

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»

Хамидуллина Зульфия Абударовна

**ТЕОРЕТИКО-ГРАФОВЫЙ АНАЛИЗ
ИНФОРМАТИВНОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ МЕХАНИЗМОВ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: д.ф.-м.н., доц. Исмаилова Альбина Сабирьяновна

Уфа-2020

Актуальность решаемых задач. Общая теория анализа информативности кинетических измерений¹

Кинетическая модель химической реакции:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = f_1(x, y, k'), \\ 0 = f_2(x, y, k'), \\ x'(0) = x'_0; \end{cases} \quad (1) \quad \begin{matrix} x = (x_1, \dots, x_{n_1}), & y = (y_1, \dots, y_{n_2}) & \text{- концентрации измеряемых и} \\ & & \text{промежуточных веществ,} \\ k' = (k_1, \dots, k_s, \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_m) & \text{- кинетические константы и} \\ & \text{погрешность измерений.} \end{matrix}$$

Для решения задачи определения вида нелинейных параметрических функций (НПФ) необходимо:

1) определить матрицу Якоби U по выражению:

$$U = \left(\frac{\partial f_1}{\partial k'} \right) - \left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right) \cdot \left(\frac{\partial f_2}{\partial y} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{\partial f_2}{\partial k'} \right); \quad (2)$$

2) определить матрицу связей $A(k, \varepsilon)$ из условия:

$$U \cdot A(k, \varepsilon) \equiv 0; \quad (3)$$

3) система НПФ определяется как базис независимых частных решений системы дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка:

$$\frac{\partial \rho}{\partial k'} \cdot A = 0. \quad (4)$$

ПРОБЛЕМА – нелинейность математических описаний, сложность исследования вследствие больших размерностей систем.

¹Спивак С.И., Горский В.Г. Неединственность решения задачи восстановления кинетических констант // Доклады Академии наук СССР. – 1981. – Т.257. – № 2. – С. 412-415.

Цель и задачи исследования

Цель – определение функциональных связей кинетических параметров по геометрической структуре механизма гетерогенно-каталитической реакции.

Задачи:

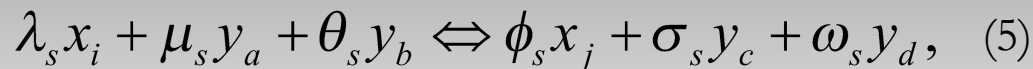
1. Разработка теоретико-графового метода для определения числа и вида независимых комбинаций кинетических параметров.
2. Создание программного обеспечения для определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических параметров.
3. Декомпозиция механизмов сложных химических реакций в теоретико-графовом методе определения базиса нелинейных параметрических функций, программная реализация.
4. Разработка программного обеспечения для вывода стационарного уравнения скорости по базисным маршрутам и кинетического уравнения образования продуктов реакции, линейной относительно промежуточных веществ.
5. Сравнительный анализ разработанных методов определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических измерений с общей теорией анализа информативности на механизмах сложных химических реакций.

Научная новизна

1. Выявлены и изучены связи структуры графа механизма химической реакции с базисом нелинейных параметрических функций: доказана теорема, создано алгоритмическое и программное обеспечение.
2. Для механизмов химических реакций большой размерности успешно применен метод декомпозиции, разработано программное обеспечение теоретико-графового метода определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических параметров.
3. Разработана программа для вывода стационарного уравнения скорости по базисным маршрутам и кинетического уравнения образования продуктов реакции, линейной относительно промежуточных веществ.

Теорема о соответствии структуры механизма сложной химической реакции с матрицей связей

Теорема. Для сложных химических реакций, стадии которых имеют вид:



где x_i, x_j – концентрации наблюдаемых веществ стадии s ;

y_a, y_b, y_c, y_d – концентрации промежуточных веществ стадии s ;

$\lambda_s, \mu_s, \theta_s, \phi_s, \sigma_s, \omega_s$ – стехиометрические коэффициенты веществ, участвующих в стадии s ;

матрица связей, вычисляемая по выражениям (3), (4), определяется непосредственно из механизма сложной химической реакции.

В доказательстве теоремы рассмотрены случаи для x_t ($t=i, j$):

x_t – исходное вещество только в одной стадии,

x_t – исходное вещество в двух стадиях,

x_t – продукт в стадии.

Установлен характер влияния вещества x_t на формирование матрицы Якоби и определена матрица связей для рассматриваемых случаев.

