

УДК 517.958:537.84, 519.62/.64

Численное решение прямой кинетической задачи методами Розенброка и Мишельсена для жестких систем дифференциальных уравнений

© М. В. Тихонова¹, И. М. Губайдуллин², С. И. Спивак³

Аннотация. В работе рассмотрены проблема жесткости системы ОДУ при построении кинетической модели реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 , методы Мишельсена и Розенброка для решения прямой кинетической задачи. Проведена оценка погрешности между расчетными и экспериментальными данными. Получены скорости стадий реакции для дальнейшего определения реакционной способности веществ.

Ключевые слова: математическое моделирование, химическая кинетика, прямые задачи, жесткие системы обыкновенных дифференциальных уравнений, константы скоростей элементарных реакций, метод Розенброка, метод Мишельсена.

1. Введение

Для систем дифференциальных уравнений, описывающих кинетику химических реакций, характерно наличие быстро и медленно меняющихся переменных, так как стадии реакций протекают с различными скоростями.

При решении обратных задач химической кинетики возникают ситуации, когда константы скоростей реакции принимают значения, отличные друг от друга на несколько порядков. Согласно определению понятия "жесткости" с точки зрения химии ([1]), мы можем сделать вывод, что они попадают в область, в которой система дифференциальных уравнений, описывающая реакцию, на отдельных интервалах времени протекания реакции, оказывается жесткой.

В теории численных методов доказано, что чем более вырожденным является якобиан системы ОДУ, тем она более жесткая. То есть матрица Якоби является относительной мерой жесткости, и это ее свойство может быть использовано для наиболее оптимальной настройки численного метода. Когда определитель якобиана, вне зависимости от значений функций и переменной, равен нулю, система имеет предельно высокую степень жесткости.

Стандартные явные численные методы зачастую не справляются с интегрированием таких систем, поскольку их решение требует исключительно малого значения шага численного метода, и приводят к накоплению ошибки, осцилляции скоростей стадий реакции, нарушению баланса. Таким образом, встает задача рассмотрения методов, способных решать жесткие задачи.

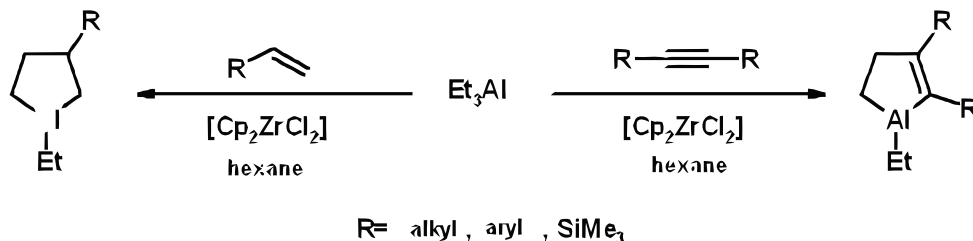
¹Магистрант кафедры математического моделирования, Башкирский государственный университет, г. Уфа; tiny_daisy@mail.ru.

²Старший научный сотрудник лаборатории математической химии, доцент, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; irekmars@mail.ru.

³Заведующий кафедрой математического моделирования, заведующий лабораторией математической химии, профессор, Башкирский государственный университет, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; s.spivak@bashnet.ru.

2. Постановка задачи

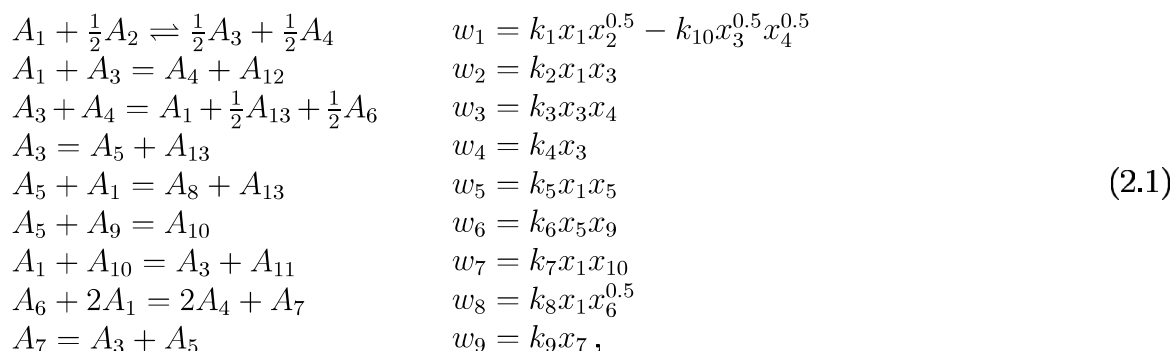
В институте нефтехимии и катализа РАН исследуется реакция циклоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 :



