

# CubicEoS.jl — расширяемые изотермические вычисления фазового равновесия флюидов с открытым исходным кодом

Производительность кодов для моделирования материалов и веществ —  
Суперкомпьютерные дни в России 2023

Степан Алексеевич Захаров, В.В. Писарев

ОИВТ РАН, МФТИ

# CubicEoS.jl

## Обзор

- <https://github.com/vvpisarev/CubicEoS.jl>
- Создан на языке программирования Julia.
- Содержит решение задачи изохорного-изотермического фазового равновесия.
- Включает обобщённое кубическое уравнение состояния<sup>1</sup>. Есть 25 веществ.
- Расширяем на произвольные уравнения состояния. Есть MBWR<sup>2</sup>, CP-PC-SAFT<sup>3</sup>.
- Поддерживает автоматическое дифференцирование.

---

<sup>1</sup>A. I. Brusilovsky, *SPE Reservoir Engineering*, 1992, **7**, 117—122.

<sup>2</sup>B. A. Younglove и J. F. Ely, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1987, **16**, 577—798.

<sup>3</sup>I. Polishuk, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**, 14127—14141.

# VT задача фазового равновесия

## Обзор

- VT-постановка менее проработана, чем PT-постановка, но активно прорабатывается последнее десятилетие.
- Удобна для ряда задач: вычислительная гидродинамика с методом контрольного объёма; модели транспортных коэффициентов, коррелированных на плотность.
- Две стадии решения: проверка стабильности однофазного состояния и фазовое расслоение.
- Наиболее популярная модель флюида: кубическое уравнение состояния.
- Наиболее популярный численный метод решения: метод Ньютона.

# Свободная энергия Гельмгольца

## Задача фазового равновесия

$$a^I = a(\mathbf{N}, V, T) = -\frac{PV}{RT} + \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^n N_i \mu_i,$$

$$a^{II} = a(\mathbf{N}', V', T') + a(\mathbf{N}'', V'', T'').$$

$$\mathbf{N}' + \mathbf{N}'' = \mathbf{N}, \quad V' + V'' = V.$$

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

- J. Mikyška и A. Firoozabadi, *Fluid Phase Equilibria*, 2012, **321**, 1—9
- T. Jindrová и J. Mikyška, *Fluid Phase Equilibria*, 2013, **353**, 101—114

# Проверка стабильности однофазного состояния

## Задача проверки стабильности

Дана смесь  $n$  компонентов с количествами вещества  $\mathbf{N} = [N_1, \dots, N_n]^T$ , занимающая объём  $V$  при температуре  $T$ . Необходимо определить, является ли однофазное состояние смеси термодинамически устойчивым (стабильным).

## Задача оптимизации

Рассматриваются однофазная и система с фазой-зародышем  $N'_i \ll N_i$ ,  $V' \ll V$ .

$$RT \times D(\mathbf{c}', T) \equiv \lim_{V' \rightarrow 0} \frac{\Delta a}{V'} = \sum_{i=1}^n [\mu_i(\mathbf{c}', 1, T) - \mu_i(\mathbf{c}, 1, T)] c'_i - [P(\mathbf{c}', 1, T) - P(\mathbf{c}, 1, T)].$$

$$\min_{\mathbf{c}' \in \mathcal{C}'} D(\mathbf{c}'), \quad \mathcal{C}' = \{c'_i : c'_i \geq 0, \text{ и } c'_i \text{ удовлетворяют уравнению состояния}\}.$$

Если  $D < -10^{-5}$ , то однофазное состояние неустойчивое. Всего 4 попытки с разными начальными условиями.

J. Mikyška и A. Firoozabadi, *Fluid Phase Equilibria*, 2012, **321**, 1—9

## Двухфазное равновесие (расслоение)

### Задача двухфазного равновесия (расслоение)

Дана смесь  $n$  компонентов с количествами вещества  $\mathbf{N} = [N_1, \dots, N_n]^T$ , занимающая объём  $V$  при температуре  $T$ . Необходимо определить равновесные состояния фаз  $(\mathbf{N}', V')$  и  $(\mathbf{N}'', V'')$ .

