

УДК 519.622

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРЕГОНАТОРА (2,1)-МЕТОДОМ РЕШЕНИЯ ЖЕСТКИХ ЗАДАЧ

Е. А. Новиков<sup>1</sup>

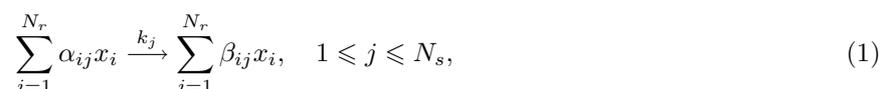
Описан алгоритм формирования дифференциальных уравнений химической кинетики. Численное моделирование модифицированного орегонатора проведено  $L$ -устойчивым (2,1)-методом решения жестких неавтономных задач. Приведены результаты расчетов. Работа поддержана грантами РФФИ № 08-01-00621 и Президента РФ НШ-3431.2008.9.

**Ключевые слова:** химическая кинетика, орегонатор, жесткая задача,  $L$ -устойчивый метод, контроль точности.

**1. Введение.** Моделирование кинетики химических реакций применяется при исследовании разнообразных химических процессов. Предметом изучения являются временные зависимости концентраций реагентов, которые являются решением задачи Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений химической кинетики. Трудности решения таких задач связаны с жесткостью и большой размерностью. Современные методы решения жестких задач используют декомпозицию матрицы Якоби системы уравнений с выбором главного элемента по строке или столбцу, а иногда и по всей матрице. При большой размерности исходной задачи декомпозиция практически полностью определяет общие вычислительные затраты. Для повышения эффективности расчетов в ряде алгоритмов используется замораживание матрицы Якоби, т.е. применение одной матрицы на нескольких шагах [1, 2]. Наиболее успешно этот подход применяется в алгоритмах на основе многошаговых методов и, в частности, в формулах дифференцирования назад [3]. Хуже обстоит дело в алгоритмах интегрирования на основе известных безытерационных методов, к которым относятся методы типа Розенброка и их различные модификации [1].

Здесь приведен алгоритм формирования правой части и матрицы Якоби дифференциальных уравнений химической кинетики. Построен  $L$ -устойчивый (2,1)-метод второго порядка точности для решения неавтономных задач, в котором допускается замораживание как численной, так и аналитической матрицы Якоби. Приведены результаты численного моделирования орегонатора, дающего сложный предельный цикл.

**2. Постановка задачи.** Дифференциальные уравнения химической кинетики имеют достаточно простую структуру относительно концентраций реагентов. Это явилось стимулом для создания генерирующих программ, которые используют в качестве входных данных описание кинетической схемы, близкое к естественному [4–10]. Кинетическая схема химической реакции состоит из элементарных стадий, записываемых в виде [11]



где  $x_i$ ,  $1 \leq i \leq N_r$  — реагенты;  $k_j$ ,  $1 \leq j \leq N_s$  — константы скоростей стадий;  $N_r$  и  $N_s$  — соответственно число реагентов и число стадий в реакции;  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ij}$ ,  $1 \leq i \leq N_r$ ,  $1 \leq j \leq N_s$ , — стехиометрические коэффициенты.

Процессу (1) в рамках сосредоточенной модели изотермического реактора постоянного объема соответствует система обыкновенных дифференциальных уравнений

$$C' = A^T V \quad (2)$$

с заданным начальным условием  $C(0) = C_0$ . Здесь  $A^T$  — стехиометрическая матрица,  $C$  и  $V$  — соответственно вектор концентраций реагентов и скоростей стадий. В случае протекания реакции в неизотермических условиях к системе (2) добавляется уравнение теплового баланса

$$T' = \frac{Q^T V - \alpha(T - T_{01})}{C_V^T C}, \quad (3)$$

<sup>1</sup> Институт вычислительного моделирования СО РАН, Академгородок, 660036, Красноярск; гл. науч. сотр., e-mail: novikov@icm.krasn.ru

где  $T$  — температура смеси в реакторе,  $T_{01}$  — температура стенок реактора,  $Q^T$  — вектор удельных теплот стадий,  $C_V^T$  — вектор теплоемкостей реагентов,  $\alpha = \bar{\alpha}s/r$ ,  $\bar{\alpha}$  — коэффициент теплоотдачи,  $s$  и  $r$  — площадь поверхности и объем реактора соответственно. Теплоемкости реагентов и коэффициент теплоотдачи могут быть функциями концентраций реагентов, а  $\alpha$  может еще зависеть от температуры.

Если реакция протекает в изотермическом реакторе постоянного объема с обменом вещества (открытая система, реактор идеального смешения), то система дифференциальных уравнений записывается в виде

$$C' = A^T V + \frac{1}{\Theta} (C_p - C), \quad (4)$$

где  $C_p$  — вектор концентраций реагентов на входе,  $\Theta = r/u$  — время пребывания смеси в реакторе,  $r$  — объем реактора,  $u$  — объемная скорость течения смеси через реактор. При протекании реакции в неизотермических условиях система (4) дополняется уравнением теплового баланса

$$T' = \frac{Q^T V - \alpha(T - T_{01})}{C_V^T C} - \frac{1}{\Theta} (T - T_{02}), \quad (5)$$

где  $T_{02}$  — температура смеси на входе в реактор. Температура реагирующей смеси может задаваться в виде функции времени  $t$  и концентраций  $C$ , т.е.  $T = T(t, C)$ .

