

На правах рукописи

Sign

Захаров Степан Алексеевич

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

Специальность 1.3.14 —
«Теплофизика и теоретическая теплотехника»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)».

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

Официальные оппоненты: **Фамилия Имя Отчество**,
доктор физико-математических наук, профессор,
Не очень длинное название для места работы,
старший научный сотрудник

Фамилия Имя Отчество,
кандидат физико-математических наук,
Основное место работы с длинным длинным длинным
длинным названием,
старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования с длинным длинным длинным длинным названием

Защита состоится **DD mmmmmmmm YYYY г. в XX часов** на заседании диссертационного совета **Д 123.456.78** при **Название учреждения** по адресу: **Адрес**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке **Название библиотеки**.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: **Адрес**, ученому секретарю диссертационного совета **Д 123.456.78**.

Автореферат разослан **DD mmmmmmmm**2023 года.
Телефон для справок: **+7 (0000) 00-00-00**.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 123.456.78,
д-р физ.-мат. наук

Sign **Фамилия Имя Отчество**

Общая характеристика работы

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 фазовые превращения. 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 [1]. 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, изобарно-изотермическая постановка неестественна для композиционной модели фильтрации и требует дополнительной процедуры для соблюдения законов сохранения масс компонентов. Естественной для модели является изохорно-изотермическая постановка задачи фазового равновесия. Решения задачи в этой постановке представлены в литературе гораздо реже изобарной, при этом изохорная постановка является перспективной, поскольку позволяет совершать согласованные расчёты течения напрямую. 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 фазового 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 [2]. 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 [3; 4] и решающие задачу фазового равновесия в изобарно-изотермической (PT) постановке. PT-постановка задачи обширно исследована. Разработанные методы основаны на решении нелинейной системы уравнений [4] или минимизации свободной энергии Гиббса [5]. Исследована замена переменных [3; 6] и разработаны методы по уменьшению числа переменных при использовании кубических уравнений состояния [7; 8]. 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 [9]. Разработаны алгоритмы проверки стабильности однофазного состояния [10; 11] и фазового расслоения [12–14]. Созданы алгоритмы, получаемые несложными изменениями существующих PT-алгоритмов [14; 15]. 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 [16] 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 квазиюноновских 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 фазового равновесия в VT постановке для композиционного моделирования течений в нефтегазоносных пластах.

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

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

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.

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, **шесть** глав, заключения и списков литературы, рисунков и таблиц. Полный объём диссертации составляет **120 страниц, 29 рисунков и 10 таблиц**. Список литературы содержит **62 наименования**.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована её цель, аргументирована научная новизна, обоснованы теоретическая и практическая значимости, представлены выносимые на защиту положения.

В **первой главе** представлен обзор литературы, относящейся к теме диссертации. В **разделах 1.1 и 1.2** представлен обзор алгоритмов и методов по решению задачи фазового равновесия в изобарно-изотермической и изохорно-изотермической постановках, соответственно. В **разделе 1.3** кратко представлено описание кубического и SAFT семейств уравнений состояния. В **разделе 1.4** приведена классификация методов оптимизации.

В работе задача изохорно-изотермического фазового равновесия ставится в виде задач ограниченной минимизации, которая формулируется следующим образом. Необходимо определить минимум функции $f(\mathbf{x}) : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ в области аргументов \mathcal{X} , формирующихся набором неравенств:

$$\mathbf{x}^* = \operatorname{argmin}_{\mathbf{x} \in \mathcal{X}} f(\mathbf{x}), \quad \mathcal{X} = \{\text{множество допустимых } \mathbf{x}\}. \quad (1)$$

Так, во **второй главе** представлен численный метод решения задачи (1). Он основан на методе Бройдена—Флетчера—Гольдфарба—Шанно (BFGS) [17]. Это квазиньютоновский детерминированный метод поиска безусловного локального минимума функции со сверхлинейным порядком сходимости. Метод строит серию приближений решения задачи (1) в виде

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k. \quad (2)$$

В **разделе 2.1** описан выбор направления спуска \mathbf{d}_k (см. (2)). Им является направление спуска метода BFGS с использованием «прямого» варианта обновления приближения матрицы вторых производных (матрицы Гессе). Вместо самого приближения используется его разложение Холецкого [17] для решения системы на направление спуска за квадратичное время. В **разделе 2.2** представлен алгоритм метода оптимизации.