### Задача оптимизации

$$\min_{\mathbf{N}', V' \in \mathcal{S}'} \Delta a(\mathbf{N}', V'),$$

$$\mathcal{S}' = \{(\mathbf{N}', V') : 0 \leq N'_i \leq N_i, 0 < V' < V \text{ и удовлетворяются требования УРС}\}.$$

Начальное приближение строится по концентрации фазы-зародыша  $\mathbf{c}'$ , полученной из проверки стабильности.

T. Jindrová и J. Mikyška, *Fluid Phase Equilibria*, 2013, **353**, 101—114

# Метод оптимизации

## Метод BFGS (Broyden—Fletcher—Goldfarb—Shanno)

- 1 Выбор направления спуска<sup>a</sup>  $\mathbf{d}_k = -\mathbf{B}_k^{-1}\nabla f(\mathbf{x}_k)$ .
- 2 Приближённая минимизация  $\varphi_k(\alpha) = f(\mathbf{x}_k + \alpha\mathbf{d}_k)$  поиском вдоль направления<sup>b</sup>.
- 3 Обновление решения  $\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_k\mathbf{d}_k$  и проверка критериев сходимости.
- 4 Если сходимость не достигнута, обновление приближения матрицы Гессе.

<sup>a</sup>J. Nocedal и S. J. Wright, *Numerical optimization*, Springer, New York, 2nd ed, 2006.

<sup>b</sup>W. W. Hager и H. Zhang, *SIAM Journal on Optimization*, 2005, **16**, 170—192.