Теоретико-графовый алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций

Взаимно однозначное соответствие механизма химической реакции и графа Вольперта² позволяет сформулировать графические правила анализа сложных схем химических реакций:

1. Построение графа Вольперта.
2. Исключение Y-вершин, X-вершин, которые имеют только входящие ребра в графе Вольперта (вещества, которые являются продуктами в стадиях и не являются исходными веществами ни в какой другой стадии), а также W-вершин, для которых нет предшествующих X-вершин. Соответственно, исключаются ребра инцидентные этим вершинам. Также исключить ребра, направленные от W-вершин к X-вершинам.
3. Выписывание из преобразованного графа матрицы связей A. Строкам данной матрицы соответствуют кинетические параметры. Количество столбцов матрицы равно количеству X-вершин. Расположение ненулевых элементов в матрице связей определяют W-вершины и X-вершины, смежные в преобразованном графе. Значение элемента определяется ребром, соединяющим X-вершину с W-вершиной (кинетическая константа).
4. Базис параметрических функций определяется как система частных решений системы дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка.

² Вольперт, А. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики / А.И.Вольперт, С.И.Худяев. – Москва: Наука, 1975. – 394 с.

Определение базиса нелинейных параметрических функций

механизма химической реакции

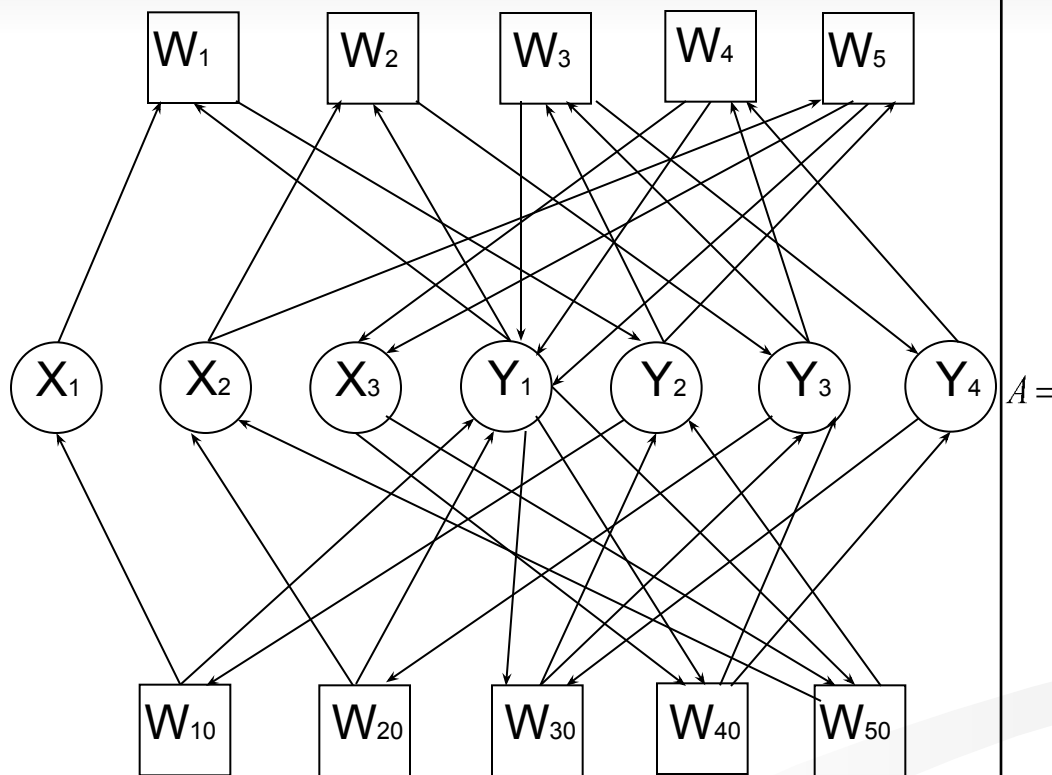
Механизм окисления водорода на платиновом катализаторе³:

- | | |
|---|---|
| 1) $O_2 + 2Z \rightleftharpoons 2OZ,$ | 1) $X_1 + 2Y_1 \rightleftharpoons 2Y_2,$ |
| 2) $H_2 + 2Z \rightleftharpoons 2HZ,$ | 2) $X_2 + 2Y_1 \rightleftharpoons 2Y_3,$ |
| 3) $HZ + OZ \rightleftharpoons ZOH + Z,$ | 3) $Y_3 + Y_2 \rightleftharpoons Y_4 + Y_1,$ |
| 4) $ZOH + HZ \rightleftharpoons H_2O + 2Z,$ | 4) $Y_4 + Y_3 \rightleftharpoons X_3 + 2Y_1,$ |
| 5) $H_2 + OZ \rightleftharpoons H_2O + Z.$ | 5) $X_2 + Y_2 \rightleftharpoons X_3 + Y_1.$ |

$\{X_1, X_2, X_3\} = \{O_2, H_2, H_2O\}$ – исходные вещества и продукты реакции;

$\{Y_1, Y_2, Y_3, Y_4\} = \{Z, OZ, HZ, ZOH\}$ – промежуточные вещества.