Для выбора оптимального размера шага α_k (см. (2)) используется поиск вдоль направления, он описан в **разделе 2.3**. Алгоритм ищет шаг, удовлетворяющий строгим и приближённым условиям Вольфе [17; 18]. В поиске применяется кубическая интерполяция для экономии вычислений [17] и параболическое приближение условия достаточного убывания функции для лучшей численной устойчивости [18]. Введение в алгоритм параметра максимально-допустимой амплитуды шага позволяет использовать метод для ограниченной оптимизации.

В **третьей главе** представлено описание моделей флюида, используемых в работе: уравнение состояния А.И. Брусиловского [19] и CP-PC-SAFT авторства И. Полищука [16]. Обе модели носят обобщённый характер относительно моделируемых веществ и предназначены для предсказания свойств газов и жидкостей. Модели имеют ограничения на размер фазы и небольшое число параметров, определяющих флюид. Уравнения отличаются теоретическим базисом: первое уравнение относится к семейству кубических уравнений состояния (восходящее к уравнению состояния ван дер Ваальса), а второе уравнение относится к SAFT-семейству и является модификацией уравнения PC-SAFT [2].

Описанию уравнения состояния А.И. Брусиловского посвящён **раздел 3.1**, это уравнение явным образом определяет давление:

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

В разделе приведён вид уравнения на случаи одного компонента и смеси веществ, дана параметризация А.И. Брусиловского для использованных в работе веществ. Для решения задачи фазового равновесия требуется вид свободной энергии Гельмгольца. В разделе представлен её аналитический вывод из соотношений, полученных в работе [9].

В **разделе 3.2** приведено описание уравнения состояния CP-PC-SAFT на случаи чистого вещества и смеси веществ, дана параметризация И. Полищука для чистых веществ. Это уравнение определяет в явном виде свободную энергию Гельмгольца как сумму вкладов нескольких молекулярных взаимодействий

$$A^{\text{res}}(\mathbf{N}, V, T) = A^{\text{HS}} + A^{\text{chain}} + A^{\text{disp}}.$$

В свою очередь, необходимые производные (давление и химпотенциал, вторые производные) вычисляются в работе с использованием автоматического дифференцирования. Данное уравнение состояния существенно алгебраически сложнее кубического уравнения.

В **четвёртой главе** описывается проверка термодинамической устойчивости (стабильности) однофазного состояния в изохорно-изотермических условиях. Проверка является первым этапом расчёта фазового равновесия и используется для генерации начального приближения на стадии фазового расслоения.

В **разделе 4.1** ставится задача проверки стабильности. Для решения рассматриваются исходная однофазная система и возмущённая система с фазой-зародышем [3; 10]. В итоге задача формулируется в виде ограниченной минимизации объёмной плотности приведённой свободной энергии Гельмгольца

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

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

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

Если в минимуме $D < 0$, то однофазное состояние неустойчиво. Ограничениями минимизации выступают положительность концентрации фазы-зародыша $c'_i \geq 0$ и модельные ограничения. В **разделе 4.2** приводится вид производных, необходимых для решения задачи и показана замена переменных, приводящая часть матрицы Гессе, соответствующей идеальному газу, к единичной матрице [11].

Раздел 4.3 описывает алгоритм решения задачи. Он содержит вывод областей допустимых концентраций из модельных ограничений: в случае кубического уравнения вывод аналитический, а для CP-PC-SAFT используется численный подход. В алгоритме используется четыре начальных приближения решения по методике из работы [10], т.е. в общем случае, требуется четыре раза решить задачу минимизации. В конце раздела оценивается, является ли единичная матрица хорошим начальным приближением матрицы Гессе: в физических переменных это справедливо иногда, а в масштабированных переменных — в общем случае.

В **разделе 4.4** из проверки стабильности рассчитаны бинодали для ряда смесей (см. Таблица 1) и оценены положения критической точки. Расчёты эталонных смесей из 1, 4 и 7 компонентов качественно совпадают с расчётами из других работ. Расчёты смесей метан + n-пентан качественно совпадают с экспериментом [20], а количественно уравнение состояния CP-PC-SAFT лучше воспроизводит бинодаль вблизи соответствующих критических точек (Рисунок 1a).

