

© Е.А. НОВИКОВ<sup>1</sup>, А.А. ЗАХАРОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт вычислительного моделирования СО РАН

<sup>2</sup>Тюменский государственный университет

novikov@icm.krasn.ru, azaharov@utmn.ru

УДК 519.622

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ РОЗЕНБРОКА ПЕРВОГО ПОРЯДКА\***

**NUMERICAL SIMULATION OF THE KINETICS OF CHEMICAL REACTIONS  
BY ROSENBROCK PATTERN SEARCH OF THE FIRST ORDER**

*АННОТАЦИЯ.* Построен одностадийный L-устойчивый метод решения неявных задач. Метод отличается от классических схем типа Розенброка приближенным нахождением производной решения. Построены неравенства для контроля точности вычислений. Приведены результаты расчета кинетики химических реакций.

*SUMMARY.* Single-stage L-stable method to solve implicit problems is built. The method differs from the classic Rosenbrock schemes by the derivative approximate solutions. The inequalities to control calculation accuracy are constructed. The results of calculation of chemical kinetics are given.

*КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА.* Неявная система, метод типа Розенброка, контроль точности, химическая кинетика.

*KEY WORDS.* Implicit system, Rosenbrock type method, accuracy control, chemical kinetics.

**Введение.** При решении многих дифференциальных уравнений химической кинетики, моделировании динамических процессов в электрических цепях и электронных схемах и других важных приложениях возникает необходимость численного решения жестких задач, неразрешенных относительно производной [1-5]

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

где  $x$  и  $F$  — вещественные  $N$ -мерные вектор-функции,  $t$  — независимая переменная. Современные численные методы обычно предполагают задание явной зависимости производной от решения [6-10], то есть

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

Однако сведение (1) к виду (2) требует больших дополнительных затрат на шаг интегрирования, потому что это связано с обращением матрицы  $F_y = \partial F(x, y) / \partial y$ , которая может быть вырожденной. Разрешенная задача (2),

---

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-01-00047)

как правило, жесткая, что приводит к необходимости применения методов, которые, в свою очередь, нуждаются в обращении матрицы Якоби. Если система дифференциальных уравнений относится к умеренно жестким задачам, то в ряде случаев применяются явные методы с расширенными областями устойчивости [11-13].

При решении жестких задач широкое распространение получили методы типа Розенброка [14] благодаря простоте реализации и достаточно хорошим свойствам точности и устойчивости. Наибольшее распространение получили схемы, в которых при вычислении каждой стадии применяется одна и та же матрица Якоби.

Здесь построен одностадийный  $L$ -устойчивый метод решения неявных задач [15]. Метод отличается от классических схем типа Розенброка приближенным нахождением производной решения. Построены неравенства для контроля точности вычислений. Приведены результаты численного решения дифференциальных уравнений химической кинетики.

**Метод типа Розенброка.** Для решения задачи (2) методы типа Розенброка записываются в виде

$$x_{n+1} = x_n + \sum_{i=1}^m p_i k_i, \quad D_n k_i = hf \left( x_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j \right), \quad (3)$$

где  $k_i$ ,  $1 \leq i \leq N$ , — стадии метода,  $h$  — шаг интегрирования,  $D_n = E - ahf'_n$ ,  $E$  — единичная матрица,  $f'_n = \partial f(x_n) / \partial y$  — матрица Якоби системы (2),  $a$ ,  $p_i$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $1 \leq i \leq N$ ,  $1 \leq j \leq i-1$ , — числовые коэффициенты, определяющие свойства точности и устойчивости (3). В настоящее время методы типа Розенброка трактуются более широко [7]. Рассмотрим одностадийный метод (3) вида

$$x_{n+1} = x_n + p k_1, \quad D_n k_1 = hf(y_n). \quad (4)$$

При коэффициентах  $p=a=1$  схема (4) имеет первый порядок точности и является  $L$ -устойчивой. Для контроля точности численной формулы (4) можно применять неравенство  $\|k_1\| \leq \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  — требуемая точность интегрирования,  $\|\cdot\|$  — некоторая норма в  $R^N$ . В случае большой размерности задачи (2) основные вычислительные затраты связаны с обращением матрицы  $D_n$ . Обычно вместо обращения решается линейная система алгебраических уравнений  $D_n k_1 = hf(y_n)$  с применением  $LU$ -разложение матрицы  $D_n$  с выбором главного элемента по строке или столбцу, а иногда и по всей матрице. Это приводит к порядку  $N^3$  арифметических операций. Обратный ход метода Гаусса стоит порядка  $N^2$  арифметических операций. Таким образом, при большой размерности исходной задачи общие вычислительные затраты фактически полностью определяются временем декомпозиции матрицы  $D_n$ .

