

ОПТИМИЗАЦИЯ ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДОВ РЕШЕНИЯ ЖЕСТКИХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Н.М. Байназарова, А.А. Юнусов, И.М. Губайдуллин

Введение

При моделировании реальных процессов широко используется аппарат обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ). При этом практика показывает, что начальная задача (задача Коши) для систем ОДУ может быть отнесена к следующим типам: мягкая, жесткая, плохо обусловленная и быстро осциллирующая. Каждый тип предъявляет специфические требования к методам интегрирования. К жестким системам относятся задачи химической кинетики, нестационарные процессы в сложных электрических цепях, системы, возникающие при решении уравнений теплопроводности и диффузии, движения небесных тел, искусственных спутников, физики пластичности и многие другие. При численном решении систем ОДУ возникают сложности, связанные с тем, что при описании сложного физического процесса скорости локальных процессов могут быть существенно различными, а переменные системы могут быть разнопорядковыми величинами и/или изменяться на интервале интегрирования на порядки величины.

Кроме этого при проведении физических экспериментов может наблюдаться пограничный слой, который характеризуется режимом быстрого изменения поведения объекта исследования. Такой слой может возникать не обязательно в начале эксперимента, а лишь тогда, когда некоторый «управляющий» параметр резко изменит свое значение или достигнет некоторого критического значения.

При численном решении такого вида задач численный метод необходимо выбирать очень тщательно.

Жесткие уравнения – это уравнения, для которых определенные неявные методы дают лучший результат, обычно несравненно более хороший, чем явные методы (Кертисс и Хиршфельдер, 1952 г.)[1].

Интерес к жестким системам появился в середине 50 – х гг. прошлого столетия при изучении уравнений химической кинетики, движения небесных тел в которых присутствовали очень медленно и очень быстро изменяющиеся компоненты. Тогда выяснилось, что считавшиеся исключительно надежными методы типа Рунге–Кутты стали давать сбой при численном расчете подобных задач.

Цель и задачи работы

Для кинетики сложных химических реакций характерно наличие быстро и медленно меняющихся переменных. Так как стадии реакций протекают с различными скоростями, то решение прямых кинетических задач осложняются жесткостью систем дифференциальных уравнений, описывающих механизмы этих реакций. Данная проблема и определяет цель работы - разработка библиотеки методов решения жестких задач химической кинетики на основе базы данных натурных и вычислительных экспериментов с использованием технологии параллельных вычислений.

Определены задачи:

1. изучение особенностей протекания сложных химических процессов;
2. выбор оптимальных методов решения жестких задач химической кинетики;
3. программная реализация выбранных методов.

1. Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика – учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях развития во времени[2].

Фундаментальное понятие химической кинетики – механизм реакции. Под механизмом мы будем понимать совокупность стадий.

Основным понятием химической кинетики является понятие скорости реакции. Для элементарной реакции это – число элементарных актов химического превращения, происходящих в единице реакционного объема или на единице поверхности в единицу времени. Или же на математическом языке, первая производная

от концентрации по времени ($\frac{dC}{dt}$) [2].

Основным уравнением химической кинетики является кинетическое уравнение, отражающее зависимость скорости v от концентрации компонентов реакционной смеси C_i . Параметрами кинетического уравнения являются константы скорости химической реакции k_i .

Развитие во времени сложного химического процесса описывается системой дифференциальных уравнений, число которых равно числу веществ. Численное интегрирование при известных значениях констант скоростей k_s стадий позволяет решить прямую задачу – найти зависимости концентраций от времени

$C_k(t)$. Обратная задача – нахождение k_s из полученных в эксперименте зависимостей $C_k(t)$ – задача на минимизацию отклонений расчетных значений C_k от экспериментальных по значениям k_i и связана с поиском глобального минимума. Для активных промежуточных частиц выполняется

квазистационарное приближение, предполагающее равенство скоростей образования и расходования. Оно позволяет заменить часть дифференциальных уравнений на алгебраические, что упрощает решение прямой и обратной задач[3].