В **разделе 4.5** анализируются отказоустойчивость и быстродействие алгоритма. Замена переменных положительно сказывается на обеих характеристиках. В расчётах с масштабированными переменными не наблюдалось отказов, в отличие от расчётов с физическими переменными. В масштабированных переменных число итераций не зависит от используемого уравнения состояния и слабо зависит от числа компонентов (Рисунок 16).

n	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
1	1	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	0.9805	—	0.0195	—	—
2	—	—	—	0.9655	—	0.0345	—	—
2	—	—	—	0.91	—	0.09	—	—
4	—	0.2463	—	0.2208	0.2208	—	—	0.3121
7	0.01556	0.0325	0.03329	0.82829	0.08552	—	0.01725	0.01684

Таблица 1 — Составы (в мольных долях) смесей, использованных при расчётах проверки стабильности однофазного состояния.

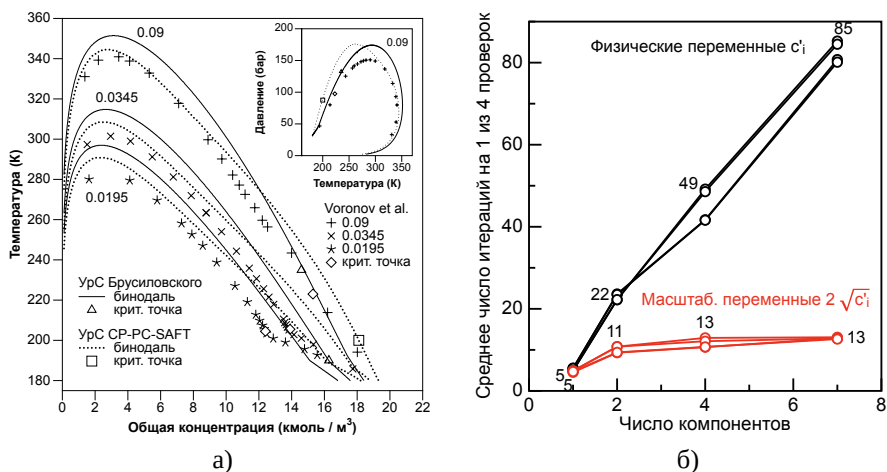


Рис. 1 — Проверка стабильности. (а) Бинодали смесей метан + н-пентан. (б) Среднее число итераций на проверку стабильности до и после замены переменных.

Глава 5 посвящена алгоритму расчёта двухфазного равновесия. Постановка задачи дана в **разделе 5.1**, она сводится к задаче минимизации свободной энергии Гельмгольца

$$(N', V') = \operatorname{argmin}_{N', V' \in S'} \Delta a(N', V'), \quad S' = \{\text{множество допустимых } (N', V')\}. \quad (4)$$

Множество допустимых состояний формируется физическими ограничениями (положительность количеств вещества и объёмов, балансные соотношения) и модельными ограничениями в виде неравенств.

В разделе 5.2 рассматриваются учёт ограничений задачи и выбор начального приближения. Физические ограничения задачи и модельные ограничения кубического уравнения состояния разрешаются аналитически, а ограничения для уравнения CP-PC-SAFT разрешаются численно. Начальное приближение для решения задачи (4) строится из состава фазы-зародыша, полученного в проверке стабильности, алгоритмическим подбором объёма такого, что $\Delta a < 0$. Приближение матрицы вторых производных инициализируется модифицированным разложением Холецкого истинной матрицы Гессе.