Граф Вольперта механизма реакции:



Матрица связей:

$$A = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_{40} \\ 0 & k_5 & 0 \\ 0 & 0 & k_{50} \\ -(1+\varepsilon_1) & 0 & 0 \\ 0 & -(1+\varepsilon_2) & 0 \\ 0 & 0 & -(1+\varepsilon_3) \end{pmatrix}$$

Система:

$$\frac{\partial \rho}{\partial k'} \cdot A = 0.$$

Базис НПФ:

$$\rho_1 = k_1(1 + \varepsilon_1),$$

$$\rho_2 = \frac{k_2}{k_5} + k_5(1 + \varepsilon_2),$$

$$\rho_3 = \frac{k_{40}}{k_{50}} + k_{50}(1 + \varepsilon_3).$$

³ Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. – М.: Химия, 1979. – 350 с.

Программная реализация теоретико-графового алгоритма определения базиса нелинейных параметрических функций

Матрица связей:

| | | |
|---------|---------|---------|
| k1 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | k2 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | k40 |
| 0 | k5 | 0 |
| 0 | 0 | k50 |
| -(1+ε1) | 0 | 0 |
| 0 | -(1+ε2) | 0 |
| 0 | 0 | -(1+ε3) |

Базис нелинейных параметрических функций:

$$\rho_1 = k_1 \cdot (1 + \epsilon_1)$$
$$\rho_2 = (k_2 / k_5) + k_5 \cdot (1 + \epsilon_2)$$
$$\rho_3 = (k_{40} / k_{50}) + k_{50} \cdot (1 + \epsilon_3)$$

Базис нелинейных параметрических функций

Базис нелинейных параметрических функций для химических реакций большой размерности. Декомпозиция по маршрутам.

Алгоритм определения базиса НПФ с применением метода декомпозиции:

1. Определение базиса маршрутов⁴ $\{M_i\}$ ($1 \leq i \leq p$) для механизма сложной химической реакции.
2. Выделение для каждой подсистемы подграфа графа Вольперта путем исключения всех вершин, отвечающих за промежуточные вещества и продукты в стадиях, не являющихся исходными веществами ни в какой другой стадии, а также W-вершин, для которых нет предшествующих X-вершин. Соответственно, исключаются ребра инцидентные этим вершинам. Также исключить ребра, направленные от W-вершин к X-вершинам.
3. Выписывание для каждой подсистемы связей A_{M_i} ненулевыми элементами которой являются константы скоростей стадий и выражения, обусловленные погрешностью измерения исходных веществ и продуктов реакции. Строкам матрицы связей соответствуют кинетические параметры.
4. Объединение матриц A_{M_i} исследуемых подсистем – выписывание матрицы связей A , соответствующей исходной системе.
5. Решение дифференциальных уравнений в частных производных $(\partial \rho / \partial k) \cdot A \equiv 0$, соответствующих матрице связей A исходной схемы, независимые решения которой образуют базис НПФ.

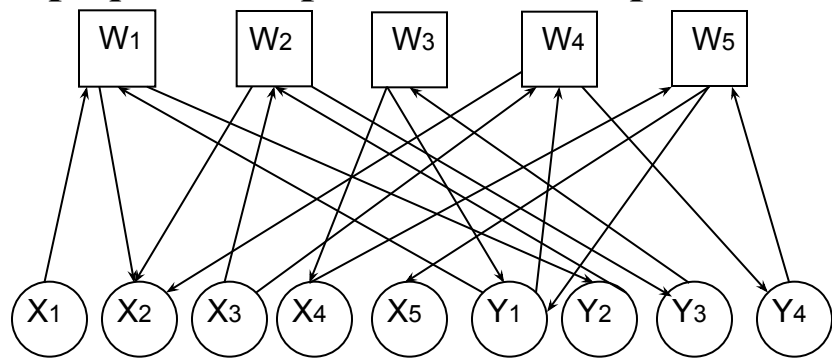
⁴ Спивак С.И., Исмагилова А.С., Хамитова И.А. Теоретико-графовый метод определения маршрутов сложных химических реакций / С.И.Спивак, А.С.Исмагилова, И.А. Хамитова // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 434. – № 4. – С. 499-501.

