

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИНТЕЗА МЕТИЛ-*ТРЕТ*-БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ HY И CuBr<sub>2</sub>/HY

© 2024 г. А. А. Усманова<sup>a, \*</sup>, К. Ф. Коледина<sup>a, b</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, 450075, Россия

<sup>b</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450062, Россия

\*e-mail: aausmanova@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.02.2024 г.

После доработки 15.02.2024 г.

Принята к публикации 18.03.2024 г.

В данной работе рассматривается кинетическая модель реакции синтеза метил-*трет*-бутиловых эфиров межмолекулярной дегидратацией *трет*-бутанола с метанолом с использованием в качестве катализатора цеолита HY с иерархической структурой (HY<sub>mmm</sub>), а также каталитической системы на основе CuBr<sub>2</sub>, нанесенного на цеолит HY<sub>mmm</sub>. На основе экспериментальных данных построена кинетическая модель, с разработкой многостадийной схемы химических превращений. Кинетическая модель основывается на законе действующих поверхностей, с учетом процессов адсорбции и десорбции на поверхности катализатора. Решение обратной задачи реализовано в виде задачи глобальной оптимизации, что позволило определить параметры кинетической модели – кинетические константы и энергии активации.

**Ключевые слова:** метил-*трет*-бутиловый эфир, *трет*-бутанол, межмолекулярная дегидратация, микро-, мезо- и макропористый цеолит HY<sub>mmm</sub>, модель Ленгмюра–Хиншельвуда, глобальная оптимизация

**DOI:** 10.31857/S0044453724120065, **EDN:** EONVQG

Метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) используется как антидетонационная присадка к бензинам вместо тетраэтилсвинца. Для синтеза МТБЭ используют два альтернативных подхода: первый – присоединение спирта к двойной связи из изобутилена и этанола; второй – межмолекулярная дегидратация *трет*-бутилового и метилового (этилового) спиртов. Основой обоих способов является кислотный катализ, в качестве катализаторов используются сульфокатиониты [1].

Несмотря на запрет в США и Канаде на использование метил-*трет*-бутилового эфира, из-за маленькой температуры кипения, большой температуры вспышки и высокой летучести, объемы производства и потребления в странах Восточной Европы и Азиатско-Тихоокеанского региона постоянно растут из-за увеличения потребления бензина [2, 3]. Так как микропористый цеолит HY практически не уступает по активности и селективности коммерческому катализатору на основе смолы Amberlyst-15 и позволяет получить МТБЭ с селективностью 96.6% [4, 5], актуальным является построение математических моделей получения МТБЭ с использованием цеолитных катализаторов.

В настоящей работе рассматривается подход межмолекулярной дегидратации *трет*-бутилового и метилового спиртов под действием катализаторов HY и CuBr<sub>2</sub>/HY путем построения кинетической модели на основе решений прямых и обратных задач с использованием пакета прикладных программ MatLab.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

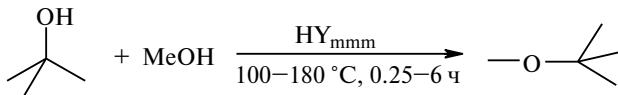
#### Реагенты и катализаторы

Исследователи [1] использовали *трет*-бутанол и метанол в качестве исходных реагентов.

В качестве катализатора был выбран гранулированный микро-, мезо- и макропористый цеолит состава  $\alpha$ Na 0.94% HY (HY<sub>mmm</sub>) [4]. Нанесенный катализатор состава CuBr<sub>2</sub>/HY<sub>mmm</sub> готовили пропиткой прокаленного гранулированного цеолита HY<sub>mmm</sub> спиртовым раствором CuBr<sub>2</sub> для получения катализатора с заданным содержанием соли 5 мас. %. После пропитки гранулы сушили в атмосфере азота при 170°C для удаления спирта и адсорбированной воды.

### Каталитические испытания

Реакции проводили в стеклянной ампуле ( $V = 10$  мл), помещенной в микроявтоклав из нержавеющей стали ( $V = 17$  мл) при постоянном перемешивании и регулируемом нагреве в интервале температур 100–180°C в течение времени 0.25–6 ч. при различных соотношениях катализатора, *трет*-бутилола и метанола [1].