**3. Алгоритм формирования дифференциальных уравнений химической кинетики.** Если стадия обратима, то скоростью стадии  $W_s$  принято считать разность скоростей прямого  $W_s^+$  и обратного  $W_s^-$  процессов, т.е.  $W_s = W_s^+ - W_s^-$ ,  $1 \leq s \leq N_s$ . Если в стадии участвует третья частица, то скорость  $V_s$  вычисляется по формулам

$$V_s = p_s W_s, \quad p_s = \sum_{i=1}^{N_r+N_i} \varepsilon_{si} c_i, \quad 1 \leq s \leq N_s, \quad (6)$$

где  $\varepsilon_{si}$ ,  $1 \leq i \leq N_r$ , — эффективности третьих частиц,  $N_i$  — число инертных веществ,  $\varepsilon_{si}$  и  $c_i$  — эффективности и концентрации инертных веществ соответственно для  $N_r + 1 \leq i \leq N_r + N_i$ . Значения компонент вектора  $W_s$  определяются из схемы химической реакции (1) по соотношениям

$$W_s^+ = k_s \prod_{i=1}^{N_r+N_i} c_i^{\alpha_{si}}, \quad W_s^- = k_{-s} \prod_{i=1}^{N_r+N_i} c_i^{\beta_{si}}, \quad (7)$$

где  $k_s$  и  $k_{-s}$ ,  $1 \leq s \leq N_s$ , — константы скоростей прямой и обратной стадий соответственно.

Константы скоростей стадий вычисляются по формулам  $k_j = A_j T^{n_j} \exp\left\{\frac{-E_j}{RT}\right\}$ , где  $T$  — температура смеси в реакторе;  $A_j$ ,  $n_j$  и  $E_j/R$  — заданные постоянные. Заметим, что, вообще говоря, константы скоростей в случае неизотермического реактора постоянными не являются — они зависят от температуры. Однако исторически сначала рассматривался изотермический реактор, и  $k_j$ ,  $1 \leq j \leq N_s$ , в настоящее время по-прежнему называют константами. Непосредственное использование данного выражения для задания констант скоростей стадий может приводить к неверному результату вследствие большого разброса постоянных  $A_j$ ,  $n_j$  и  $E_j/R$  [8, 9]. Поэтому для вычисления констант скоростей стадий и их производных по температуре используются формулы

$$k_j = \exp\left\{\ln A_j + n_j \ln T - \frac{E_j}{RT}\right\}, \quad \frac{\partial k_j}{\partial T} = \left(n_j + \frac{E_j}{RT}\right) \frac{k_j}{T}, \quad (8)$$

которые реализованы в виде стандартных программ.

Стехиометрическая матрица  $A^T$  с элементами  $a_{ij}$  формируется из кинетической схемы (1) по следующему правилу. Номер стадии совпадает с номером столбца, а номер реагента — с номером строки матрицы  $A^T$ . Если  $x_i$  выступает как исходный реагент, то  $a_{ij} = -\alpha_{ij}$ , если  $x_i$  — продукт, то  $a_{ij} = \beta_{ij}$ . Если  $x_i$  является одновременно исходным реагентом и продуктом, то  $a_{ij} = -\alpha_{ij} + \beta_{ij}$ .

Обычно в элементарной стадии участвует небольшое количество реагентов, т.е. стехиометрическая матрица сильно разрежена. Кроме того, значительное количество элементов  $A^T$  равны единице. Непосредственное умножение  $A^T$  на  $V$  может существенно увеличить вычислительные затраты. Поэтому в программе вычисления  $A^T V$  слагаемые вида  $0 \cdot v_j$  опускаются, а слагаемые вида  $1 \cdot v_j$  заменяются на  $v_j$ . В случае системы (4) полученное произведение подправляется с учетом добавки  $\Theta^{-1}(C_p - C)$ . Правая часть уравнений (3) или (5) формируется непосредственно исходя из их вида. Параметр  $\alpha$  и теплоемкости реагентов  $C_V^T$  могут быть функциями температуры и концентраций реагентов. Поэтому вычислитель должен подготовить программу для задания этих величин.

**4. Алгоритм формирования матрицы Якоби.** Для системы (2)  $j$ -й столбец  $b_j$  матрицы Якоби определяется по соотношению

$$b_j = A^T \frac{\partial V}{\partial c_j}, \quad 1 \leq j \leq N_r. \tag{9}$$

В случае совместного решения системы (2) и (3) полученная матрица дополняется строкой  $b_{N_r+1,i}$ , столбцом  $b_{i,N_r+1}$  и угловым элементом  $b_{N_r+1,N_r+1}$ , которые задаются формулами

$$\begin{aligned} b_{N_r+1,i} &= \left\{ Q^T \frac{\partial V}{\partial c_i} - \frac{\partial \alpha}{\partial c_i} (T - T_{01}) + \frac{[\alpha(T - T_{01}) - Q^T V] c_{vi}}{C_V^T C} \right\} \frac{1}{C_V^T C}, \\ b_{i, N_r+1} &= \left( A^T \frac{\partial V}{\partial T} \right)_i, \quad 1 \leq i \leq N_r, \\ b_{N_r+1, N_r+1} &= \left[ Q^T \frac{\partial V}{\partial T} - \frac{\partial \alpha}{\partial T} (T - T_{01}) - \alpha \right] \frac{1}{C_V^T C} - [Q^T V - \alpha(T - T_{01})] \left( \frac{\partial C_V^T}{\partial T} C \right) \frac{1}{(C_V^T C)^2}. \end{aligned} \tag{10}$$

Для реактора с протоком диагональные элементы полученной матрицы подправляются с учетом добавки  $1/\Theta$ .

