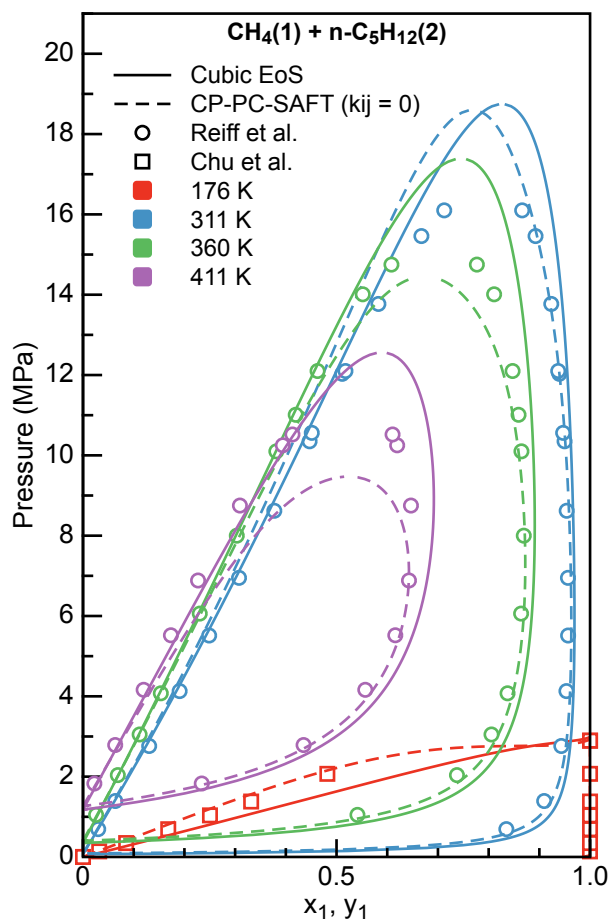


Рисунок 6.4 — P-x фазовые диаграммы смеси метана с н-пентаном. Экспериментальные данные [56; 57].

Бинарные смеси нормальных алканов. Для смеси метан + этан (Рисунок 6.3) уравнение состояния CP-PC-SAFT с нулевыми бинарными коэффициентами лучше предсказывает равновесные составы фаз при температуре ниже критических температур компонентов (158 K). При высоких температурах (260 K и 280 K) расчёты моделей флюида согласуются.

Для смеси метана с н-пентаном (Рисунок 6.4) предсказываемая двухфазная область шире при моделировании кубическим уравнением состояния. При этом, как в случае смеси метан + этан, для смеси метан + н-пентан уравнение CP-PC-SAFT с нулевыми коэффициентами лучше предсказывает диаграмму при $T < T_{c,1} < T_{c,2}$. Бинодали «концентрация-температура» систем метан + н-пентан рассматривались ранее (Рисунок 4.3б), для них можно отметить, что предсказания концентраций (и плотностей) у уравнения CP-PC-SAFT лучше вблизи критической температуры (максимальной температуры) даже $k_{ij} = 0$.

P-x-диаграмма для системы метан + н-декан показаны на Рисунке 6.5а. Предсказываемая двухфазная область на P-x-диаграмме шире при моделирова-

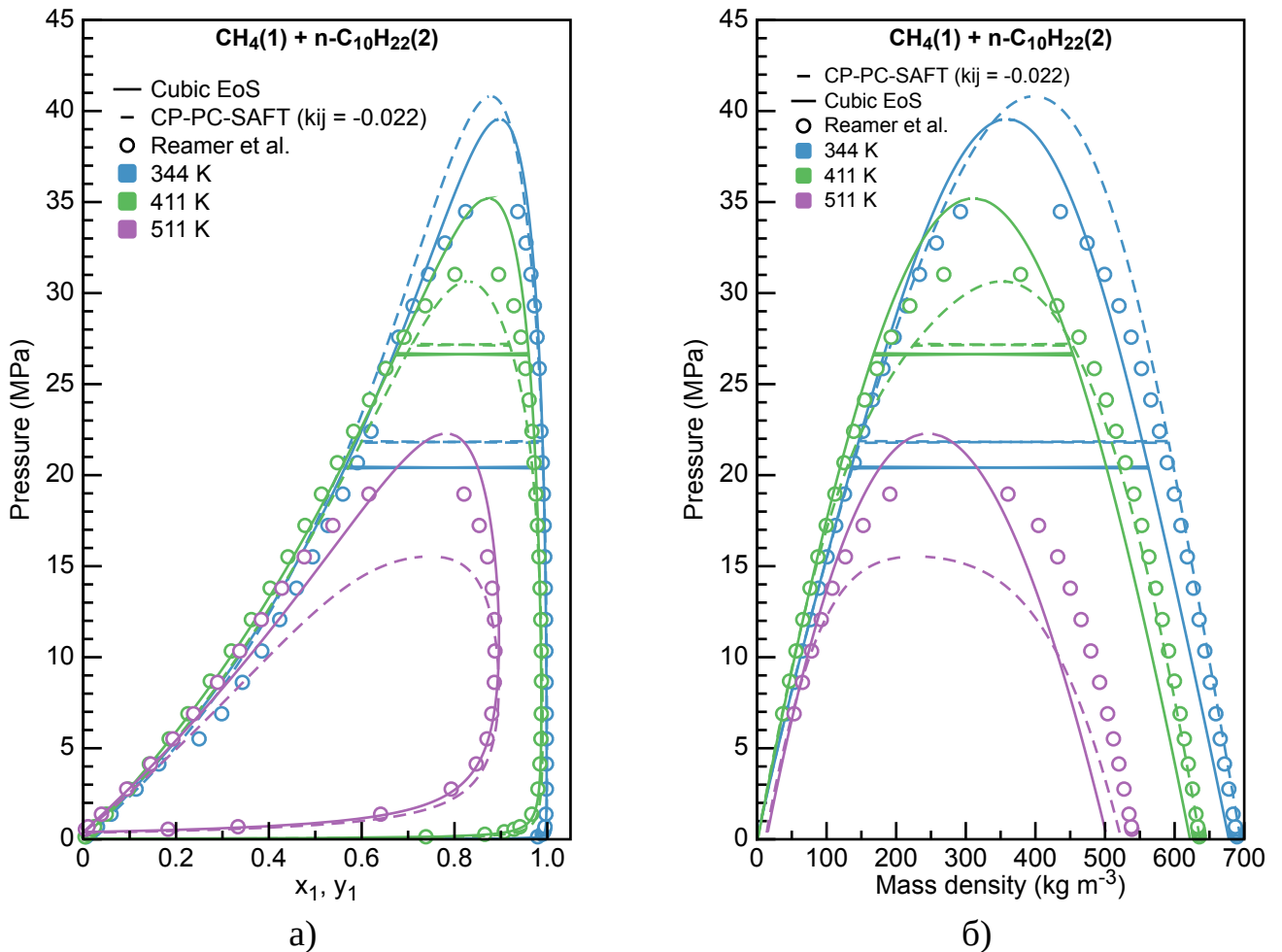
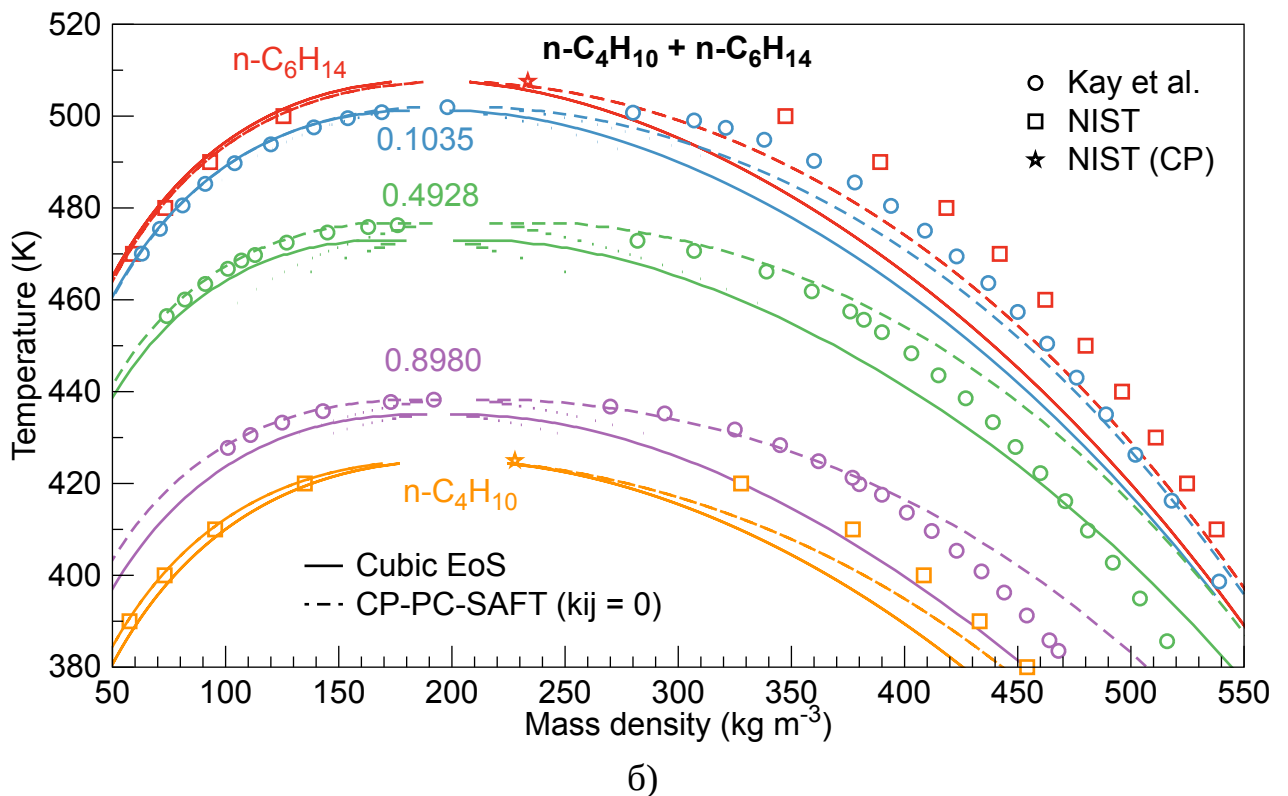
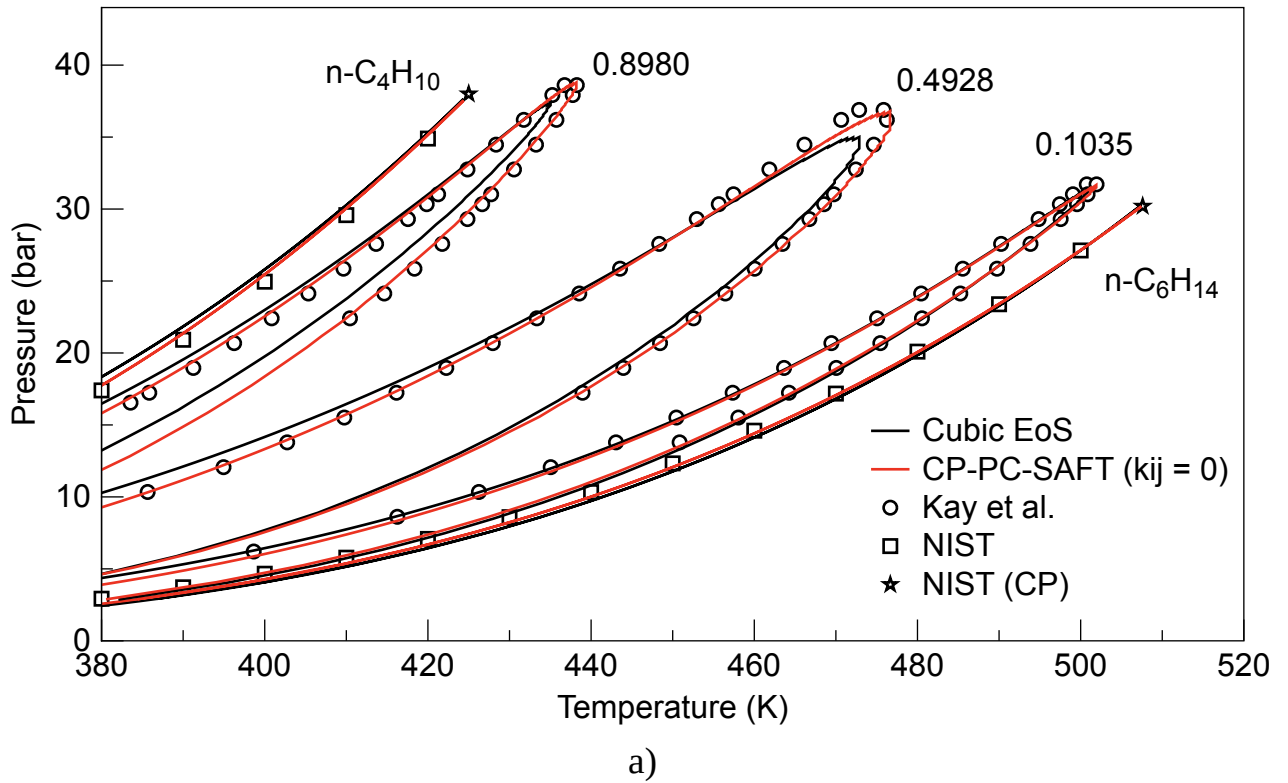


