

На правах рукописи



Хамидуллина Зульфия Абударовна

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

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Башкирский государственный университет» на кафедре физической химии и химической экологии

Научный руководитель: **Исмагилова Альбина Сабирьяновна**, доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Мышлявцева Марта Доржукаевна**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Высшая математика», Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный технический университет»

Корнилов Дмитрий Анатольевич, кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры физической химии, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение науки Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук

Защита состоится «10» декабря 2020 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.013.10 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Башкирский государственный университет» по адресу: 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, химический факультет, ауд. 311, e-mail: mustafina_sa@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» и на сайте www.bashedu.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



С.А. Мустафина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Детальные механизмы химических и нефтехимических процессов состоят из сотен стадий и реагирующих веществ.

Исследование информативности детальных механизмов химических реакций сопровождается физико-химическими и математическими аспектами.

Недоинформативность кинетических измерений по промежуточным веществам приводит к неоднозначному определению параметров моделей сложных химических реакций, в этом и заключается физико-химическая проблема. Возникает задача идентификации модели, т.е. построения теоретических моделей на основе анализа детальных механизмов химических реакций.

Анализ информативности заключается в определении базиса нелинейных параметрических функций кинетических параметров, которые приводят к однозначному оцениванию при известном типе экспериментальных данных. Возникает задача определения точного аналитического вида комбинаций кинетических констант – параметрическая идентификация.

В работах С.И. Спивака и В.Г. Горского определены типы неоднозначности решения обратной задачи химической кинетики, разработаны алгоритмы выделения независимых комбинаций кинетических параметров (констант скоростей стадий и погрешностей измерения концентраций наблюдаемых веществ).

Большая размерность и нелинейность механизмов сложных химических реакций, возникающих в промышленном процессе, приводит к математическим проблемам. Нелинейность механизмов рассматриваемых реакций усложняет анализ информативности параметров нелинейными выражениями, что трудоемко, а иногда и невозможно, в аналитических вычислениях. Большая размерность систем дополнительно повышает трудоемкость идентификации моделей химической кинетики.

На сегодняшний день исследование определения параметров направлено на численные методы из-за трудоемких аналитических вычислений.

В настоящее время точные математические модели разработаны для линейно параметризованных задач химической кинетики. Нелинейные случаи допускают построение математических моделей только после линеаризации по кинетическим параметрам, что ухудшает сходимость.

Разработка новых научно обоснованных методов анализа информативности кинетических параметров остается актуальной задачей.

Применение аппарата теории графов позволяет рассмотреть исследование параметрической идентифицируемости механизмов химических реакций по-новому. Возникает задача выделения геометрической структуры механизма сложной химической реакции, относительно которой решение обратной задачи инвариантно относительно множества экспериментальных данных.

В работах С.И. Спивака и А.С. Исмагиловой изложены теоретико-графовые методы определения базиса маршрутов химической реакции.

Декомпозиция механизмов сложных химических реакций дает возможность перейти к задачам существенно меньшей размерности.

Объектами исследования настоящей работы являются гетерогенно-каталитические реакции, которые представляют собой многие промышленные химические процессы.

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

Задачи исследования:

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

Научная новизна:

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

Практическая значимость результатов работы:

- предложенный автором метод и программное обеспечение для анализа параметрической идентифицируемости становятся основой моделирования кинетики сложных каталитических реакций, имеющих промышленное значение: окисления водорода на платиновом катализаторе, окисления сероводорода с учетом адсорбции реагентов, изотопного обмена против на дейтерий, дегидрирования бутана, паровой конверсии метана на никелевом катализаторе.

– теоретико-графовый метод для определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических параметров внедрен в учебную программу кафедры математического моделирования факультета математики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет».

Личный вклад автора в получение научных результатов, изложенных в опубликованных работах:

– формулировка и доказательство теоремы о связи структуры графа механизма химической реакции с базисом нелинейных параметрических функций;

– разработка теоретико-графового алгоритма определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических параметров;

– создание программного обеспечения определения базиса нелинейных параметрических функций для сложных химических реакций, в том числе при помощи декомпозиции исследуемого механизма;

– программная реализация алгоритма вывода стационарного уравнения скорости по базисным маршрутам и кинетического уравнения образования продуктов реакции линейной относительно промежуточных веществ;

обсуждение результатов и формулировка защищаемых положений и выводов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях:

– XIII, XIV International scientific conference «Differential equations and their applications in mathematical modeling» (Saransk, 2017, 2019);

– VII, VIII и IX Международные научно-практические конференции «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, 2017, 2018 и 2019);

– Всероссийская конференция по квантовой и математической химии (Уфа, 2017);

– Международная научная молодежная школа-семинар «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» им. Е.В. Воскресенского (Саранск, 2018);

– Международная научно-методическая конференции «Роль математики в становлении специалиста» (Уфа, 2018);

– IX Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2019);

– Всероссийская научно-практическая конференции «Перспективы и возможности использования информационных технологий в науке, образовании и управлении» (Астрахань, 2019);

– 1st International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency, SUMMA2019 (Lipetsk, 2019).

Работа также обсуждалась на научных семинарах кафедры математического моделирования ФГБОУ ВО «Башкирский государственный

университет», лаборатории математической химии ФГБУН «Институт нефтехимии и катализа» РАН.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 научных статей, из них 4 – статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus, 3 – статьи, опубликованные в других изданиях. Получено 3 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ. Опубликовано 11 работ в сборниках трудов Международных и Всероссийских научных конференций.

