

УДК 544.431.8

Численное исследование колебательных реакций с помощью метода Розенброка с действительными коэффициентами

© Р. Д. Икрамов,¹ С. А. Мустафина²

Аннотация. В работе рассмотрена колебательная модель модифицированного Орегонатора, представленная жесткой системой дифференциальных уравнений, применен метод неявный Розенброка для ее решения.

Ключевые слова: обыкновенные системы дифференциальных уравнений, метод Розенброка, Орегонатор

1. Введение

Химические превращения, как правило, протекают по многостадийным схемам. Изменения концентраций исходных веществ и промежуточных продуктов во времени далеко не всегда описываются возрастающими или убывающими кривыми - могут наблюдаться участки постоянства или очень малого изменения концентрации того или иного компонента, кривые с перегибом.

Детальное исследование кинетики нелинейных процессов показало, что при наличии обратной связи вдали от точки равновесия возможно возникновение колебательных состояний - периодическое возрастание или убывание концентрации одного из компонентов в течение промежутка времени. При численном исследовании колебательных реакций возникает проблема решения жесткой системы обыкновенных дифференциальных уравнений, для решения которой необходимо использовать специальные методы, основанные на неявных схемах. Целью данного исследования является разработка алгоритма и программы для решения прямой кинетической задачи и исследования многокомпонентных химических систем со сложной нелинейной динамикой.

2. Постановка задачи

Рассмотрим химический процесс в рамках сосредоточенной модели изотермического реактора постоянного объема, которому соответствует система

¹ Аспирант кафедры математического моделирования, Стерлитамакский филиал Башкирского Государственного Университета, г. Стерлитамак; rustam_ikramov@mail.ru.

² Заведующий кафедрой математического моделирования, Стерлитамакский филиал Башкирского Государственного Университета, г. Стерлитамак; mustafina_sa@mail.ru.

обыкновенных дифференциальных уравнений $C' = A^T V$ с заданным начальным условием $C(0) = C_0$, где A^T - стехиометрическая матрица, C , V - соответственно вектор концентраций реагентов и скоростей стадий. Если реакция протекает в изотермическом реакторе постоянного объема с обменом вещества (открытая система, реактор идеального смешения), то система дифференциальных уравнений записывается в виде $C' = A^T V + \frac{1}{\Theta}(C_p - C)$, где C_p - вектор концентраций реагентов на входе, $\Theta = \nu/\lambda$ - время пребывания смеси в реакторе, ν - объем реактора, λ - объемная скорость течения смеси через реактор. В качестве тестового примера используем модель модифицированного Орегонатора [1], дающего сложный предельный цикл и состоящий из 6 стадий. Обозначим концентрации реагентов следующим образом: $c_1 = [BrO_3^-]$, $c_2 = [Br^-]$, $c_3 = [M(n)]$, $c_4 = [HBrO_2]$, $c_5 = [HOBr]$, $c_6 = [BrO_2]$, $c_7 = [M(n+1)]$. В этих обозначениях $M(n)$ - ион металла катализатора, а $M(n+1)$ - окисленная форма этого иона. Тогда система дифференциальных уравнений модели модифицированного Орегонатора примет вид:

$$\begin{aligned}c'_1 &= -\nu_1 - \nu_3 + \nu_5 + (c_{p1} - c_1)/\Theta, \\c'_2 &= -\nu_1 - \nu_2 + 0.462\nu_6 + (c_{p2} - c_2)/\Theta, \\c'_3 &= -\nu_4 + \nu_6 + (c_{p3} - c_3)/\Theta, \\c'_4 &= \nu_1 - \nu_2 - \nu_3 + \nu_4 - 2\nu_5 + (c_{p4} - c_4)/\Theta, \\c'_5 &= \nu_1 + \nu_2 + \nu_5 + (c_{p5} - c_5)/\Theta, \\c'_6 &= 2\nu_3 - \nu_4 + (c_{p6} - c_6)/\Theta, \\c'_7 &= \nu_4 - \nu_5 + (c_{p7} - c_7)/\Theta,\end{aligned}$$

где $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_6$ задаются формулами:

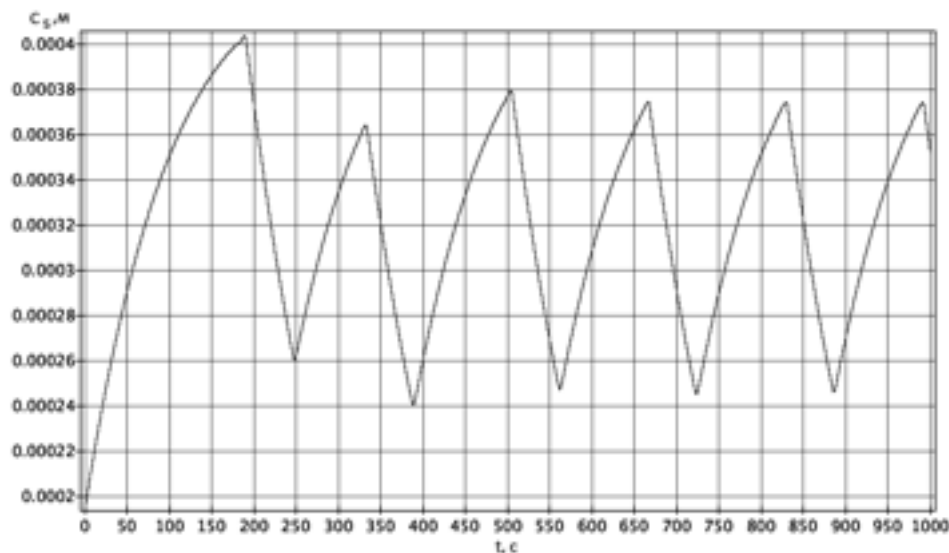
$$\begin{aligned}\nu_1 &= k_1 c_1 c_2 - k_{-1} c_4 c_5, \\ \nu_2 &= k_2 c_2 c_4 - k_{-2} c_5^2, \\ \nu_3 &= k_3 c_1 c_4 - k_{-3} c_6^2, \\ \nu_4 &= k_4 c_3 c_6 - k_{-4} c_4 c_7,\end{aligned}$$