Рисунок 6.5 — Метан и н-декан: Рх фазовые диаграммы и плотности фаз на бинодали в зависимости от давления. Экспериментальные данные [58].

нии уравнением состояния А.И. Брусилковского при температурах 411 и 511 К. Для Рх-диаграммы при температуре 411 К уравнения CP-PC-SAFT был подобран ненулевой бинарный коэффициент. Однако, для оставшихся температур коэффициент не лучшим образом подходит, а положение диаграмм при более высокой и более низкой температурах указывают на наличие зависимости бинарного коэффициента k_{ij} от температуры.

Предсказание плотности газовой фазы на бинодали (Рисунок 6.5б) для системы метан + н-декан в целом совпадают. Плотность жидкой фазы предсказывается лучше уравнением состояния CP-PC-SAFT.

Для трёх смесей н-бутан + н-гексан рассчитана РТ фазовая диаграмма (Рисунок 6.6а). Несмотря на нулевой коэффициент k_{ij} , уравнение состояния CP-PC-SAFT лучше предсказывает бинодаль при высоком содержании н-бутана в смеси, а при низком содержании предсказания уравнений состояния совпадают.



Число рядом с диаграммой — мольная доля н-бутана в смеси.

Рисунок 6.6 — Система н-бутан + н-гексан разных составов: РТ фазовая диаграмма и плотности жидкой фазы в точках кипения и плотности газовой фазы в точках росы в зависимости от температуры. Экспериментальные данные [46; 59].

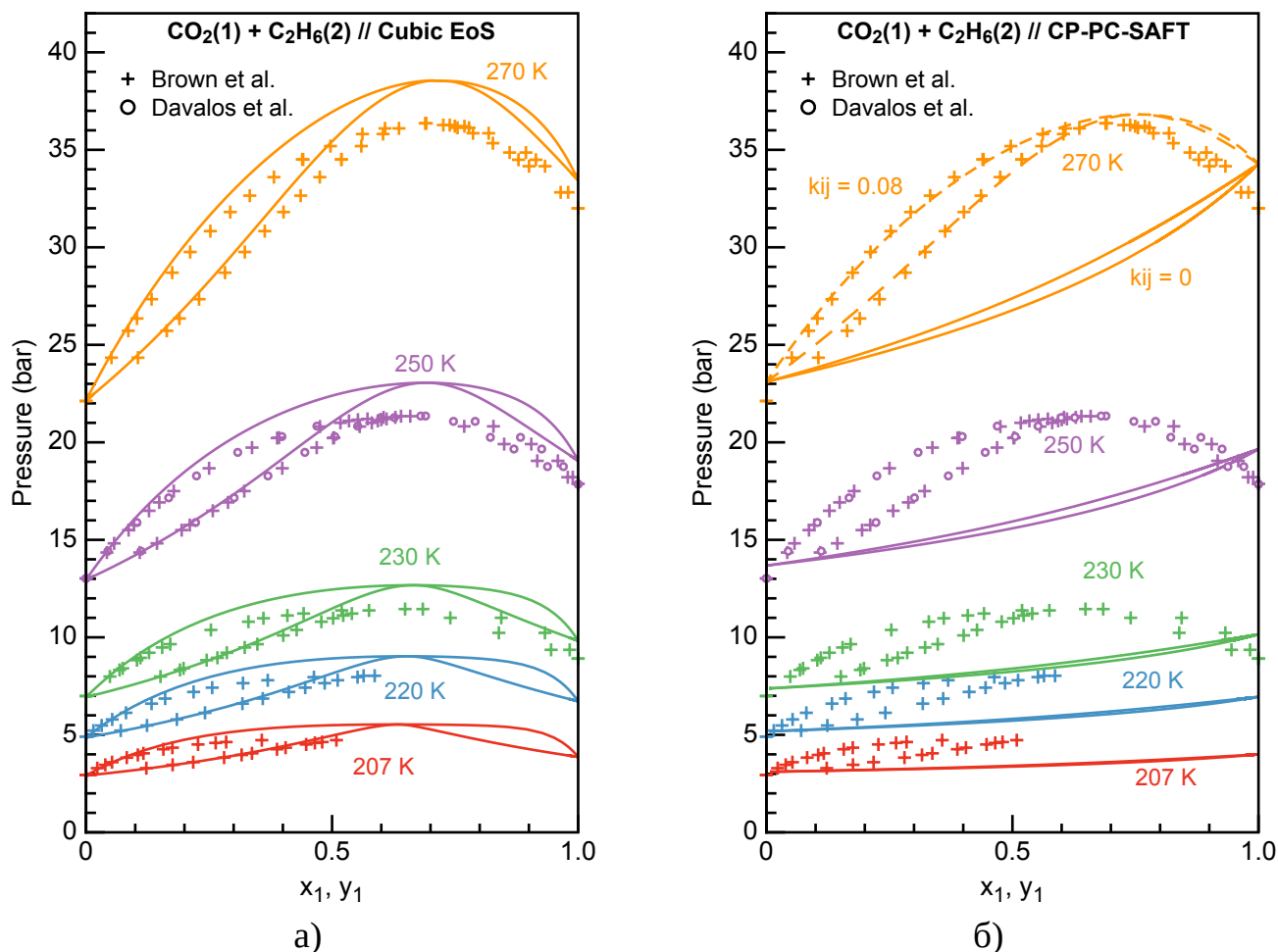


Рисунок 6.7 — P-x фазовые диаграммы смеси углекислого газа с этаном. Экспериментальные данные [60; 61].