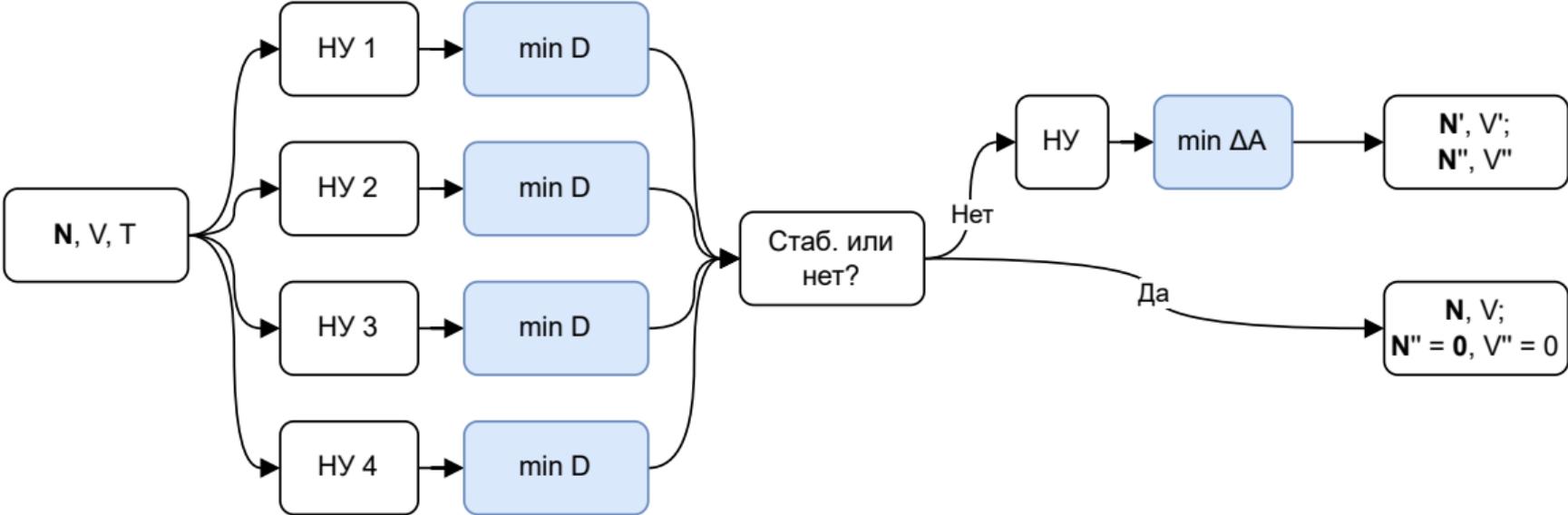
## Метод BFGS и метод Ньютона

Метод BFGS обладает сверхлинейной сходимостью (против квадратичной), но

- Решение системы на направление спуска за  $O(n^2)$  против  $O(n^3)$ .
- Вычисление  $\mathbf{B}_k$  (rank-2 update) против вычисления  $\nabla^2 f$  (и, возможно, разложения Холецкого).
- В РТ-постановке<sup>a</sup> BFGS сходился лишь на несколько итераций позднее, поэтому выигрыш по времени достигим за счёт более дешёвых итераций.

<sup>a</sup>D. V. Nichita и M. Petitfrere, *Fluid Phase Equilibria*, 2015, **406**, 194—208.

# Алгоритм решения



# Уравнения состояния

## УРС А.И. Брусиловского (1992)

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

$$(RT)^{-1} \times \mu_i(\mathbf{N}, V, T) = \ln N_i - \ln V + \ln \gamma_i. \quad (\text{Mikyska и Firoozabadi, 2011})$$

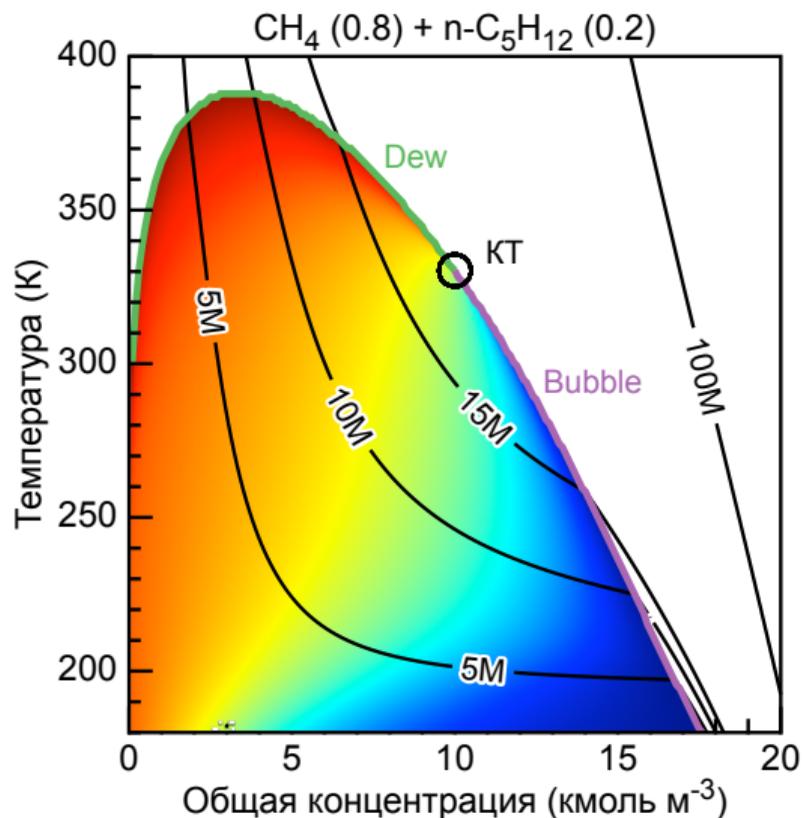
$$\ln \gamma_i(\mathbf{N}, V, T) = - \int_V^{+\infty} \left[ \frac{1}{\xi} - \frac{1}{RT} \frac{\partial P}{\partial N_i}(\mathbf{N}, \xi, T) \right] d\xi. \quad (\text{Mikyska и Firoozabadi, 2011})$$