С использованием (6) и (7) компоненты вектора  $\frac{\partial V}{\partial c_i}$  имеют вид

$$\frac{\partial v_s}{\partial c_i} = \alpha_{si} p_s k_s c_i^{\alpha_{si}-1} \prod_{k=1, k \neq i}^{N_r+N_i} c_i^{\alpha_{sk}} - \beta_{si} p_s k_{-s} c_i^{\beta_{si}-1} \prod_{k=1, k \neq i}^{N_r+N_i} c_i^{\beta_{sk}} + \varepsilon_{si} (W_s^+ - W_s^-), \tag{11}$$

а для определения компонент вектора  $\partial V / \partial T$  получим следующие соотношения:

$$\frac{\partial v_s}{\partial T} = p_s \frac{\partial k_s}{\partial T} \prod_{i=1}^{N_r+N_i} c_i^{\alpha_{si}} - p_s \frac{\partial k_{-s}}{\partial T} \prod_{i=1}^{N_r+N_i} c_i^{\beta_{si}}, \quad 1 \leq s \leq N_s. \tag{12}$$

Если в  $s$ -й стадии отсутствует третья частица, то в (11) и (12) нужно положить  $p_s = 1$  и  $\varepsilon_{si} = 0$ . Заметим, что для определения вектора  $\frac{\partial V}{\partial T}$  можно использовать процедуру вычисления вектора скоростей стадий, заменив при обращении к ней константы скоростей стадий на их производные по температуре.

Из (9) видно, что для нахождения столбца  $b_j$ ,  $1 \leq j \leq N_r$ , матрицы Якоби можно использовать программу вычисления  $A^T V$ . Для этого нужно обратиться к ней  $N_r$  раз, заменяя вектор  $V$  на  $\frac{\partial V}{\partial c_i}$ ,  $1 \leq i \leq N_r$ . Однако это требует дополнительно хранения матрицы с элементами  $\frac{\partial v_i}{\partial c_j}$ ,  $1 \leq i \leq N_s$ ,  $1 \leq j \leq N_r$ . Поэтому имеет смысл формировать матрицу Якоби в явном виде.

С использованием (9) для определения элементов  $b_{ij}$ ,  $1 \leq i, j \leq N_r$ , матрицы Якоби можно применять формулу

$$b_{ij} = \sum_{s=1}^{N_s} a_{js} \frac{\partial v_s}{\partial c_i}, \quad 1 \leq i, j \leq N_r. \tag{13}$$

Учитывая (11), рассмотрим отдельное слагаемое (13), т.е.

$$\alpha_{js} p_s k_s \alpha_{si} c_i^{\alpha_{si}-1} \prod_{k=1, k \neq i}^{N_r+N_i} c_i^{\alpha_{sk}} - \alpha_{js} p_s k_{-s} \beta_{si} c_i^{\beta_{si}-1} \prod_{k=1, k \neq i}^{N_r+N_i} c_i^{\beta_{sk}} + a_{js} \varepsilon_{si} (W_s^+ - W_s^-). \tag{14}$$

Для формирования (14) используются три процедуры, применение которых в цикле позволяет сформировать соотношения (13). Первая процедура формирует выражение  $a_{js} p_s k_s \alpha_{si}$  или  $a_{js} p_s k_{-s} \beta_{si}$ , при этом предполагается, что соотношения  $p_s k_s$  или  $p_s k_{-s}$  вычислены и находятся в одномерном массиве. Вторая процедура формирует выражения  $c_i^{\alpha_{si}-1} \prod_{k=1, k \neq i}^{N_r+N_i} c_i^{\alpha_{sk}}$  и  $c_i^{\beta_{si}-1} \prod_{k=1, k \neq i}^{N_r+N_i} c_i^{\beta_{sk}}$ . В случае присутствия в схеме реакции третьих частиц, третья процедура формирует выражение  $a_{js} \varepsilon_{si} (W_s^+ - W_s^-)$ . Остальные элементы матрицы Якоби вычисляются непосредственно по указанным формулам.

**5. Входные данные.** Для формирования дифференциальных уравнений химической кинетики требуется подготовить следующие данные:

- 1) схема химической реакции;
- 2) константы скоростей стадий;
- 3) удельные теплоты стадий;
- 4) эффективности третьих частиц;
- 5) список реагентов, участвующих в реакции;
- 6) список инертных;
- 7) подпрограмма *CVI*.

**5.1. Схема химической реакции.** Информация о химической реакции состоит из элементарных стадий, записываемых в естественном виде. В случае необратимой стадии исходные реагенты отделяются от продуктов знаком “минус”, в случае обратимой стадии — знаком “равно”. Запись стадии заканчивается символом “запятая”. Число исходных веществ и продуктов, а также число строк для записи элементарных стадий не ограничено. Возможно присутствие в реакции инертных веществ. Допустимы вещественные значения стехиометрических коэффициентов. Запись вида  $d \cdot z$ , где  $d$  — число, а  $z$  — идентификатор реагента, следует писать в форме  $d\$z$ . Третья частица в реакции обозначается символом “M”. Например, стадию вида  $A + B = AB$  с третьей частицей следует писать как  $A + B + M = AB + M$ . В таблице приведены возможные формы представления элементарных стадий.