2. Неявные методы Рунге-Кутты

ОПРЕДЕЛЕНИЕ. Неявный метод Рунге-Кутты с s стадиями

$$g_i = y_0 + h \sum_{j=1}^s a_{ij} f(x_0 + c_j h, g_j), i = 1, \dots, s \quad (2.1a)$$

$$y_1 = y_0 + h \sum_{j=1}^s b_j f(x_0 + c_j h, g_j) \quad (2.1b)$$

где $a_{i,j}, b_j, c_j$ - вещественные коэффициенты. При применении его к уравнению $y' = \lambda y$ дает $y_1 = R(h\lambda) y_0$, где λ - собственное значение,

$$R(z) = 1 + z b^T (I - zA)^{-1} E \quad (2.2)$$

и

$$b^T = (b_1, \dots, b_s), \quad A = (a_{ij})_{i,j=1}^s, \quad E = (1, \dots, 1)^T \quad (2.3)$$

$R(z)$ является функцией устойчивости метода, $z = h\lambda$. Для неявных методов $R(z)$ - рациональная функция, с числителем и знаменателем степени $\leq s$.

Таблица 2.1. Функции устойчивости некоторых неявных методов Рунге-Кутты.

№	Метод	$R(z)$
1.	Θ -метод	$\frac{1 + z(1 - \Theta)}{1 - z\Theta}$
2.	Неявный Эйлера	$\frac{1}{1 - z\Theta}$
3.	Неявное правило средней точки Правило трапеций	$\frac{1 + z/2}{1 - z/2}$
4.	Радо ПА, $p=5$	$\frac{1 + 2z/5 + z^2/20}{1 - 3z/5 + 3z^2/20 - z^3/60}$

3. Анализ устойчивости на примере метода Эйлера

Пусть $\varphi(x)$ - гладкое решение уравнения $y' = f(x, y)$. Линеаризуем f в его окрестности следующим образом:

$$y' = f(x, \varphi(x)) + \frac{df}{dy}(x, \varphi(x))(y(x) - \varphi(x) + \dots) \quad (3.1)$$

и введем обозначение $y(x) - \varphi(x) = \bar{y}(x)$ (3.2), тогда получим

$$\bar{y}'(x) = \frac{df}{dy}(x, \varphi(x)) \cdot \bar{y}(x) + \dots = J(x) \bar{y}(x) + \dots \quad (3.3)$$

В качестве первого приближения положим матрицу Якоби $J(x)$ постоянной и пренебрежем остаточными членами. Опуская черточки, приходим к уравнению

$$y' = Jy \quad (3.4)$$

Если применим к (3.4), например, метод Эйлера, то получим

$$y_{m+1} = R(hJ) y_m \quad (3.5)$$

где $R(z) = 1 + z$

Пусть J может быть приведена к диагональному виду с собственными векторами v_1, \dots, v_n и запишем y_0 в этом базисе в виде

$$y_0 = \sum_{i=1}^n a_i v_i \quad (3.6)$$

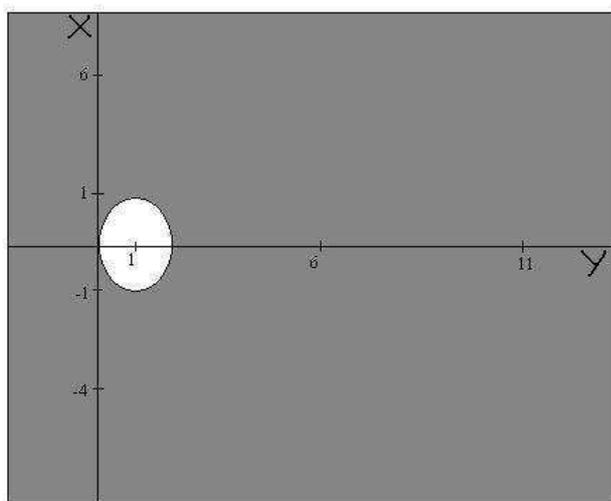
Подставив это в (3.5), получим $y_m = \sum_{i=1}^n (R(h\lambda_i))^m a_i v_i$ (3.7)

где λ_i - соответствующие собственные значения. y_m остается ограниченным при $m \rightarrow \infty$, если для всех собственных значений комплексные числа $z = h\lambda_i$ лежат в области, $S = \{z \in \mathbb{C}; R(z) \leq 1\}$, которая представляет собой круг радиуса 1 с центром -1.