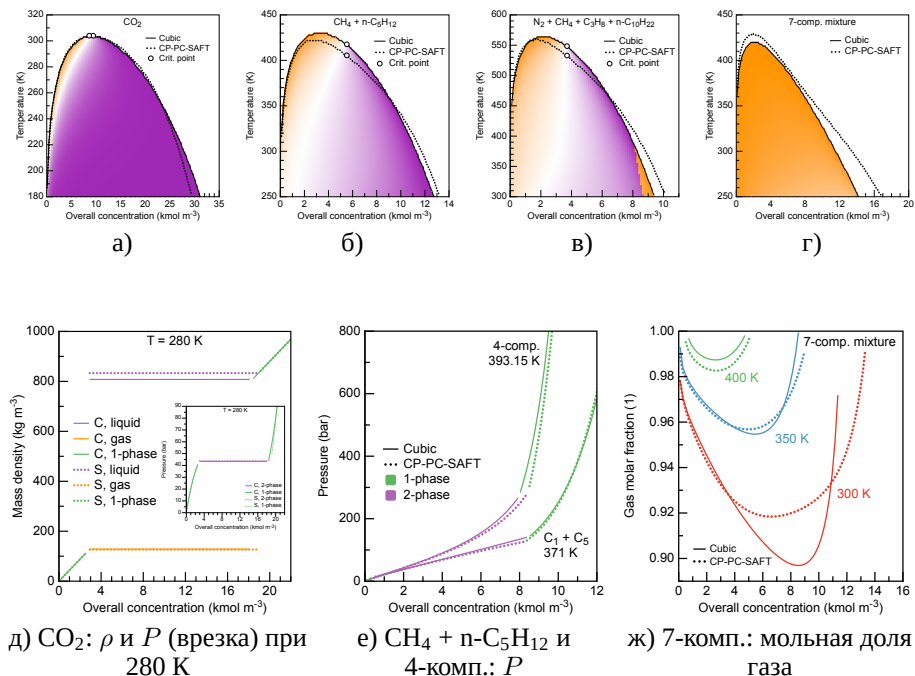


Рис. 2 — Результаты некоторых расчётов фазового равновесия с обоими уравнениями состояния. (а)-(г) Бинодали смесей от 1 до 7 компонентов с тепловой картой мольной доли газовой фазы. (д)-(ж) Изотермы некоторых величин тех же смесей в термодинамическом равновесии.

В разделе 5.3 приводятся результаты изохорно-изотермических расчётов фазового равновесия. Рассматриваются те же системы, что и в соответствующем разделе по проверке стабильности (раздел 4.4), за исключением смеси метан (0.547413) + n-пентан (0.452587). Проведённые для систем расчёты совпадают с имеющимися литературными данными (например, [12]), отличия обусловлены использованием других уравнений состояния. Пример расчёта с углекислым

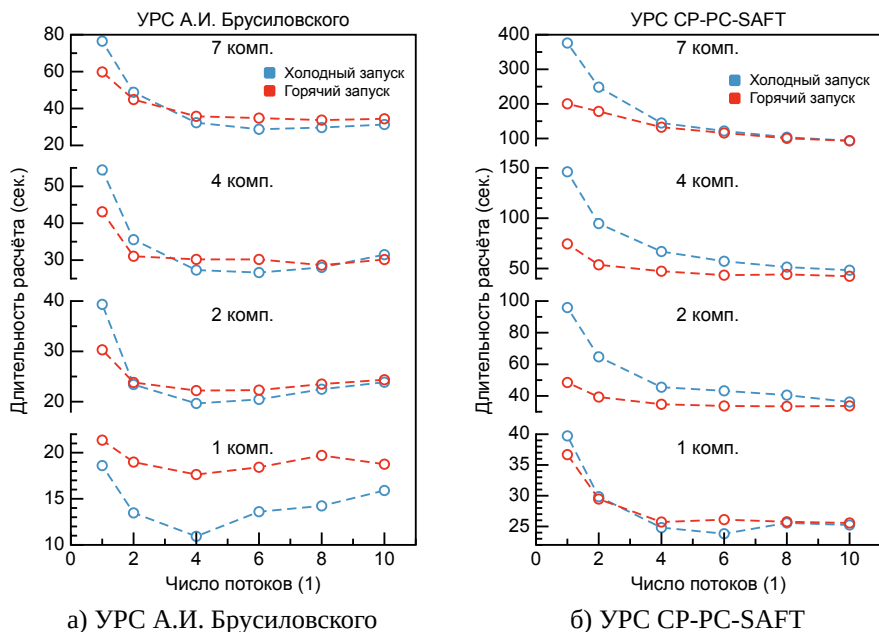
газом (см. Рисунки 2а и 2д) показывает способность отличать в VT расчёте состояния насыщенного пара от насыщенной жидкости для чистого вещества, что невозможно в RT расчёте. Некоторые расчёты смеси двух и четырёх компонентов показаны на Рисунках 2б, 2в и 2е. Наконец, расчёты (газоконденсатной) смеси семи компонентов по обоим уравнениям состояния предсказывают наличие ретроградной конденсации в широком диапазоне температур (см. Рисунки 2г и 2ж).