Плотности жидкой фазы в точках кипения и плотности газовой фазы в точках росы для системы н-бутан + н-гексан показаны на Рисунке 6.6б. Точность предсказаний для газовой фазы выше, чем для жидкой. При этом уравнение состояния CP-PC-SAFT в целом лучше предсказывает плотности.

Системы углекислый газ + нормальный алкан. В смеси углекислого газа с этаном присутствует азеотропа. Уравнение состояния А.И. Брусилковского завышает равновесные давления (Рисунок 6.7а), а уравнение CP-PC-SAFT предсказывает азеотропу только при наличии ненулевого бинарного коэффициента взаимодействия k_{ij} (Рисунок 6.7б).

Для системы углекислый газ + н-бутан уравнение состояния А.И. Брусилковского хорошо предсказывает фазовую диаграмму в широком диапазоне температур (Рисунок 6.8а). В свою очередь, уравнению CP-PC-SAFT требуется ненулевой коэффициент k_{ij} для лучших предсказаний равновесных составов (Ри-

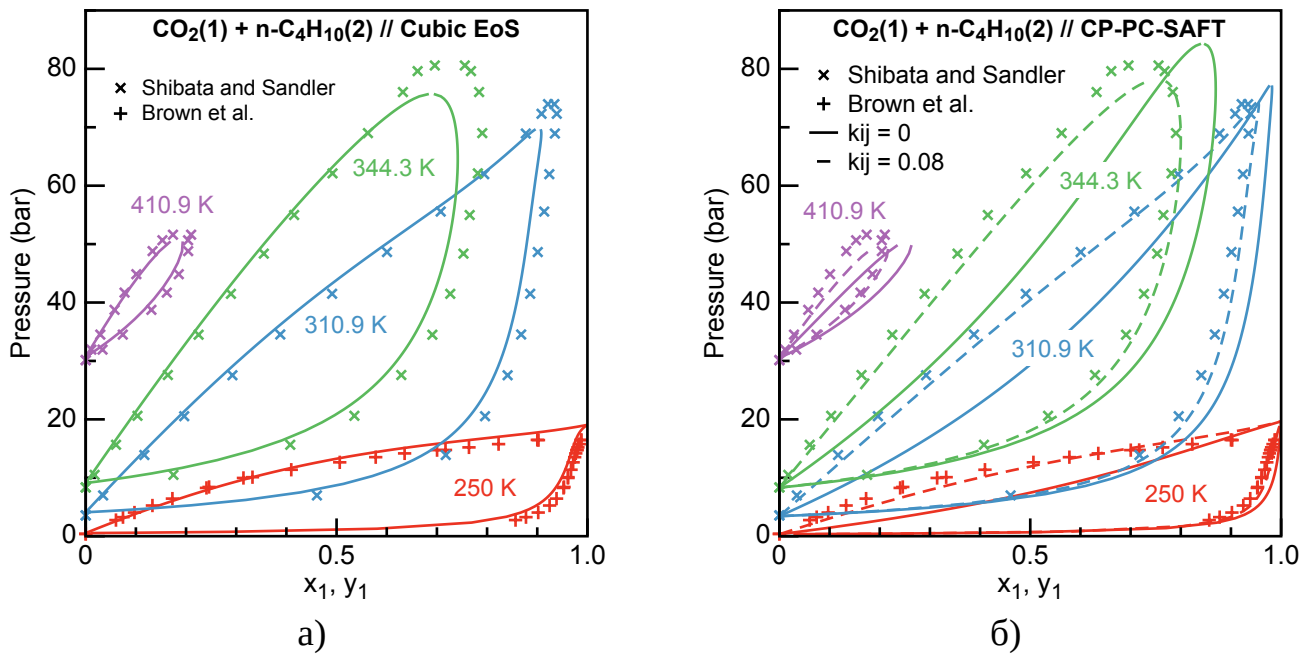


Рисунок 6.8 — P-x фазовые диаграммы смеси углекислого газа с н-бутаном. Экспериментальные данные [62; 63].

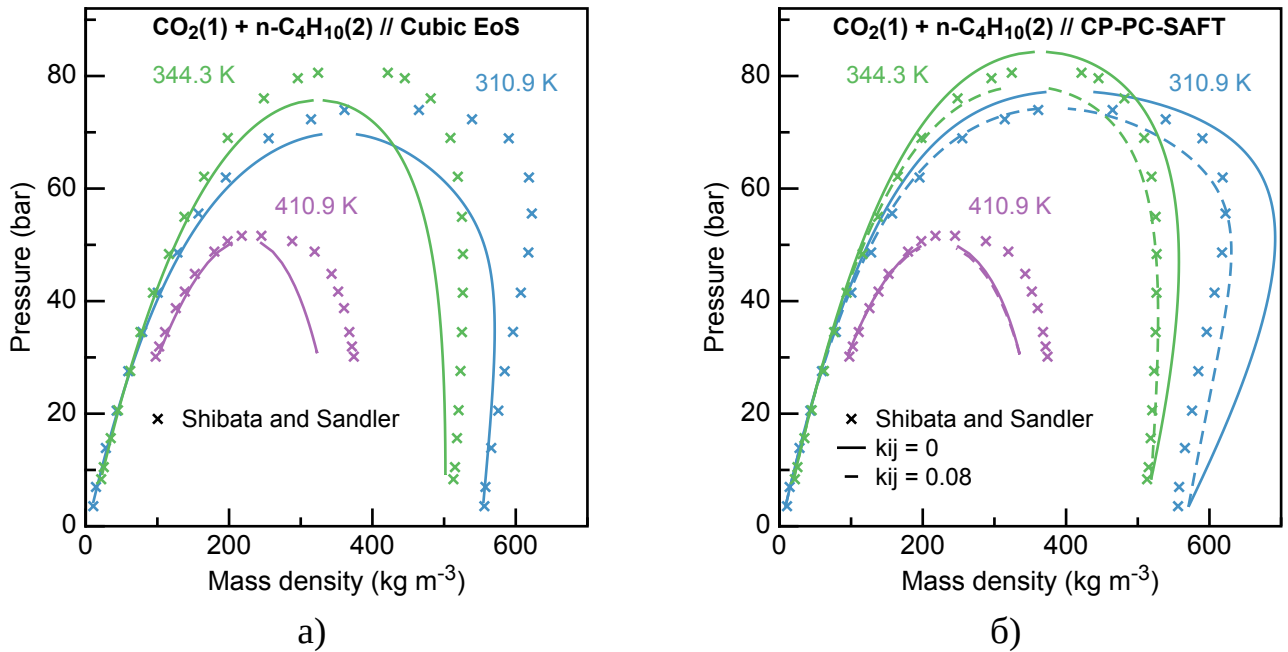


Рисунок 6.9 — Плотности фаз в зависимости от давления на бинодали в системе углекислый газ + н-бутан. Экспериментальные данные [63].