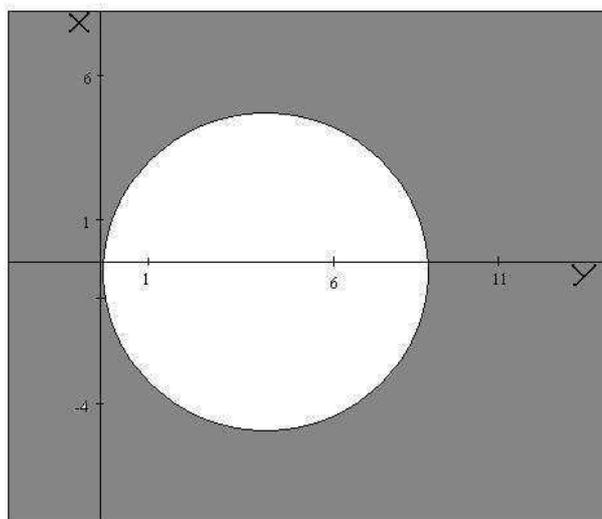
Для неявного же метода Эйлера $y_1 = y_0 + hf(x_1, y_1)$, примененного к уравнению Далквиста $y' = \lambda y$ (3.9), дает $y_1 = y_0 + h\lambda y_1$ (3.10), или (после разрешения относительно y_1)

$$y_1 = R(h\lambda)y_0 \quad (3.11) \text{ с } R(z) = \frac{1}{1-z}.$$

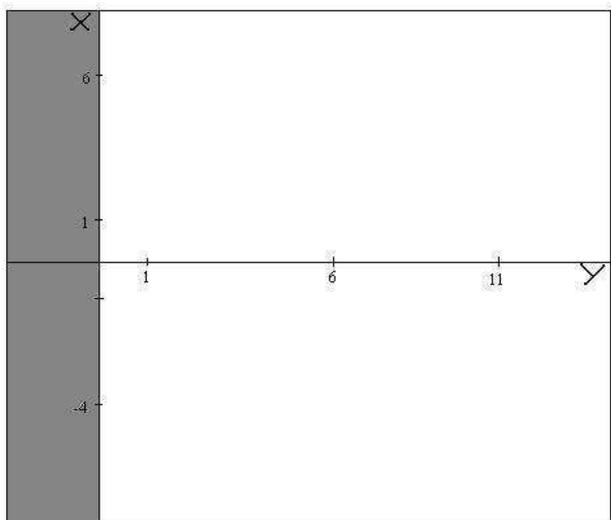
На этот раз область устойчивости – это внешность круга радиуса 1 с центром в +1. Таким образом, область устойчивости целиком покрывает отрицательную полуплоскость, а также и большую часть положительной полуплоскости[1].



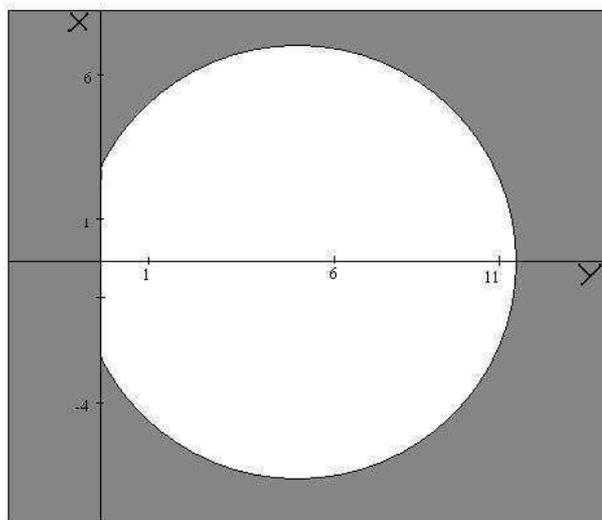
Неявный метод Эйлера



Θ – метод, $\theta = 0.06$



Правило трапеций и средней точки



РадюПА, $p=5$

Рис. 1. Области устойчивости неявных методов Рунге-Кутты.