### Математическая обработка

Построение кинетической модели состоит из постановки и решения прямой и обратной кинетических задач. Для расчета использовался пакет прикладных программ MatLab, в связи с удобством математических вычислений, разработки алгоритмов и визуализации данных в виде двухмерных графиков [6]. Прямая задача расчета концентраций, участвующих реагентов в зависимости от времени, представляет из себя жесткую систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений из-за наличия быстро и медленно протекающих химических реакций [7, 8], которая не поддается аналитическому решению, поэтому для решения применялся одношаговый метод ode23s, использующий модифицированную формулу Розенброка второго порядка, который обеспечивает адекватность найденного решения [9]. Сходимость и устойчивость численного метода доказана в работах [10, 11]. Обратная кинетическая задача не имеет единственного решения [12, 13], поэтому численные методы решения предполагают комбинацию алгоритмов глобального и локального поисков [14, 15]. В данном исследовании для решения обратной кинетической задачи восстановления значений кинетических параметров по соответству расчетных концентраций веществ и их экспериментальных данных применялся генетический алгоритм глобальной оптимизации – метод решения оптимизационных задач, основанный на биологических принципах естественного отбора и эволюции [16], и методы прямого поиска.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Построение кинетической модели. Прямая и обратная задачи

Математическое описание прямой задачи нестационарной химической кинетики представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) с начальными данными, т.е. задачу Коши [17, 18] – уравнение, с начальными условиями: при  $t = 0, x_i(0) = x_i^0$ :

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^J v_{ij} \omega_j, i = 1, \dots, I, \quad (1)$$

где  $x_i$  – концентрация реагентов реакции, мол. дол.;  $t$  – время, мин;  $v_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты;  $J$  – количество стадий;  $I$  – количество веществ;  $\omega_j$  – скорость  $j$ -й стадии,  $\text{с}^{-1}$ .

Изменение состава реакционной смеси катализической реакции сопровождается изменением количества молей. Мольный расход реакционной смеси формируется из мольных расходов компонентов. Уравнение, учитывающее изменение количества молей реакционной смеси  $N$ , имеет вид [19, 20]:

$$\frac{dN}{dt} = \sum_{i=1}^I \frac{dx_i}{dt}; \quad N(0) = N^0; \quad (2)$$

Принимается, что в гетерогенном катализе компоненты адсорбируются на поверхности катализатора и приходят с этой поверхностью в состояние теплового равновесия [21]. По окончании реакции происходит десорбция образованных продуктов реакции, в связи с этим в уравнение изменения скоростей стадий вводится учет доли поверхности катализатора, занятой реагентами, в результате процессов адсорбции и десорбции:

$$\begin{aligned} \omega_j = k_j \prod_{i=1}^I (x_i)^{|\alpha_{ij}|} \prod_{i=1}^I (\theta_i)^{|\alpha_{ij}|} - \\ - k_{-j} \prod_{i=1}^I (\theta_i)^{\beta_{ij}} \prod_{i=1}^I (x_i)^{\beta_{ij}}, \\ k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $x_i$  – концентрация вещества, моль/л;  $\theta_i$  – доля поверхности, занятая  $i$ -м компонентом;  $\alpha_{ij}$  – отрицательные элементы матрицы ( $v_{ij}$ );  $\beta_{ij}$  – положительные элементы ( $v_{ij}$ );  $k_j, k_{-j}$  – константа скорости  $j$ -й стадии,  $1/\text{с}$ ;  $k_j^0$  – предэкспоненциальные множители,  $1/\text{с}$ ;  $E_j$  – энергии активации прямой и обратной реакций, ккал/моль;  $R$  – 2 кал/(моль К);  $T$  – температура, К.

Многостадийная схема химических превращений катализического синтеза МТБЭ и кинетические уравнения скоростей химических реакций на основании описанной кинетики (1), (2) представлены в табл. 1, где  $X_i$  – это исходные компоненты реакции и продукты,  $Z_i$  – промежуточные компоненты.