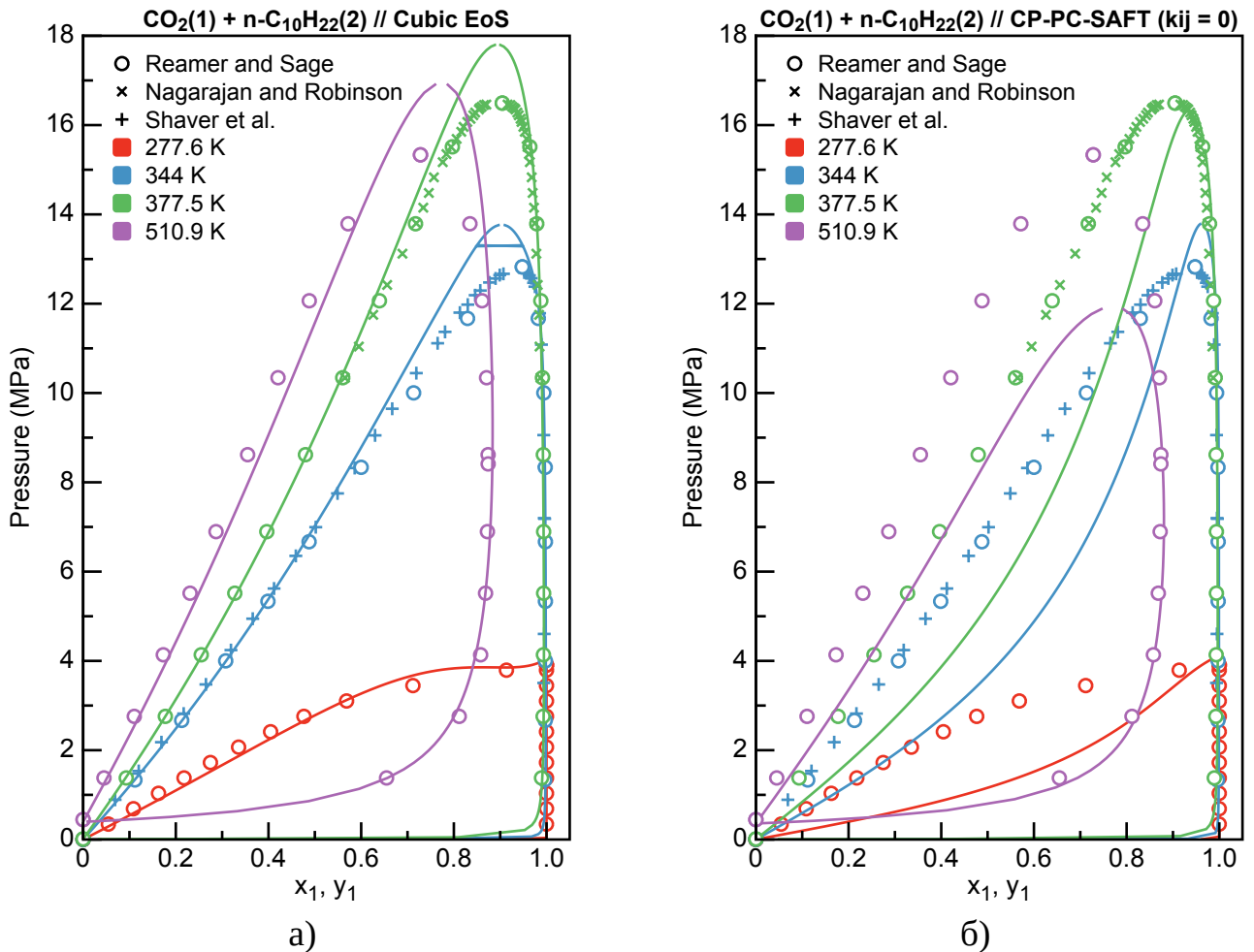


Рисунок 6.10 — P-x фазовые диаграммы смеси углекислого газа с н-деканом. Экспериментальные данные [64—66].

сунок 6.8б). Однако, в отличие от системы метан + н-декан, если зависимость k_{ij} от температуры присутствует, то является слабой.

Для этой же системы были сравнены плотности фаз (Рисунок 6.9). У обоих уравнений состояния точность предсказания плотности газовой фазы выше, чем жидкой. При этом при нулевом коэффициенте k_{ij} , уравнение CP-PC-SAFT не уступает в точности параметризованному уравнению А.И. Брусиловскому. А при ненулевом коэффициенте точность предсказания плотностей выросла для температур 310.9 К и 344.3 К.

Фазовую диаграмму смеси углекислый газ + н-декан лучше предсказывает уравнение состояния А.И. Брусиловского (Рисунок 6.10а). Критическое давление при $T_{c,1} < T < T_{c,2}$ при этом завышается. С нулевым коэффициентом k_{ij} уравнение CP-PC-SAFT с хорошей точностью предсказывает только равновесный состав паровой фазы (Рисунок 6.10б).

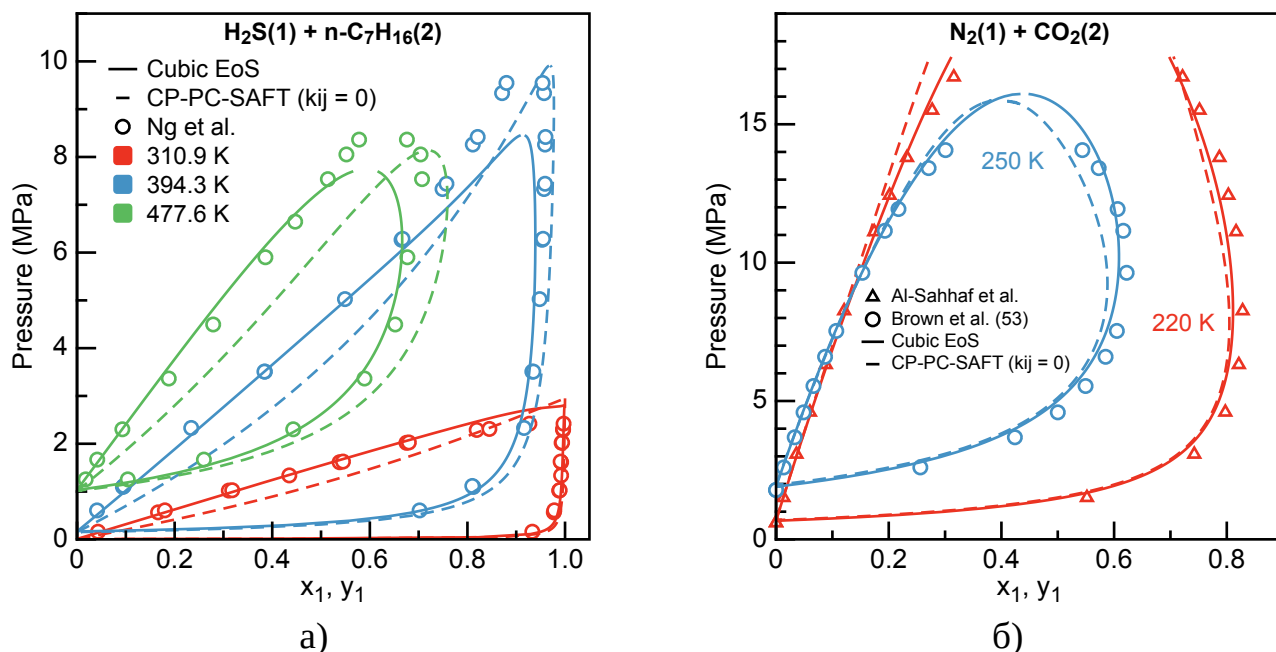


Рисунок 6.11 — P-x фазовые диаграммы смесей (а) сероводорода и н-гептана, (б) азота и углекислого газа. Экспериментальные данные [62; 67; 68].

Системы с сероводородом. При моделировании равновесия сероводорода с пропаном наблюдались результаты (в работе не приведены), аналогичные случаю азеотропной системы углекислый газ + этан, рассмотренной ранее. Равновесные составы в смеси сероводород + н-гептан точнее предсказываются уравнением состояния А.И. Брусилковского, чем уравнением CP-PC-SAFT с нулевым коэффициентом k_{ij} .

Системы с азотом. Фазовая диаграмма смеси азот + углекислый газ лучше предсказывается уравнением состояния А.И. Брусилковского, чем уравнением CP-PC-SAFT с нулевым коэффициентом k_{ij} (Рисунок 6.11б). Однако, для системы азот + метан (Рисунок 6.12) предсказания уравнения CP-PC-SAFT оказываются точнее.

P-x фазовую диаграмму системы азот + н-бутан (Рисунок 6.13а) кубическое уравнение состояния предсказывает с удовлетворительной точностью. В свою очередь, для этой системы уравнению CP-PC-SAFT требуется ненулевой коэффициент k_{ij} , с нулевым коэффициентом хорошо предсказывается диаграмма лишь в частном случае для температуры 311 К, а уравнение А.И. Брусилковского завышет критическое давление.

Равновесные плотности при температуре 311 К (Рисунок 6.13б) лучше предсказываются уравнением состояния CP-PC-SAFT. При температуре 344 К

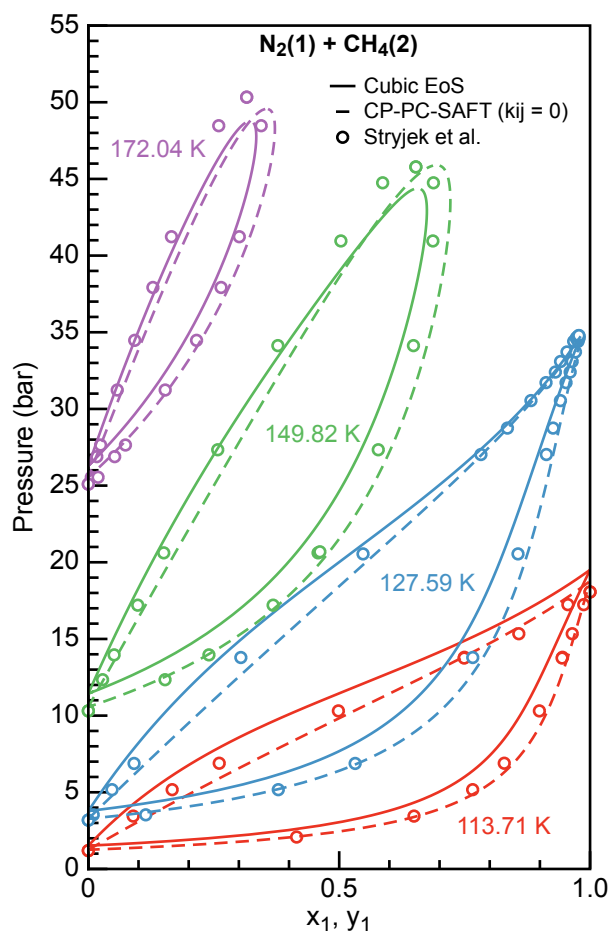


Рисунок 6.12 — P-x фазовая диаграмма смеси азота с метаном. Экспериментальные данные [69].

и давлениях ниже 15 МПа предсказания плотностей в целом точны и одинаковы. При самой высокой имеющейся температуре в 411 К плотность жидкой фазы предсказываются хуже, чем плотность газовой, при этом уравнение А.И. Брусилковского лучше предсказывает плотность газа.