Р и с у н о к 2.1

Схема реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2

Одной из возможных схем ее механизма является:



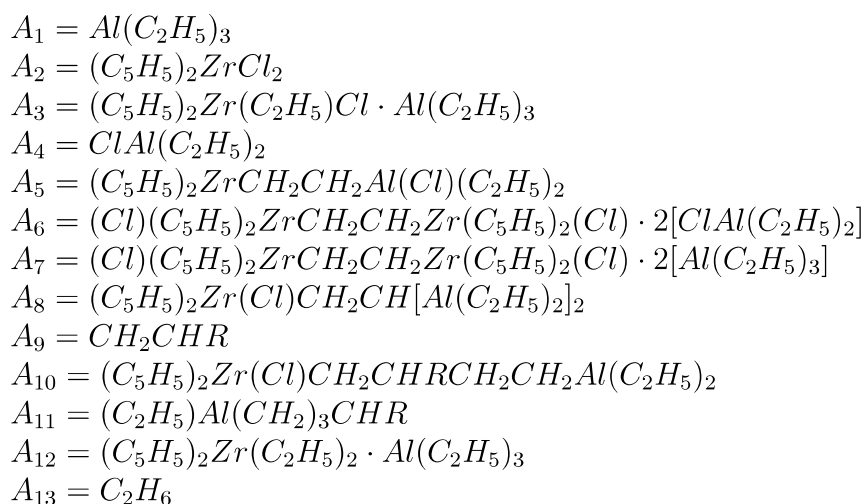
где w_j - скорость j -й стадии, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Ч} \cdot \text{Л}}$,

x_i - концентрация i -го вещества, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$ (соответствует A_i),

k_j - константа скорости j -й реакции, $\frac{1}{\text{Ч}} \cdot \left(\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}}\right)^{\alpha-1}$, где

α - сумма степеней концентраций исходных веществ элементарной стадии.

В качестве A_i выступают вещества:



Система обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, описывающая данную реакцию, имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_1}{dt} = -w_1 - w_2 + w_3 - w_5 - w_7 - w_8 \\ \frac{dx_2}{dt} = -0.5w_1 \\ \frac{dx_3}{dt} = 0.5w_1 - w_2 - w_3 - w_4 + w_7 + w_9 \\ \frac{dx_4}{dt} = 0.5w_1 + w_2 - w_3 + w_8 \\ \frac{dx_5}{dt} = w_4 - w_5 - w_6 + w_9 \\ \frac{dx_6}{dt} = 0.5w_3 - 0.5w_8 \\ \frac{dx_7}{dt} = 0.5w_8 - w_9 \\ \frac{dx_8}{dt} = w_5 \\ \frac{dx_9}{dt} = -w_6 \\ \frac{dx_{10}}{dt} = w_6 - w_7 \\ \frac{dx_{11}}{dt} = w_7 \\ \frac{dx_{12}}{dt} = w_2 \\ \frac{dx_{13}}{dt} = 0.5w_3 + w_4 + w_5 \end{array} \right. \quad (2.2)$$

В лабораториях института проведен ряд химических опытов для реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов (2.1) при различных температурах. В частности, для 30°C , с начальными данными $x_1 = 1.2$ моль/л, $x_2 = 0.02$ моль/л, $x_9 = 0.4$ моль/л в лаборатории математической химии и работе ([3]) были определены следующие константы скорости реакции:

$$\begin{aligned} k_1 &= 263.9, k_2 = 0.4980, k_3 = 35.65, k_4 = 26.85, k_5 = 5.413, \\ k_6 &= 844.4, k_7 = 362, k_8 = 23.24, k_9 = 9.714, k_{10} = 1.056 \end{aligned}$$

Порядок констант сильно различается. Именно степень этого различия чаще всего и определяет жесткость системы ОДУ.