4. Реализация неявных методов Рунге-Кутты. Упрощенные итерации Ньютона.

Если размерность дифференциального уравнения $y' = f(x, y)$ равна n , то s -стадийный полностью неявный метод Рунге – Кутты включает в себя нелинейную систему размерности $n \cdot s$ относительно неизвестных g_1, \dots, g_s . Эффективное решение этой системы – главная проблема при реализации неявного метода Рунге – Кутты.

Для того чтобы уменьшить влияние ошибок округления, предпочтительнее работать с меньшими величинами

$$z_i = g_i - y_0 \quad (4.1)$$

Тогда (2.1a) переходит в

$$z_i = h \sum_{j=1}^s a_{ij} f(x_0 + c_j h, y_0 + z_j), i=1, \dots, s \quad (4.2a)$$

Когда решение z_1, \dots, z_s системы (4.2a) известно, (2.1b) дает явную формулу для y_1 . Ее непосредственное применение требует с дополнительных вычислений функции. Их можно избежать, если матрица $A = (a_{ij})$ коэффициентов Рунге – Кутты невырожденная. В самом деле, (2.1a) можно записать как

$$\begin{pmatrix} z_1 \\ \vdots \\ z_s \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} hf(x_0 + c_1 h, y_0 + z_1) \\ \vdots \\ hf(x_0 + c_s h, y_0 + z_s) \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

и тогда легко видеть, что (4.2b) эквивалентно уравнению $y_1 = y_0 + \sum_{i=1}^s d_i z_i$ (4.4)

где $(d_1, \dots, d_s) = (b_1, \dots, b_s) A^{-1}$ (4.5)

Для трехстадийного метода РадоПА вектор d есть просто $(0, 0, 1)$, так как $b_i = a_{si}$ для всех i .

Еще одно преимущество формулы (4.4) состоит в следующем. Величины z_1, \dots, z_s вычисляются методом итераций, и поэтому они неточны. Вычисление $f(x_0 + c_i h, y_0 + z_i)$ в формуле (4.2b) сильно увеличивает эти погрешности по причине большой константы Липшица для f , и они тогда могут стать очень большими для жесткой задачи.

В случае нелинейного дифференциального уравнения общего вида систему (4.1) приходится решать итерационным методом. В своей статье Линигер и Уиллоуби (1970) показали преимущества использования для этой цели метода Ньютона[1]. Метод Ньютона, примененный к системе (4.1), требует на каждой итерации решения

$$\begin{pmatrix} I - ha_{11} \frac{\partial f}{\partial y}(x_0 + c_1 h, y_0 + z_1) \dots - ha_{1s} \frac{\partial f}{\partial y}(x_0 + c_s h, y_0 + z_s) \\ \vdots \\ -ha_{s1} \frac{\partial f}{\partial y}(x_0 + c_1 h, y_0 + z_1) \dots I - ha_{ss} \frac{\partial f}{\partial y}(x_0 + c_s h, y_0 + z_s) \end{pmatrix} \quad (4.5a).$$

Существенное упрощение достигается заменой всех матриц Якоби $\frac{\partial f}{\partial y}(x_0 + c_i h + z_i)$ (4.5b)

приближенной: $J \approx \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0)$ (4.5c). Тогда упрощенными итерациями Ньютона для (4.2a) будут

$$\begin{aligned} (I - hA * J) \Delta Z^k &= -Z^k + h(A * I) F(Z^k) \\ Z^{k+1} &= Z^k + \Delta Z^k \end{aligned} \quad (4.6)$$

Здесь $Z^k = (z_1^k, \dots, z_s^k)^T$ (4.7)- k -е приближение решения, $\Delta Z^k = (\Delta z_1^k, \dots, \Delta z_s^k)^T$ (4.8)-

приращения и $F(\Delta Z^k) = (f(x_0 + c_1 h, y_0 + z_1^k), \dots, f(x_0 + c_s h, y_0 + z_s^k))^T$ (4.9).