Оценка точности моделей. Для численной оценки точности моделей флюида подсчитана метрика среднего арифметического по абсолютным значениям отклонений (average absolute deviation, AAD) экспериментальных величин от расчётных

$$\text{AAD} = \frac{1}{|\Delta|} \sum_{\delta \in \Delta} |\delta|, \quad (6.1)$$

где Δ набор отклонений δ , а $|\Delta|$ размер набора.

Рассмотрены диаграммы составов (P-x) и плотностей (P-ρ) для ряда систем из данной главы. В случае диаграммы составов рассматривалось абсолютное от-

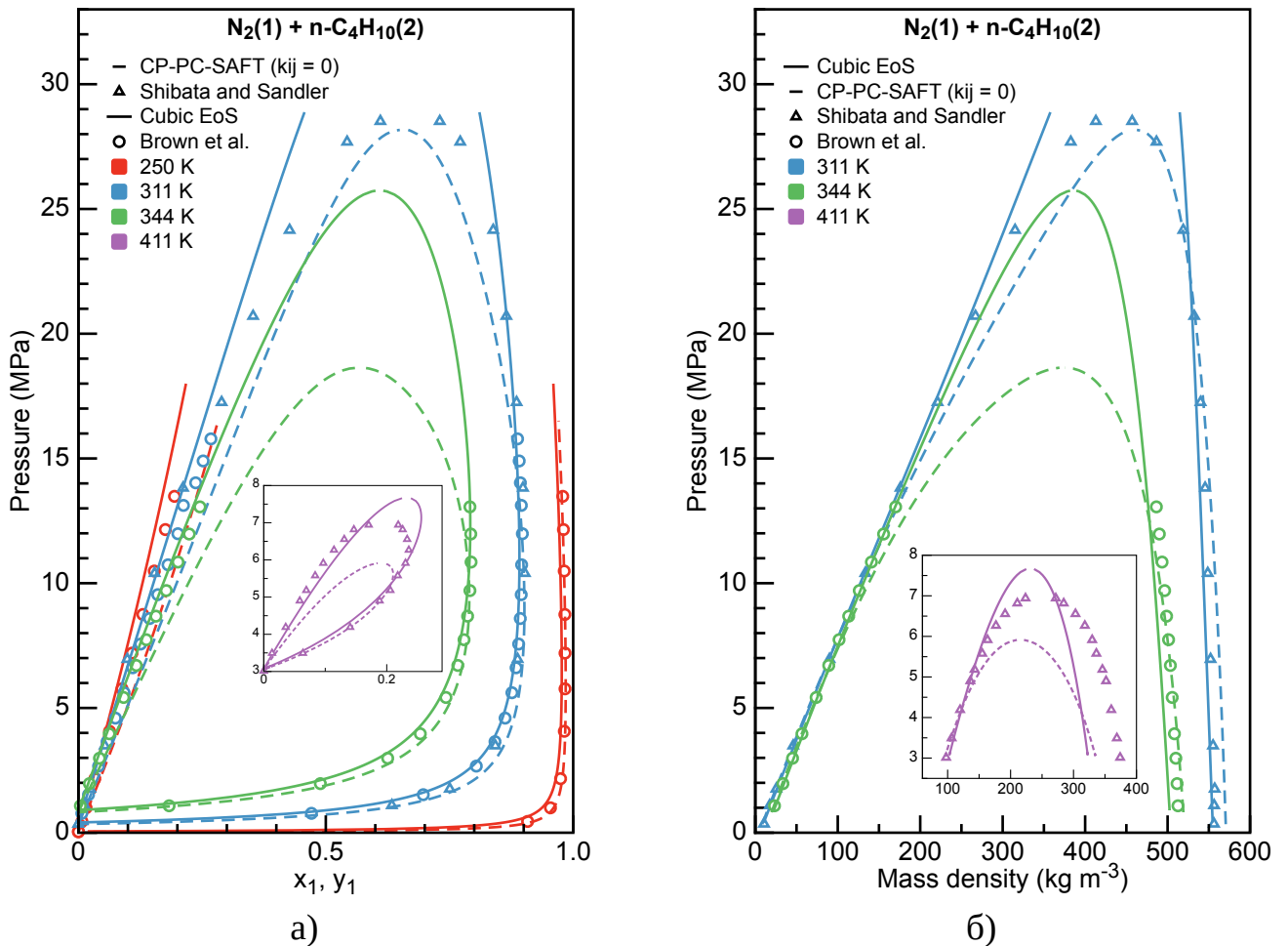


Рисунок 6.13 — Смесь азота с н-бутаном. Рх фазовые диаграммы смеси и зависимости плотностей фаз от давления на бинадали. Экспериментальные данные [62; 63].

клонение расчётной величины от экспериментальной

$$\delta_{\text{состав}}(P_{\text{эксп.}}) = v_{\text{эксп.}}(P_{\text{эксп.}}) - v_{\text{расчёт}}(P_{\text{эксп.}}),$$

где v — мольная доля летучего компонента в газовой (y_1) или жидкой фазе (x_1), а индексы «эксп.» и «расчёт» относятся к экспериментальному и расчётному значениям, соответственно. В случае диаграммы плотностей рассматривалось относительное отклонение

$$\delta_{\rho} = 1 - \frac{\rho_{\text{расчёт}}(P_{\text{эксп.}})}{\rho_{\text{эксп.}}(P_{\text{эксп.}})},$$

где ρ — массовая плотность газовой (ρ_y) или жидкой (ρ_x) фазы. Наборы отклонений для каждой системы содержали по несколько изотерм.

Для уравнения состояния CP-PC-SAFT значение коэффициента k_{ij} указано на соответствующих фазовых диаграммах выше. Для случаев диаграмм с несколькими коэффициентами k_{ij} (нулевым и ненулевым) подсчёт метрик производился для случая $k_{ij} \neq 0$.

Результаты подсчёта метрик приведены в Таблице 10. За некоторым исключением, параметры жидкой фазы предсказываются хуже газовой обоими уравнениями состояния по отдельности. При этом в использованной параметризации, уравнение состояния А.И. Брусилковского для большинства систем лучше предсказывает составы. По точности предсказания плотностей уравнения состояния сравнимы, однако, для уравнения состояния CP-PC-SAFT в параметризации не учитывалась возможная зависимость парного коэффициента от температуры, в отличие от кубического уравнения состояния.

6.3 Выводы

В настоящей главе проведено сравнение предсказательной силы уравнений состояния А.И. Брусилковского и CP-PC-SAFT, описанных в Главе 3, на ряде экспериментальных данных по фазовому равновесию. Ряд чистых веществ представлен нормальными алканами с метана по н-декан, а также азотом, углекислым газом и сероводородом. Для чистых веществ рассмотрены зависимости от температуры давления насыщенных паров и равновесных плотностей фаз. Среди смесей рассмотрено 11 бинарных систем, включая системы н-алкан + н-алкан, неорганическое соединение + н-алкан и системы из неорганических веществ. Проведены расчёты диаграмм «давление-состав», а для некоторых систем рассмотрены плотности фаз. Ниже приведены выводы из сравнения моделей флюида с экспериментальными данными и между собой.

– Оба уравнения состояния предсказывают плотность и состав газовой фазы точнее, чем жидкой для большинства рассмотренных систем.

– Кубическое уравнение состояния в параметризации А.И. Брусилковского для большинства рассмотренных систем лучше предсказывает равновесные составы фаз. Однако, точность предсказания плотностей сосуществующих фаз лучше у уравнения состояния CP-PC-SAFT с параметризацией парного коэффициента.

Система	Параметр	Число точек	AAD	
			УрС Брус.	УрС CP-PC-SAFT
CH ₄ + C ₂ H ₆	y	44	0.007	0.014
	x	44	0.017	0.015
CH ₄ + n-C ₅ H ₁₂	y	36	0.026	0.010
	x	36	0.020	0.024
CH ₄ + n-C ₁₀ H ₂₂	ρ_y	23	0.044	0.052
	ρ_x	38	0.052	0.051
	y	61	0.006	0.015
	x	61	0.009	0.024
CO ₂ + n-C ₄ H ₁₀	ρ_y	26	0.049	0.031
	ρ_x	26	0.100	0.059
	y	45	0.026	0.013
	x	45	0.029	0.035
CO ₂ + n-C ₁₀ H ₂₂	y	37	0.002	0.005
	x	37	0.025	0.177
H ₂ S + n-C ₇ H ₁₆	y	33	0.014	0.025
	x	33	0.026	0.077
N ₂ + CO ₂	y	21	0.020	0.032
	x	21	0.005	0.010
N ₂ + CH ₄	y	34	0.034	0.012
	x	34	0.025	0.019
N ₂ + n-C ₄ H ₁₀	ρ_y	33	0.030	0.039
	ρ_x	33	0.036	0.038
	y	43	0.010	0.010
	x	43	0.011	0.026

ρ_y , ρ_x — массовые плотности газовой и жидкой фаз, соответственно; y , x — составы газовой и жидкой фаз, соответственно; величина AAD определена в (6.1). Таблица 10 — Оценка точности уравнений состояния А.И. Брусилковского и CP-PC-SAFT в предсказании фазового равновесия бинарных систем. Показано среднее арифметическое отклонений расчётных плотностей и составов фаз от экспериментальных.