В начальный момент времени якобиан системы дифференциальных уравнений (2.2) для опыта при 30°C вырождается:

$$\left\| \frac{\partial f}{\partial t} \right\|_{t=0} = \left\| \begin{array}{cccccc} -37.32 & -1119.46 & 0 & \dots & 0 \\ -18.66 & -559.73 & 0 & \dots & 0 \\ 18.66 & 559.73 & 0 & \dots & 0 \\ 18.66 & 559.73 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{array} \right\| = 0 \quad (2.3)$$

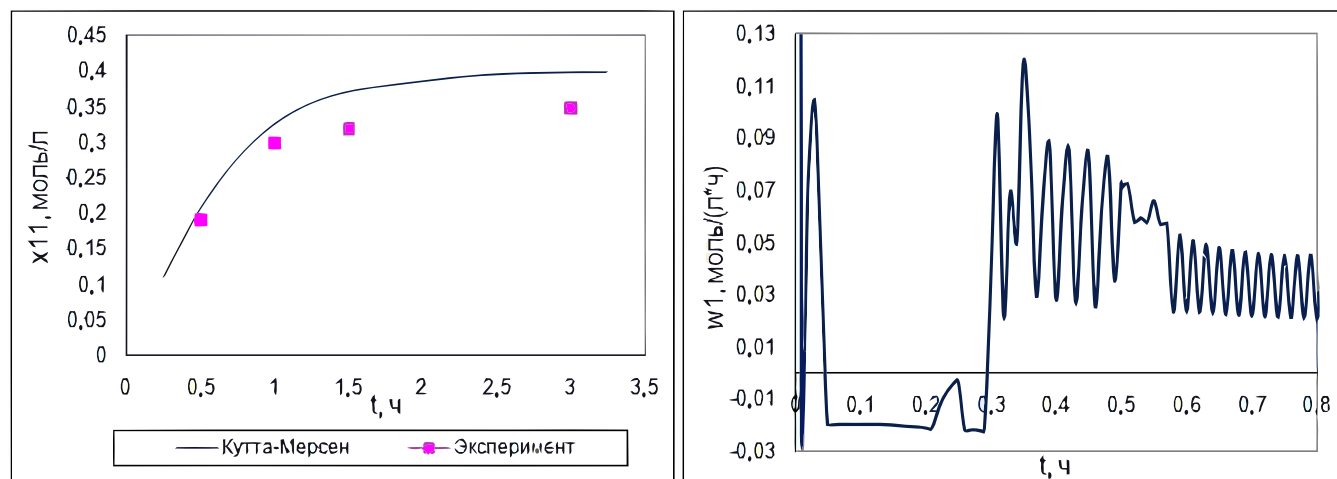
Следовательно, прямая кинетическая задача, описывающая реакцию циклоалюминирования олефинов и ацетиленов (2.1) при температуре 30°C , является жесткой.

Для исследования химической реакции, выявления ее наиболее вероятного механизма и определения реакционной способности реагентов экспериментаторам важно знать, какие из стадий вносят существенный вклад в протекание реакции. Для этого требуется информация о непрерывных зависимостях скоростей элементарных реакций от концентраций реагентов в любой момент времени. В ходе химического процесса составы изменяются плавно. Математически это означает, что линия изменения скорости реакции, а также концентрации реагента во времени не должна иметь резких скачков и разрывов ([2]).

Была поставлена задача получить плавные кривые скоростей, чтобы иметь возможность сравнивать быстрые и медленные реакции для определения реакционной способности веществ, в частности, олефиновых и ацетиленовых соединений.

На сегодняшний день в Институте нефтехимии и катализа РАН разработан пакет программ для решения обратных задач химической кинетики. Прямая задача в нем решается явным методом Кутты-Мерсена 5 порядка.

В ходе вычислительного эксперимента этим методом были получены зависимости концентрации продукта реакции A_{11} и скорости 1-й стадии от времени (рис. 2.2).



Р и с у н о к 2.2

Метод Кутты-Мерсена.

Графики зависимостей концентрации x_{11} вещества $(C_2H_5)Al(CH_2)_3CHR$ и скорости 1-й стадии реакции от времени при $t=30^\circ\text{C}$.

Как видно из рисунка, скорость первой стадии реакции сильно осциллирует, что говорит о неустойчивости алгоритма. В результате этого метод дает большую среднеквадратичную погрешность:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i^p - x_i^e)^2}{n-1}} \approx 0.155,$$

где n - число экспериментальных точек, x_i^p - расчетное значение концентрации вещества A_{11} , x_i^e - экспериментальное.