Каждая итерация требует с вычислений f и решений линейной системы размерности $n \cdot s$. Матрица $(I - hA * J)$ (4.10) одна и та же для всех итераций. Ее LU – разложение производится только один раз, но (для всех задач большой размерности) оно требует обычно очень много вычислений.

5. Линейная система.

Существенный выигрыш в вычислительной работе при решении линейной системы (4.6) дает следующий метод, предложенный независимо Бутчером (1976) и Биккартом (1977). Этот метод с большой выгодой использует специальную структуру матрицы $(I - hA * J)$ в (4.6).

Предварительно умножаем (4.6) на $(hA^{-1}) * I$ (в предположении, что A имеет обратную матрицу) и приведем A^{-1} к простому виду (диагональному, блочно-диагональному, треугольному или к канонической форме Жордана): $T^{-1} A^{-1} T = A$ (5.1)

В преобразованных переменных $W^k = (T^{-1} * I) Z^k$ (5.2) итерации (4.6) будут эквивалентны следующим:

$$\begin{aligned} (h^{-1} A * I - I * J) \Delta W^k &= -h^{-1} (A * I) W^k + (T^{-1} * I) F((T * I) W^k), \\ W^{k+1} &= W^k + \Delta W^k \end{aligned} \quad (5.3)$$

Для дальнейшего предположим, что матрица A^{-1} имеет одно существенное собственное значение \bar{y} и одну пару комплексно – сопряженных собственных значений $\bar{\alpha} + i\bar{\beta}$ (5.4). Такая ситуация типична для трехстадийного НПК – методов – таких, как метод РадоПА. При $y = h^{-1} \bar{y}, \alpha = h^{-1} \bar{\alpha}, \beta = h^{-1} \bar{\beta}$

(5.5) матрица в (5.3) будет $\begin{pmatrix} y I - J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha I - J - \beta I & & \\ 0 & \beta I & \alpha I - J & \end{pmatrix}$ (5.6), так что (5.3) расщепляется на две линейные системы

размерности n и $2n$ соответственно. Возможно несколько подходов к тому, как извлечь пользу из специальной структуры субматрицы $2n \times 2n$. Самым легким и наиболее устойчивым с вычислительной точки зрения оказался следующий путь: преобразуем вещественную подсистему размерности $2n$ в n – мерную комплексную систему

$((\alpha + i\beta)I - J)(u - jv) = a + ib$ (5.7) и применим простой метод исключения Гаусса. Таким образом, общая работа для системы (5.3) составит примерно $5n^3/3$ операций. По сравнению с $(3n)^3/3$, что равнялось бы числу операций, необходимых для разложения непреобразованной матрицы $(I - hA * J)$ в (5.3), мы выигрываем примерно в 5 раз по числу арифметических операций[1].

6. Реакция карбоалюминирования олефинов и ацетиленов.

В качестве примера была рассмотрена реакция каталитического карбоалюминирования олефинов и ацетиленов с помощью триалкилаланов в присутствии комплексов переходных металлов. Эта реакция получила применение в лабораторной практике ИНК РАН как эффективный способ построения новых Me-C (метил-углерод), Et-C (этил-углерод) и C-C (углерод-углерод) связей [10].

В ИНК РАН г. Уфы предложен ряд схем, описывающих реакции каталитического карбоалюминирования олефинов и ацетиленов при различных катализаторах. Была выбрана 10 – стадийная схема с обратимой 1-й элементарной стадией (таблица 1)[11].

В качестве A_i выступают вещества, приведённые в таблице 2.