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

$$x' = y, \quad F(x, y) = 0, \quad t_0 \leq t \leq t_k. \quad (5)$$

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  $F(x_0, y)=0$  методом установления. Ниже будем предполагать существование и единственность решения задачи (1)

или (5). Будем также предполагать, что функция  $F$  нужное число раз дифференцируема на шаге, а  $D_n = F_{xx} + ahF_{yy}$  невырожденная. При записи  $D_n$  использованы обозначения

$$F_{nx} = \frac{\partial F(x_n, x_n)}{\partial x}, \quad F_{ny} = \frac{\partial F(x_n, y_n)}{\partial y}.$$

Для решения (5) рассмотрим формулу типа Розенброка вида

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_n + pk_1^x, \quad y_{n+1} = y_n + pk_1^y, \\ D_n k_1^x &= h(F_{ny} y_n - F_n), \\ k_1^y &= \frac{1}{ah}(k_1^x - hy_n). \end{aligned} \quad (6)$$

Отметим, что при применении (6) для решения задачи (2) получим метод типа Розенброка вида (4). При решении задачи (5) он отличается от (4) приближенным нахождением производной решения. Так как  $y_0$  вычисляется приближенно, будем предполагать выполненным соотношение  $\|F_0\| = Ch^m$ , где  $F_0 = F(x_0, y_0)$ ,  $\|\cdot\|$  — некоторая норма в  $R^N$ ,  $C$  — константа.

При  $p=a=1$  и схема (6) имеет первый порядок точности, а  $F_{n+1}$  есть величина  $O(h^2)$ . Следовательно, она не будет вносить вклад в главный член локальной ошибки — в первый член при разложении ошибки в ряд Тейлора. Кроме того, при  $a=1$  схема (6) является  $L$ -устойчивой, если ее применять для решения скалярного тестового уравнения  $x' = \lambda x$ , где  $\lambda$  — произвольная комплексная постоянная,  $\operatorname{Re}(\lambda) < 0$ . Отметим, что смысл  $\lambda$  — некоторое собственное число матрицы Якоби задачи (1) или (5).

Контроль точности схемы (6) можно организовать по аналогии [15-16], то есть на каждом шаге следует проверять неравенство  $\|k_1^x\| \leq \varepsilon$ , где  $k_1^x$  задается формулой (6),  $\varepsilon$  — требуемая точность расчетов,  $\|\cdot\|$  — некоторая норма  $R^N$ . В расчетах использовалась норма  $\|\zeta_n\|$  вида

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

Если  $|x_n^i| < r$ , то по  $i$ -й компоненте решения контролируется абсолютная ошибка  $r\varepsilon$ ; в противном случае контролируется относительная ошибка  $\varepsilon$ . Аналогичная норма применялась для контроля точности схемы (4).

В отличие от методов типа Розенброка (3), применительно к решению задач вида (2), производная решения в численной формуле (6) вычисляется приближенно. Поэтому при выборе величины шага интегрирования дополнительно проверяется неравенство  $\|D_n^{-1} F_n\| \leq \varepsilon$ . В расчетах использовалась норма  $\|\zeta_n\|$  вида  $\|\zeta_n\| = \max_{1 \leq i \leq N} |\zeta_n^i|$ . Ниже построенный алгоритм интегрирования переменного шага называется *nroz1*.