Форма представления стадий схемы реакции

Элементарные стадии	Вид элементарных стадий в файле с данными
$H + O_2 \rightarrow OH + O$	$H + O2 - OH + O$
$H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$	$H + O2 = OH + O$
$SiH_3 + O \rightarrow SiH_3O$	$SiH3 + O - SiH3O$
$CH_3 + CH_3 + M \rightarrow C_2H_2 + M$	$CH3 + CH3 + M - C2H2 + M$
$CH_3 + CH_3 + Ar \rightleftharpoons C_2H_6 + Ar$	$CH3 + CH3 + AR = C2H6 + AR$
$H \rightarrow \dots$	$H -$
$\dots \rightarrow OH$	$-OH$
$A + B + C + D \rightleftharpoons F + H + S$	$A + B + C + D = F + H + S$
$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$	$CO + 0.5\$O2 - CO2$
$0.8A + B \rightleftharpoons 0.23D + 1.77C$	$0.8\$A + B = 0.23\$D + 1.77\$C$
пропан+атом кислорода $\rightarrow$	ПРОПАН+АТОМ КИСЛОРОДА-
гидроксил+ $C_3H_7$	ГИДРОКСИЛ+ $C_3H_7$

**5.2. Константы скоростей стадий.** После каждой элементарной стадии записываются три числа  $A_j$ ,  $n_j$  и  $E_j/R$ , если стадия необратима, и шесть чисел  $A_j$ ,  $n_j$ ,  $E_j/R$  и  $A_{-j}$ ,  $n_{-j}$ ,  $E_{-j}/R$ , если стадия обратима (см. формулу (8)). Числа отделяются друг от друга запятой или пробелом. После записи констант последней элементарной стадии ставится символ “точка с запятой”.

**5.3. Список реагентов.** После записи констант последней элементарной стадии следует список идентификаторов реагентов, участвующих в реакции. Порядковый номер реагента соответствует номеру переменной в системе (2) или (4). Список реагентов может быть неполным или отсутствовать совсем. В этом случае реагенты нумеруются по мере их появления в схеме реакции. Список реагентов имеет смысл приводить в случае присутствия в схеме реакции третьих частиц, потому что для ввода эффективностей требуется нумерация реагентов. При записи идентификаторы реагентов отделяются друг от друга символом “запятая”, а весь список заканчивается знаком “точка с запятой”. Если список реагентов отсутствует, то вместо него должен стоять символ “точка с запятой”.

**5.4. Список инертных веществ.** Список идентификаторов инертных веществ оформляется по тем же правилам, что и список реагентов. Если реакция протекает с участием инертных, то их список является обязательной информацией.

**5.5. Эффективности третьих тел.** Эффективности третьих частиц приводятся в виде набора  $N_t(N_r + N_i)$  чисел, где  $N_r$  — число реагентов,  $N_i$  — число инертных,  $N_t$  — количество стадий с третьей частицей. Числа отделяются друг от друга запятой, а после последнего числа ставится символ “точка с запятой”. Если все эффективности равны единице, то достаточно поставить только знак “точка с запятой”. Если некоторое число  $r$  повторяется  $n$  раз подряд, то допускается запись  $n * r$ . Все элементарные стадии с третьей частицей последовательно нумеруются, поэтому эффективности третьих тел можно представить

в виде матрицы, ввод которой осуществляется построчно: 
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1,1} & \varepsilon_{1,2} & \cdots & \varepsilon_{1,N_r+N_i} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varepsilon_{N_t,1} & \varepsilon_{N_t,2} & \cdots & \varepsilon_{N_t,N_r+N_i} \end{pmatrix}.$$

**5.6. Вектор удельных теплот стадий.** Если реактор неизотермический, то последней информацией в файле с входными данными является вектор удельных теплот стадий, который представляет собой набор из  $N_s$  чисел, где  $N_s$  — число стадий в реакции. Числа отделяются друг от друга запятой, а весь набор заканчивается символом “точка с запятой”.

**5.7. Подпрограмма CVI.** В случае неизотермического реактора требуется подготовить программу CVI( $c, cv, pcvt, al, palt, palc, t01$ ), которая служит для вычисления  $C, C_V^T, \frac{\partial C_V}{\partial T}, \alpha, \frac{\partial \alpha}{\partial T}, \frac{\partial \alpha}{\partial C}, T_{01}$ . Это единственная программа, которая составляется вычислителем вручную.

**6. (2,1)-метод решения жестких неавтономных задач.** Для численного решения задачи Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$y' = f(t, y), \quad y(t_0) = y_0, \quad t_0 \leq t \leq t_k, \tag{15}$$

где  $y$  и  $f$  — вещественные  $N$ -мерные вектор-функции,  $t$  — независимая переменная, рассмотрим (2,1)-метод вида

$$y_{n+1} = y_n + p_1 k_1 + p_2 k_2, \quad D_n k_1 = hf(t_n + \beta h, y_n), \quad D_n k_2 = k_1 \tag{16}$$

с коэффициентами [12]

$$p_1 = a = 1 - 0.5\sqrt{2}, \quad p_2 = 0.5\sqrt{2}, \quad \beta = 0.5. \tag{17}$$