## CP-PC-SAFT, И. Полищук (2014)

$$a(\mathbf{N}, V, T) = a^{ideal} + a^{hs} + a^{chain} + a^{disp}.$$

$$(RT)^{-1} \times \mu_i(\mathbf{N}, V, T) = \left( \frac{\partial a(\mathbf{N}, V, T)}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}, V, T}, \quad (RT)^{-1} \times P(\mathbf{N}, V, T) = \left( \frac{\partial a(\mathbf{N}, V, T)}{\partial V} \right)_{\mathbf{N}, T}.$$

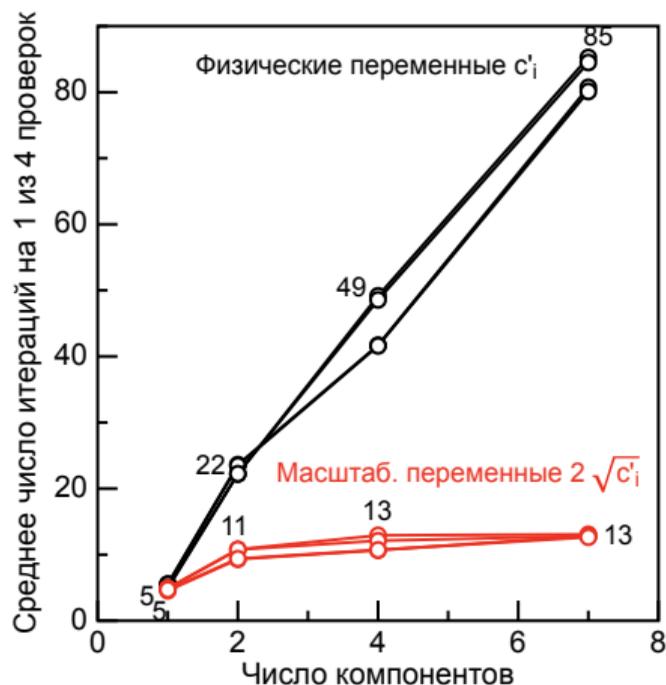
## Пример расчёта фазовой диаграммы



- Расчёты на сетке из концентраций (0—20 кмоль/м<sup>3</sup>) и температур (180—400 К).
- Красно-жёлто-синяя область — двухфазная; цветом показана мольная доля газовой фазы (красный = 1).
- Зелёная кривая — точки росы (dew).
- Фиолетовая кривая — точки начала кипения, пузырьковые точки (bubble).
- Чёрные кривые — изобары (МПа).

# Проверка стабильности

## Эффективность алгоритмов



### Физические переменные (концентрации) $c_i$

- Задача хуже обусловлена и требует  $\mathbf{B}_0 = \nabla^2 f$ .
- Требуемое число итераций линейно растёт.

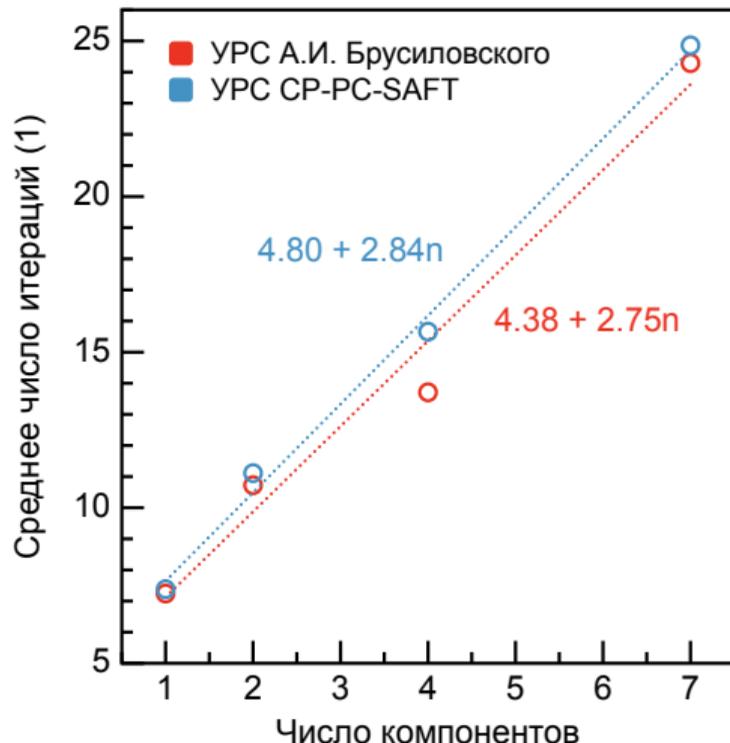
### Масштабированные переменные<sup>a</sup> $2\sqrt{c_i}$

<sup>a</sup>D. V. Nichita, *Fluid Phase Equilibria*, 2017, **447**, 107—124.

- Задача лучше обусловлена, Гессиан близок к единичной матрице и не требуется вообще<sup>a</sup>.
- Число итераций слабо зависит от размера системы.

<sup>a</sup>С. А. Захаров и В. В. Писарев, *Математическое моделирование*, 2023, **35**, 51—64.

# Фазовое расслоение



- Число итераций не зависит от уравнения состояния.
- Число итераций зависит линейно от числа компонентов, по 3 итерации на компонент.
- Вычислительная сложность фазового расслоения  $O(n^3)$ .
- Есть отказы: наибольшая доля 0.3% для смеси 7 компонентов, CP-PC-SAFT.

# Постановка теста

## Задача

Расчёт фазовой диаграммы смеси в диапазоне концентраций и температур. Используется равномерная сетка  $200 \times 200 = 40000$ . Процессор AMD EPYC 7351, 16-core, 64 GiB.

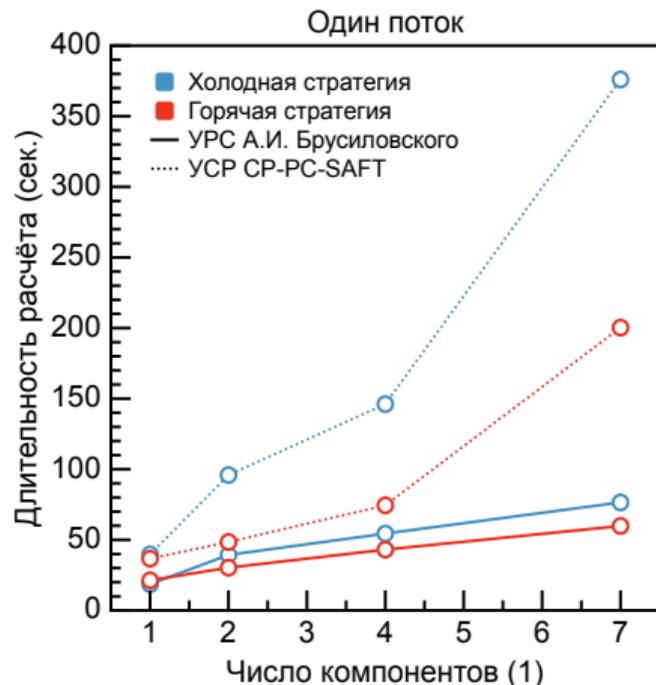
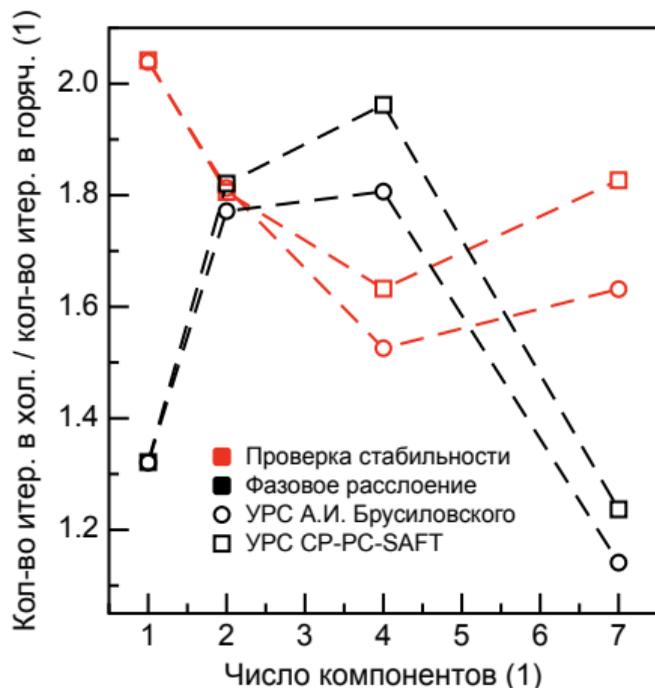
## Холодная стратегия

Расчёты выполняются независимо друг от друга во всех узлах сетки на доступном количестве потоков. Задачи перемешиваются и раздаются потокам, время перемешивания и создания задач не учитывается.

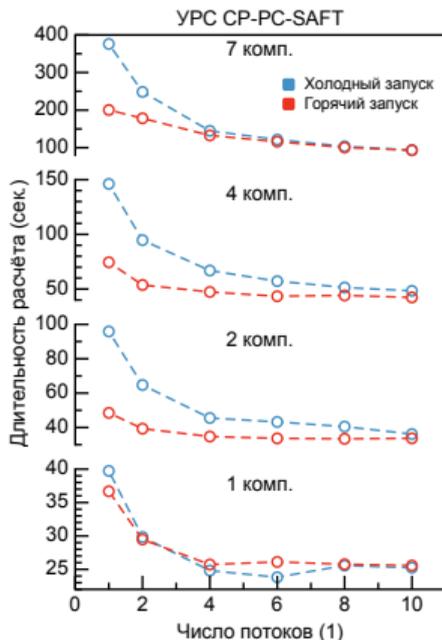
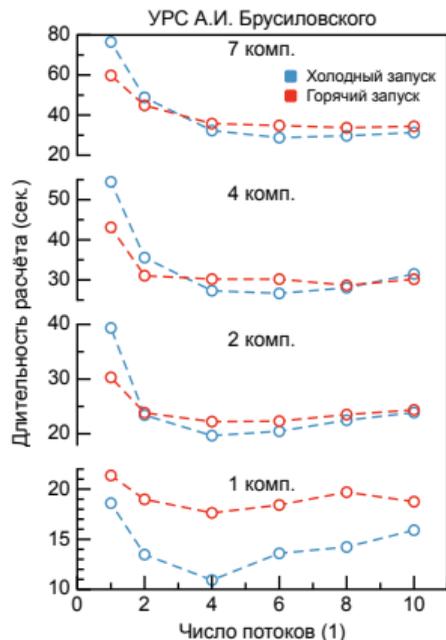
## Горячая стратегия

Расчёты выполняются по волновому шаблону, при этом в точке новой волны начальное приближение решения строится по рассчитанным ранее соседям. Задачи формируются динамически (фронт волны) и раздаются потокам.

# Эффективность горячей стратегии



# Эффективность параллелизации



- Кубический Урс — насыщение эффективности параллелизации на 4-6 потоках.
- Горячая стратегия особенно эффективна для SAFT-Урс на небольшом числе потоков.
- Горячая стратегия неэффективна для кубического Урс при использовании более двух потоков.

## Выводы

- CubicEoS.jl — open-source программный пакет для VT расчётов фазового равновесия на основе квазиньютоновской оптимизации. Использовать можно произвольное уравнение состояния флюида, можно использовать автоматическое дифференцирование.
- Разработанный алгоритм фазового равновесия обладает высокой отказоустойчивостью. Протестирован на смесях углеводородов и типичных примесях в природных месторождениях.
- При расчётах фазового равновесия с простым уравнением состояния стоит использовать малое число потоков. У более сложных уравнений (SAFT) запас параллелизации гораздо выше.
- При однопоточных расчётах рекомендуется использовать стратегии с генерацией начальных условий из предыдущих расчётов. Например, в гидродинамических расчётах можно использовать решение на предыдущем временном слое.