Согласно данной схеме в первой стадии происходит адсорбция исходного *трет*-бутилового спирта ( $\text{CH}_3)_3\text{COH}$  на поверхность катализатора HY с образованием компонента  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2\text{Y}$ . Далее

Таблица 1. Стадии химических превращений и кинетические уравнения каталитического синтеза МТБЭ

№	Стадия	Кинетические уравнения
1	$\text{HY}(\text{Z}_1) + (\text{CH}_3)_3\text{COH}(\text{X}_1) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}_2\text{Y}(\text{Z}_2)$	$\omega_1 = \frac{k_1 x_1 \theta_1}{N^2}$
2	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2\text{Y}(\text{Z}_2) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{X}_2) + \text{H}_2\text{O}(\text{X}_3) + \text{HY}(\text{Z}_1)$	$\omega_2 = \frac{k_2 \theta_2}{N}$
3	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{X}_2) + \text{HY}(\text{Z}_1) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CY}(\text{Z}_3)$	$\omega_3 = \frac{k_3 x_2 \theta_1}{N^2}$
4	$(\text{CH}_3)_3\text{CY}(\text{Z}_3) + \text{MeOH}(\text{X}_4) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COMe}(\text{X}_5) + \text{HY}(\text{Z}_1)$	$\omega_4 = \frac{k_4 x_4 \theta_3}{N^2}$

происходит десорбция получившегося вещества на изобутилен  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ , воду и высвобождением доли поверхности катализатора. На третьей стадии происходит адсорбция изобутилена на поверхность катализатора в результате чего образуется  $(\text{CH}_3)_3\text{CY}$ . К полученному компоненту добавляется метанол MeOH и происходит образование МТБЭ –  $(\text{CH}_3)_3\text{COMe}$  и высвобождение катализатора. Предложенная схема химических превращений является основой разрабатываемой кинетической модели.

СОНДУ зависимостей концентраций компонентов от  $t$  представлены в виде:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -\omega_1 \\ \frac{dx_2}{dt} = \omega_2 - \omega_3 \\ \frac{dx_3}{dt} = \omega_2 \\ \frac{dx_4}{dt} = -\omega_4 \\ \frac{dx_5}{dt} = \omega_4 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -\omega_1 \\ \frac{dx_2}{dt} = \omega_2 - \omega_3 \\ \frac{dx_3}{dt} = \omega_2 \\ \frac{dx_4}{dt} = -\omega_4 \\ \frac{dx_5}{dt} = -\frac{dx_4}{dt} \end{cases} . \quad (4)$$

Исходя из условия квазистационарности можно найти доли поверхности катализатора  $\theta_i$  [22]. Для данной системы тоже есть возможность упрощения:

$$\begin{cases} \frac{d\theta_1}{dt} = -\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 + \omega_4 \\ \frac{d\theta_2}{dt} = \omega_1 - \omega_2 \\ \frac{d\theta_3}{dt} = \omega_3 - \omega_4 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \frac{d\theta_1}{dt} = -\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 + \omega_4 \\ \frac{d\theta_2}{dt} = \omega_1 - \omega_2 \\ \frac{d\theta_3}{dt} = -\left(\frac{d\theta_1}{dt} + \frac{d\theta_2}{dt}\right) \end{cases} . \quad (5)$$

Для представленной схемы химических превращений (табл. 1) и математической модели (4), (5)

исследована кинетика реакции для двух катализаторов: гранулированный микро-, мезо- и макропористый цеолит HY ( $\text{HY}_{\text{ммм}}$ ) и нанесенный катализатор состава  $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{ммм}}$ .

Начальные данные:

- для катализатора HY при  $T = 140, 150, 160^\circ$ :  $x_1 = 0.2$  мол. дол.;  $x_4 = 0.8$  мол. дол.;  $\theta_1 = 1$ ;  $x_i = 0$  при  $i = 2, 3, 5$ ;  $\theta_i = 0$  при  $i = 2, 3$ ;
- для катализатора  $\text{CuBr}_2/\text{HY}$  при  $T = 100, 140, 160^\circ$ :  $x_1 = 0.2$  мол. дол.;  $x_4 = 0.8$  мол. дол.;  $\theta_1 = 1$ ;  $x_i = 0$  при  $i = 2, 3, 5$ ;  $\theta_i = 0$  при  $i = 2, 3$ .