Структура и объем диссертации. Материалы диссертации изложены на 142 страницах машинописного текста, включающего 40 рисунков и 2 таблицы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников из 102 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава посвящена обзору современного состояния в исследовании математических моделей механизмов химических реакций, программной реализации методов исследования. Результаты проведенного анализа литературы подтверждают актуальность работы и целесообразность постановки решаемых в диссертации задач.

Во **второй главе** разработан и автоматизирован теоретико-графовый алгоритм для решения обратных задач химической кинетики, позволяющий выделить число и вид независимых комбинаций констант скоростей стадий.

В работах С.И. Спивака и В.Г. Горского построена общая теория анализа информативности кинетических измерений при решении обратных задач, основанная на теории неявных функций. Выделяется базис нелинейных параметрических функций, относительно которого обеспечивается решение обратной задачи по заданному типу кинетического эксперимента.

Кинетическая модель может быть представлена в виде:

$$\frac{da}{dt} = f(a, k),$$

где a – вектор концентраций веществ, k – вектор кинетических констант, f выписываются в соответствии с законом действующих масс.

Если измеряются концентрации части веществ, то $a=(x,y)^T$, где $x=(x_1...x_{n_1})^T$ – вектор концентраций наблюдаемых веществ, $y=(y_1...y_{n_2})^T$ – вектор концентраций промежуточных веществ, $n_1+n_2=n$ – число участников реакции.

Обратная задача химической кинетики есть определение вектора констант скоростей стадий $k=(k_1...k_s)$ (s – число стадий), который при подстановке в систему дифференциальных уравнений воспроизведет экспериментально измеренный x .

Эксперимент неизбежно сопряжен с погрешностью. Если данные получены с погрешностью, то измеряется $x'=x+F(x,\varepsilon)$, где функция $F(x,\varepsilon)$ включает в себе информацию о погрешности измерения. В дальнейшем будем

рассматривать ситуацию, когда $x' = x + x \cdot \varepsilon$, где $0 \leq |\varepsilon| \leq \varepsilon_1$, ε_1 – предельно допустимая погрешность измерений. Таким образом, $\varepsilon = (\varepsilon_1 \dots \varepsilon_{n1})^T$ становится дополнительным параметром – входит в вектор параметров, определяемых обратной задачей: $k' = (k_1 \dots k_s, \varepsilon)^T$.

Для концентраций у промежуточных веществ в стационарном режиме выполняется равенство $dy/dt = 0$, означающее, что алгебраическая сумма скоростей образования и распада промежуточных веществ равна нулю. Тогда система кинетических уравнений может быть переписана в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dx'}{dt} &= f_1(x', y, k') \\ 0 &= f_2(x', y, k') \end{aligned} \quad (1)$$

с начальным условием $x'(0) = x'_0$.

Для того чтобы определить базис нелинейных параметрических функций необязательно иметь явный вид зависимости x от k , достаточно исследовать матрицу

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

явный вид которой полностью определяется правыми частями системы (1). Число нелинейных параметрических функций определяется как число независимых столбцов матрицы (2). Это число меньше общего числа определяемых параметров, если существует ненулевая матрица A , называемая матрицей связи, зависящая только от k и ε , такая, что

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

Выполнение условия (3) следует из того, что концентрации промежуточных веществ определяются из специальных условий типа условий квазистационарности, равновесия и т.п.

Если матрица A найдена, то система нелинейных параметрических функций определяется как базис независимых частных решений (зависящих только от k и ε) системы дифференциальных уравнений первого порядка

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

где $\rho_1(k, \varepsilon), \dots, \rho_\mu(k, \varepsilon)$ – базис нелинейных параметрических функций, μ – число линейно независимых столбцов матрицы (2).

Следовательно, для определения числа и вида нелинейных параметрических функций необходимо:

- 1) найти матрицу U в соответствии с (2);
- 2) определить число независимых столбцов в U , найти матрицу связи A (3);
- 3) решить систему (4), независимые решения которой и есть базис нелинейных параметрических функций.

Очевидно, что в вычислительном плане это крайне трудоемкий процесс. Здесь речь идет об аналитических вычислениях с нелинейными выражениями.

В работах С.И. Спивака и А.С. Исмагиловой разработан метод декомпозиции, позволяющий разделить механизм сложной химической реакции

на системы подмеханизмов, число которых равно числу базисных маршрутов. Доказано, что базис нелинейных параметрических функций исходной сложной системы реакций совпадает с объединением базисов нелинейных параметрических функций подмеханизмов. Алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций с применением метода декомпозиции автоматизирован и описан в работах А.С. Исмагиловой с соавторами.

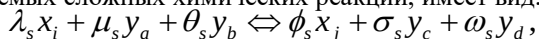
Для развития представлений о закономерностях сложных реакций целесообразно применение аппарата теории графов. Общим методом геометрического описания механизмов реакций стали графы, введенные А.И. Вольпертом.

Граф Вольперта представляет собой ориентированный двудольный граф, т.е. такой граф, на котором указаны направления всех его ребер, и вершины которого можно разделить на два непересекающихся множества (вершины-реакции и вершины-вещества) так, что вершины одного и того же множества не соединены между собой ребрами. Направление ребер определяется следующим образом. Если вещество расходуется в реакции, то ребро имеет направление от вершины-вещества к вершине-реакции. Если вещество образуется в реакции, то ребро имеет направление от вершины-реакции к вершине-веществу. Ребро имеет вес, численно равный стехиометрическому коэффициенту. Если вещество не участвует в реакции, то соответствующие вершины не соединены ребром.