Коэффициенты (17) приведены для наглядности, а ниже их выбор будет обоснован. Здесь  $k_1$  и  $k_2$  — стадии метода;  $D_n = E - ah_n A_n$ ,  $E$  — единичная матрица,  $h_n$  — шаг интегрирования,  $A_n$  — некоторая матрица, представляемая в виде

$$A_n = f'_{y,n} + h_n B_n + O(h_n^2), \tag{18}$$

$f'_{y,n} = \frac{\partial f(t_n, y_n)}{\partial y}$  — матрица Якоби системы (15),  $B_n$  — не зависящая от шага интегрирования произвольная матрица,  $a, p_1$  и  $p_2$  — числовые коэффициенты. Использование матрицы  $A_n$ , представимой в виде (18), позволяет применять (16) с замораживанием как аналитической, так и численной матрицы Якоби [13]. В случае использования матрицы Якоби  $f'_{y,n-k} = \frac{\partial f(t_{n-k}, y_{n-k})}{\partial y}$ , вычисленной  $k$  шагов назад, имеем

$$A_n = \frac{\partial f(t_{n-k}, y_{n-k})}{\partial y} = f'_{y,n} - kh_n B_n + O(h_n^2), \quad 0 \leq k \leq I_h,$$

где  $I_h$  — максимальное число шагов с замороженной матрицей Якоби,  $B_n = f''_{yt,n} + f''_{yy,n} f_n$ . Если матрица Якоби вычисляется численно с шагом  $r_j = c_j h_n$ , где  $c_j$  постоянные, то получим

$$A_n = f'_{y,n} + h_n G_n + O(h_n^2),$$

где элементы  $g_{n,ij}$  матрицы  $G_n$  имеют вид  $g_{n,ij} = 0.5c_j \frac{\partial^2 f_i(t_n, y_n)}{\partial y_j^2}$ ,  $1 \leq i, j \leq N$ . Так как при записи схемы (16) матрица  $B_n$  произвольная, то из приведенных выше рассуждений следует, что вопрос о замораживании и численной аппроксимации можно рассматривать одновременно. В расчетах шаг численного дифференцирования  $r_j$  выбирается по формуле  $r_j = \max(10^{-14}, 10^{-7}|y_j|)$ . Расчеты предполагается проводить с двойной точностью, т.е. при представлении чисел мантисса содержит 14 значащих цифр. Постоянная  $10^{-7}$  введена для того, что бы выдвинуть шаг на середину разрядной сетки.

Теперь перейдем к исследованию схемы (16). Ниже для сокращения записи будем полагать  $h = h_n$ , если это не будет приводить к недоразумениям. Разлагая  $k_1$  и  $k_2$  в ряды Тейлора в окрестности точки  $(t_n, y_n)$  до членов с  $h^3$  включительно

$$\begin{aligned} k_1 &= hf_n + h^2(\beta f'_{t,n} + a f'_{y,n} f_n) + h^3(0.5\beta^2 f''_{tt,n} + a\beta f'_{y,n} f'_{t,n} + a^2 f'^2_{y,n} f_n + aB_n f_n) + O(h^4), \\ k_2 &= hf_n + h^2(\beta f'_{t,n} + 2a f'_{y,n} f_n) + h^3(0.5\beta^2 f''_{tt,n} + 2a\beta f'_{y,n} f'_{t,n} + 3a^2 f'^2_{y,n} f_n + 2aB_n f_n) + O(h^4) \end{aligned}$$

и подставляя в первую формулу (16), получим

$$\begin{aligned} y_{n+1} &= y_n + (p_1 + p_2)hf_n + h^2[\beta(p_1 + p_2)f'_{t,n} + a(p_1 + 2p_2)f'_{y,n} f_n] + h^3[0.5\beta^2(p_1 + p_2)f''_{tt,n} + \\ &+ a\beta(p_1 + 2p_2)f'_{y,n} f'_{t,n} + a^2(p_1 + 3p_2)f'^2_{y,n} f_n + a(p_1 + 2p_2)B_n f_n] + O(h^4), \end{aligned} \tag{19}$$

где элементарные дифференциалы вычислены на приближенном решении  $y_n$ . Разложение точного решения  $y(t_{n+1})$  в ряд Тейлора в окрестности точки  $t_n$  до членов с  $h^3$  имеет вид

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + hf + 0.5h^2(f'_t + f'_y f) + \frac{h^3}{6} [f''_{tt} + f''_{yy} f^2 + 2f''_{yt} f + f'^2_y f + f''_{yy} f^2] + O(h^4), \quad (20)$$

где элементарные дифференциалы вычислены на точном решении  $y(t_n)$ . Полагая  $y_n = y(t_n)$  и сравнивая (19) и (20) до членов с  $h^2$  включительно, получим условия второго порядка точности схемы (16), т.е.

$$p_1 + p_2 = 1, \quad a(p_1 + 2p_2) = 0.5, \quad \beta = 0.5. \quad (21)$$

Исследуем устойчивость численной формулы (16). Применяя ее к задаче  $y' = \lambda y$ ,  $y(0) = y_0$ ,  $\text{Re}(\lambda) < 0$ , получим  $y_{n+1} = Q(x)y_n$ ,  $x = h\lambda$ , где функция устойчивости  $Q(x) = \frac{1 + (p_1 + p_2 - 2a)x + a(a - p_1)x^2}{(1 - ax)^2}$ .