– Кубическое уравнение состояния адекватно параметризовано в широком диапазоне давлений и температур для предсказания составов фаз. С осторожностью следует выбирать параметры при моделировании фазового равновесия при давлениях выше 20 МПа или температурах ниже 300 К.

– Уравнение CP-PC-SAFT требует параметризации бинарного коэффициента взаимодействия при большой разнице масс компонентов или присутствии (слабо) полярной молекулы. Обнаружено, что при нулевом коэффициенте может не предсказываться азеотропная точка системы. Для некоторых систем вероятна зависимость бинарного коэффициента от температуры.

Заключение

Работа посвящена решению задачи фазового равновесия в многокомпонентной смеси при изохорно-изотермических условиях. Алгоритмы решения разработаны и провалидированы на ряде систем размером от одного до семи компонентов. Проведён анализ отказоустойчивости и быстродействия полученных алгоритмов. Проведено сравнение предсказательной силы кубического и SAFT-уравнения состояния на ряде экспериментальных данных для систем, включающих углеводороды и типичные для природных месторождений примеси.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Программно реализован отказоустойчивый алгоритм расчёта неконгруэнтного фазового равновесия в изохорно-изотермической постановке. Предложенные алгоритмы и программное обеспечение работают с произвольным уравнением состояния.

2. Предложен метод анализа термодинамической устойчивости однофазного состояния смеси, не требующий обращения матрицы вторых производных, что существенно уменьшает вычислительную нагрузку по сравнению с методами, использующие метод Ньютона, и актуально для алгебраически-сложных моделей флюида. Кроме того, алгоритм хорошо масштабируется на число компонентов.

3. Проведены сравнительные изохорно-изотермические расчёты неконгруэнтного фазового равновесия смесей различной сложности с использованием уравнения состояния CP-PC-SAFT и (кубического) уравнения состояния А.И. Брусиловского.

4. Для параметризации парного коэффициента взаимодействия в уравнении состояния CP-PC-SAFT справедливы следующие утверждения:

- Параметризация может не требоваться для смесей нормальных алканов с близкими молярными массами;
- Параметризация требуется в смесях, содержащих неполярные и полярные молекулы;
- Параметризация требуется для корректного описания азеотропных свойств смесей.

5. При адекватной параметризации уравнение состояния CP-PC-SAFT имеет лучшую в сравнении с уравнением состояния А.И. Брусиловского точность

одновременного предсказания составов и плотностей фаз в термодинамическом равновесии.

Список сокращений и условных обозначений

AAD	average absolute deviation
BFGS	метод оптимизации Бройдена—Флетчера—Гольдфарба—Шанно
CP-PC-SAFT	Critical-Point Perturbed-Chain SAFT
NaN	Not a Number, особое состояние числа с плавающей точкой
NIST	National Institute of Standards and Technology
PC-SAFT	Perturbed-Chain SAFT
PT	изобарно-изотермический
SAFT	statistical associating fluid theory, статистическая теория ассоциированных жидкостей
VT	изохорно-изотермический
УрС или УРС	уравнение состояния

Список литературы

1. *Брусиловский, А.* Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа [Текст] / А. Брусиловский. — Москва : Грааль, 2002. — 575 с.
2. *Фортов, В.* Уравнения состояния вещества: от идеального газа до кварк-глюонной плазмы [Текст] / В. Фортов. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2012. — 492 с.
3. *Chen, Z.* Computational methods for multiphase flows in porous media [Text] / Z. Chen, G. Huan, Y. Ma. — Philadelphia : Society for Industrial, Applied Mathematics, 2006. — 531 p. — (Computational science & engineering).
4. *Gross, J.* Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules [Text] / J. Gross, G. Sadowski // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2001. — Vol. 40. — P. 1244—1260.
5. *Michelsen, M. L.* The isothermal flash problem. Part I. Stability [Text] / M. L. Michelsen // Fluid Phase Equilibria. — 1982. — Vol. 9. — P. 1—19.
6. *Michelsen, M. L.* The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation [Text] / M. L. Michelsen // Fluid Phase Equilibria. — 1982. — Vol. 9. — P. 21—40.
7. *Nichita, D. V.* Phase equilibrium calculations with quasi-Newton methods [Text] / D. V. Nichita, M. Petitfrere // Fluid Phase Equilibria. — 2015. — Vol. 406. — P. 194—208.
8. *Petitfrere, M.* On a choice of independent variables in Newton iterations for multiphase flash calculations [Text] / M. Petitfrere, D. V. Nichita // Fluid Phase Equilibria. — 2016. — Vol. 427. — P. 147—151.
9. *Petitfrere, M.* A comparison of conventional and reduction approaches for phase equilibrium calculations [Text] / M. Petitfrere, D. V. Nichita // Fluid Phase Equilibria. — 2015. — Vol. 386. — P. 30—46.
10. *Fathi, M.* Rapid multi-component phase-split calculations using volume functions and reduction methods [Text] / M. Fathi, S. Hickel // AIChE Journal. — 2021. — Vol. 67, no. 6.
11. *Mikyška, J.* A new thermodynamic function for phase-splitting at constant temperature, moles, and volume [Text] / J. Mikyška, A. Firoozabadi // AIChE Journal. — 2011. — Vol. 57. — P. 1897—1904.

12. *Mikyška, J.* Investigation of mixture stability at given volume, temperature, and number of moles [Text] / J. Mikyška, A. Firoozabadi // *Fluid Phase Equilibria*. — 2012. — Vol. 321. — P. 1–9.
13. *Nichita, D. V.* Fast and robust phase stability testing at isothermal-isochoric conditions [Text] / D. V. Nichita // *Fluid Phase Equilibria*. — 2017. — Vol. 447. — P. 107–124.
14. *Jindrová, T.* Fast and robust algorithm for calculation of two-phase equilibria at given volume, temperature, and moles [Text] / T. Jindrová, J. Mikyška // *Fluid Phase Equilibria*. — 2013. — Vol. 353. — P. 101–114.
15. *Jindrová, T.* General algorithm for multiphase equilibria calculation at given volume, temperature, and moles [Text] / T. Jindrová, J. Mikyška // *Fluid Phase Equilibria*. — 2015. — Vol. 393. — P. 7–25.
16. *Nichita, D. V.* New unconstrained minimization methods for robust flash calculations at temperature, volume and moles specifications [Text] / D. V. Nichita // *Fluid Phase Equilibria*. — 2018. — Vol. 466. — P. 31–47.
17. *Cismondi, M.* A new simple and efficient flash algorithm for T-v specifications [Text] / M. Cismondi, P. M. Ndiaye, F. W. Tavares // *Fluid Phase Equilibria*. — 2018. — Vol. 464. — P. 32–39.
18. *Polishuk, I.* Standardized Critical Point-Based Numerical Solution of Statistical Association Fluid Theory Parameters: The Perturbed Chain-Statistical Association Fluid Theory Equation of State Revisited [Text] / I. Polishuk // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2014. — Vol. 53. — P. 14127–14141.
19. *Polívka, O.* Compositional modeling in porous media using constant volume flash and flux computation without the need for phase identification [Text] / O. Polívka, J. Mikyška // *Journal of Computational Physics*. — 2014. — Vol. 272. — P. 149–169.
20. *Zakharov, S. A.* One-dimensional continuum model of two-phase flows in porous media [Text] / S. A. Zakharov, V. V. Pisarev, V. V. Chudanov // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2020. — Vol. 1556, no. 1. — P. 012064.
21. *Baker, L. E.* Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria [Text] / L. E. Baker, A. C. Pierce, K. D. Luks // *Society of Petroleum Engineers Journal*. — 1982. — Vol. 22, no. 05. — P. 731–742.

22. *Broyden, C. G.* A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations [Text] / C. G. Broyden // *Mathematics of Computation*. — 1965. — Vol. 19, no. 92. — P. 577—593.
23. *Nagarajan, N.* New strategy for phase equilibrium and critical point calculations by thermodynamic energy analysis. Part I. Stability analysis and flash [Text] / N. Nagarajan, A. Cullick, A. Griewank // *Fluid Phase Equilibria*. — 1991. — Vol. 62, no. 3. — P. 191—210.
24. *Michelsen, M. L.* Simplified flash calculations for Cubic Equations of State [Text] / M. L. Michelsen // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. — 1986. — Vol. 25, no. 1. — P. 184—188.
25. *Hager, W. W.* A New Conjugate Gradient Method with Guaranteed Descent and an Efficient Line Search [Text] / W. W. Hager, H. Zhang // *SIAM Journal on Optimization*. — 2005. — Vol. 16. — P. 170—192.
26. *Assael, M. J.* Correlation of high-pressure thermal conductivity, viscosity, and diffusion coefficients for n-alkanes [Text] / M. J. Assael, J. H. Dymond, V. Tselekidou // *International Journal of Thermophysics*. — 1990. — Vol. 11, no. 5. — P. 863—873.
27. *Ciotta, F.* Extended hard-sphere model for the viscosity of dense fluids [Text] / F. Ciotta, J. M. Trusler, V. Vesovic // *Fluid Phase Equilibria*. — 2014. — Vol. 363. — P. 239—247.
28. *Gerasimov, A.* Modeling and calculation of thermodynamic properties and phase equilibria of oil and gas condensate fractions based on two generalized multiparameter equations of state [Text] / A. Gerasimov, I. Alexandrov, B. Grigoriev // *Fluid Phase Equilibria*. — 2016. — Vol. 418. — P. 204—223.
29. *Grigoriev, B.* Application of multiparameter fundamental equations of state to predict the thermodynamic properties and phase equilibria of technological oil fractions [Text] / B. Grigoriev, I. Alexandrov, A. Gerasimov // *Fuel*. — 2018. — Mar. — Vol. 215. — P. 80—89.
30. *Michelsen, M. L.* State function based flash specifications [Text] / M. L. Michelsen // *Fluid Phase Equilibria*. — 1999. — Vol. 158—160. — P. 617—626.