Определение значений кинетических параметров ведется на основе решения обратной задачи, в виде задачи оптимизации для функционала отклонения экспериментальных данных концентраций компонент от расчетных значений. Для определения точности рассчитывается погрешность (относительная ошибка аппроксимации) в каждой точке. Условием выхода из алгоритма являлось минимальное изменение значения функционала:

$$A(k_j) = \frac{EE(k_j)}{n} \cdot 100\%;$$

$$EE(k_j) = \sum_{i=1}^I \sum_{p=1}^P \frac{|x_{i,p}^{\text{эксп}} - x_{i,p}^{\text{расч}}|}{x_{i,p}^{\text{эксп}}} \rightarrow \min, \quad (6)$$

где  $n = \sum_i P(i)$  – сумма опытов для каждого компонента;  $P$  – количество опытов для каждого компонента;  $x_{i,p}^{\text{эксп}}$  и  $x_{i,p}^{\text{расч}}$  – экспериментальные и рассчитанные значения концентраций компонентов. Ошибка аппроксимации оценивалась относительной ошибкой экспериментальных данных.

Найденные при решении обратной кинетической задачи численные значения кинетических констант  $k_j$ , величины энергий активации  $E_j$  и предэкспоненциального множителя для катализаторов HY и  $\text{CuBr}_2(5\%)/\text{HY}$  приведены

Таблица 2. Параметры кинетической модели получения МТБЭ на HY

Стадия	$k_j$ (140°C),	$k_j$ (150°C),	$k_j$ (160°C),	$E_j$ , ккал/моль	$\ln k_j^0$ , мин <sup>-1</sup>
	мин <sup>-1</sup>				
1	0.0097	0.015	0.02	12.96	11.07
2	0.024	0.029	0.036	7.15	4.92
3	0.39	0.65	0.657	9.40	10.51
4	0.547	0.69	0.956	9.97	11.45

Примечание. Относительная ошибка ( $A$ ) для  $k_j$  в случае 140, 150 и 160°C составляет 0.3, 1.5 и 7% соответственно.

Таблица 3. Параметры кинетической модели получения МТБЭ на CuBr<sub>2</sub>/HY

Стадия	$k_j$ (100°C)	$k_j$ (140°C)	$k_j$ (160°C)	$E_j$ , ккал/моль	$\ln k_j^0$ , мин <sup>-1</sup>
	мин <sup>-1</sup>				
1	0.0022	0.006	0.019	10.92	8.43
2	0.062	0.084	0.163	4.70	3.45
3	0.222	0.25	0.857	6.15	6.59
4	0.01	0.039	0.055	9.41	8.04

Примечание. Относительная ошибка ( $A$ ) для  $k_j$  в случае 100, 140 и 160°C составляет 0.7, 1.0 и 1.3% соответственно.

в табл. 2 и 3 соответственно. По значениям энергий активации ( $E_1$ : 12.96 ккал/моль > 10.92 ккал/моль,  $E_2$ : 7.15 ккал/моль > 4.70 ккал/моль,  $E_3$ : 9.40 ккал/моль > 6.15 ккал/моль,  $E_4$ : 9.97 ккал/моль > 9.41 ккал/моль), видно, что цеолит HY без добавки CuBr<sub>2</sub> проявил меньшую активность в образовании метил-*трет*-бутилового эфира. Введение CuBr<sub>2</sub> в состав цеолита позволяет значительно увеличить конверсию метилового спирта и селективность по метил-*трет*-бутиловому эфиру.

#### Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что кинетическая модель (3) – (5) с параметрами, указанными в табл. 2 и 3, позволяет воспроизвести результаты опытов в пределах погрешности экспериментальных данных. На рис. 1 и 2 для сравнения катализаторов приведены кинетические зависимости расходования *трет*-бутилола (экспериментальные и расчетные) с использованием катализатора HY и CuBr<sub>2</sub>/HY соответственно.