В разделе 5.4 даётся оценка быстродействия и отказоустойчивости алгоритма расчёта фазового расслоения. В отличие от расчётов проверки стабильности с масштабированными переменными, существуют отказы в работе алгоритма на некоторых входных данных. Общая доля отказов при расчёте фазовой диаграммы не превышала 0.32% (CP-PC-SAFT, смесь из семи компонентов). Длительность расчёта фазового расслоения линейно растёт с числом компонентов в смеси и не зависит от уравнения состояния.

В композиционной модели фильтрации после каждого «гидродинамического» шага необходимо рассчитывать фазовое равновесие в каждом узле пространственной сетки. Расчёты в узлах сетки независимы, их можно проводить параллельно. В связи с этим, в разделе 5.5 рассматривается эффективность многопоточной параллелизации расчётов фазовой диаграммы в диапазоне концентраций и температур (40000 задач на одну фазовую диаграмму). Рассмотрены «холодная» стратегия, в которой каждая задача решается на своём потоке, и «горячая» стратегия, в которой начальные приближения для новых расчётов генерируются из результатов прошедших расчётов. В «горячей» стратегии последовательность решения задач организована по волновому шаблону, начиная с края с наименьшей концентрацией и температурой, а фронт задач формируется динамически и решается многопоточно. В наиболее благоприятном сценарии в расчёте по «горячей» стратегии для проверки стабильности достаточно один раз вычислить D вместо минимизации, а двухфазное расслоение сходится за несколько итераций.

В «горячей» стратегии наблюдалось меньшее среднее число итераций, требуемых для сходимости задачи (и для проверки, и для расслоения). Однако расчёты по «горячей» стратегии не всегда быстрее расчётов по «холодной» (см. Рисунок 3). Например, «горячая» стратегия малоэффективна для кубического уравнения состояния и неактуальна при расчётах уже на четырёх потоках. Для расчётов смесей ($n > 1$) с уравнением состояния CP-PC-SAFT «горячая» стратегия сохраняет актуальность вплоть до 10 потоков, но её эффективность по сравнению с «холодной» падает. В целом, «горячая» стратегия рекомендуется к использованию с алгебраически-сложными уравнениями состояния (вроде SAFT-уравнений). Для кубического уравнения состояния эффективность параллелизации насыщается к 4-6 вычислительным потокам, а при расчётах с уравнением CP-PC-SAFT насыщение наступает позднее.

Глава 6 посвящена сравнению расчётов фазового равновесия по уравнениям состояния А.И. Брусиловского и CP-PC-SAFT с экспериментальными



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

Рис. 3 — Длительность расчётов фазовой диаграммы разных смесей в зависимости от числа потоков и уравнения состояния.

данными. Для расчётов использованы алгоритмы, представленные в предыдущих главах диссертации. Рассмотрены системы, состоящие из одного или двух компонентов. В результате анализа сравнения получены рекомендации для параметризации уравнения состояния CP-PC-SAFT.

В разделе 6.1 рассматриваются системы из одного компонента (чистые вещества). Рассмотрены расчёты давления насыщенных паров и плотностей на бинадали в зависимости от температуры. Ряд рассмотренных веществ составляют азот, углекислый газ, сероводород и нормальные алканы с метана по n -декан. Давления насыщенных паров азота, углекислого газа, метана и алканов с пропана по n -гептан лучше предсказывается уравнением состояния CP-PC-SAFT. Плотности на бинадах для всех веществ также лучше предсказываются уравнением состояния CP-PC-SAFT, исключение — сероводород, для которого точности предсказания по обоим уравнениям состояния совпадают.

В разделе 6.2 рассматривается фазовое равновесие 11 бинарных систем (Таблица 2). При выборе систем n -алканы разбивались на три группы по молекулярному весу. Типы рассмотренных фазовых диаграмм включают «давление-состав/плотность/температура» и «температура-плотность».