Базис нелинейных параметрических функций для химических реакций большой размерности. Декомпозиция по маршрутам.

Механизм паровой конверсии метана на никелевом катализаторе:

- 1) $CH_4 + Z \rightarrow CH_2Z + H_2$, 1) $X_1 + Y_1 \rightarrow Y_2 + X_2$,
- 2) $CH_2Z + H_2O \rightarrow COZ + 2H_2$, 2) $Y_2 + X_3 \rightarrow Y_3 + 2X_2$,
- 3) $COZ \rightarrow CO + Z$, 3) $Y_3 \rightarrow X_4 + Y_1$,
- 4) $H_2O + Z \rightarrow OZ + H_2$, 4) $X_3 + Y_1 \rightarrow Y_4 + X_2$,
- 5) $CO + OZ \rightarrow CO_2 + Z$; 5) $X_4 + Y_4 \rightarrow X_5 + Y_1$.

Граф Вольперта механизма реакции:

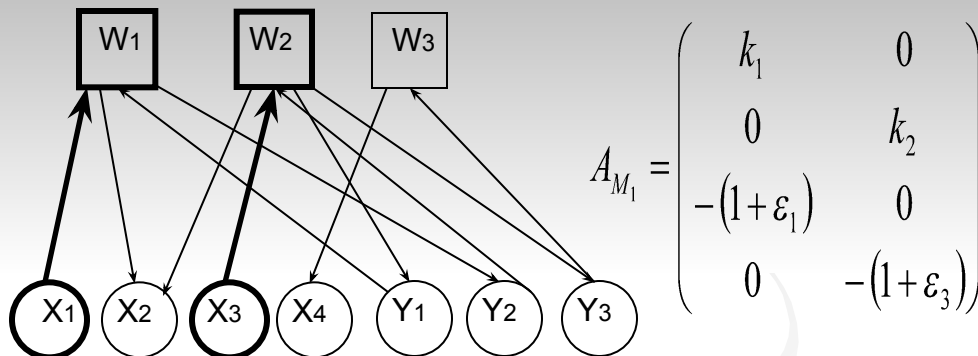


Матрица связей:

$$A = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \\ 0 & k_4 & 0 \\ 0 & 0 & k_5 \\ -(1+\varepsilon_1) & 0 & 0 \\ 0 & -(1+\varepsilon_3) & 0 \\ 0 & 0 & -(1+\varepsilon_4) \end{pmatrix}$$

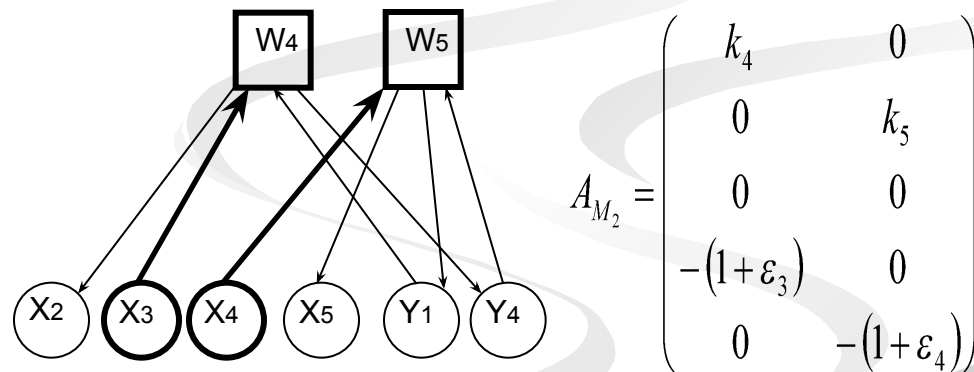
Базисные маршруты: $M_1 = (11100)^T$, $M_2 = (00011)^T$.

Подграф и матрица связей по $M_1 = (11100)^T$:



$$A_{M_1} = \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \\ -(1+\varepsilon_1) & 0 \\ 0 & -(1+\varepsilon_3) \end{pmatrix}$$

Подграф и матрица связей по $M_2 = (00011)^T$:



$$A_{M_2} = \begin{pmatrix} k_4 & 0 \\ 0 & k_5 \\ 0 & 0 \\ -(1+\varepsilon_3) & 0 \\ 0 & -(1+\varepsilon_4) \end{pmatrix}$$

Базис НДФ: $\rho_1 = k_1(1+\varepsilon_1)$, $\rho_2 = \frac{k_2}{k_4} + k_4(1+\varepsilon_3)$,
 $\rho_3 = k_5(1+\varepsilon_4)$.