На графе Вольперта вершины-реакции W_i ($1 \leq i \leq s$) будем обозначать в форме квадрата, вершины, соответствующие исходным веществам и продуктам реакции X_j ($1 \leq j \leq n_1$) и промежуточным веществам Y_t ($1 \leq t \leq n_2$) – кругами.

Основным результатом второй главы является теорема о связи структуры графа механизма сложной химической реакции с базисом нелинейных параметрических функций.

Матрица связей, вычисляемая по общей теории анализа информативности кинетических параметров, однозначно определяется механизмом химической реакции. Расположение ненулевых элементов в матрице связей определяют наблюдаемые вещества и стадии, в которых участвуют данные вещества, в качестве исходных веществ. Значение элемента определяется кинетическими параметрами (константой скорости, соответствующей стадии, и погрешностью измерений). Стадия, рассматриваемых сложных химических реакций, имеет вид:



где x_i , x_j – концентрации наблюдаемых веществ, участвующих в s -й стадии; y_a , y_b , y_c , y_d – концентрации промежуточных веществ, участвующих в s -й стадии; λ_s , μ_s , θ_s , ϕ_s , σ_s , ω_s – стехиометрические коэффициенты, участвующих в стадии веществ.

Теорема. Матрица связей однозначно определяется механизмом сложной химической реакции.

Строкам матрицы связей A соответствуют кинетические параметры. Количество столбцов матрицы равно количеству исходных веществ. Доказательство теоремы следует из «специфичного» вида кинетической модели

исследуемых каталитических реакций. Матрица Якоби, построенная согласно общей теории анализа информативности кинетических параметров, имеет определенную структуру, характерную для рассматриваемых реакций.

Взаимнооднозначное соответствие между механизмом химической реакции и графом Вольперта позволяет сформулировать графические правила для исследования механизмов химических реакций.

Разработан теоретико-графовый алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций кинетических констант.

1. Построить граф Вольперта механизма сложной химической реакции.
2. Выделить подграфы графа Вольперта путем исключения всех Y -вершин и X -вершин, имеющие только входящие ребра (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, исключить ребра инцидентные этим вершинам. Также исключить ребра, направленные от W -вершин к X -вершинам.
3. Выписать из полученного несвязного графа матрицу связей A . Строкам данной матрицы соответствуют константы скоростей стадий и параметры, обусловленные погрешностью измерения исходных веществ и продуктов реакции. Количество столбцов матрицы равно количеству X -вершин. Расположение ненулевых элементов в матрице связей определяют W -вершины и X -вершины, смежные в полученном графе. Значение элемента определяется ребром, соединяющим X -вершину с W -вершиной (кинетическая константа).
4. Базис нелинейных параметрических функций определяется как совокупность частных решений системы дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка (4).

Алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций реализован в среде Microsoft Visual C++ 2012 на языке программирования C++.

Входными данными, вводимыми пользователем, являются название механизма реакции, количество стадий в механизме реакции, общее количество участников механизма, количество промежуточных веществ. При нажатии кнопки «Далее →» формируются таблицы для ввода пользователем механизма химической реакции и химических формул участников реакции. Ввод механизма реакции осуществляется в таблицу посимвольно, за исключением обратимости ($\leftrightarrow$) и необратимости стадии ($\rightarrow$), их следует вводить в одну ячейку таблицы. В «Меню» программы в пункте «О программе» это правило прописано для пользователя. Также предусмотрена возможность увеличения столбцов таблицы для ввода механизма реакции.

На основе входных данных программа формирует стехиометрическую матрицу, константы скоростей стадий. Строкам стехиометрической матрицы соответствуют стадии механизма реакции, столбцам измеряемые вещества, продукты реакции и промежуточные вещества: $\Gamma = (\gamma_{ij})_{m \times (n_1 + n_2)}$, где m – количество стадий в механизме реакции, n_1 – количество измеряемых веществ, n_2 – количество промежуточных веществ.

Построчный анализ таблицы механизма реакции распознает X_j ($1 \leq j \leq n_1$), Y_j ($1 \leq j \leq n_2$); и распределяет стехиометрические коэффициенты: $\gamma_{ij} < 0$, если

X_j , Y_j – исходные вещества в i -й стадии механизма. Если X_j , Y_j – продукты в i -й стадии механизма, то $\gamma_{ij} > 0$. $\gamma_{ij} = 0$, если X_j , Y_j не участвуют в стадии механизма.

Массив констант скоростей стадий определяется в зависимости от обратимости или необратимости механизма реакции. Константы скоростей стадий в прямом направлении $k^+ = k_i$, константы стадий в обратном направлении $k^- = k_{i0}$, если стадия обратима (знак $\leftrightarrow$), иначе $k^- = 0$, ($i = 1, \dots, n$).

В программе реализовано наглядное изображение графа Вольперта механизма химической реакции. В центре области геометрического отображения графа изображаются вершины-реакции графа. Снизу и сверху изображаются вершины-вещества, соответствующие стадиям в обратном и прямом направлениях. Построчный анализ матрицы стехиометрических коэффициентов определяет ребра и их направление в графе Вольперта. Строкам соответствуют вершины-реакции графа, столбцам вершины-вещества. Вершина-вещества и вершина-реакции не соединены ребром, если $\gamma_{ij} = 0$. Верхняя половина области геометрического отображения соответствует стадиям в прямом направлении. Если $\gamma_{ij} < 0$, то соответствующее ребро направлено от вершины-вещества к вершине-реакции. При $\gamma_{ij} > 0$, соответствующее ребро направлено от вершины-реакции к вершине-веществу. Часть графа, соответствующая стадиям в обратном направлении, изображается в нижней половине области на основе анализа констант скоростей стадии. Если для i -й стадии в обратном направлении $k^- \neq 0$, то $\gamma_{ij} < 0$ соответствует продукту реакции и ребро направлено от вершины-реакции к вершине-веществу, а при $\gamma_{ij} > 0$ – от вершины-вещества к вершине-реакции.