Система	Тип диаграммы	Диап. T (К)	P_{\max} (бар)
$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	P-x	158 — 280	70
$\text{CH}_4 + n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	P-x	176 — 411	18
$\text{CH}_4 + n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	P-x, P- ρ	344 — 511	350
$n\text{-C}_4\text{H}_{10} + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	P-T, T- ρ	380 — 510	40
$\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	P-x	207 — 270	35
$\text{CO}_2 + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	P-x, P- ρ	250 — 411	80
$\text{CO}_2 + n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	P-x	277 — 511	160
$\text{H}_2\text{S} + n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	P-x	311 — 411	100
$\text{N}_2 + \text{CO}_2$	P-x	220 — 250	170
$\text{N}_2 + \text{CH}_4$	P-x	113 — 172	50
$\text{N}_2 + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	P-x, P- ρ	250 — 411	270

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

Таблица 2 — Бинарные системы, использованные в сравнении моделей флюида с экспериментальными данными.

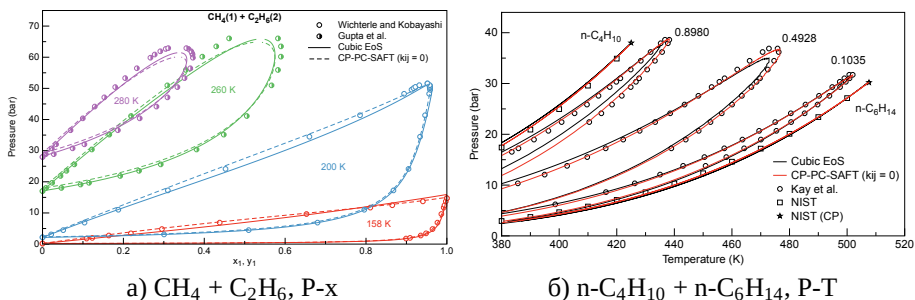


Рис. 4 — Фазовые диаграммы систем метан + этан (а) и н-бутан + н-гексан (б).

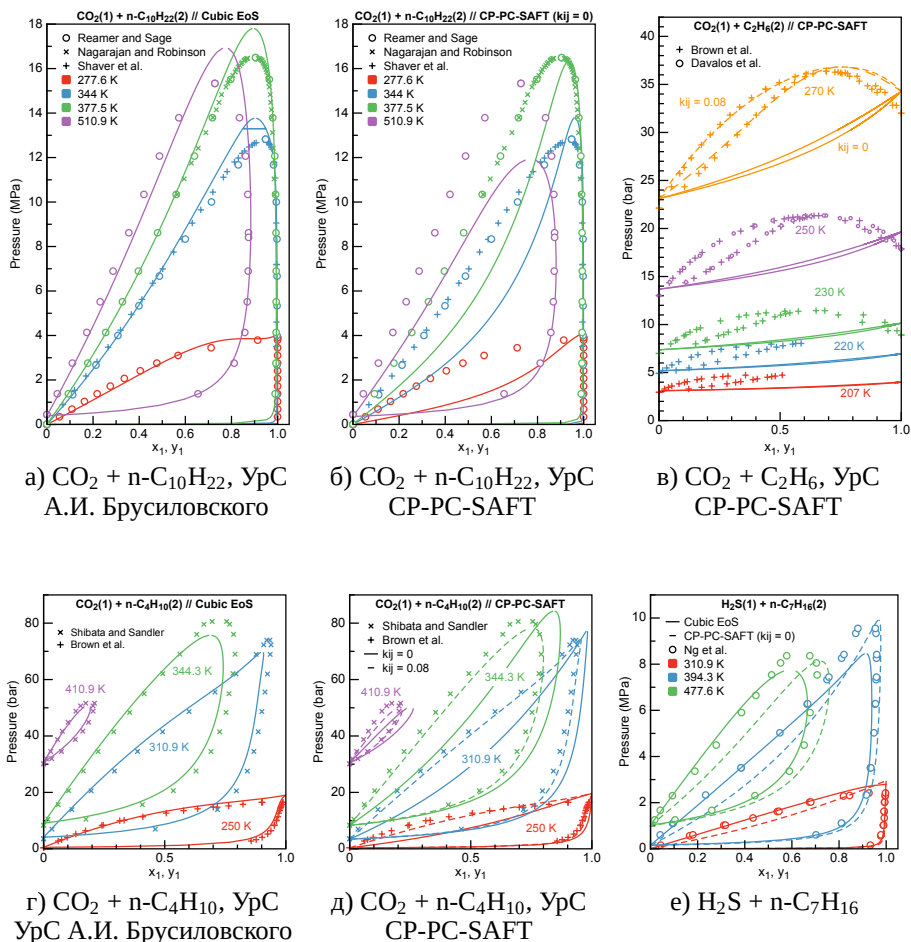


Рис. 5 — Фазовые диаграммы систем «(слабо) полярная молекула + n-алкан».