Программная реализация определения базиса нелинейных параметрических функций многомаршрутных реакций

Граф по маршруту M1

Матрица связей по маршруту

| | X1 | X3 |
|--------------|-------------------|-------------------|
| k1 | k1 | 0 |
| k2 | 0 | k2 |
| ϵ_1 | $-(1+\epsilon_1)$ | 0 |
| ϵ_3 | 0 | $-(1+\epsilon_3)$ |

Стехиометрическая матрица:

| Матрица | X1 | X2 | X3 | X4 | X5 | Y1 | Y2 | Y3 | Y4 |
|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| ▶ 1 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 2 | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 |
| 3 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 4 | 0 | 1 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 1 |
| * 5 | 0 | 0 | 0 | -1 | 1 | 1 | 0 | 0 | -1 |

Константы скоростей стадий:

| Константы стадий | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------|----|----|----|----|----|
| ▶ k+ | k1 | k2 | k3 | k4 | k5 |
| * k- | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Матрица связей:

| | X1 | X3 | X4 |
|------|----|----|----|
| ▶ k1 | k1 | 0 | 0 |
| k2 | 0 | k2 | 0 |

Индексы графа:

| | X1 | X2 | X3 | X4 | X5 | Y1 | Y2 | Y3 | Y4 | W1 | W2 | W3 | W4 | W5 |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| ▶ | 0 | 1 | 0 | 3 | 4 | 0 | 1 | 2 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 3 |

Матрица индексов:

| | X1 | X2 | X3 | X4 | X5 | Y1 | Y2 | Y3 | Y4 |
|-----|-----|----|-----|----|----|-----|----|----|----|
| ▶ | -10 | 1 | 0 | 0 | 0 | -10 | 1 | 0 | 0 |
| | 0 | 1 | -10 | 0 | 0 | 0 | -1 | 2 | 0 |
| | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 10 | 0 | -2 | 0 |
| | 0 | 1 | -10 | 0 | 0 | -10 | 0 | 0 | 1 |
| * 5 | 0 | 0 | 0 | -3 | 4 | 10 | 0 | 0 | -1 |

нелинейных параметрических функций:

$*(1+\epsilon_1)$
 $2/k_4+k_4*(1+\epsilon_3)$
 $*(1+\epsilon_4)$

X3

X4

X5

Y1

Y4

Кинетические модели каталитических реакций с линейными механизмами

Для определения скоростей по маршруту необходимо решать систему уравнений стационарности⁵:

$$\sum_{p=1}^P v_s^{(p)} W^{(p)} = w_{+s} - w_{-s}, \quad s = 1, \dots, S, \quad (6)$$

где s – номер стадии и соответствующей ей дуги графа, S – число стадий, P – число независимых маршрутов, $W^{(p)}$ – скорость по p -му маршруту, w_{+s}, w_{-s} – скорости стадий в прямом и обратном направлениях соответственно, $v_s^{(p)}$ – вектор стехиометрически чисел s -той стадии по p -му маршруту.

Стационарная скорость одномаршрутной сложной каталитической реакции⁶:

$$W = \frac{\prod_{i=1}^n b_i^+ - \prod_{i=1}^n b_i^-}{\sum_{i=1}^n B_{np,i} + \sum_{i=1}^n B_{обп,i} + \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^{n-2} B_{см,i}} \quad (7)$$

при $k = 1$: $B_{обп,1} = \prod_{j=1}^{n-1} b_j^-$

при $k = 2$: $B_{обп,2} = \prod_{j=2}^n b_j^-$

при $k = \overline{3, n}$: $B_{обп,i} = \prod_{j=i}^n b_j^- \cdot \prod_{j=1}^{i-2} b_j^-$

$B_{см,i} = B_{k,i} = \prod_{j=k+1}^{i-1} b_j^+ \cdot \prod_{j=i}^{k-1} b_j^+ \quad k = \overline{1, n} \quad i \neq k \quad i \neq k+1$

при $k = 1$: $B_{np,1} = \prod_{j=2}^n b_j^+$

при $k = n$: $B_{np,n} = \prod_{j=1}^{n-1} b_j^+$

при $k = \overline{2, n-1}$: $B_{np,i} = \prod_{j=i+1}^n b_j^+ \cdot \prod_{j=1}^{i-1} b_j^+$

Вес s -й стадии: $b_s = k_s x_j$ или $b_s = k_s$

⁵ Темкин М.И. Механизм и кинетика сложных каталитических реакций // Лекции, прочитанные на первом симпозиуме Международного конгресса по катализу. – Москва: Наука, 1970. – С.57- 76.