3. Численные методы решения жестких систем дифференциальных уравнений

Для построения плавных кривых скоростей элементарных реакций были рассмотрены полюбавные численные методы решения жестких систем дифференциальных уравнений.

3.1. Метод Розенброка

Рассмотрим разностную схему метода Розенброка 4-го порядка для автономных систем ОДУ ([4]):

$$y_{n+1} = y_n + \frac{13}{6}p_1 + \frac{1}{6}p_2 - 2p_3 + \frac{2}{3}p_4, \quad (3.1)$$

$$p_1 = h[E - hA(y_n)]^{-1}f(y_n), \quad (3.2)$$

$$p_2 = h[E - hA(y_n)]^{-1}f(y_n - p_1), \quad (3.3)$$

$$p_3 = h[E - hA(y_n)]^{-1}f(y_n + \frac{1}{8}p_1 + \frac{3}{8}p_2), \quad (3.4)$$

$$p_4 = h[E - hA(y_n)]^{-1}f(y_n + \frac{3}{8}p_1 + \frac{19}{24}p_2 - \frac{1}{6}p_3), \quad (3.5)$$

где h - шаг интегрирования, E - единичная матрица,

$A(y_n)$ - Якобиан системы (2.2), вычисленный в момент времени $t = t_n$,

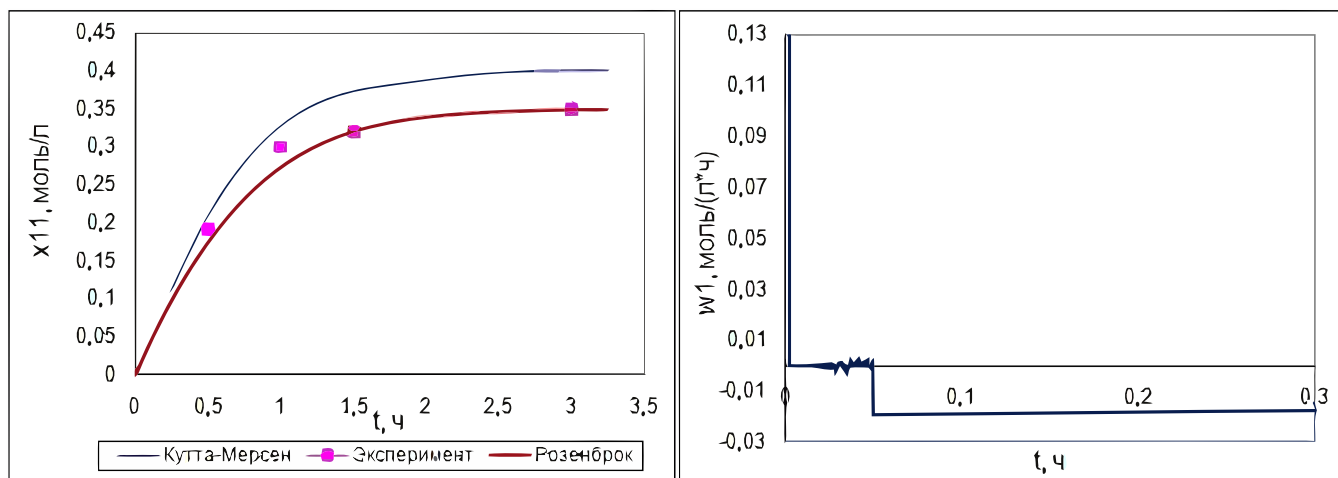
$f(y_n)$ - вектор-функция правой части системы (2.2) в момент времени $t = t_n$.

Метод реализован с переменным шагом интегрирования и для реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов (2.1) при температуре 30 °С дает среднеквадратичную погрешность $\sigma = 0.073$ (рис. 3.1). Для любого момента времени закон сохранения массы различных атомов выполняется с точностью:

$$|A^T x - C| < 0.000001, \quad (3.6)$$

где A - молекулярная матрица, x - вектор-столбец концентраций веществ, C - вектор-столбец количества атомов различных видов.

Тем не менее, в промежутке времени [0.02; 0.05], метод дает небольшую осцилляцию скорости 1-й стадии.