С нулевым парным коэффициентом взаимодействия k_{ij} уравнение состояния CP-PC-SAFT с хорошей точностью предсказывает фазовое равновесие в системах: $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, $\text{N}_2 + \text{CH}_4$ и $\text{N}_2 + \text{CO}_2$. Это позволяет предположить, что уравнение обладает хорошей точностью без параметризации для «симметричных» систем n-алканов (Рисунок 4).

Ненулевой парный коэффициент в уравнении CP-PC-SAFT требуется для остальных рассмотренных систем. Для некоторых из них коэффициент был подобран с целью демонстрации повышения точности модели. Среди систем можно выделить группу n-алкан + (слабо) полярная молекула (т.е. CO_2 или H_2S , Рисунок 5). Например, обнаружено в системе $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$ уравнением состояния

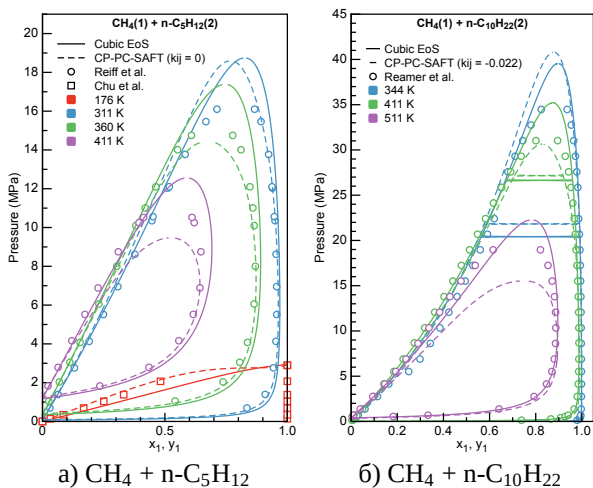
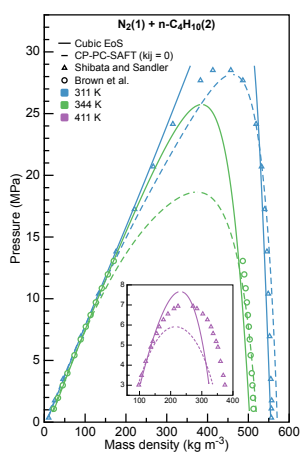


Рис. 6 — Фазовые диаграммы систем метан + н-пентан (а) и метан + н-декан (б).

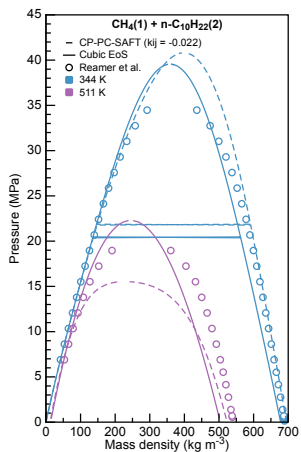
CP-PC-SAFT азеотропная точка предсказывается только при ненулевом коэффициенте k_{ij} (Рисунок 5в). Для (неполярных) систем из н-алканов $\text{CH}_4 + \text{n-C}_5\text{H}_{12}$ и $\text{CH}_4 + \text{n-C}_{10}\text{H}_{22}$ коэффициент k_{ij} , вероятно, зависит температуры (Рисунок 6). А для системы $\text{CO}_2 + \text{n-C}_4\text{H}_{10}$ зависимость k_{ij} от температуры если и присутствует, то слабая (Рисунок 5д).

При рассмотрении диаграмм «давление-состав» можно отметить, что уравнение CP-PC-SAFT, как правило, обладает большей точностью, чем уравнение состояния А.И. Брусиловского, в области температур, ниже критических температур компонентов.