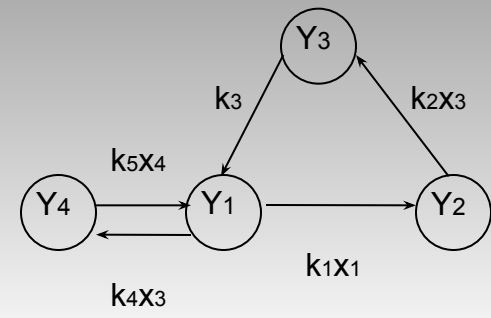
⁶ Яблонский Г.С., Быков В.И. Упрощенная форма записи кинетического уравнения n -стадийной одномаршрутной каталитической реакции // Доклады Академии наук СССР, 1977. – Т.233. – №4. – С.642-645.

Базис нелинейных параметрических функций для химических реакций с линейными механизмами

Механизм реакции паровой конверсии метана на никелевом катализаторе:

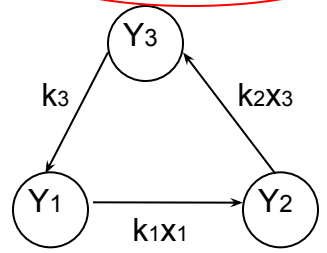
- 1) $CH_4 + Z \rightarrow CH_2Z + H_2$, 1) $X_1 + Y_1 \rightarrow Y_2 + X_2$,
- 2) $CH_2Z + H_2O \rightarrow COZ + 2H_2$, 2) $Y_2 + X_3 \rightarrow Y_3 + 2X_2$,
- 3) $COZ \rightarrow CO + Z$, 3) $Y_3 \rightarrow X_4 + Y_1$,
- 4) $H_2O + Z \rightarrow OZ + H_2$, 4) $X_3 + Y_1 \rightarrow Y_4 + X_2$,
- 5) $CO + OZ \rightarrow CO_2 + Z$; 5) $X_4 + Y_4 \rightarrow X_5 + Y_1$.

Граф Темкина⁵:



Базисные маршруты:

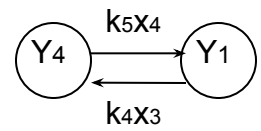
$$M_1 = (11100)^T,$$



$$W_1 = \frac{k_1 x_1 * k_2 x_3 * k_3}{k_2 x_3 * k_3 + k_1 x_1 * k_3 + k_1 x_1 * k_2 x_3}$$

$$A_{M_1} = \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \\ -(1 + \varepsilon_1) & 0 \\ 0 & -(1 + \varepsilon_3) \end{pmatrix}$$

$$M_2 = (00011)^T,$$



$$W_2 = \frac{k_4 x_3 * k_5 x_4}{k_4 x_3 + k_5 x_4}$$

$$A_{M_2} = \begin{pmatrix} k_4 & 0 \\ 0 & k_5 \\ 0 & 0 \\ -(1 + \varepsilon_3) & 0 \\ 0 & -(1 + \varepsilon_4) \end{pmatrix}$$

Матрица связей:

$$A_{M_1 \cup M_2} = \begin{pmatrix} k_1 & 0 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \\ 0 & k_4 & 0 \\ 0 & 0 & k_5 \\ -(1 + \varepsilon_1) & 0 & 0 \\ 0 & -(1 + \varepsilon_3) & 0 \\ 0 & 0 & -(1 + \varepsilon_4) \end{pmatrix}$$

Базис НПФ:

$$\rho_1 = k_1(1 + \varepsilon_1), \quad \rho_2 = \frac{k_2}{k_4} + k_4(1 + \varepsilon_3),$$

$$\rho_3 = k_5(1 + \varepsilon_4).$$

Программное обеспечение уравнения скорости по базисным маршрутам

Механизм реакции | Граф | Маршруты | Скорость по маршруту | Кинетические уравнения

W 2

OK

Скорость по маршруту

| | |
|---|---|
| W | |
| ▶ | $(k_{1x1} * k_{2x3} * k_3) / (k_{2x3} * k_3 + k_{1x1} * k_3 + k_{1x1} * k_{2x3})$ |
| * | $(k_{4x3} * k_{5x4}) / (k_{4x3} + k_{5x4})$ |
| < | |

Заккрыть

ре

Скорость реакции по маршруту M1:
 $W_1 = (k_{1x1} * k_{2x3} * k_3) / (k_{2x3} * k_3 + k_{1x1} * k_3 + k_{1x1} * k_{2x3})$