Р и с у н о к 3.1
Метод Розенброка.

Графики зависимостей концентрации x_{11} вещества $(C_2H_5)Al(CH_2)_3CHR$ и скорости 1-й стадии реакции от времени при $t=30$ °С.

3.2. Метод Мишельсена

Рассмотрим разностную схему метода Мишельсена 3-го порядка для автономных систем ОДУ ([5]):

$$y_{n+1} = y_n + R_1 p_1 + R_2 p_2 + R_3 p_3, \quad (3.7)$$

$$p_1 = h[E - haA(y_n)]^{-1} f(y_n), \quad (3.8)$$

$$p_2 = h[E - haA(y_n)]^{-1} f(y_n + b_2 p_1), \quad (3.9)$$

$$p_3 = h[E - haA(y_n)]^{-1} f(b_{31} p_1 + b_{32} p_2), \quad (3.10)$$

где

$$a=0.435867, \quad b_2=0.75, \quad R_1 = \frac{11}{27} - b_{31},$$

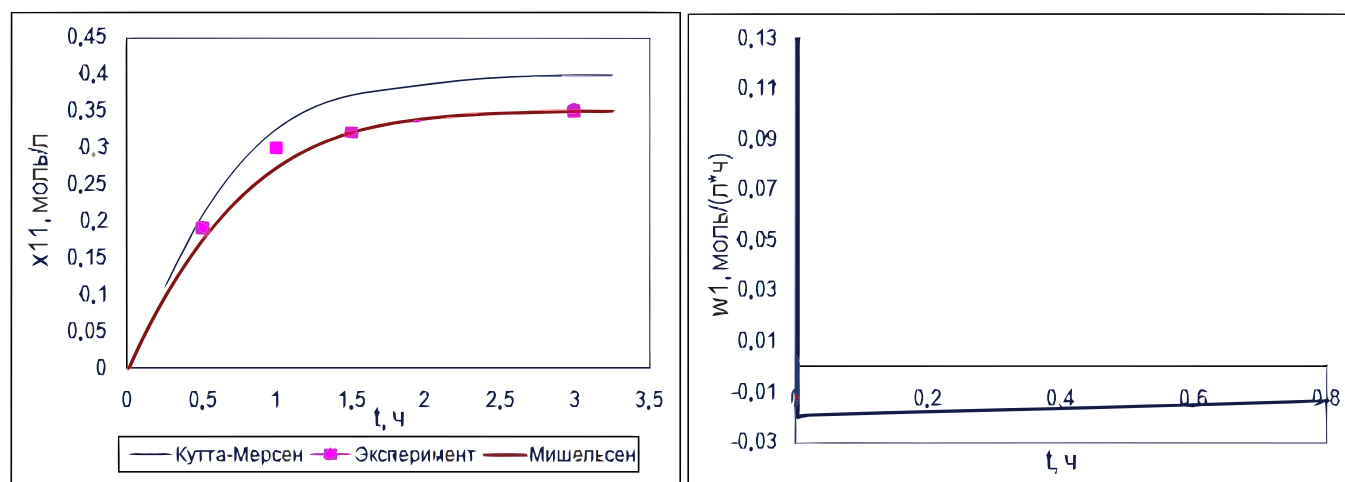
$$b_{31} = -\frac{1}{6a}(8a^2 - 2a + 1), \quad R_2 = \frac{16}{27} - b_{32},$$

$$b_{32} = \frac{2}{9a}(6a^2 - 6a + 1), \quad R_3 = 1,$$

h - шаг интегрирования, E - единичная матрица,

$A(y_n)$ - Якобиан системы (2.2), вычисленный в момент времени $t = t_n$,

$f(y_n)$ - вектор-функция правой части системы (2.2) в момент времени $t = t_n$.



Р и с у н о к 3.2

Метод Мишельсена.

Графики зависимостей концентрации x_{11} вещества $(C_2H_5)Al(CH_2)_3CHR$ и скорости 1-й стадии реакции от времени при $t=30^\circ C$.

Для исследуемой реакции циклоалюминирования (2.1) при температуре $30^\circ C$ метод дает среднеквадратичную погрешность $\sigma=0.074$ (рис. 3.2) и для любого момента выполняется неравенство:

$$|A^T x - C| < 0.0001$$

При использовании метода Розенброка (3.1) балансное соотношение реакции (3.6) выполняется с более высокой точностью, в то время как при использовании метода Мишельсена (3.7) получаются более плавные скорости элементарных стадий. При этом оба метода дают более точное решение системы дифференциальных уравнений (2.2), чем явный метод Кутты-Мерсена.