Для изображения преобразованного графа рассматривается подматрица стехиометрической матрицы, содержащая информацию об измеряемых веществах.

Столбцы матрицы связей A определяются из условий: $\gamma_{ij} < 0$ – для стадий в прямом направлении, $\gamma_{ij} < 0$ – для стадий в обратном направлении, где $1 \leq j \leq n_1$. Строкам матрицы связей соответствуют кинетические параметры $\{k_1, k_{10}, \dots, k_n, k_{n0}, (1 + \varepsilon_1), \dots, (1 + \varepsilon_{n1})\}$, где ε_j – погрешность измерения веществ X_j . Значения элементов матрицы связей A определяются в зависимости от информации о веществах X_j , соответствующих столбцам матрицы A , в стехиометрической матрице.

Основным результатом работы программы является базис нелинейных параметрических функций кинетических констант. Из матрицы связей A выписывается система дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка $(\partial \rho / \partial k') \cdot A = 0$, где $k' = k'(k, \varepsilon)$ – вектор кинетических параметров, $\rho(k, \varepsilon)$ – базис нелинейных параметрических функций, $1 \leq i \leq l$, l – число столбцов матрицы связей A . В программе решение системы дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка реализовано методом характеристик.

Программой предусмотрена возможность записи результатов работы, полученных для исследованного механизма сложной химической реакции, в документе MS Word. Формируется документ с именем названия механизма химической реакции и передаются данные результатов программы.

Проиллюстрируем работу алгоритма и программы на примере нелинейного механизма окисления водорода на платиновом катализаторе:

- | | |
|--|--|
| 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) $Y_3 + Y_1 \rightleftharpoons Y_4 + Y_1$, |
| 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) $X_2 + Y_2 \rightleftharpoons X_3 + Y_1$. |

Введем обозначения. Пусть $\{W_1, W_2, W_3, W_4, W_5, W_{10}, W_{20}, W_{30}, W_{40}, W_{50}\}$ – стадии, $\{X_1, X_2, X_3\} = \{O_2, H_2, H_2O\}$ – исходные вещества и продукты реакции, $\{Y_1, Y_2, Y_3, Y_4\} = \{Z, OZ, HZ, ZOH\}$ – промежуточные вещества.

На рисунке 1 представлена главная форма программы для нахождения линейно-независимых комбинаций кинетических параметров.

На рисунке 2 представлена теоретико-графовая интерпретация механизма химической реакции. Жирными линиями выделен преобразованный подграф.

Определение базиса НПФ кинетических параметров

Меню

Введите название механизма реакции: механизм окисления водорода на платиновом катализаторе

Введите количество элементарных стадий: 5

Введите количество участников реакции: 7

Введите количество промежуточных веществ: 4

Далее ->

Введите механизм реакции:

Механизм		X	1	+	2	Y	1	<>	2	Y	2	
1		X	1	+	2	Y	1	<>	2	Y	2	
2		X	2	+	2	Y	1	<>	2	Y	3	
3		Y	3	+	Y	2	<>	Y	4	+	Y	1
4		Y	4	+	Y	3	<>	X	3	+	2	Y
5		X	2	+	Y	2	<>	X	3	+	Y	1

Столбцы: - +

Обозначения веществ:

	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4
Вещество	O2	H2	H2O	Z	OZ	HZ	ZOH

Результат программы:

Стехиометрическая матрица

Константы скоростей стадий

Граф механизма реакции

Матрица связей

Базис нелинейных параметрических функций

Рис. 1. Главная форма программы определения базиса нелинейных параметрических функций

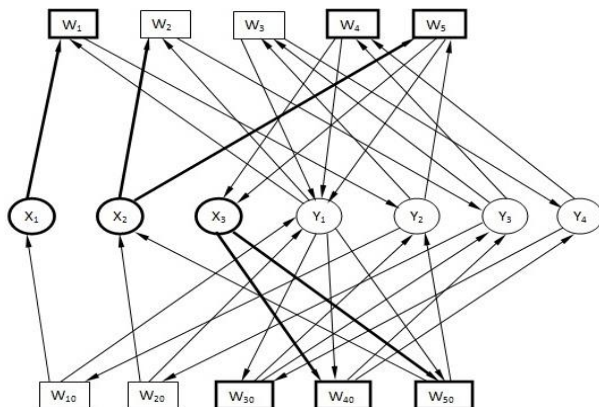


Рис. 2. Граф Вольперта реакции окисления водорода на платиновом катализаторе

Матрица связей A , определенная на основе анализа графа Вольперта, выглядит следующим образом:

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

Соответствующая ей система:

$$\begin{aligned} k_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial k_1} - (1 + \varepsilon_1) \frac{\partial \rho_1}{\partial \varepsilon_1} &= 0, \\ k_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_2} + k_5 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_5} - (1 + \varepsilon_2) \frac{\partial \rho_2}{\partial \varepsilon_2} &= 0, \\ k_{40} \frac{\partial \rho_1}{\partial k_{40}} + k_{50} \frac{\partial \rho_1}{\partial k_{50}} - (1 + \varepsilon_3) \frac{\partial \rho_3}{\partial \varepsilon_3} &= 0; \end{aligned}$$

Частное решение можно представить как систему:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= k_1(1 + \varepsilon_1), \quad \rho_2 = \frac{k_2}{k_5} + k_5(1 + \varepsilon_2), \\ \rho_3 &= \frac{k_{40}}{k_{50}} + k_{50}(1 + \varepsilon_3). \end{aligned}$$

Эта система и есть базис независимых комбинаций кинетических параметров, однозначно определяемый на основании исходной информации об измеряемых веществах O_2 , H_2 и H_2O , обозначенных как X_1 , X_2 и X_3 соответственно.