Скорость реакции по маршруту M2:
 $W_2 = (k_{4x3} * k_{5x4}) / (k_{4x3} + k_{5x4})$

OK

Заполните стехиометрическую матрицу. Веса стадий:

Граф по маршруту M1 | X5 | Граф по маршруту M2

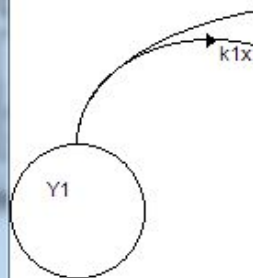
Механизм реакции | Граф | Маршруты | Скорость по маршруту | Кинетические уравнения

Кинетические уравнения

$$(dX_2/dt) = (k_{1x1} * k_{2x3} * k_3) / (k_{2x3} * k_3 + k_{1x1} * k_3 + k_{1x1} * k_{2x3}) + 2 * (k_{1x1} * k_{2x3} * k_3) / (k_{2x3} * k_3 + k_{1x1} * k_3 + k_{1x1} * k_{2x3}) + (k_{4x3} * k_{5x4}) / (k_{4x3} + k_{5x4})$$

$$(dX_4/dt) = (k_{1x1} * k_{2x3} * k_3) / (k_{2x3} * k_3 + k_{1x1} * k_3 + k_{1x1} * k_{2x3}) - (k_{4x3} * k_{5x4}) / (k_{4x3} + k_{5x4})$$

$$(dX_5/dt) = (k_{4x3} * k_{5x4}) / (k_{4x3} + k_{5x4})$$



Основные результаты и выводы

1. Определены независимые комбинации кинетических параметров сложной химической реакции, минуя аналитические вычисления общей теории анализа информативности кинетических параметров. Разработан теоретико-графовый метод определения числа и вида независимых комбинаций кинетических параметров.
2. Разработано программное обеспечение определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических параметров. В программе реализована теоретико-графовая интерпретация механизма реакции на графах Вольперта. Описаны основные этапы построения программы, реализующей алгоритм выделения независимых комбинаций кинетических констант скоростей стадий и погрешностей, входящих в механизм каталитической реакции в результате экспериментальных данных о концентрациях участвующих в реакции веществ.
3. Разработан алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций с применением метода декомпозиции для механизмов сложных химических реакций большой размерности. На основе предложенного алгоритма разработано программное обеспечение. Декомпозиция механизма сложной химической реакции осуществляется при помощи базисных маршрутов. В программе реализована теоретико-графовая интерпретация механизма реакции на графах Вольперта по маршрутам сложной химической реакции.

Основные результаты и выводы

4. На графах Темкина разработано программное обеспечение для вывода стационарного уравнения скорости по базисным маршрутам и кинетического уравнения образования продуктов реакции, линейной относительно промежуточных веществ. В работе приведены алгоритмы для вывода стационарного уравнения скорости по базисным маршрутам и кинетического уравнения образования продуктов линейной химической реакции и описаны основные этапы построения программного обеспечения.
5. Определены базисы нелинейных параметрических функций механизмов сложных химических реакций, как линейных, так и нелинейных относительно промежуточных веществ: окисления водорода на платиновом катализаторе, окисления сероводорода с учетом адсорбции реагентов, изотопного обмена протия на дейтерий, дегидрирования бутана, паровой конверсии метана на никелевом катализаторе.

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus

1. A.S. Ismagilova, **Z.A. Khamidullina**, S.I. Spivak, N.D.Morozkin Graph-Theoretic Interpretation of Inverse Problems of Chemical Kinetics // High Energy Chemistry. – 2019. – V. 53, N 6. – P. 421-424. (Исмагилова А.С., **Хамидуллина З.А.**, Спивак С. И., Морозкин Н.Д. Теоретико-графовая интерпретация обратных задач химической кинетики // Химия высоких энергий. – 2019. – Т.53. № 6. – С. 423-427.)
2. Исмагилова А.С., **Хамидуллина З.А.**, Спивак С.И. Разработка программного обеспечения для определения уравнения скорости линейного механизма реакции по базисным маршрутам // Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т.22. – № 3. – С. 586-589.
3. **Хамидуллина З.А.**, Исмагилова А.С., Спивак С.И. Анализ информативности кинетических параметров сложных химических реакций // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2020. – № 1. – С. 71-81.
4. **Хамидуллина З.А.**, Исмагилова А.С., Спивак С.И. Определение базиса нелинейных параметрических функций химических реакций // Вычислительные технологии. 2020. Т. 25. № 3. С. 29-34.