Аналогично, на рис. 3 и 4 приведены кинетические зависимости (экспериментальные и расчетные) образования метил-*трет*-бутилового эфира с использованием катализаторов HY и CuBr<sub>2</sub>/HY.

Разработанная модель позволяет наблюдать изменение скоростей расходования (образования) ключевых веществ *трет*-бутилового спирта (ТБС), *трет*-бутилового эфира (ТБЭ) и МТБЭ от времени

в присутствии катализатора HY (рис. 5) и катализатора CuBr<sub>2</sub>/HY. Так как графики изменения скоростей почти идентичны, то в статье отображен рисунок только для катализатора HY. *Трет*-бутиловый спирт ( $i = 1$ ) активно расходуется с начала проведения реакции, т.к. запаянную ампулу в автоклаве нагревали при температурах выше температуры кипения вещества, в связи с чем происходит конденсация и адсорбция вещества. Скорость изменения *трет*-бутилового эфира ( $i = 4$ ) и МТБЭ ( $i = 5$ ) по формулам отличаются только знаком, что и видно по графику. Пока *трет*-бутиловый эфир постепенно расходуется в это же время с аналогичной скоростью медленно образуется МТБЭ.

Также можно наблюдать изменение скоростей стадий от времени для катализатора HY (рис. 6). Первая стадия является самой энергозатратной (табл. 2 и 3). В первой стадии происходит добавление катализатора к *трет*-бутиловому спирту в связи с чем скорость поиска доли поверхности на катализаторе уменьшается и стремится к нулю. Для остальных реакций происходит более плавное протекание реакций: скорости адсорбций и десорбций достигают максимума и затем плавно стремятся к нулю.

На рис. 7 а показано образование изобутилена (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> (X<sub>2</sub>) и воды H<sub>2</sub>O (X<sub>3</sub>), которое происходит во второй реакции в связи с десорбцией компонента (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH<sub>2</sub>Y. На рис. 7 б отображено расходование исходного компонента *трет*-бутилового спирта MeOH для катализатора HY.

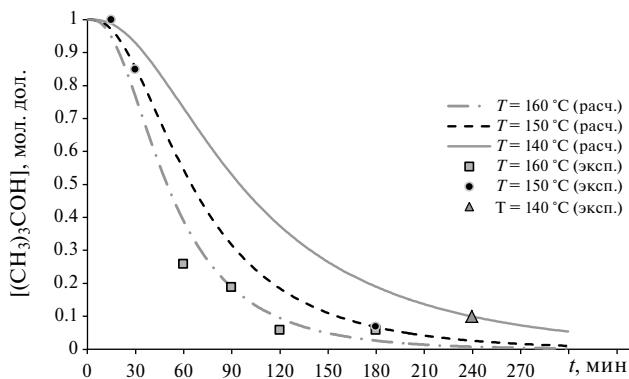


Рис. 1. Кинетические зависимости изменения концентраций *t*-бутилового спирта ( $X_1$ ) при 140, 150, 160°C в присутствии HY (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

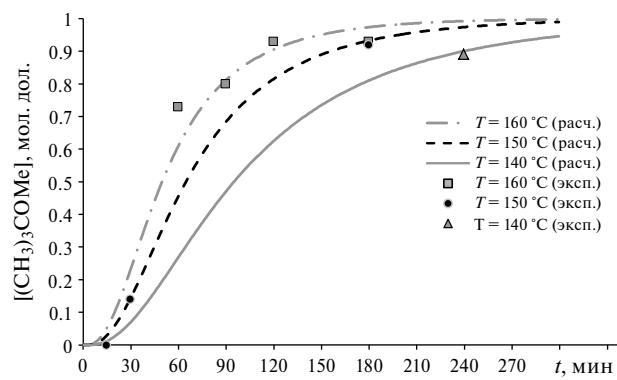


Рис. 3. Кинетические зависимости изменения концентраций МТБЭ ( $X_5$ ) при 140, 150, 160°C в присутствии HY (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