Здесь  $\lambda$  интерпретируется как некоторое собственное значение матрицы Якоби задачи (15). Схема (16) будет  $L$ -устойчивой, если  $p_1 = a$ . Учитывая (21), из соотношения  $p_1 = a$  получим  $a^2 - 2a + 0.5 = 0$ .

С использованием разложений стадий в ряды Тейлора локальную ошибку  $\delta_n$  метода (16) можно записать в виде

$$\delta_n = \left(a - \frac{1}{3}\right) h^3 f'^2_y f + h^3 \left[ \frac{1}{24} f''_{tt} + \frac{1}{6} f''_{yy} f^2 + \frac{1}{3} f''_{yt} f - \frac{1}{2} f'_y f'_t - \frac{1}{2} B_n f \right] + O(h^4).$$

Уравнение устойчивости  $a^2 - 2a + 0.5 = 0$  имеет два корня:  $a_1 = 1 - 0.5\sqrt{2}$  и  $a_2 = 1 + 0.5\sqrt{2}$ . В случае жесткой задачи элементарный дифференциал  $f'^2_y f$  фактически полностью определяет величину локальной ошибки  $\delta_n$ . Выберем  $a = a_1$ , так как в этом случае меньше коэффициент в главном члене  $(a - 1/3)h^3 f'^2_y f$  ошибки. Результаты численных экспериментов подтверждают правильность такого выбора параметра  $a$ . Теперь коэффициенты схемы (16) определяются однозначно и совпадают с (17).

Контроль точности вычислений численной формулы (16) построим по аналогии [14]. Для этого введем обозначение  $v(j_n) = \left| \frac{a - 1/3}{a} \right| D_n^{1-j_n} (k_2 - k_1)$ , где  $k_1$  и  $k_2$  вычисляются по формулам (16). Тогда согласно [2, 14] для контроля точности вычислений на каждом шаге нужно проверять неравенство  $\|v(j_n)\| \leq \varepsilon$ ,  $1 \leq j_n \leq 2$ , где  $\varepsilon$  — требуемая точность расчетов,  $\|\cdot\|$  — некоторая норма в  $\mathbb{R}^N$ , а целочисленная переменная  $j_n$  выбирается наименьшей, при которой выполняется данное неравенство.

Отметим одну важную особенность построенной оценки ошибки  $v(j_n)$ . Схема (16) является  $L$ -устойчивой, т.е. для ее функции устойчивости  $Q(x)$  имеет место соотношение  $Q(x) \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow -\infty$ . Так как для точного решения  $y(t_{n+1}) = \exp(x)y(t_n)$  задачи  $y' = \lambda y$ ,  $\text{Re}(\lambda) < 0$ , выполняется аналогичное свойство, то естественным будет требование стремления к нулю оценки ошибки при  $x \rightarrow -\infty$ . Однако для  $v(1)$  это свойство не выполняется — эта оценка ведет себя  $A$ -устойчивым образом. С целью исправления асимптотического поведения ошибки вместо  $v(1)$  введена оценка  $v(j_n)$ ,  $1 \leq j_n \leq 2$ . В этом случае поведение оценки ошибки при  $j_n = 2$  будет согласовано с поведением точного решения тестовой задачи при  $x \rightarrow -\infty$ . Подчеркнем, что в смысле главного члена оценки  $v(1)$  и  $v(2)$  совпадают. Использование  $v(j_n)$  фактически не приводит к увеличению вычислительных затрат. Это связано с тем, что  $v(j_n)$  при  $j_n = 2$  проверяется только в том случае, если оно нарушено при  $j_n = 1$ . Такая ситуация встречается достаточно редко, в основном при быстром росте величины шага интегрирования. Однако это позволяет выбирать шаг более правильно и тем самым уменьшается количество неоправданных повторных вычислений решения (возвратов). Ниже построенный алгоритм переменного шага будем называть SOPB.

**7. Модифицированный орегонатор.** Модель модифицированного орегонатора, дающего сложный предельный цикл, состоит из 6 стадий [15]:

1.  $A + Y \rightleftharpoons X + P, \quad k_1 = 0.084, \quad k_{-1} = 10^4,$
2.  $X + Y \rightleftharpoons 2P, \quad k_2 = 4 \times 10^8, \quad k_{-2} = 5 \times 10^{-5},$
3.  $A + X \rightleftharpoons 2W, \quad k_3 = 2 \times 10^3, \quad k_{-3} = 2 \times 10^7,$
4.  $C + W \rightleftharpoons X + Z, \quad k_4 = 1.3 \times 10^5, \quad k_{-4} = 2.4 \times 10^7,$
5.  $2X \rightleftharpoons A + P, \quad k_5 = 4 \times 10^4, \quad k_{-5} = 4 \times 10^{-11},$
6.  $Z \rightarrow C + 0.462Y, \quad k_6 = 0.65.$

В данной реакции участвуют 7 частиц, имеющие обозначения:  $A = \text{BrO}_3^-$ ,  $C = \text{M}(n)$ ,  $P = \text{HOBr}$ ,  $W = \text{BrO}_2$ ,  $X = \text{HBrO}_2$ ,  $Y = \text{Br}^-$ ,  $Z = \text{M}(n+1)$ . В этих обозначениях  $\text{M}(n)$  — ион металла катализатора,