Коэффициенты скоростей реакции принимают следующие значения (моль/с): $k_1 = 0.084$, $k_2 = 4 \cdot 10^8$, $k_3 = 2 \cdot 10^3$, $k_4 = 1.3 \cdot 10^5$, $k_5 = 4 \cdot 10^4$, $k_6 = 0.65$, $k_{-1} = 10^4$, $k_{-2} = 5 \cdot 10^{-5}$, $k_{-3} = 2 \cdot 10^{-7}$, $k_{-4} = 2.4 \cdot 10^7$, $k_{-5} = 4 \cdot 10^{-11}$.

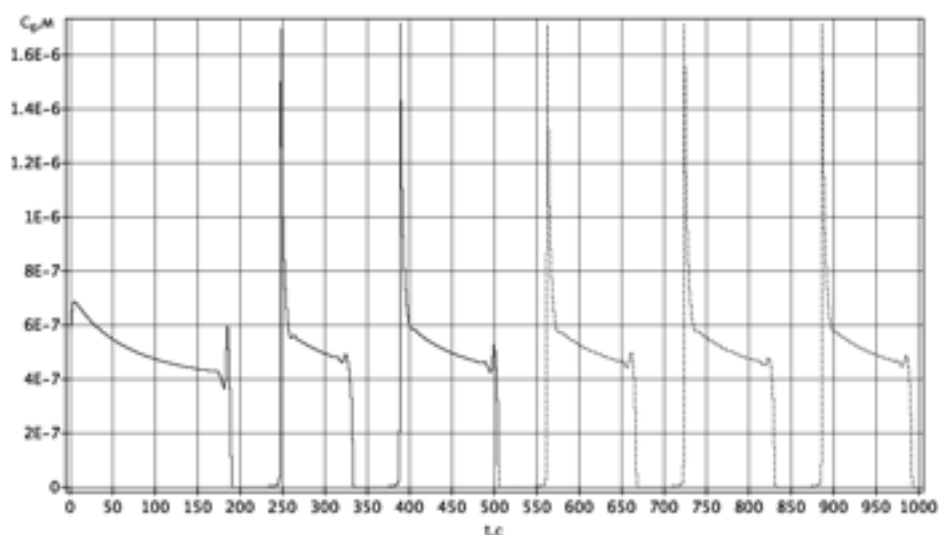
3. Численный эксперимент

Для численного исследования модели модифицированногоOregonатора был выбран неявный метод Розенброка третьего порядка точности. Схемы метода Розенброка для перехода на новый временной слой требуют решения линейной системы уравнений с хорошо обусловленной матрицей, что позволяет избежать итераций.

В простейшем случае методы типа Розенброка могут иметь вид: $(E - Ahf_y + Bh^2 f_y^2)(y_{n+1} - y_n) = hf(y_n + Chf)$, где y_{n+1} - искомое численное решение на одном шаге интегрирования длины h , A , B , C - коэффициенты, определяющие метод; y и f - n -мерные вектор-функции, f_y - матрица Якоби исходной системы дифференциальных уравнений, E - единичная матрица. Отметим, что f и f_y без аргументов всюду означают $f(y_n)$ и $f_y(y_n)$ соответственно [2]. Интегрирование велось с шагом 0.001 на интервале $[0, 1000]$.



Р и с у н о к **3.1**
Колебания значений концентраций реагента c_4



Р и с у н о к **3.2**
Колебания значений концентраций реагента c_5

Результаты интегрирования, представленные на рис. 1 - рис. 2, показывают удовлетворительное согласование с результатами работы [1], полученными (2,1) - методом решения жестких систем, который значительно усложнен нахождением матрицы производных второго порядка и большим числом элементарных операций над матрицами. Такие операции оказывают влияние на скорость алгоритма при высоких размерностях. Созданный авторами алгоритм и программа на основе схемы Розенброка с действительными коэффициентами для решения прямой задачи химической кинетики могут быть адаптированы к другим колебательным реакциям путем замены правых частей системы обыкновенных дифференциальных уравнений и начальных условий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Е. А., “Численное моделирование модифицированного орегонатора (2,1)-методом решения жестких задач”, *Вычислительные методы и программирование*, 2010, № 11, 281–288.
2. Филиппов С. С., Тыглиян А. В., “АВС-схемы для численного решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений”, *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2012, № 4.

Numerical modeling of oscillating reactions based on Rosenbrock method with real coefficients

© R. D. Ikramov ³, S. A. Mustafina ⁴

Abstract. In this article we consider a modified model Oregonator describing the behavior of Belousov-Zhabotinsky reaction, given the reaction in the reactor with constant volume metabolism. Described and applied to the model Rosenbrock method with real coefficients for solving stiff systems of differential equations.

Key Words: Oregonator, Rosenbrock method, oscillations

³ Postgraduate Student, Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak; rustam_ikramov@mail.ru.

⁴ PhD in Physics and mathematics, full prof, Head of Mathematical Modeling Chair, Dean of Physics and mathematics Faculty, Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak; mustafina_isa@mail.ru.