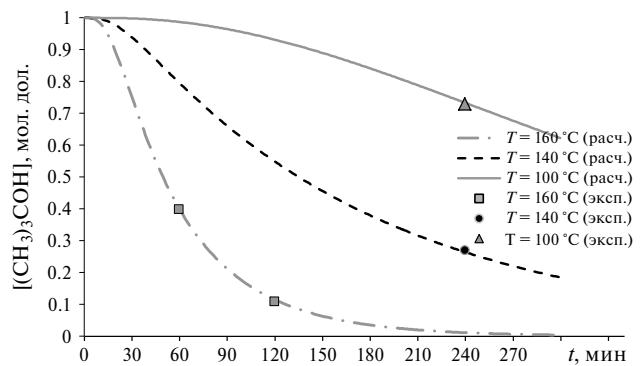


Рис. 2. Кинетические зависимости изменения концентраций *t*-бутилового спирта ( $X_1$ ) при 100, 140, 160°C в присутствии  $CuBr_2/HY$  (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

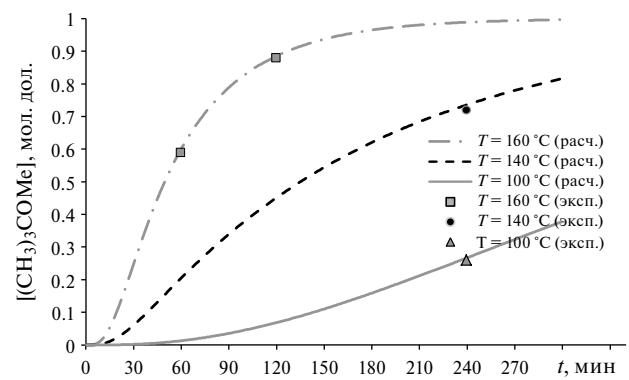


Рис. 4. Кинетические зависимости изменения концентраций МТБЭ ( $X_5$ ) при 100, 140, 160°C в присутствии  $CuBr_2/HY$  (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

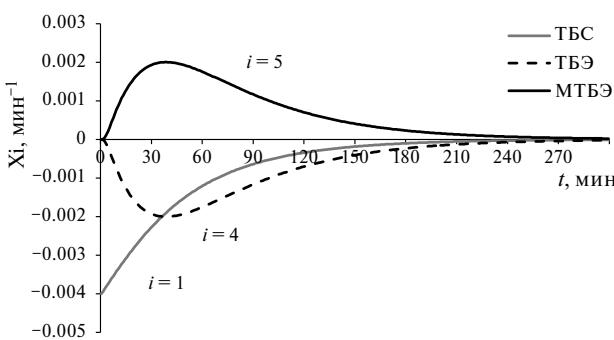


Рис. 5. Зависимости скоростей изменения концентраций ( $X_i$ ) *t*-бутилового спирта ( $i=1$ ), *t*-бутилового эфира ( $i=4$ ) и МТБЭ ( $i=5$ ) от времени при 160° в присутствии HY.

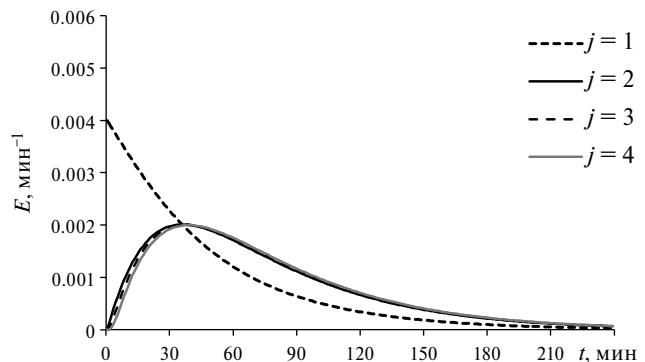


Рис. 6. Зависимости скоростей стадий  $\omega_j$  от времени при 160° для катализатора HY.