Полученные новые параметры модели ρ_1, ρ_2, ρ_3 , представляющие собой комбинации констант $k_1, k_2, k_5, k_{40}, k_{50}, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, показывают явный вид зависимости кинетических констант и приводят к уменьшению количества общего количества параметров модели.

В третьей главе применен метод декомпозиции для алгоритма анализа информативности кинетических измерений при решении обратных задач химической кинетики многомаршрутных каталитических реакций большой размерности.

Декомпозиция механизмов сложных химических реакций позволяет перейти к задачам существенно меньшей размерности. При этом важную роль играет понятие маршрута реакции. В работах С.И. Спивака с соавторами приведена графическая интерпретация маршрута – последовательности вершин-веществ и вершин-реакций, определяющей циклический подграф графа Вольперта. Доказано, что число базисных маршрутов равно числу независимых циклов графа. Объединение всевозможных таких циклических подграфов образует граф исходной системы реакции.

При декомпозиции механизма сложной химической реакции каждая из составляющих, отвечает за самостоятельное физико-химическое содержание. Вместо одной сложной системы исследуются несколько подсистем меньшей размерности. Число таких простых подсистем равно числу независимых маршрутов. Вид подсистем определяется видом независимых маршрутов.

Тем самым можно сформулировать алгоритм определения базиса нелинейных параметрических функций с применением метода декомпозиции:

1. Построить граф Вольперта механизма сложной химической реакции.
2. Найти базис маршрутов $\{M_i\}$ ($1 \leq i \leq p$) по графу Вольперта.
3. Для каждого подграфа графа Вольперта (маршрута реакции) применить метод, разработанный во второй главе.
4. Объединить матрицы A_{M_i} исследуемых подсистем, выписать матрицу связей A , соответствующую исходной системе.
5. Решить систему дифференциальных уравнений в частных производных (4), соответствующих матрице связей A исходной схемы. Независимые решения образуют базис нелинейных параметрических функций кинетических параметров.

Применение метода декомпозиции для исследуемых систем большой размерности целесообразно также в связи с тем, что геометрическая интерпретация механизма теряет наглядность. А именно, физическая область экрана компьютера имеет определенные границы, потому затруднительна иллюстрация функциональных связей кинетических параметров на графе Вольперта.

Проиллюстрируем работу метода декомпозиции на примере механизма 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) $X_4 + Y_4 \rightarrow X_5 + Y_1$. |

Введем обозначения. Пусть $\{X_1, X_2, X_3, X_4, X_5\} = \{CH_4, H_2, H_2O, CO, CO_2\}$ – исходные вещества и продукты реакции, $\{Y_1, Y_2, Y_3\} = \{Z, C_4H_8Z, C_4H_6Z\}$ – промежуточные веществ, $\{W_1, W_2, W_3, W_4, W_5\}$ – стадии.

Согласно правилу Хориути можно выделить два базисных маршрута: $M_1 = (11100)^T$, $M_2 = (00011)^T$.

На рисунке 3 представлен циклический подграф, соответствующий маршруту M_1 , реализованный в программном обеспечении:

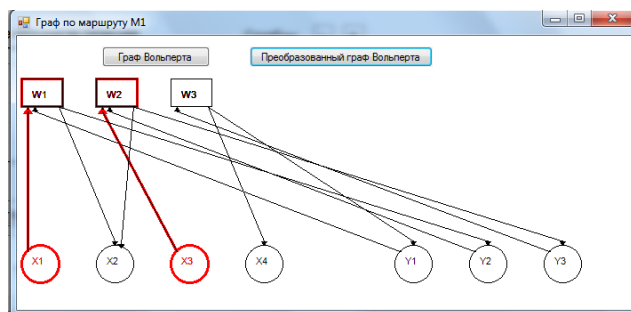


Рис. 3. Подграф Вольперта, соответствующий маршруту M_1

Жирными линиями выделен преобразованный подграф, из которого выписывается матрица связей A_{M_1} :

$$A_{M_1} = \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & k_4 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ -(1 + \varepsilon_1) & 0 \\ 0 & -(1 + \varepsilon_2) \end{pmatrix}$$

Аналогично, для маршрута M_2 представлены циклический подграф (рис. 4) и матрица связей A_{M_2} :

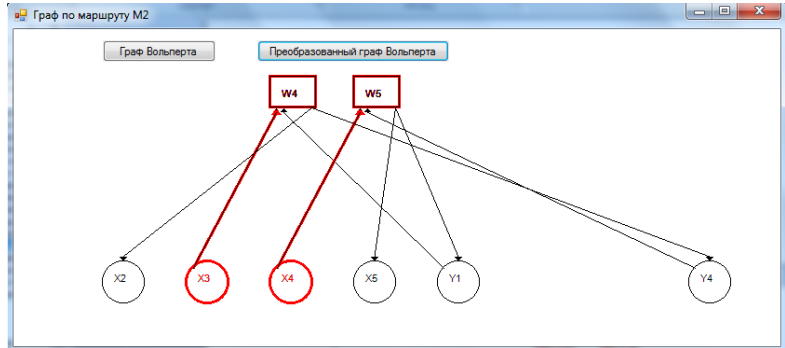


Рис. 4. Подграф Вольперта, соответствующий маршруту M_2

$$A_{M_2} = \begin{pmatrix} 0 & k_2 \\ 0 & 0 \\ k_3 & 0 \\ 0 & 0 \\ -(1+\varepsilon_1) & 0 \\ 0 & -(1+\varepsilon_2) \end{pmatrix}$$