Таким образом, в зависимости от поставленной задачи, степени ее жесткости, степени вырожденности якобиана, следует рассматривать различные численные методы, подбирая их оптимальные параметры, включающие в себя начальный, минимальный и максимальный шаг интегрирования, точность выполнения закона сохранения массы различных атомов и погрешность метода.

В дальнейшем планируется рассмотреть ряд экспериментальных данных при температурах от 0 до 50 °С, разных катализаторах, олефинах, ацетилене и спиртах с целью определения оптимальных условий протекания реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов(2.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джонсон К. Численные методы в химии: Пер. с англ. – М. Мир. – 1983. - С.504
ОНТИ, 1935. – 336 с.
2. Яблонский Г.С., Спивак С.И. Математические модели химической кинетики. – М. Знание. – 1977. – С.5.
3. Балаев А.В., Парфенова Л.В., Русаков С.В., Губайдуллин И.М., Спивак С.И., Халилов Л.М., Джимелев У.М. Механизм реакции циклоалюминирования алкенов триэтиллаюминием в алюомациклопентаны, катализируемой Cr_2ZrCl_2 .// ДАН, 2001, том 381, №3.
4. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М. Наука. – 1984. – С.135-136.
5. Гарцман К.Н., Черкашин В.В., Панкова Г.А. Решение "жестких" систем обыкновенных дифференциальных уравнений с помощью полунявного метода Мишельсена. //ВНТИЦ Зак. 1349 т. 1000, 1978. – С.1-3

The numerical solution of the direct chemical kinetics problem by the Rosenbrock's and Mishelsen's methods for the stiff systems of differential equations.

© M. V. Tikhonova⁴, I. M. Gubaydullin⁵, S. I. Spivak⁶

Abstract. In the work the problem of the stiff ODE system in the construction of the kinetic model of the cycloaluminatation reaction of olefins and acetylenes in the presence of a catalyst Cp_2ZrCl_2 is considered. The Rosenbrock's and Mishelsen's methods are considered for solving the direct kinetic problem. The rates of the reaction stages are obtained for further define the reactivity of substances. The error between the calculated and experimental data in the work is estimated.

Key Words: mathematical modeling, chemical kinetics, direct problem, stiff system of ordinary differential equations, rate constants of elementary reactions, the Rosenbrock's method, Mishelsen's method.

REFERENCES

1. Johnson K. the Numerical Methods in chemistry. – M. Mir. – 1983. - p.504 Scientific and Technical Information Department, 1935. – p. 336.
2. Yablonsky G.S., Spivak S.I. The mathematical models of chemical kinetics. – M. Znaniye. – 1977. – p.5.
3. Balaev A.V., Parfenova L.V. Gubaidullin I.M., Rusakov S.V., Spivak S.I., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. The Mechanism of Cp_2ZrCl_2 -Catalyzed Alkene Cycloaluminatation with Triethylaluminum to Give Alumacyclopentanes. // J. Doklady Physical Chemistry, 2004, V. 381, №3.
4. Polak L.S., Goldenberg M.Y., Levitsky A.A. Computational methods in chemical kinetics. – M. Nauka. – 1984. – p.135-136.
5. Gartsman K.N., Cherkashin V.V., Pankov G.A. The solution of "stiff" systems of ordinary differential equations using semi-implicit Mishelsen's method. // Russian Scientific and Technical Information Center, client. 1349 V. 1000, 1978. – p.1-3

⁴Master of the Mathematical modelling chair, the Bashkir state university, Ufa; tiny_daisy@mail.ru.

⁵Chief researcher of the Mathematical chemistry laboratory, candidate of physical and mathematical sciences, reader, the Institute of petrochemistry and catalysis, Russian academy of sciences, Ufa; irekmars@mail.ru.

⁶Head of the Mathematical modelling chair, head of the Mathematical chemistry laboratory, phd of physical and mathematical sciences, professor, the Bashkir state university, the Institute of petrochemistry and catalysis, Russian academy of sciences, Ufa; s.spivak@bashnet.ru.