**Описание кинетики химической реакции.** Это задача взята из [17] и представляет собой систему шести нелинейных дифференциально-алгебраических уравнений индекса 1. Задача имеет вид

$$M \frac{dy}{dt} = f(y), \quad y(0) = y_0, \quad y'(0) = y'_0, \quad (7)$$

$$y \in R^6, \quad 0 \leq t \leq 180.$$

Здесь ранг матрицы  $M$  равен пяти и она имеет вид

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

а функция  $f(y)$  записывается следующим образом:

$$f_1 = -2r_1 + r_2 - r_3 - r_4, \quad f_2 = -\frac{1}{2}r_1 - r_4 - \frac{1}{2}r_5 + F_{in},$$

$$f_3 = r_1 - r_2 + r_3, \quad f_4 = -r_2 + r_3 - 2r_4, \quad f_5 = r_2 - r_3 + r_5,$$

$$f_6 = K_s \cdot y_1 \cdot y_4 - y_6.$$

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

$$r_1 = k_1 \cdot y_1^4 \cdot y_2^{1/2}, \quad r_2 = k_2 \cdot y_3 \cdot y_4, \quad r_3 = \frac{1}{K} k_2 \cdot y_1 \cdot y_5,$$

$$r_4 = k_3 \cdot y_1 \cdot y_4^2, \quad r_5 = k_4 \cdot y_6^2 \cdot y_2^{1/2},$$

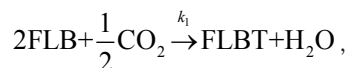
$$F_{in} = klA \cdot \left[ \frac{p(\text{CO}_2)}{H} - y_2 \right].$$

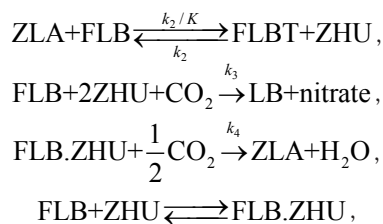
Начальные условия имеют вид

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

Из определения  $r_1$  и  $r_5$  следует, что функция  $f$  не может быть задана при отрицательных значениях переменной  $y_2$ . В этой ситуации шаг интегрирования уменьшается до величины, при которой выполняется неравенство  $y_2 \geq 0$ .

Данная задача описывает химический процесс, в котором реагенты FLB и ZHU смешиваются с добавлением углекислого газа. В коммерческих интересах авторы используют фиктивные имена химических элементов. Схема реакции имеет вид [17]:





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

$$K_s = \frac{[\text{FLB} \cdot \text{ZHU}]}{[\text{FLB}] \cdot [\text{ZHU}]},$$

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

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

Приток углекислого газа на единицу объема обозначается через  $F_{in}$ , где  $klA$  — коэффициент массопереноса,  $H$  — константа Генри и  $p(\text{CO}_2)$  — парциальное давление углекислого газа. В расчетах значение давления  $p(\text{CO}_2)$  предполагается не зависимым от углекислого газа  $[\text{CO}_2]$ . Параметры  $k_1, k_2, k_3, k_4, K, klA, K_s, H$  и  $p(\text{CO}_2)$  заданные константы, причем имеет место

$$\begin{aligned} k_1 &= 18.7, \quad k_2 = 0.58, \quad k_3 = 0.09, \quad k_4 = 0.42, \quad K = 34.4, \\ klA &= 3.3, \quad K_s = 115.83, \quad p(\text{CO}_2) = 0.9, \quad H = 737. \end{aligned}$$

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  $y_6 = [\text{FLB} \cdot \text{ZHU}]$ , получим систему уравнений вида (7).

**Результаты расчетов.** Расчеты проводились на PC Intel(R) Core(TM) i7-3770S CPU@3.10GHz с двойной точностью. Задаваемая точность  $\varepsilon$  расчетов полагалась равной  $10^{-1}$ . Ниже через  $idec$  и  $ifu$  обозначены, соответственно, число декомпозиций матрицы  $D_n = F_{nx} + ahF_{ny}$  и число вычислений правой части системы (7). Моделирование выполняется на интервале времени  $[0, 180]$ . Решение в конце интервала интегрирования имеет вид

$$\begin{aligned} y_1 &= 0.11507949206617, \quad y_2 = 0.12038314715677 \cdot 10^{-2}, \\ y_3 &= 0.1611562887408, \quad y_4 = 0.36561564212493 \cdot 10^{-3}, \end{aligned}$$

$$y_5 = 0.17080108852644 \cdot 10^{-1}, \quad y_6 = 0.48735313103075 \cdot 10^{-2}.$$

Зависимость концентрации  $\text{CO}_2$  от времени на промежутке  $[0, 180]$  приведена на рис. 1, а на промежутке  $[0, 2.5]$  — на рис. 2.