а  $M(n+1)$  — окисленная форма этого иона. Обозначим концентрации реагентов следующим образом:  $c_1 = [BrO_3^-]$ ,  $c_2 = [Br^-]$ ,  $c_3 = [M(n)]$ ,  $c_4 = [HBrO_2]$ ,  $c_5 = [HOBr]$ ,  $c_6 = [BrO_2]$ ,  $c_7 = [M(n+1)]$ . Данная реакция протекает в изотермическом реакторе постоянного объема с обменом вещества. Соответствующая система дифференциальных уравнений состоит из 7 уравнений вида (4):

$$\begin{aligned} c'_1 &= -v_1 - v_3 + v_5 + (c_{p1} - c_1)/\Theta, & c'_2 &= -v_1 - v_2 + 0.462v_6 + (c_{p2} - c_2)/\Theta, \\ c'_3 &= -v_4 + v_6 + (c_{p3} - c_3)/\Theta, & c'_4 &= v_1 - v_2 - v_3 + v_4 - 2v_5 + (c_{p4} - c_4)/\Theta, \\ c'_5 &= v_1 + 2v_2 + v_5 + (c_{p5} - c_5)/\Theta, & c'_6 &= 2v_3 - v_4 + (c_{p6} - c_6)/\Theta, \\ c'_7 &= v_4 - v_6 + (c_{p7} - c_7)/\Theta, \end{aligned} \tag{22}$$

где скорости  $v_1, v_2, \dots, v_6$  стадий задаются формулами

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 c_1 c_2 - k_{-1} c_4 c_5, & v_2 &= k_2 c_2 c_4 - k_{-2} c_5^2, & v_3 &= k_3 c_1 c_4 - k_{-3} c_6^2, \\ v_4 &= k_4 c_3 c_6 - k_{-4} c_4 c_7, & v_5 &= k_5 c_4^2 - k_{-5} c_1 c_5, & v_6 &= k_6 c_7, \end{aligned}$$

$\Theta = 125.5$ , а концентрации реагентов на входе в реактор принимают значения

$$c_{p1} = 0.14, \quad c_{p2} = 0.151 \times 10^{-5}, \quad c_{p3} = 0.125 \times 10^{-3}, \quad c_{p4} = c_{p5} = c_{p6} = c_{p7} = 0.$$

Интегрирование проводилось на промежутке  $[0, 1000]$  с начальным шагом  $10^{-5}$  при следующих начальных концентрациях реагентов:

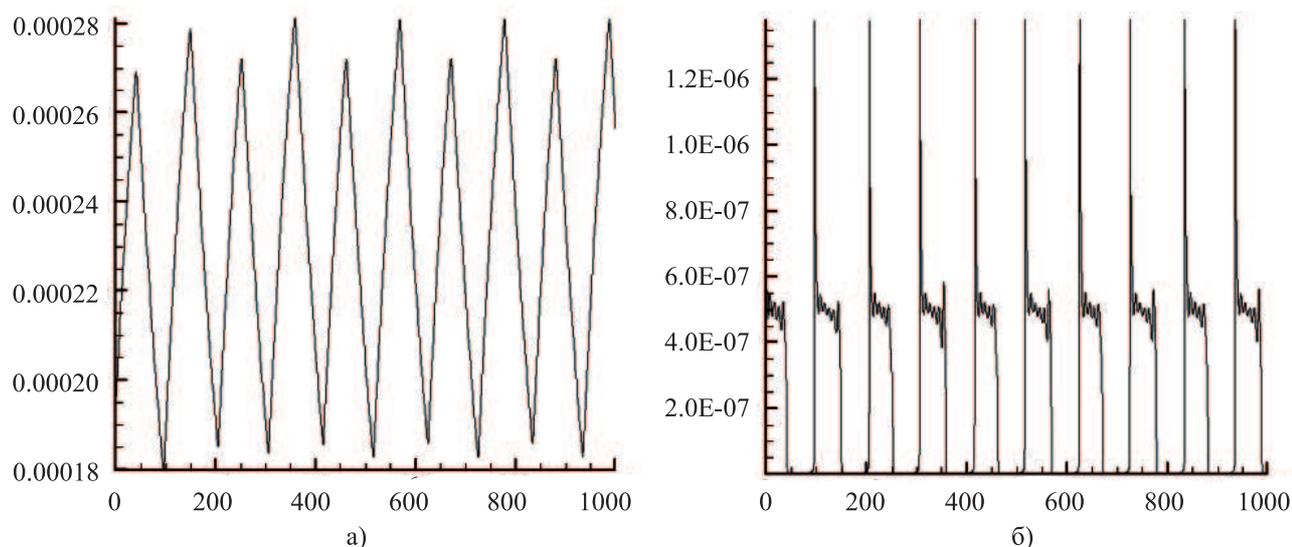
$$\begin{aligned} c_1 &= 0.1387, & c_2 &= 0.1534 \times 10^{-6}, & c_3 &= 0.1176 \times 10^{-3}, & c_4 &= 0.3165 \times 10^{-7}, \\ c_5 &= 0.1956 \times 10^{-3}, & c_6 &= 0.5814 \times 10^{-6}, & c_7 &= 0.631 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

Расчеты проводились с точностью  $\varepsilon = 10^{-2}$ , потому что схема (16) имеет второй порядок точности и проводить с ее помощью высокоточные вычисления нецелесообразно. Сравнение эффективности построенного алгоритма SOPB проводилось с последней реализацией DLSODE метода Гира [3] по суммарному числу вычислений правой части  $if$  и матрицы Якоби  $ij$  задачи (22). Матрица Якоби вычисляется численно. Для обоих методов фактическая точность  $10^{-2}$  достигается при задаваемой точности  $\varepsilon = 10^{-3}$ , при этом вычислительные затраты распределяются следующим образом: для SOPB —  $ij = 378$  и  $if = 3\,512$ , для метода Гира DLSODE  $ij = 542$  и  $if = 7\,806$ . Зависимости концентраций  $[HOBr]$  и  $[BrO_2]$  от времени приведены на рисунке.