Статьи, опубликованные в других изданиях

- Исмагилова А.С., **Хамидуллина З.А.**, Спивак С.И. Разработка и автоматизация алгоритма определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических констант // Катализ в промышленности. 2019. – Т.19. №4. – С. 252-257.
- Хамидуллина З.А.**, Исмагилова А.С., Спивак С.И. Декомпозиция сложной химической реакции при идентификации кинетических параметров // Химическая промышленность сегодня. 2019. – № 5. – С. 36-39.
- Хамидуллина З.А.**, Исмагилова А.С., Спивак С.И. Программная реализация алгоритма определения кинетического уравнения химической реакции // Журнал Средневолжского математического общества. – 2018. – Т. 20. №1. – С. 97-104.

Свидетельства о регистрации электронного ресурса

- Определение базиса нелинейных параметрических функций для сложных каталитических реакций: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / **Хамидуллина З.А.**, Исмагилова А.С. // ФСИС (Роспатент) № 2018614581, дата рег. 10.04.2018.
- Анализ информативности кинетических параметров при помощи декомпозиции по независимым маршрутам / **Хамидуллина З.А.**, Исмагилова А.С. // ФСИС (Роспатент) № 2019665171, дата рег. 20.11.2019.
- Определение скорости сложной химической реакции, линейной относительно промежуточных веществ, по базисным маршрутам: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / **Хамидуллина З.А.**, Исмагилова А.С., Галиахметова Р.Р. // ФСИС (Роспатент) № 2017616465, дата рег. 07.06.2017.

Материалы международных конференций

1. Исмагилова А.С., **Хамидуллина З.А.**, Спивак С.И. Разработка программного обеспечения для составления уравнений скоростей по базисным маршрутам // Материалы XIII Международной научной конференции «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании». – Саранск: МГУ им. Н.П. Огарева, 2017. // <http://ceur-ws.org/>
2. Исмагилова А.С., **Хамидуллина З.А.**, Спивак С.И. Теоретико-графовый метод нахождения базиса нелинейных параметрических функций // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем». – Стерлитамак: РИЦ СФ БашГУ, 2017. – С.365-369.
3. **Хамидуллина З.А.**, Исмагилова А.С., Спивак С.И. Программная реализация алгоритма выписывания базиса НПФ из графа Вольперта // Материалы VIII Международной научной молодежной школы-семинар «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» им. Е.В. Воскресенского. 16-20 июля 2018 г. – Саранск: МГУ им. Н.П. Огарева, 2018. – С.99-101.
4. **Хамидуллина З.А.** Анализ информативности кинетических параметров на графах Вольперта // Материалы Международной научно-методической конференции «Роль математики в становлении специалиста». – Уфа: УГНТУ, 2018. – С.27-31.
5. Исмагилова А.С., **Хамидуллина З.А.**, Спивак С.И. Теоретико-графовый алгоритм определения функциональных зависимостей кинетических параметров // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем». 4–7 октября 2018 г. – Стерлитамак: РИЦ СФ БашГУ. – С. 215-219.

Материалы международных конференций

6. Хамидуллина З.А. Функциональная зависимость кинетических параметров каталитических реакций // Материалы IX Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика». 20–24 мая 2019г – Тверь, 2019. – С.361-362.
7. Исмагилова А.С., Хамидуллина З.А., Спивак С.И. О методе декомпозиции при анализе информативности кинетических параметров // Материалы XIV Международной научной конференции «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании». 8–11 июля 2019 г.– Саранск: МГУ им. Н.П. Огарева, 2019. – С. 42-44.
8. Хамидуллина З.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И. Декомпозиция по независимым маршрутам при определении базиса нелинейных параметрических функций // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем». – Стерлитамак: РИЦ СФ БашГУ, 2019.
9. **Khamidullina Z.A.**, Ismagilova A.S., Spivak S.I. Inverse problems of chemical kinetics on Volpert's graph // SUMMA2019, 1st International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency, November, 20-22 2019, Lipetsk.

Материалы всероссийских конференций

1. Исмагилова А.С., Хамидуллина З.А., Спивак С.И. Идентификация параметров математических моделей химической кинетики // Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции по квантовой и математической химии. 13-17 ноября 2017 г. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2017. – С.55.
2. Исмагилова А.С., Спивак С.И., Хамидуллина З.А., Анализ информативности многомаршрутных каталитических реакций // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Перспективы и возможности использования информационных технологий в науке, образовании и управлении», г. Астрахань, с 24 по 27 сентября 2019. – С. 14-17.

Благодарю за внимание!