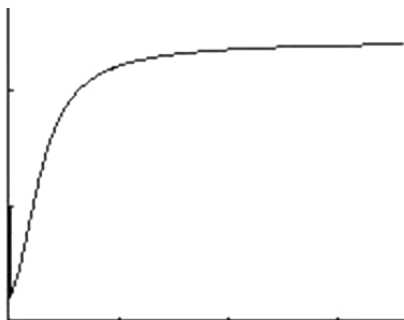


Рис. 1. Зависимость концентрации  $\text{CO}_2$  от времени на промежутке  $[0, 180]$

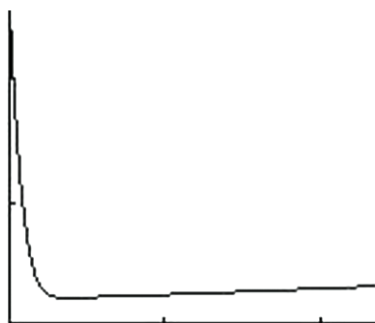


Рис. 2. Зависимость концентрации  $\text{CO}_2$  от времени на промежутке  $[0, 2.5]$

Построенным алгоритмом приближенное решение вычислено с затратами  $idec = 37$  и  $ifu = 43$ . Из результатов сравнения описанного алгоритма интегрирования с одностадийным методом типа Розенброка первого порядка точности на разрешенной задаче следует, что эффективности алгоритмов отличаются незначительно. Отсюда можно сделать вывод о том, что построенный алгоритм интегрирования можно применять для решения как разрешенных, так и не разрешенных относительно производной задач.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Brayton, R.K., Gustavson, E.G., Nachtel, G.D. A new efficient algorithm for solving differential-algebraic systems using implicit backward differentiation formulas. Proc. IEEE. 1972. 60. Pp. 98-108.
2. Бояринцев Ю.А., Данилов В.А., Логинов А.А., Чистяков В.Ф. Численные методы решения сингулярных систем. Новосибирск: Наука, 1989. 223 с.
3. Левыкин А.И., Новиков Е.А. Одношаговый метод третьего порядка точности для решения неявных систем обыкновенных дифференциальных уравнений // Моделирование в механике. 1989. Т. 3(20). № 4. С. 90-101.

4. Левыкин А. Н., Новиков Е. А. Класс  $(m, k)$ -методов решения неявных систем // Доклады РАН. 1996. Т. 348. № 4. С. 442-445.
5. Gear, C.W., Petzold, L. ODE methods for solution differential-algebraic systems // SIAM J. Numerical Analysis. 1984. Vol. 21. № 4. Pp. 716-728.
6. Hall, G., Watt, J.M. Modern numerical methods of ordinary differential equations. Oxford: Clarendon Press. 1975. 312 p.
7. Hairer, E., Norsett, S.P., Wanner, G. Solving ordinary differential equations. Stiff and differential-algebraic problems. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 528 p.
8. Hairer, E., Wanner, G. Solving ordinary differential equations. Non stiff problems. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 601 p.
9. Деккер К., Вервер Я. Устойчивость методов Рунге-Кутты для жестких нелинейных дифференциальных уравнений. М.: Мир, 1988. 332 с.
10. Новиков Е.А., Шорников Ю.В. Компьютерное моделирование жестких гибридных систем. Новосибирск: Издательство НГТУ, 2012. 451 с.
11. Новиков Е.А., Захаров А.А. Явные методы Рунге-Кутта: алгоритмы с контролем точности вычислений // Вестник Тюменского государственного университета. 2010. № 6. С. 101-107.
12. Новиков Е.А., Захаров А.А. Согласование областей устойчивости в явном трех-стадийном методе типа Рунге-Кутта // Вестник Тюменского государственного университета. 2011. № 7. Серия «Физико-математические науки. Информатика». С. 187-192.
13. Новиков Е.А., Захаров А.А. Алгоритм переменного порядка на основе стадий метода Ческино // Вестник Тюменского государственного университета. 2013. № 7. Серия «Физико-математические науки. Информатика». С. 116-123.
14. Rosenbrock, H.H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations // Computer. 1963. № 5. Pp. 329-330.
15. Новиков Е.А., Юматова Л.А. Некоторые методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений, неразрешенных относительно производной // ДАН СССР. 1987. 295. № 4. С. 809-812.
16. Демидов Г.В., Новиков Е.А. Оценка ошибки одношаговых методов интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений // Числ. мет. мех. сплошной среды. 1985. 16. № 1. С. 27-39.
17. Mazzia, F., Magherini, C. Test set for initial value problem solvers / Department of mathematics University of Bari, Italy. 2008. Report 4/2008. 295 p.