Объединяя матрицы A_{M1} , A_{M2} в соответствии параметров строкам матрицы, получаем матрицу связей для исходной системы:

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

Соответствующая ей система дифференциальных уравнений в частных производных имеет вид:

$$\begin{aligned} k_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial k_1} - (1+\varepsilon_1) \frac{\partial \rho_1}{\partial \varepsilon_1} &= 0, \\ k_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_2} + k_4 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_4} - (1+\varepsilon_3) \frac{\partial \rho_2}{\partial \varepsilon_3} &= 0, \\ k_5 \frac{\partial \rho_3}{\partial k_5} - (1+\varepsilon_4) \frac{\partial \rho_3}{\partial \varepsilon_4} &= 0 \end{aligned}$$

Откуда базис нелинейных параметрических функций есть частное решение системы:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= k_1(1+\varepsilon_1), \quad \rho_2 = \frac{k_2}{k_4} + k_4(1+\varepsilon_3), \\ \rho_3 &= k_5(1+\varepsilon_4). \end{aligned}$$

Четвертая глава посвящена исследованию механизмов сложных химических реакций, линейных относительно промежуточных веществ.

Теоретико-графовый подход к анализу идентифицируемости модели химической кинетики в стационарных условиях разработан Г.С. Яблонским, В.И. Быковым, В.А. Евстигнеевым и др. В работах этих авторов графическая интерпретация линейных механизмов сложных химических реакций проводится на графах, введенных М.И. Темкиным. Вершинами графа являются промежуточные вещества, дугами (ребрами, имеющими направление) – стадии, направление которых указывает на направление реакции.

В работах Дз. Хориути и М.И. Темкина сформулированы условия квазистационарности в виде «уравнений стационарности стадий». Для определения скоростей по маршруту необходимо решать эту систему уравнений стационарности. Алгоритм определения уравнения скорости основан на методике М.И. Темкина вывода кинетических уравнений. В анализ сложного химического процесса входит поиск базисных маршрутов, сумма скоростей по которым дает скорость получения продукта. По определению, введенному Дз. Хориути, маршрут химической реакции есть совокупность стадий химической реакции и стехиометрических чисел, соответствующая определенному направлению превращения.

В четвертой главе описана программная реализация метода определения уравнения стационарной скорости по базисным маршрутам и кинетического уравнения образования продуктов реакции, линейной относительно промежуточных веществ.

Уравнение стационарной скорости по базисному маршруту определяет матрицу связей исследуемого подмеханизма, соответствующего маршруту. Объединение матриц связей по базисным маршрутам определяют матрицу связей для всего механизма сложной химической реакции.

В программе реализована теоретико-графовая интерпретация механизмов сложных химических реакций для построения стационарных кинетических. Для построения графа Темкина проводится анализ матрицы стехиометрических коэффициентов.

Нахождение базисных маршрутов реализовано в программе при помощи математического аппарата линейной алгебры. Рассматривается подматрица стехиометрических коэффициентов, соответствующая промежуточным веществам. Поиск маршрута реакции (цикла в графе) начинается со столбца с максимальным количеством единиц. Осуществляется переход от 1 к -1 в строке, далее, от -1 к 1 в столбце и т.д. Процесс продолжается до тех пор, пока не достигнем 1, с которой начали «движение». При переходе к новому столбцу программа «запоминает» участника реакции и номер стадии. Сопоставляя последовательность столбцов и строк с графом, получаем цикл (маршрут). Проверка балансовых соотношений позволяет определить базисные маршруты механизма химической реакции.

Кинетические уравнения сложных реакций в виде скоростей накопления соответствующих продуктов:

$$W_{A_j} = \sum_p v_j W^{(p)} - \sum_{p'} v_j' W^{(p')},$$

где W_{A_j} – скорость образования вещества A_j , $W^{(p)}$, $W^{(p')}$ – скорости по маршрутам p и p' соответственно, p и p' – маршруты образования и расходования вещества A_j соответственно; уравнения данных маршрутов содержат стехиометрические коэффициенты при этом веществе v_j , v_j' .

Таким образом, скорость химического превращения в системе может быть охарактеризована скоростями накопления соответствующих продуктов W_{A_j} и увязана со скоростями реакции по базисным маршрутам. Скоростью реакции по базисному маршруту называется число пробегов по базисному маршруту в единицу времени в единичном реакционном пространстве при условии, что все пробеги стадий распределены по маршрутам данного базиса.

Теоретико-графовый метод нахождения скорости реакции по базисному маршруту аналогичен выводу скорости одномаршрутной химической реакции.

В работе Г.С. Яблонского с соавторами приводится упрощенная форма записи стационарной скорости одномаршрутной сложной каталитической реакции. Согласно ей для получения кинетического уравнения необходимо лишь знать веса стадий, которые однозначно определяются механизмом реакции.

$$W = \frac{\prod_{i=1}^n b_i^+ - \prod_{i=1}^n b_i^-}{\sum_{i=1}^n B_{пр.i} + \sum_{i=1}^n B_{обр.i} + \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^{n-2} B_{см.i}}$$

где $B_{пр.i}$, $B_{обр.i}$, $B_{см.i}$ – веса прямых, обратных и смешанных каркасов соответственно, b_j^+ , b_j^- – веса дуг, входящих в данный каркас в прямом и обратном направлениях соответственно.