31. *Nichita, D. V.* Isochoric Phase Stability Testing for Hydrocarbon Mixtures [Text] / D. V. Nichita, J.-C. de-Hemptinne, S. Gomez // Petroleum Science and Technology. — 2009. — Vol. 27, no. 18. — P. 2177—2191.
32. *Nocedal, J.* Numerical optimization [Text] / J. Nocedal, S. J. Wright. — 2nd ed. — New York : Springer, 2006. — 664 p.
33. *Smejkal, T.* Efficient solution of linear systems arising in the linearization of the VTN-phase stability problem using the Sherman-Morrison iterations [Text] / T. Smejkal, J. Mikyška // Fluid Phase Equilibria. — 2021. — Vol. 527. — P. 112832.
34. *Vidal, A.* Vapor-liquid equilibrium calculations at specified composition, density and temperature with the perturbed chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) equation of state [Text] / A. Vidal, P. Koukouvini, M. Gavaises // Fluid Phase Equilibria. — 2020. — Vol. 521. — P. 112661.
35. *Redlich, O.* On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. [Text] / O. Redlich, J. N. S. Kwong // Chemical Reviews. — 1949. — Vol. 44. — P. 233—244.
36. *Soave, G.* Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state [Text] / G. Soave // Chemical Engineering Science. — 1972. — Vol. 27, no. 6. — P. 1197—1203.
37. *Peng, D.-Y.* A New Two-Constant Equation of State [Text] / D.-Y. Peng, D. B. Robinson // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. — 1976. — Vol. 15, no. 1. — P. 59—64.
38. *Brusilovsky, A. I.* Mathematical Simulation of Phase Behavior of Natural Multicomponent Systems at High Pressures With an Equation of State [Text] / A. I. Brusilovsky // SPE Reservoir Engineering. — 1992. — Vol. 7. — P. 117—122.
39. New reference equation of state for associating liquids [Text] / W. G. Chapman [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 1990. — Vol. 29, no. 8. — P. 1709—1721.
40. *Benedict, M.* An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and *n*-Butane [Text] / M. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin // The Journal of Chemical Physics. — 1940. — Vol. 8, no. 4. — P. 334—345.

41. *Kunz, O.* The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004 [Text] / O. Kunz, W. Wagner // Journal of Chemical & Engineering Data. — 2012. — Vol. 57, no. 11. — P. 3032—3091.
42. *Alexandrov, I.* Generalized Fundamental Equation of State for the Normal Alkanes C₅–C₅₀ [Text] / I. Alexandrov, A. Gerasimov, B. Grigor'ev // International Journal of Thermophysics. — 2013. — Vol. 34, no. 10. — P. 1865—1905.
43. An Equation of State for Associating Fluids [Text] / G. M. Kontogeorgis [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 1996. — Vol. 35, no. 11. — P. 4310—4318.
44. *Kochenderfer, M. J.* Algorithms for optimization [Text] / M. J. Kochenderfer, T. A. Wheeler. — Cambridge, Massachusetts : The MIT Press, 2019. — 500 p.
45. *Pisarev, V. V.* Comparison of forcefields for molecular dynamics simulations of hydrocarbon phase diagrams [Text] / V. V. Pisarev, S. A. Zakharov // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — Vol. 946. — P. 012100.
46. *Linstrom, P.* NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69 [Text] / P. Linstrom. — 1997.
47. Comparison of CP-PC-SAFT and SAFT-VR-Mie in Predicting Phase Equilibria of Binary Systems Comprising Gases and 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids [Text] / A. Chiko [et al.] // Molecules. — 2021. — Vol. 26, no. 21. — P. 6621.
48. *Revels, J.* Forward-Mode Automatic Differentiation in Julia [Text] / J. Revels, M. Lubin, T. Papamarkou. — 2016. — arXiv: 1607.07892[cs]. — URL: <http://arxiv.org/abs/1607.07892>.
49. *Захаров, С. А.* Проверка термодинамической устойчивости фазы на основе квазиньютоновской оптимизации без явного вычисления гессиана [Текст] / С. А. Захаров, В. В. Писарев // Математическое моделирование. — 2023. — Т. 35, № 4. — С. 51—64.
50. Julia: A Fresh Approach to Numerical Computing [Text] / J. Bezanson [et al.] // SIAM Review. — 2017. — Vol. 59. — P. 65—98.
51. *Blinn, J. F.* How to Solve a Cubic Equation, Part 5: Back to Numerics [Text] / J. F. Blinn // IEEE Computer Graphics and Applications. — 2007. — Vol. 27, no. 3. — P. 78—89.

52. Phase Behavior of Methane-Pentane Mixture in Bulk and in Porous Media [Text] / V. P. Voronov [et al.] // Transport in Porous Media. — 2003. — Vol. 52. — P. 18.
53. *Zakharov, S.* CubicEoS.jl: extensible, open-source isothermal phase equilibrium calculations for fluids [Text] / S. Zakharov, V. Pisarev // Lecture Notes in Computer Science. — 2023. — Принято к публикации.
54. *Wichterle, I.* Vapor-liquid equilibrium of methane-ethane system at low temperatures and high pressures [Text] / I. Wichterle, R. Kobayashi // Journal of Chemical & Engineering Data. — 1972. — Vol. 17, no. 1. — P. 9—12.
55. Liquid-vapor equilibria for the N₂ + CH₄ + C₂H₆ system from 260 to 280 K [Text] / M. K. Gupta [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. — 1980. — Vol. 25, no. 4. — P. 313—318.
56. *Reiff, W.-E.* A static equilibrium apparatus for (vapour + liquid) equilibrium measurements at high temperatures and pressures Results for (methane + n-pentane) [Text] / W.-E. Reiff, P. Peters-Gerth, K. Lucas // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 1987. — Vol. 19. — P. 467—477.
57. Vapor-liquid equilibrium of methane-n-pentane system at low temperatures and high pressures [Text] / T.-C. Chu [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. — 1976. — Vol. 21, no. 1. — P. 41—44.
58. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems [Text] / H. H. Reamer [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry. — 1942. — Vol. 34, no. 12. — P. 1526—1531.
59. *Kay, W. B.* Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems n-butane-n-pentane and n-butane-n-hexane [Text] / W. B. Kay, R. L. Hoffman, O. Davies // Journal of Chemical & Engineering Data. — 1975. — Vol. 20. — P. 333—338.
60. *Brown, T.* Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide-ethane system [Text] / T. Brown, A. Kidnay, E. Sloan // Fluid Phase Equilibria. — 1988. — Vol. 40, no. 1/2. — P. 169—184.
61. Liquid-vapor equilibria at 250.00.deg.K for systems containing methane, ethane, and carbon dioxide [Text] / J. Davalos [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. — 1976. — Vol. 21, no. 1. — P. 81—84.
62. Vapor-liquid equilibria for the binary systems of nitrogen, carbon dioxide, and n-butane at temperatures from 220 to 344 K [Text] / T. Brown [et al.] // Fluid Phase Equilibria. — 1989. — Vol. 53. — P. 7—14.

63. *Shibata, S. K.* High-pressure vapor-liquid equilibria involving mixtures of nitrogen, carbon dioxide, and n-butane [Text] / S. K. Shibata, S. I. Sandler // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 1989. — Vol. 34, no. 3. — P. 291—298.
64. *Reamer, H. H.* Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the n-Decane-CO₂ System. [Text] / H. H. Reamer, B. H. Sage // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 1963. — Vol. 8. — P. 508—513.
65. *Nagarajan, N.* Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 2. Carbon dioxide + n-decane [Text] / N. Nagarajan, R. L. Robinson // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 1986. — Vol. 31. — P. 168—171.
66. *Shaver, R.* An automated apparatus for equilibrium phase compositions, densities, and interfacial tensions: data for carbon dioxide + decane [Text] / R. Shaver, R. Robinson, K. Gasem // *Fluid Phase Equilibria*. — 2001. — Vol. 179. — P. 43—66.
67. Equilibrium phase properties of the toluene-hydrogen sulfide and heptane-hydrogen sulfide binary systems [Text] / H.-J. Ng [et al.] // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 1980. — Vol. 25. — P. 51—55.
68. *Al-Sahhaf, T. A.* Liquid + vapor equilibria in the nitrogen + carbon dioxide + methane system [Text] / T. A. Al-Sahhaf, A. J. Kidnay, E. D. Sloan // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. — 1983. — Vol. 22, no. 4. — P. 372—380.
69. *Stryjek, R.* Low-temperature vapor-liquid equilibria of nitrogen-methane system [Text] / R. Stryjek, P. S. Chappellear, R. Kobayashi // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 1974. — Vol. 19. — P. 334—339.