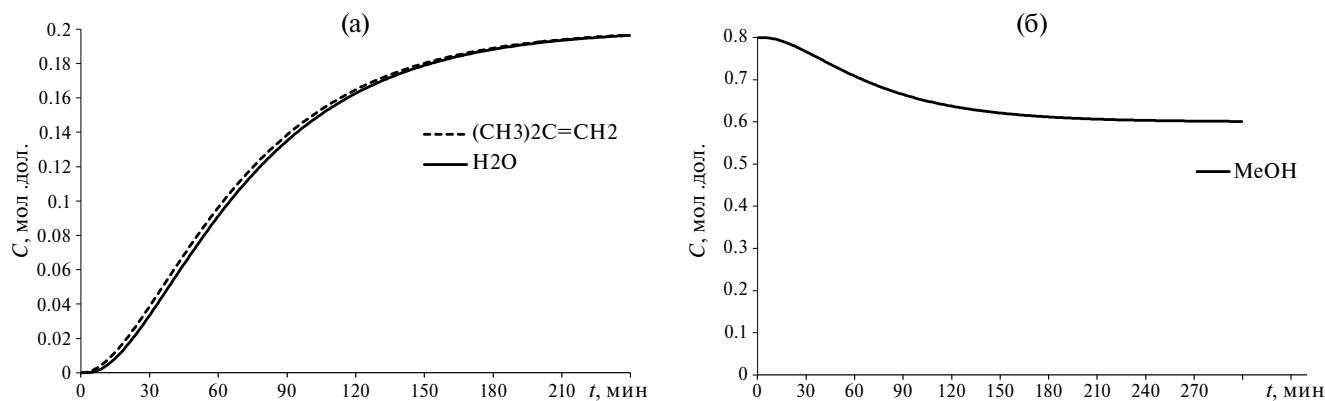


Рис. 7. Изменение концентраций: а) изобутилена  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , б) *трем*-бутилового эфира  $\text{MeOH}$  при  $160^\circ$  для катализатора  $\text{HY}$ .

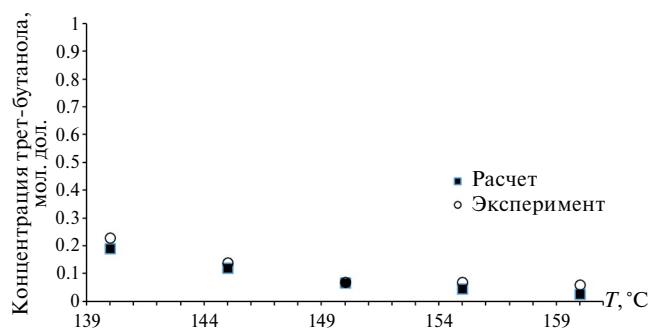


Рис. 8. Влияние температуры на содержание *трем*-бутанола в реакционной массе на катализаторе  $\text{HY}$  в момент времени 180 мин.

Представленная модель позволяет оценить влияние температуры на катализическую активность катализатора  $\text{HY}$ , а именно на содержание *трем*-бутанола и метил-*трем*-бутилового спирта в реакционной массе (рис. 8 и 9), что свидетельствует об адекватности предложенной модели процесса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе приведены результаты для реакции синтеза метил-*трем*-бутиловых эфиров в присутствии гетерогенных катализаторов: цеолита  $\text{HY}$  (табл. 2) и  $\text{CuBr}_2/\text{HY}$  (табл. 3). Цеолит  $\text{HY}$  без добавки  $\text{CuBr}_2$  проявил низкую активность в образовании метил-*трем*-бутилового эфира. Описана схема химических превращений, включающую реакции адсорбции и десорбции. Разработана кинетическая модель и определены параметры модели с использованием генетического алгоритма глобальной оптимизации при решении обратной задачи. Представленная модель позволяет оценить влияние температуры на катализическую активность

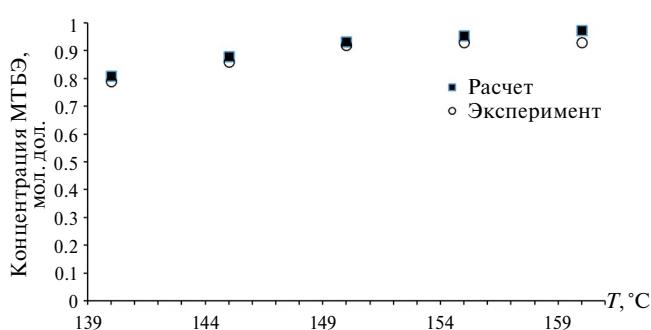


Рис. 9. Влияние температуры на содержание МТБЭ в реакционной массе на катализаторе  $\text{HY}$  в момент времени 180 мин.