Вес дуги графа, соответствующего механизму реакции, определяется в виде $b_s = k_s$ или $b_s = k_s c_j$ в зависимости от того, участвует ли в s -й реакции наблюдаемое вещество, где c_j – концентрация j -го наблюдаемого вещества, k_s – константа скорости s -й стадии.

Каркас вершины – незамкнутая последовательность дуг, проходящая через все вершины и входящая в данную вершину. Выражение для веса k -го каркаса i -й вершины, полученное устранением из цикла k -й стадии:

$$B_{k,i} = \prod_{j=k+1}^{i-1} b_j^+ \times \prod_{j=i}^{k-1} b_j^-, \quad k = 1, \dots, n.$$

Прямыми и обратными называются каркасы, составленные из дуг, которые обходятся только в прямом или обратном направлениях соответственно. Смешанные каркасы – каркасы, содержащие дуги, которые обходятся как в прямом так и в обратном направлениях.

Выражения для $B_{пр.i}$, $B_{обр.i}$, $B_{см.i}$ структурированы с учетом вершин графа механизма реакции, в которых претерпевают изменения:

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

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

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

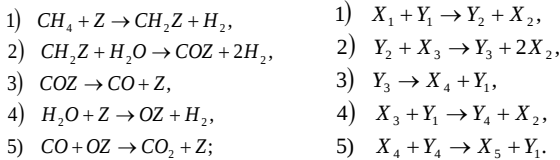
$$\text{при } k = 1: B_{\text{обp},1} = \prod_{j=1}^{n-1} b_j^- \quad \text{при } k = 2: B_{\text{обp},2} = \prod_{j=2}^n b_j^-$$

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

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

Программное обеспечение разработано в среде Microsoft Visual C++ 2012. Интерфейс программы представляет собой окно с полями и таблицами для ввода входных данных, с вкладками и с кнопками для выполнения расчетов и получения результатов.

В качестве примера рассмотрен механизм паровой конверсии метана на никелевом катализаторе:



Введем обозначения. Пусть $\{X_1, X_2, X_3, X_4, X_5\} = \{CH_4, H_2, H_2O, CO, CO_2\}$ – исходные вещества и продукты реакции, $\{Y_1, Y_2, Y_3\} = \{Z, C_4H_8Z, C_4H_6Z\}$ – промежуточные вещества.

Входными данными программы, вводимыми пользователем, являются количество стадий в механизме, общее количество участников, количество промежуточных веществ, обозначения участников реакции, матрица стехиометрических коэффициентов, матрица весов (рис. 6).

О программе Закрыть

Введите название реакции:

Введите количество элементарных стадий:

Введите количество участников реакции:

Введите количество промежуточных веществ:

OK

Заполните стехиометрическую матрицу:

Матрица	X3	X4	X5	Y1	Y2	Y3	Y4
3	0	1	0	1	0	-1	0
4	-1	0	0	-1	0	0	1
5	0	-1	1	1	0	0	-1

Обозначения веществ:

	X1	X2	X3	X4	X5	Y1	Y2
Вещество	CH4	H2	H2O	CO	CO2	Z	CH22

Веса стадий:

Веса стадий	1	2	3	4
b+				
b-	k1x1	k2x3	k3	k4x3
*	0	0	0	0

Рис. 6. Окно для ввода данных пользователем

В программе построение графа Темкина основано на анализе матрицы стехиометрических коэффициентов, содержащей информацию о промежуточных веществах. В центре области геометрического отображения графа изображены вершины графа. Стадии в прямом направлении, изображены дугами в верхней части графа, а в обратном направлении – в нижней. Ребра имеют соответствующие направления и отмечены соответствующими значениями из матрицы весов (рис. 7).

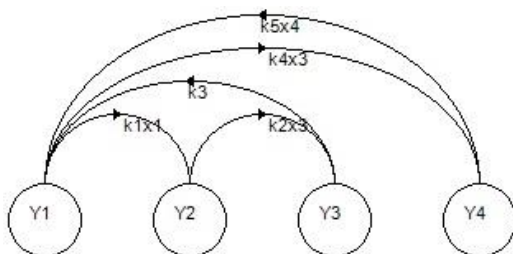


Рис. 7. Граф Темкина механизма паровой конверсии метана на никелевом катализаторе

Для реакции паровой конверсии метана на никелевом катализаторе программой найдены два базисных маршрута: $M_1 = (11100)^T$, $M_2 = (00011)^T$. Для каждого маршрута программа строит подграф с аналогичным алгоритмом рисования графа исходного механизма (рис. 8).

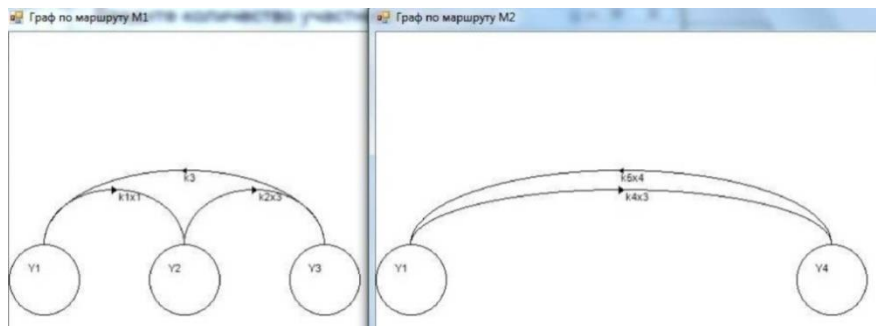


Рис. 8. Подграфы, соответствующие подграфам M_1 , M_2

Основной результат работы программы – уравнения стационарной скорости линейного механизма химической реакции по базисным маршрутам (рис. 9) и кинетическое уравнение образования продуктов паровой конверсии метана на никелевом катализаторе через кинетические уравнения маршрутов (рис. 10).