$A_1 = L_2ZrCl_2, L_2 = Cp$	$A_9 = C_2H_6$
$A_2 = AlEt_3$	$A_{10} = L_2Zr(Cl)CH_2CH_2AlEt_2$
$A_3 = L_2ZrClEtClAlEt_2$	$A_{11} = L_2Zr(Cl)CH_2CH_2(R)CH_2CHAlEt_2$
$A_4 = L_2ZrEtClAlEt_3$	$A_{12} = EtAlCH_2CH_2CHRCH_2$
$A_5 = ClAlEt_2$	$A_{13} = H_2CCEtR$
$A_6 = CH_2CHR$	$A_{14} = L_2ZrHClAlEt_3$
$A_7 = CH_2CHEtRL_2ZrClAlEt_3$	$A_{15} = L_2ZrCH_2CH_2(R)ClAlEt_3$
$A_8 = CH_2CHEtRAlEt_2$	$A_{16} = Et_2AlCH_2CH_2R$

В лабораторных условиях реакции каталитического карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализаторов Cp_2ZrCl_2 и $(CpMe_5)_2ZrCl_2$ проводились при начальных концентрациях (мольные доли):

$$x_1 = 0.009, x_2 = 0.541, x_6 = 0.450.$$

Таблица 3. Константы скоростей элементарных стадий для 10-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 , 1/ч

$k_1 =$	6215.977	$k_4 =$	9517.975	$k_7 =$	5023.656	$k_{10} =$	197.410
$k_2 =$	3582.618	$k_5 =$	311.589	$k_8 =$	3387.914	$k_{11} =$	6261.753
$k_3 =$	5165.258	$k_6 =$	8.304	$k_9 =$	2778.785		

Данные значения констант получены [11] при решении обратных задач химической кинетики с помощью индексного метода глобальной оптимизации.

Полученные данные были сравнены с данными, полученными И.М. Губайдулиным, В.В. Рябовым, М.В. Тихоновой при применении параллельного индексного метода глобальной оптимизации.

Сопоставим расчетные и экспериментальные данные для 10-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 [11] (рис (5.1)) с полученными для той же реакции при тех же входных данных явным методом Рунге – Кутты (2,3) (рис. 5.2) и неявным методом Булирша – Штёра модифицированного методом Бадера - Дойфлхарда [Bulirsch-Stoer method of Bader and Deuflhard] (рис. 5.3).

Рисунок (5.1) Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для 10-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2