катализаторов  $\text{HY}$  и  $\text{CuBr}_2/\text{HY}$ , и наблюдать изменение скоростей расходования (образования) ключевых веществ (ТБС и МТБЭ).

Работа выполнена в рамках темы гос. задания ИНК УФИЦ РАН “Новые подходы и алгоритмы в компьютерном моделировании строения, физико-химических свойств и сложных химических реакций органических и элементоорганических соединений” (FMRS-2022-0078).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байгузина А.Р., Галлямова Л.И., Хуснутдинов Р.И. // Вестн. Башкирского ун-та. 2020. Т. 25. № 4. С. 748.  
DOI: <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2020.4.8>
2. Mahdi H.I., Muraza O. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 43. P. 11193.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02533>
3. Safari M., Nikazar M., Dadvar M. // J. Ind. Eng. Chem. 2013. V. 19. № 5. P. 1697.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.02.008>

4. *Zhang Q., Xia Q.-H., Lu X.-H., et al.* // Indian J. Chem., Sect. A: Org. Chem. Incl. Med. Chem. 2009. V. 48A. № 06. P. 788.
5. *Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 52. P. 32581. <https://doi.org/10.1039/C7RA04742H>
6. *Гольдштейн А.Л.* Оптимизация в среде MATLAB: учеб. пособие / Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2015. 192 с.
7. *Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., Коледин С.Н., и др.* // Журн. физ.химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1668. <https://doi: 10.1134/S0036024419110141>
8. *Димитров В.И.* Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982. 379 с.
9. *Rosenbrock H.H.* // Comput. J. 1963. V. 5. P. 329. <https://doi.org/10.1093/comjnl/5.4.329>.
10. *Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
11. *Холл Дж., Уатт Дж.* Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Мир, 1979. 312 с.
12. *Raymond F.M., Bradley T.C.* // Medical Physics. 2006. V. 33. № 2. С. 342.
13. *Turanyi T., Nagy T., GyZsely I., Cserhati M. et al.* // Int. J. Chem. Kinet. 2012. V. 44. № 5. P. 284.
14. *Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., и др.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 550. <https://doi.org/10.7868/S0453881117030145>
15. *Koledina K., Koledin S., Karpenko A., et al.* // J Math. Chem. 2019. V. 57. I. 2. P. 484–493. DOI: 10.1007/s10910-018-0960-z
16. *Панченко Т.В.* Генетические алгоритмы: учебно-методическое пособие / Под ред. Ю.Ю. Тарасевича. Астрахань: Издательский дом “Астраханский университет”, 2007. 87 с.
17. *Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М.* // Наука и образование: Научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2013. № 7. С. 385.
18. *Koledina K.F., Koledin S.N., Shchadneva N.A., Gubайдуллин И.М.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 3. P. 442. <https://doi.org/10.1134/S003602441703013X>
19. *Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Ахметов А.Ф., Губайдуллин И.М.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 292.
20. *Enikeeva L.V., Koledina K.F., Gubaydullin I.M., et al.* // Reaction Kinetics. Mechanisms and Catalysis. 2021. Т. 133. № 2 С. 879. DOI: 10.1007/s11144-021-02020-w
21. *Вэйлас С.* Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М.: Химия, 1967. 416 с.
22. *Леванов А.В.* Анализ пределов воспламенения смеси  $H_2 - O_2$  обобщенным методом квазистационарных концентраций. Москва, 2017. 32 с.
23. *Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 673–678. <https://doi:10.7868/S0044453716050186>