Список рисунков

- 4.1 Изолинии нормы отличия матрицы Гессе $\nabla^2 D$ от единичной матрицы в LV' (а, б) и VL' (в, г) начальных приближениях для смеси метана (0.91) и н-пентана (0.09). Результаты для физических (а, в) и масштабированных (б, г) переменных. При расчётах использовано уравнение состояния А.И. Брусилковского (Раздел 3.1). 58
- 4.2 Изолинии нормы отличия матрицы Гессе $\nabla^2 D$ от единичной матрицы в LV' (а, б) и VL' (в, г) начальных приближениях для смеси семи компонентов (Таблица 5, См7). Результаты для физических (а, в) и масштабированных (б, г) переменных. При расчётах использовано уравнение состояния А.И. Брусилковского (Раздел 3.1). 59
- 4.3 Бинодали и критические точки смесей, рассчитанные из проверки стабильности. 62
- 4.4 Числа обусловленности матрицы Гессе $\nabla^2 D$ для LV' начального приближения при использовании а) масштабированных переменных, б) физических переменных. Слева в ряду число обусловленности в начальном приближении, справа — в найденном решении. 65
- 4.5 Числа обусловленности матрицы Гессе $\nabla^2 D$ для VL' начального приближения при использовании а) масштабированных переменных, б) физических переменных. Слева в ряду число обусловленности в начальном приближении, справа — в найденном решении. 66
- 4.6 Распределение числа итераций для смеси семи компонентов из всех начальных приближений и обоих видов переменных. Использовано уравнение состояния А.И. Брусилковского. 67
- 4.7 Тепловые карты числа итераций в диапазонах по концентрациям и температурам из двух начальных приближений. Слева — расчёт в переменных $2\sqrt{c'_i}$, справа — в переменных c'_i . Использовано уравнение состояния А.И. Брусилковского. 68
- 5.1 Результаты расчёта фазового равновесия для углекислого газа. 80
- 5.2 Результаты расчёта фазового равновесия для смеси метана и н-пентана. На б) также показано давление для смеси четырёх компонентов. 81

5.3	Результаты расчёта фазового равновесия смеси метана и н-пентана. Составы фаз при $T = 371$ К.	82
5.4	Результаты расчёта фазового равновесия для смеси четырёх компонентов.	82
5.5	Результаты расчёта фазового равновесия для смеси семи компонентов.	83
5.6	Тепловые карты чисел обусловленности матрицы Гессе задачи фазового расслоения для смеси семи компонентов при моделировании уравнением состояния CP-PC-SAFT.	84
5.7	Число итераций при решении задачи фазового расслоения. (а) Тепловая карта для смеси семи компонентов при моделировании уравнением состояния CP-PC-SAFT. (б) Зависимость среднего числа итераций от числа компонентов в смеси.	85
5.8	(а) Схема расчёта с волновым шаблоном. (б) Отношение общего числа итераций в «холодной» к «горячей» параллельной стратегии вычисления фазовой диаграммы в зависимости от числа компонентов в смеси.	88
5.9	Длительность расчётов фазовой диаграммы разных смесей в зависимости от числа потоков.	89
6.1	Давление насыщенных паров в зависимости от температуры для ряда чистых веществ. Точками указаны данные NIST [46].	94
6.2	Плотности фаз чистых веществ на бинодали в зависимости от температуры.	95
6.3	P_x фазовые диаграммы смеси метана и этана. Экспериментальные данные [54; 55].	96
6.4	P_x фазовые диаграммы смеси метана с н-пентаном. Экспериментальные данные [56; 57].	97
6.5	Метан и н-декан: P_x фазовые диаграммы и плотности фаз на бинодали в зависимости от давления. Экспериментальные данные [58].	98
6.6	Система н-бутан + н-гексан разных составов: P_T фазовая диаграмма и плотности жидкой фазы в точках кипения и плотности газовой фазы в точках росы в зависимости от температуры. Экспериментальные данные [46; 59].	99

6.7	Px фазовые диаграммы смеси углекислого газа с этаном. Экспериментальные данные [60; 61].	100
6.8	Px фазовые диаграммы смеси углекислого газа с н-бутаном. Экспериментальные данные [62; 63].	101
6.9	Плотности фаз в зависимости от давления на бинодали в системе углекислый газ + н-бутан. Экспериментальные данные [63].	101
6.10	Px фазовые диаграммы смеси углекислого газа с н-деканом. Экспериментальные данные [64—66].	102
6.11	Px фазовые диаграммы смесей (а) сероводорода и н-гептана, (б) азота и углекислого газа. Экспериментальные данные [62; 67; 68].	103
6.12	Px фазовая диаграмма смеси азота с метаном. Экспериментальные данные [69].	104
6.13	Смесь азота с н-бутаном. Px фазовые диаграммы смеси и зависимости плотностей фаз от давления на бинодали. Экспериментальные данные [62; 63].	105

Список таблиц

1	Значения параметров [1] уравнения состояния (3.2) для использованных в работе веществ.	35
2	Термодинамические параметры [46] чистых веществ, использованных в работе.	36
3	Значение коэффициентов [1] полинома (3.8) для расчёта параметра бинарного взаимодействия c_{ij}	38
4	Значения параметров уравнения состояния CP-PC-SAFT для использованных в работе веществ. Для всех веществ, за исключением H_2S , параметры взяты из работы [18], а для H_2S — из работы [47].	43
5	Составы (в мольных долях) смесей, использованных при расчётах проверки стабильности однофазного состояния.	60
6	Диапазоны концентраций и температур расчётов в проверке стабильности для исследованных смесей.	61
7	Среднее число итераций, требуемое на проверку стабильности из одного начального приближения.	70
8	Характеристики отказоустойчивости и быстродействия фазового расслоения.	84
9	Бинарные системы, использованные в сравнении моделей флюида с экспериментальными данными.	93
10	Оценка точности уравнений состояния А.И. Брусиловского и CP-PC-SAFT в предсказании фазового равновесия бинарных систем. Показано среднее арифметическое отклонений расчётных плотностей и составов фаз от экспериментальных.	107

Приложение А

Пример расчёта парожидкостного равновесия с использованием реализованного программного обеспечения

Программное обеспечение разработано на языке программирования Julia [50] в виде нескольких программных библиотек. Название, веб-адрес и назначение каждой библиотеки перечислены ниже.

– CubicEoS.jl содержит реализацию алгоритмов расчёта, описанных в Главах 4 и 5, и модуль с кубическим уравнением состояния А.И. Брусиловского (Раздел 3.1). Библиотека позволяет использовать VT алгоритмы с пользовательскими уравнениями состояния без изменения исходного кода CubicEoS.jl. <https://github.com/vvpisarev/CubicEoS.jl>.

– Downhill.jl содержит реализацию использованного метода оптимизации из Главы 2. <https://github.com/vvpisarev/Downhill.jl>.

– CP_PC_SAFT.jl содержит модуль расширения, позволяющий проводить расчёты в CubicEoS.jl с использованием уравнения состояния CP-PC-SAFT из Раздела 3.2. https://github.com/stepanzh/CP_PC_SAFT.jl.

– CubicEoSDatabase.jl содержит интерфейс для загрузки параметров уравнений состояния и базу параметров для кубического уравнения состояния. <https://github.com/stepanzh/CubicEoSDatabase.jl>.

В Листинге А.1 показан пример расчёта VT парожидкостного равновесия для смеси метана и н-пентана (Раздел 5.3). Расчёт выполнен в двухфазной области, в объёме 1 см^3 при температуре 371 К и общей концентрации смеси 5 кмоль/м^3 , использовано уравнение состояния А.И. Брусиловского.

Листинг А.1 Пример расчёта парожидкостного равновесия

```

using CubicEoS
using LinearAlgebra: dot, norm

mixture = CubicEoS.load(BrusilovskyEoS.Mixture;
                        names=("methane", "n-pentane"))

RT = 371 * CubicEoS.GAS_CONSTANT_SI
volume = 1e-6
nmol = [0.547413, 0.452587] * 5000 * volume

isconveged, isstable, stab = vt_stability(mixture, nmol, volume, RT)
@show isconveged, isstable # (true, false)

lowtpdconc = CubicEoS.concentrationwithlowesttpd(stab)
split = vt_split(mixture, nmol, volume, RT, lowtpdconc,
                 CubicEoS.VTSplitPhysicalState)

Pgas = pressure(mixture, split.nmolgas, split.volumegas, RT)
Pliq = pressure(mixture, split.nmolliq, split.volumeliq, RT)
@show Pgas # 8.56169e6
@show norm(abs(1 - Pliq/Pgas)) # 5.70655e-14

density(mixture, nmol, volume) =
    dot(nmol, molar_mass.(components(mixture))) / volume
@show density(mixture, split.nmolgas, split.volumegas) # 77.6240
@show density(mixture, split.nmolliq, split.volumeliq) # 442.233

satgas = split.volumegas / volume
satliq = split.volumeliq / volume
@show satgas # 0.645600
@show satliq # 0.354400

molfrac(nmolphase) = nmolphase / sum(nmolphase)
@show molfrac(split.nmolgas) # [0.861786, 0.138214]
@show molfrac(split.nmolliq) # [0.318325, 0.681675]

```