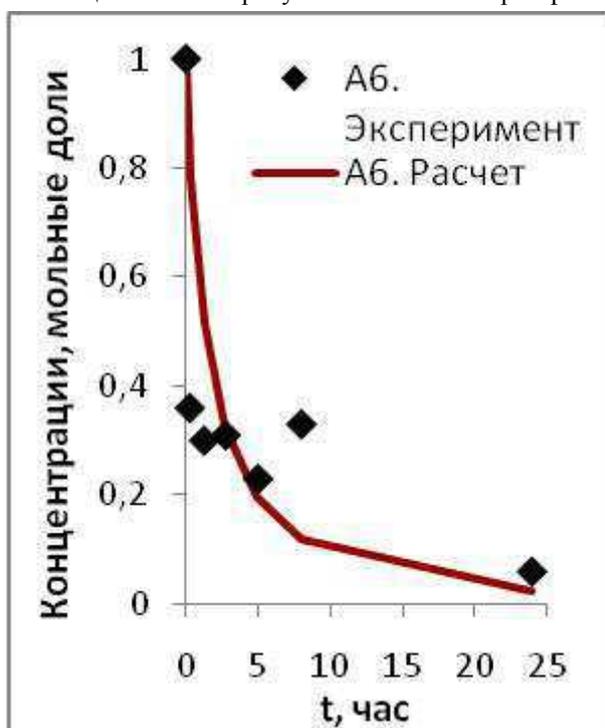


Рис. 5.1

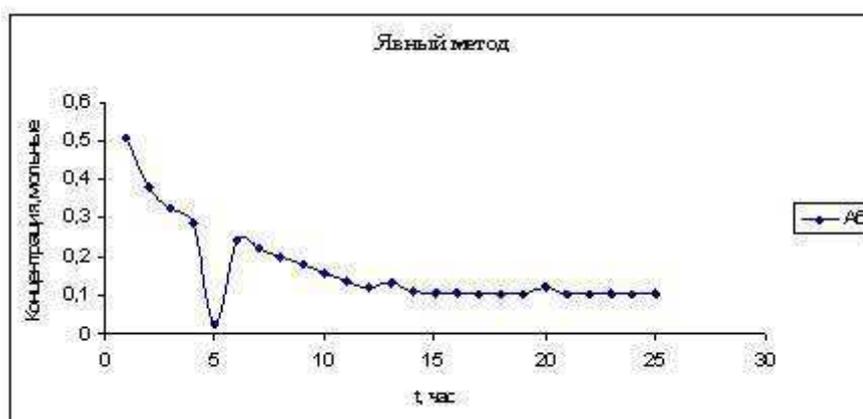


Рис. 5.2

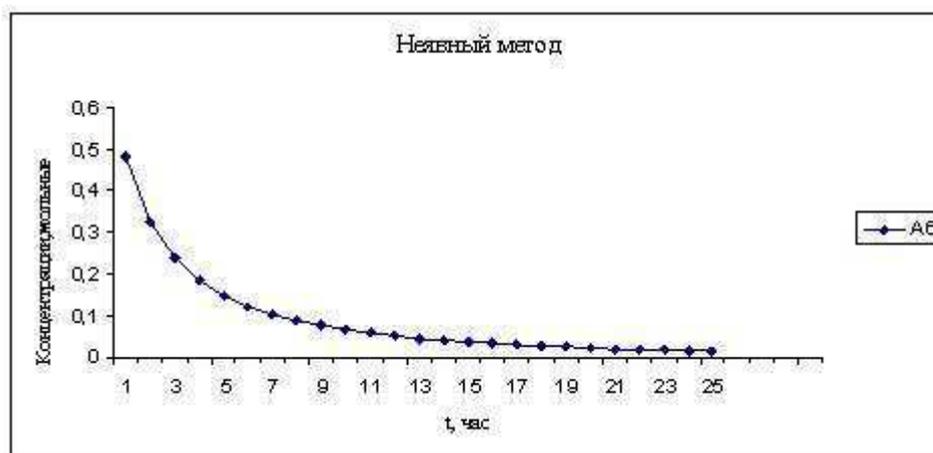


Рис. 5.3

Заключение

Огромное значение для современной химической кинетики имеет интенсивное развитие вычислительной техники, появление быстродействующих электронно-вычислительных машин. Благодаря им, стало возможно вести статистическую обработку больших массивов экспериментальных данных по кинетике химических превращений, использовать для нахождения кинетических параметров, характеризующих отдельные стадии превращений, сложные, требующие большого объема вычислительной работы процедуры минимизации функций отклонения, рассчитывать протекание процессов, описываемых системами большого числа дифференциальных и алгебраических уравнений.

Несмотря на интенсивное развитие численных методов для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений, до сих пор не существует общепринятого строгого математического определения жесткости [7].

Результаты расчетов позволяют определить для неявных методов области абсолютной устойчивости, где обеспечена возможность изменения величины шага интегрирования в широких пределах при сохранении вычислительной устойчивости метода.

Неявные методы пригодны для расчета большого класса жестких систем ОДУ. При этом уменьшение шага (до минимально возможного) не всегда позволяет приспособиться к локальному поведению решения и сократить объем вычислений при соблюдении требуемой точности[4]. Оптимальная стратегия использования многшаговых методов подразумевает наличие процедуры автоматического управления порядком (с 1 до 6) и величиной шага. Это требует вычисления оценки локальной ошибки метода и эффективной (в смысле экономии оперативной памяти ЭВМ) организации вычислений, хранения и воспроизведения массива предшествующих значений решения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Хайрер Э., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально – алгебраические задачи. – М.: Мир, 1999. – 685 с
2. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: Учебник для хим. фак. ун-тов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.:Высш. шк., 1984. – 483с.
3. Яблонский Г. С., Спивак С. И. Математические модели химической кинетики. – М.: Знание, 1977. – 64 с.
4. Губайдуллин И. М. Информационно – аналитическая система решения многопараметрических обратных задач химической кинетики. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Уфа – 2012.