## REFERENCES

1. Brayton, R.K., Gustavson, E.G., Hachtel, G.D. A new efficient algorithm for solving differential-algebraic systems using implicit backward differentiation formulas. Proc. IEEE. 1972. 60. Pp. 98-108 .
2. Bojarincev, Ju.A., Danilov, V.A., Loginov, A.A., Chistjakov, V.F. *Chislennyye metody reshenija singularnyh sistem* [Numerical methods for solving singular systems]. Novosibirsk: Nauka, 1989. 223 p. (in Russian).
3. Levykin, A.I., Novikov, E.A. One-step method of third order accuracy for solving implicit systems of ordinary differential equations. *Modelirovanie v mehanike — Modeling in mechanics*. 1989. V. 3(20). № 4. Pp. 90-101. (in Russian).
4. Levykin, A.N., Novikov, E.A. Class  $(m, k)$ -methods for solving implicit systems. *Doklady RAN — Doklady Akademii Nauk*. 1996. V. 348. № 4. Pp. 442-445. (in Russian).
5. Gear, C.W., Petzold, L. ODE methods for solution differential-algebraic systems. *SIAM J. Numerical Analysis*. 1984. Vol. 21. № 4. Pp. 716-728.
6. Hall, G., Watt, J.M. Modern numerical methods of ordinary differential equations. Oxford: Clarendon Press. 1975. 312 p.
7. Hairer, E., Norsett, S.P., Wanner, G. Solving ordinary differential equations. Stiff and differential-algebraic problems. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 528 p.



8. Hairer, E., Wanner, G. Solving ordinary differential equations. Non stiff problems. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 601 p.
9. Dekker, K., Verwer, Ja. *Ustojchivost' metodov Runge-Kutty dlja zhestkih nelinejnyh differencial'nyh uravnenij* [Stability of Runge-Kutta methods for stiff nonlinear differential equations]. Moscow, 1988. 332 p. (in Russian).
10. Novikov, E.A., Shornikov, Ju.V. *Komp'yuternoe modelirovanie zhestkih gibridnyh sistem* [Computer simulation of stiff hybrid systems]. Novosibirsk, 2012. 451 p. (in Russian).
11. Novikov, E.A., Zaharov, A.A. Explicit Runge-Kutta methods: algorithms to control the accuracy of the calculations. *Vestnik Tjumenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2010. № 6. Series «Physics and Mathematics». Pp. 101-107. (in Russian).
12. Novikov, E.A., Zaharov, A.A. Harmonization of the region stability in a three-stage explicit Runge-Kutta method. *Vestnik Tjumenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2011. № 7. Series «Physics and Mathematics». Pp. 187-192. (in Russian).
13. Novikov, E.A., Zaharov, A.A. Algorithm of variable order based on the Cheskino method steps. *Vestnik Tjumenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2013. № 7. Series «Physics and Mathematics». Pp. 116-123. (in Russian).
14. Rosenbrock, H.H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations. *Computer*. 1963. № 5. Pp. 329-330.
15. Novikov, E.A., Jumatova, L.A. Some methods of solving ordinary differential equations unsolved for the derivative. *DAN SSSR — Doklady Akademii Nauk of the USSR*. 1987. 295. № 4. Pp. 809-812. (in Russian).
16. Demidov, G.V., Novikov, E.A. Error estimate of one-step methods of integration of ordinary differential equations. *Chisl. met. meh. sploshnoj sredy — Numerical methods of continuum mechanics*. 1985. 16 № 1. Pp. 27-39. (in Russian).
17. Mazzia, F., Magherini, C. Test set for initial value problem solvers / Department of mathematics University of Bari, Italy. 2008. Report 4/2008. 295 p.

#### Авторы публикации

**Новиков Евгений Александрович** — главный научный сотрудник Института вычислительного моделирования СО РАН, доктор физико-математических наук, профессор (Красноярск)

**Захаров Александр Анатольевич** — профессор Тюменского государственного университета, доктор технических наук, профессор

#### Authors of the publication

**Evgeny A. Novikov** — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Senior Researcher, Institute of Computational Modeling, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Krasnoyarsk)

**Alexander A. Zakharov** — Dr. Sci. (Tech.), Professor, Tyumen State University