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

W 2 OK

Скорость по маршруту

W	$(k_1x_1 \cdot k_2x_3 \cdot k_3) / (k_2x_3 \cdot k_3 + k_1x_1 \cdot k_3 + k_1x_1 \cdot k_2x_3)$
*	$(k_4x_3 \cdot k_5x_4) / (k_4x_3 + k_5x_4)$

Скорость реакции по маршруту M1:
 $W_1 = (k_1x_1 \cdot k_2x_3 \cdot k_3) / (k_2x_3 \cdot k_3 + k_1x_1 \cdot k_3 + k_1x_1 \cdot k_2x_3)$
 Скорость реакции по маршруту M2:
 $W_2 = (k_4x_3 \cdot k_5x_4) / (k_4x_3 + k_5x_4)$

Рис. 9. Скорости по маршрутам для механизма паровой конверсии метана на никелевом катализаторе

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

Кинетические уравнения

$(dX_2/dt) = (k_1x_1 \cdot k_2x_3 \cdot k_3) / (k_2x_3 \cdot k_3 + k_1x_1 \cdot k_3 + k_1x_1 \cdot k_2x_3) + 2 \cdot (k_1x_1 \cdot k_2x_3 \cdot k_3) / (k_2x_3 \cdot k_3 + k_1x_1 \cdot k_3 + k_1x_1 \cdot k_2x_3) + (k_4x_3 \cdot k_5x_4) / (k_4x_3 + k_5x_4)$
 $(dX_4/dt) = (k_1x_1 \cdot k_2x_3 \cdot k_3) / (k_2x_3 \cdot k_3 + k_1x_1 \cdot k_3 + k_1x_1 \cdot k_2x_3) - (k_4x_3 \cdot k_5x_4) / (k_4x_3 + k_5x_4)$
 $(dX_5/dt) = (k_4x_3 \cdot k_5x_4) / (k_4x_3 + k_5x_4)$

Рис. 10. Кинетические уравнения образования продуктов паровой конверсии метана на никелевом катализаторе

По уравнению стационарной скорости W_1 по базисному маршруту M_1 выписывается матриц связей A_1 . Строкам соответствуют кинетические

параметры: $k_1, k_2, k_3, \varepsilon_1, \varepsilon_3$. Столбцам матрицы связей соответствуют исходные вещества: X_1, X_3 .

$$A_{M1} = \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \\ 0 & 0 \\ -(1+\varepsilon_1) & 0 \\ 0 & -(1+\varepsilon_3) \end{pmatrix}$$

По уравнению стационарной скорости W_2 по базисному маршруту M_2 выписывается матриц связей A_2 . Строкам соответствуют кинетические параметры: $k_4, k_5, \varepsilon_3, \varepsilon_4$. Столбцам матрицы связей соответствуют исходные вещества: X_3, X_4 .

$$A_{M2} = \begin{pmatrix} k_4 & 0 \\ 0 & k_5 \\ -(1+\varepsilon_3) & 0 \\ 0 & -(1+\varepsilon_4) \end{pmatrix}$$

Объединяя матрицы A_{M1}, A_{M2} в соответствии параметров строкам матрицы, получаем матрицу связей для исходной системы:

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

Соответствующая ей система:

$$\begin{aligned} k_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial k_1} - (1+\varepsilon_1) \frac{\partial \rho_1}{\partial \varepsilon_1} &= 0, \\ k_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_2} + k_4 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_4} - (1+\varepsilon_3) \frac{\partial \rho_2}{\partial \varepsilon_3} &= 0, \\ k_5 \frac{\partial \rho_3}{\partial k_5} - (1+\varepsilon_4) \frac{\partial \rho_3}{\partial \varepsilon_4} &= 0. \end{aligned}$$

Независимые решения системы дифференциальных уравнений в частных производных образуют базис нелинейных параметрических функций кинетических измерений:

$$\rho_1 = k_1(1+\varepsilon_1), \quad \rho_2 = \frac{k_2}{k_4} + k_4(1+\varepsilon_2),$$

$$\rho_3 = k_5(1+\varepsilon_3).$$

Также программой предусмотрена возможность записи результатов работы, полученных для исследованного механизма химической реакции в текстовом файле и документ MS Word.

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.
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.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

1. Ismagilova A.S., Khamidullina Z.A., Spivak S.I., Morozkin N.D. 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. 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.

3. 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.

4. 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. 70-80.

Статьи, опубликованные в других изданиях

1. 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.

2. 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.

3. 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

1. 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.

2. Анализ информативности кинетических параметров при помощи декомпозиции по независимым маршрутам /Хамидуллина З.А., Исмагилова А.С. // ФСИС (Роспатент) № 2019665171, дата рег. 20.11.2019.

3. 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-семинара «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» им. Е.В. Воскресенского. – 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». – Стерлитамак: РИЦ СФ БашГУ, 2018. – С. 215-219.

6. Хамидуллина З.А. Функциональная зависимость кинетических параметров каталитических реакций // Материалы IX Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика». – 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». – 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. – С. 382-388.

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. – Lipetsk, 2019. – P. 311-314.

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. – 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». – Астрахань, 2019. – С. 14-17.