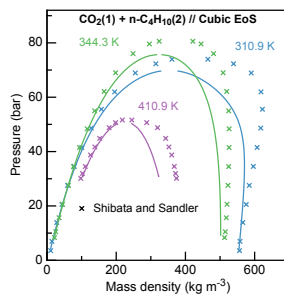
Отдельного внимания заслуживают результаты расчётов фазовых диаграмм плотностей (Рисунок 7). В использованной параметризации уравнение состояния CP-PC-SAFT лучше предсказывает равновесные плотности как жидкой, так и газовой фаз. В сочетании с лучшей или сопоставимой с кубическим уравнением состояния точностью предсказания равновесных составов, уравнение состояния CP-PC-SAFT позволяет проводить количественно более точные расчёты в композиционном моделировании фильтрации.



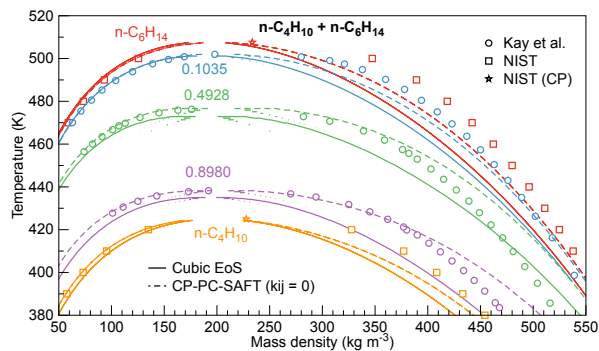
а) $N_2 + n-C_4H_{10}$



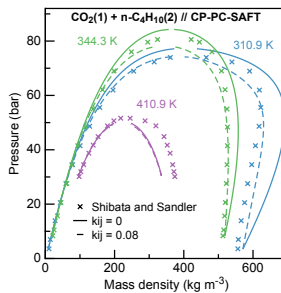
б) $CH_4 + n-C_{10}H_{22}$, P- ρ



в) $CO_2 + n-C_4H_{10}$, УРС
А.И. Брусиловского



г) $n-C_4H_{10} + n-C_6H_{14}$



д) $CO_2 + n-C_4H_{10}$, УРС
CP-PC-SAFT

Рис. 7 — Фазовые диаграммы плотностей нескольких бинарных систем.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые состоят в следующем:

1. Разработан и программно реализован отказоустойчивый алгоритм расчёта фазового равновесия в изохорно-изотермической постановке. В алгоритме проверки стабильности отказов не наблюдалось, для алгоритма фазового расслоения отказы наблюдались в размере не более 0.32% от общего числа расчётов. Предложенные алгоритмы и программное обеспечение работает с произвольным уравнением состояния.

2. Предложен метод анализа термодинамической устойчивости однофазного состояния смеси, не требующий вычисления 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. Параллельные расчёты фазовых диаграмм показали эффективность использования в качестве начальных приближений результатов смежных расчётов. Показано, что эффективность многопоточной параллелизации расчётов фазовой диаграммы у кубического уравнения состояния существенно ниже, чем у SAFT-уравнения.

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

5. 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 системах, состоящих из нормального алкана и (слабо) полярной молекулы;
- Параметризация требуется для описания смесей, обладающих азеотропными свойствами.

6. 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.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. *Захаров, С. А.* Проверка термодинамической устойчивости фазы на основе квазиньютоновской оптимизации без явного вычисления гесса [Текст] / С. А. Захаров, В. В. Писарев // Математическое моделирование. — 2023. — Т. 35, № 4. — С. 51—64.

- A2. *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.
- A3. *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.

Список литературы

1. *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).
2. *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.
3. *Michelsen, M. L.* The isothermal flash problem. Part I. Stability [Text] / M. L. Michelsen // *Fluid Phase Equilibria*. — 1982. — Vol. 9. — P. 1–19.
4. *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.
5. *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.
6. *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.
7. *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.
8. *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.
9. *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.
10. *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.
11. *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.

12. *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.
13. *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.
14. *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.
15. *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.
16. *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.
17. *Nocedal, J.* Numerical optimization [Text] / J. Nocedal, S. J. Wright. — 2nd ed. — New York : Springer, 2006. — 664 p.
18. *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.
19. *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.
20. 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.

Захаров Степан Алексеевич

Алгоритмы расчёта фазовых диаграмм флюидов на основе численной оптимизации

Автореф. дис. на соискание ученой степени **канд. физ.-мат. наук**

Подписано в печать _____.____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография _____