

УДК 519.622

Л.В. Кнауб, А.Е. Новиков, Е.А. Новиков

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ВТОРОГО ПОРЯДКА ДЛЯ НЕЯВНЫХ СИСТЕМ*

Построен двухстадийный L -устойчивый метод второго порядка для решения неявных систем. Метод отличается от классических схем приближенным нахождением производной решения. Приведены результаты численного моделирования кинетики химической реакции.

Ключевые слова: дифференциально-алгебраическая задача, метод типа Розенброка, химическая кинетика.

L.V. Knaub, A.E. Novikov, E.A. Novikov

MODELING OF THE CHEMICAL REACTION KINETICS BY THE SECOND ORDER METHOD FOR IMPLICIT SYSTEMS

The two-stage L -stable method of the second order for solving the implicit systems is developed. The method differs from the classical schemes by the approximate finding of the solution derivative. The numerical modeling results of the chemical reaction kinetics are presented.

Key words: differential-algebraic problem, the method of Rosenbrock type, chemical kinetics.

Введение. При моделировании кинетики некоторых химических реакций возникает проблема решения задачи Коши для жестких систем, не разрешенных относительно производной вида [1]

$$F(x, x', t) = 0, \quad x(t_0) = x_0, \quad t_0 \leq t \leq t_k, \quad (1)$$

где x и F – вещественные N -мерные вектор-функции; t – независимая переменная. Современные численные методы обычно предполагают задание явной зависимости производной [1–2], то есть

$$x' = f(t, x), \quad x(t_0) = x_0, \quad t_0 \leq t \leq t_k. \quad (2)$$

Приведение задачи (1) к виду (2) требует дополнительных затрат на шаг интегрирования, которые связаны с обращением матрицы F_y . Разрешенная задача (2) жесткая, что приводит к необходимости применения L -устойчивых методов, которые нуждаются в обращении матрицы Якоби. Наиболее известные алгоритмы решения задачи (1) основаны на многошаговых численных формулах [3]. Однако многие практические задачи описываются жесткими непрерывно-дискретными системами, которые в современной литературе называют гибридными задачами [4]. Для них характерным является непрерывное описание режимов, смена которых происходит дискретно. В такой ситуации многошаговые методы могут быть малоэффективны. При решении жестких задач широкое распространение получили методы типа Розенброка [5]. Здесь построен двухстадийный L -устойчивый метод второго порядка точности решения неявных задач. Метод отли-

* Работа поддержана грантом РФФИ (проект №14-01-00047).

чается от классических схем типа Розенброка приближенным нахождением производной решения. Приведены результаты численного моделирования кинетики химической реакции.

Численная схема. Используя обозначение $x' = y$, задачу (1) можно переписать в виде системы дифференциально-алгебраических уравнений

$$x' = y, \quad F(x, y, t) = 0, \quad t_0 \leq t \leq t_k. \quad (3)$$

с начальными условиями $x(t_0) = x_0$ и $y(t_0) = y_0$. Дополнительное условие $y(t_0) = y_0$ можно вычислить, например, решая задачу $F(x_0, y, t_0) = 0$ методом установления [6]. Ниже будем предполагать существование и единственность решения задачи (3) и невырожденность матрицы $D_n = F_{ny} + ahF_{nx}$, где a – числовой коэффициент, h – шаг интегрирования, а F_{ny} и F_{nx} – частные производные функции $F(x, y, t)$, вычисленные в точке t_n . Тогда m -стадийный метод типа Розенброка для численного решения задачи (3) имеет вид [6]

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_n + \sum_{i=1}^m p_i k_i^x, \quad y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^m p_i k_i^y, \\ D_n k_i^x &= hF_{ny} \cdot \left(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j^y \right) - ah^2 F_{nt} - \\ &- hF \left(x_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j^x, y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j^y, t_n + h \cdot \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} \right), \\ k_i^y &= \frac{1}{ah} \left[k_i^x - h \cdot \left(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j^y \right) \right], \end{aligned} \quad (4)$$

где a, p_i, β_{ij} – числовые коэффициенты. При применении численных формул (4) для решения задачи (2) получим классические методы типа Розенброка [5]. Так как y_0 вычисляется приближенно, будем предполагать выполненным соотношение $\|F(x_0, y_0, t_0)\| \leq Ch^p$, где $\|\cdot\|$ – некоторая норма в R^N , C – константа, не зависящая от величины шага интегрирования, p – порядок точности метода.

Для решения (3) рассмотрим формулу типа Розенброка вида

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_n + p_1 k_1^x + p_2 k_2^x, \quad y_{n+1} = y_n + p_1 k_1^y + p_2 k_2^y, \\ D_n k_1^x &= h \left[F_{ny} \cdot y_n - ahF_{nt} - F_n(x_n, y_n, t_n) \right], \quad k_1^y = a^{-1} (k_1^x - h y_n) / h, \\ D_n k_2^x &= hF_{ny} \cdot (y_n + \beta_{21} k_1^y) - ah^2 F_{nt} - hF_n(x_n + \beta_{21} k_1^x, y_n + \beta_{21} k_1^y, t_n + \beta_{21} h), \\ k_1^y &= a^{-1} \left[k_2^x - h (y_n + \beta_{21} k_1^y) \right] / h. \end{aligned} \quad (5)$$

Разложим стадии k_i^x и k_i^y в ряды Тейлора по степеням h и подставим в первую формулу (5). Сравнивая полученное представление приближенного решения с рядом Тейлора для точного решения, получим условия второго порядка точности схемы (5)

$$p_1 + p_2 = 1, \quad \beta_{21} p_2 = 0.5 - a.$$

Разлагая $F_{n+1} = F(x_{n+1}, y_{n+1}, t_{n+1})$ в ряд Тейлора с учетом (6), получим

$$F_{n+1} = a^{-2}(a^2 - 2a + 0.5)F_n + O(h^2).$$

Условие $F_{n+1}=O(h^2)$ приводит к уравнению $a^2-2a+0.5=0$. Данное соотношение обеспечивает L -устойчивость схемы (5) при решении разрешенной задачи. Уравнение $a^2-2a+0.5=0$ имеет два вещественных корня. Из численных экспериментов следует, что корень $a=1-0.5\sqrt{2}$ предпочтительнее, потому что он приводит к более эффективным расчетам. Требование L -устойчивости промежуточной численной формулы приводит к соотношению $\beta_{21}=a$. В результате получим коэффициенты L -устойчивого метода (5) второго порядка

$$p_1 = \beta_{21} = a = 1 - 0.5\sqrt{2}, \quad p_2 = 1 - a = 0.5\sqrt{2}.$$

Контроль точности. Неравенство для контроля точности построим по аналогии [6–8], то есть на каждом шаге следует проверять неравенство

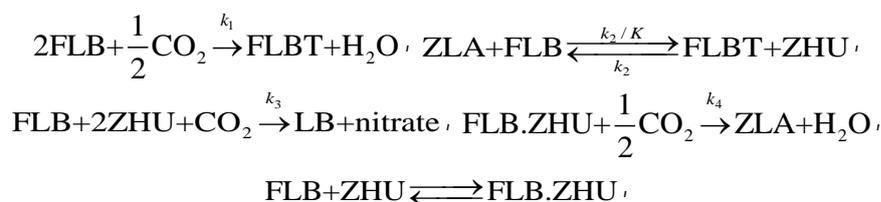
$$\|k_2^x - k_1^x\| \leq \varepsilon,$$

где k_1^x и k_2^x заданы при описании численной схемы (5), ε – требуемая точность расчетов, где $\|\cdot\|$ – некоторая норма в R^N . В расчетах использовалась норма

$$\|\zeta_n\| = \max_{1 \leq i \leq N} \left\{ \frac{|\zeta_n^i|}{|x_n^i| + r} \right\},$$

где r – положительное число. Если $|y_n^i| < r$, то по i -й компоненте решения контролируется абсолютная ошибка $r\varepsilon$; в противном случае контролируется относительная ошибка ε . В отличие от методов типа Розенброка решения разрешенных систем производная в численной формуле (5) вычисляется приближенно, и поэтому при выборе шага дополнительно проверяется неравенство $\|D_n^{-1}F_n\| \leq \varepsilon$.

Тестовый пример. Задача взята из [9], схема реакции имеет вид



где k_i есть константа скоростей стадий. Последнее уравнение реакции описывает равновесие. Значение K_s вычисляется по формуле

$$K_s = [\text{FLB} \cdot \text{ZHU}] / ([\text{FLB}] \cdot [\text{ZHU}])$$

и используется для оценки остальных параметров. Скорости элементарных стадий вычисляются следующим образом:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 \cdot [\text{FLB}]^4 \cdot [\text{CO}_2]^{1/2}, \quad r_2 = k_2 \cdot [\text{FLBT}] \cdot [\text{ZHU}], \quad r_3 = K^{-1} \cdot k_2 \cdot [\text{FLB}] \cdot [\text{ZLA}], \\ r_4 &= k_4 \cdot [\text{FLB}] \cdot [\text{ZHU}]^2, \quad r_5 = k_4 \cdot [\text{FLB} \cdot \text{ZHU}]^2 \cdot [\text{CO}_2]^{1/2}. \end{aligned}$$

Приток углекислого газа на единицу объема обозначается через F_{in} , где k/A – коэффициент массопереноса, H – константа Генри и $p(\text{CO}_2)$ – парциальное давление углекислого газа. В расчетах значение дав-

ления $p(\text{CO}_2)$ предполагается независимым от углекислого газа $[\text{CO}_2]$, причем $k_1=18,7$, $k_2=0,58$, $k_3=0,09$, $k_4=0,42$, $K=34,4$, $klA=3,3$, $K_s=115,83$, $H=737$ и $p(\text{CO}_2)=0,9$.

Процесс начинается путем смешивания 0,444 моль/литр реагента FLB с 0,007 моль/литр элемента ZHU. В начальный момент времени концентрация углекислого газа полагается равным 0,00123 моль/литр. По переменной y_6 начальное условие задается формулой $y_{0,6}=K_s \cdot y_{0,1} \cdot y_{0,4}$. По остальным компонентам начальные условия равны нулю. Теперь, вводя обозначения концентраций реагентов по формулам $y_1=[\text{FLB}]$, $y_2=[\text{CO}_2]$, $y_3=[\text{FLBT}]$, $y_4=[\text{ZHU}]$, $y_5 = [\text{ZLA}]$ и $y_6=[\text{FLB.ZHU}]$, получим систему уравнений вида

$$My' = f(y), \quad y(0) = y_0, \quad y'(0) = y'_0, \quad y \in R^6, \quad 0 \leq t \leq 180. \quad (6)$$

Ранг матрицы M равен пяти и она имеет вид

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Функция $f(y)$ записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} f_1 &= -2r_1 + r_2 - r_3 - r_4, & f_2 &= -0.5r_1 - r_4 - 0.5r_5 + F_{in}, & f_3 &= r_1 - r_2 + r_3, \\ f_4 &= -r_2 + r_3 - 2r_4, & f_5 &= r_2 - r_3 + r_5, & f_6 &= K_s \cdot y_1 \cdot y_4 - y_6. \end{aligned}$$

Значения переменных r_i , $1 \leq i \leq 5$, и F_{in} задаются формулами:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 \cdot y_1^4 \cdot y_2^{1/2}, & r_2 &= k_2 \cdot y_3 \cdot y_4, & r_3 &= \frac{1}{K} k_2 \cdot y_1 \cdot y_5, \\ r_4 &= k_3 \cdot y_1 \cdot y_4^2, & r_5 &= k_4 \cdot y_6^2 \cdot y_2^{1/2}, \\ F_{in} &= klA \cdot [p(\text{CO}_2)/H - y_2]. \end{aligned}$$

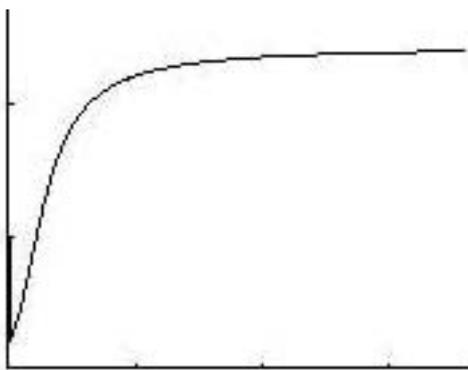
Начальные условия имеют вид

$$y_0 = (0.444, 0.00123, 0., 0.007, 0., K_s \cdot y_{0,1} \cdot y_{0,4})^T, \quad y'_0 = f(y_0).$$

Результаты расчетов. Расчеты проводились на PC Intel(R) Core(TM) i7-3770S CPU@3.10GHz с двойной точностью. Задаваемая точность ε расчетов полагалась равной 10^{-2} . Моделирование выполняется на интервале времени $[0, 180]$. Решение в конце интервала интегрирования имеет вид

$$\begin{aligned} y_1 &= 0.115, & y_2 &= 0.120 \cdot 10^{-2}, & y_3 &= 0.161, \\ y_4 &= 0.366 \cdot 10^{-3}, & y_5 &= 0.171 \cdot 10^{-1}, & y_6 &= 0.487 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Зависимость концентрации CO_2 от времени приведена на рисунке.



Зависимость концентрации CO_2 от времени

Заключение. Из результатов сравнения построенного алгоритма интегрирования с методом типа Розенброка для разрешенных задач следует, что эффективности алгоритмов отличаются незначительно. Отсюда можно сделать вывод, что построенный алгоритм можно применять для решения как разрешенных, так и неразрешенных относительно производной задач.

Литература

1. Хайрер Э., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи. – М.: Мир, 1999. – 685 с.
2. Хайрер Э., Нерсетт С., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Нежесткие задачи. – М.: Мир, 1990. – 512 с.
3. Gear C.W., Petzold L. ODE methods for solution differential-algebraic systems // SIAM J. Numerical Analysis. – 1984. – Vol. 21, № 4. – P. 716–728.
4. Новиков Е.А., Шорников Ю.В. Компьютерное моделирование жестких гибридных систем. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2012. – 451 с.
5. Rosenbrock H.H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations // Computer. – 1963. – № 5. – P. 329–330.
6. Новиков Е.А., Юматова Л.А. Некоторые методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений, неразрешенных относительно производной // ДАН СССР. – 1987. – Т. 295, № 4. – С. 809–812.
7. Демидов Г.В., Новиков Е.А. Оценка ошибки одношаговых методов интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений // Численные методы механической сплошной среды. – 1985. – Т. 16, №1. – С. 27–39.
8. Новиков Е.А. Явные методы для жестких систем. – Новосибирск: Наука, 1997. – 197 с.
9. Mazzia F., Magherini C. Test set for initial value problem solvers. – Department of mathematics University of Bari, Italy, 2008. – 295 p.