**8. Заключение.** Во многих случаях для решения неавтономных задач применяются методы решения автономных систем. Это облегчает построение метода заданного порядка точности и упрощает исследование нелинейных условий порядка. Применение таких методов оправдано тем, что введением дополнительной переменной всегда можно неавтономную задачу привести к автономному виду. Однако в этом случае численная схема содержит производную по времени от правой части исходной задачи, в то время как в методах решения неавтономных задач эта производная отсутствует. Поэтому применительно к решению неавтономных задач свойства методов, построенных для неавтономных систем, и численных формул решения автономных задач могут существенно различаться с точки зрения устойчивости [16]. Здесь построена  $L$ -устойчивая  $(2,1)$ -схема второго порядка точности, предназначенная для решения неавтономных задач. В методе допускается замораживание как численной, так и аналитической матрицы Якоби. Заметим также, что в (16) применяется одно вычисление правой части задачи (15), т.е. численная формула (16) обладает таким же свойством монотонности, как и неявный метод Эйлера.

Описанный алгоритм формирования правой части и матрицы Якоби дифференциальных уравнений химической кинетики позволяет проводить моделирование протекания сложной химической реакции в реакторе постоянного объема в изотермических и неизотермических условиях, с протоком вещества через реактор или без протока. Число реагентов и стадий в химической реакции не ограничено. В качестве примера приведены результаты численного моделирования модифицированного орегонатора, дающего сложный предельный цикл. Метод (16) наиболее эффективен при точности расчетов порядка одного процента и ниже. При более высокой точности эффективнее метод Гира DLSODE, в состав которого входят численные схемы с первого по шестой порядок точности.

Задачу (22) можно использовать как достаточно сложный тестовый пример. В [1] приведен тестовый вариант выхолощенной модели орегонатора с простым предельным циклом. При решении этой задачи особых проблем не возникает практически для всех  $L$ -устойчивых методов. В (22) разброс констант скоростей стадий составляет примерно  $10^{19}$ . Кроме того, наличие сложного предельного цикла приводит к



Зависимости концентраций от времени: а) [HOBr], б) [BrO<sub>2</sub>]

дополнительным проблемам для метода интегрирования. Поэтому здесь для нахождения решения с точностью  $10^{-2}$  потребовалось задавать точность интегрирования  $\varepsilon = 10^{-3}$ . В противном случае приближенное решение “срывается” к некоторой стационарной траектории.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайрер Э., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи. М.: Мир, 1999.
2. Новиков Е.А. Явные методы для жестких систем. Новосибирск: Наука, 1997.
3. Byrne G.D., Hindmarsh A.C. ODE solvers: a review of current and coming attractions // J. Comput. Physics. 1987. № 70. 1–62 (<http://www.netlib.org/odepack/index.html>).
4. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984.
5. Stabler R.W., Chesick J.P. A program system for computer integration of multistep reaction rate equations using the Gear integration method // J. Chem. Kinetics. 1978. **10**, № 5. 461–469.
6. Целищев В.А. Автоматизация построения систем химических уравнений для моделей сложных химических реакций. Препринт ВЦ СО АН СССР. № 166. Новосибирск, 1979.
7. Carrer M.B., Boyd A.W. A program packade using stiff sparse integration methods for automatic solution of mass action kinetics equations // J. Chem. Kinetics. 1979. **11**. 1097–1108.
8. Babusok V.I., Novikov E.A. Numerical solution of direct kinetic problems // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. **21**, № 1–2. 121–124.
9. Бабушок В.И., Новиков Е.А. Генератор правой части и матрицы Якоби дифференциальных уравнений химической кинетики. Препринт ВЦ СО АН СССР. № 359. Новосибирск, 1982.
10. Черных И.Г. Алгоритмический и программный инструментарий для численного решения прямых задач химической кинетики с использованием супер-ЭВМ. Дисс. ... канд. физ.-матем. наук. Новосибирск: ИВМ и МГ СО РАН, 2008.
11. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.
12. Новиков Е.А. (2,1)-метод решения жестких неавтономных задач // Системы управления и информационные технологии. 2008. **32**, № 2. 12–15.
13. Новиков Е.А., Шитов Ю.А. Алгоритм интегрирования жестких систем на основе  $(m, k)$ -метода второго порядка точности с численным вычислением матрицы Якоби. Препринт ВЦ СО АН СССР. № 20. Красноярск, 1988.
14. Новиков А.Е., Новиков Е.А. Численное решение жестких задач с небольшой точностью // Математическое моделирование. 2010. **22**, № 1. 46–56.
15. Showalter K., Noyes R.M., Bar-Eli K. A modified Oregonator model, exhibiting complicated limit cycle behaviour in a flow system // J. Chem. Phys. 1978. **69**. 2514–2515.
16. Деккер К., Вервер Я. Устойчивость методов Рунге–Кутты для жестких нелинейных дифференциальных уравнений. М.: Мир, 1988.

Поступила в редакцию  
26.08.2010