

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИНТЕЗА МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НУ И $\text{CuBr}_2/\text{НУ}$

© 2024 г. А. А. Усманова^{a, *}, К. Ф. Коледина^{a, b}, И. М. Губайдуллин^{a, b}

^aИнститут нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, 450075, Россия

^bУфимский 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 НУ с иерархической структурой (НУ_{mmm}), а также каталитической системы на основе CuBr_2 , нанесенного на цеолит НУ_{mmm} . 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 НУ_{mmm} , 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 малой 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 макропористый цеолит НУ 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 НУ и $\text{CuBr}_2/\text{НУ}$ путем построения кинетической модели на основе решений прямых и обратных задач с использованием пакета прикладных программ MatLab.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

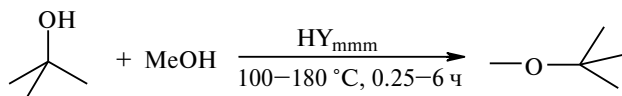
Реагенты и катализаторы

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

В качестве катализатора был выбран гранулированный микро-, мезо- и макропористый цеолит состава $\alpha\text{Na } 0.94\% \text{ НУ} (\text{НУ}_{\text{mmm}})$ [4]. Нанесенный катализатор состава $\text{CuBr}_2/\text{НУ}_{\text{mmm}}$ готовили пропиткой прокаленного гранулированного цеолита НУ_{mmm} спиртовым раствором CuBr_2 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 микроавтоклав из нержавеющей стали ($V = 17$ мл) при постоянном перемешивании и регулируемом нагреве в интервале температур $100\text{--}180^\circ\text{C}$ в течение времени $0.25\text{--}6$ ч. при различных соотношениях катализатора, *трет*-бутанола 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 двумерных 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 соответствию 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; ω_j — скорость j -й стадии, с^{-1} .

Изменение состава реакционной смеси каталитической реакции сопровождается изменением количества молей. Молярный расход реакционной смеси формируется из молярных 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:

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

где x_i — концентрация вещества, моль/л; θ_i — доля поверхности, занятая i -м компонентом; α_{ij} — отрицательные элементы матрицы (v_{ij}); β_{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 ккал/(моль К); T — температура, К.

Многостадийная схема химических превращений каталитического 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 θ_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 (HY_{mmm}) и нанесенный катализатор состава $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$.

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 CuBr_2/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 относительно ошибки 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 НУ

Стадия	k_j (140°C),	k_j (150°C),	k_j (160°C),	E_j , ккал/моль	$\ln k_j^0$, мин ⁻¹
	мин ⁻¹				
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 CuBr₂/НУ

Стадия	k_j (100°C)	k_j (140°C)	k_j (160°C)	E_j , ккал/моль	$\ln k_j^0$, мин ⁻¹
	мин ⁻¹				
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 НУ без добавки CuBr₂ проявил меньшую активность в образовании метил-*трет*-бутилового эфира. Введение CuBr₂ 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*-бутанола (экспериментальные и расчетные) с использованием катализатора НУ и CuBr₂/НУ соответственно.

Аналогично, на рис. 3 и 4 приведены кинетические зависимости (экспериментальные и расчетные) образования метил-*трет*-бутилового эфира с использованием катализаторов НУ и CuBr₂/НУ.

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 НУ (рис. 5) и катализатора CuBr₂/НУ. Так как графики изменения скоростей почти идентичны, то в статье отображен рисунок только для катализатора НУ. *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 НУ (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 (CH₃)₂C=CH₂ (X₂) и воды H₂O (X₃), которое происходит во второй реакции в связи с десорбцией компонента (CH₃)₃COH₂Y. На рис. 7 б отображено расходование исходного компонента *трет*-бутилового спирта MeOH для катализатора НУ.

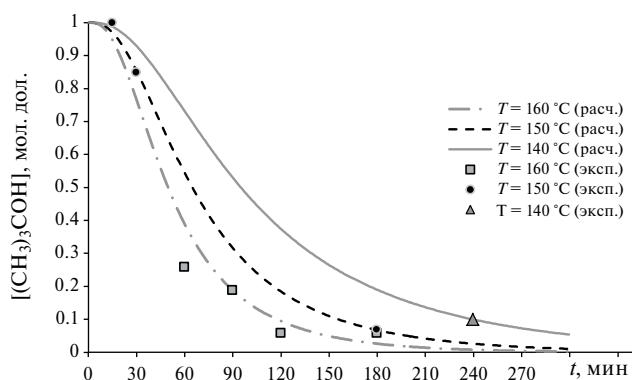


Рис. 1. Кинетические зависимости изменения концентраций *трет*-бутанола (X_1) при 140, 150, 160 °C в присутствии НУ (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

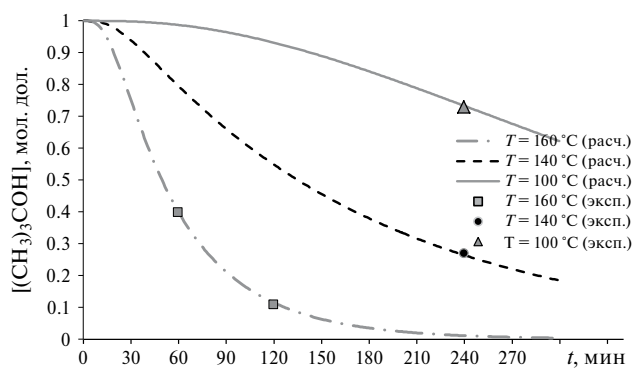


Рис. 2. Кинетические зависимости изменения концентраций *трет*-бутанола (X_1) при 100, 140, 160 °C в присутствии $\text{CuBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

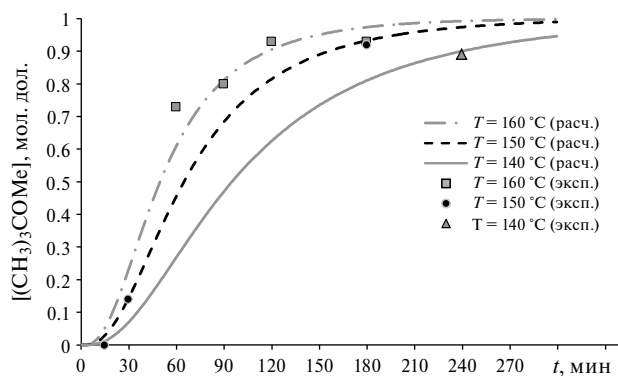


Рис. 3. Кинетические зависимости изменения концентраций МТБЭ (X_5) при 140, 150, 160 °C в присутствии НУ (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

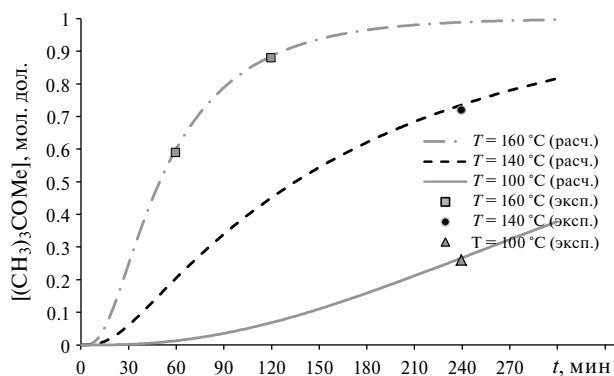


Рис. 4. Кинетические зависимости изменения концентраций МТБЭ (X_5) при 100, 140, 160 °C в присутствии $\text{CuBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

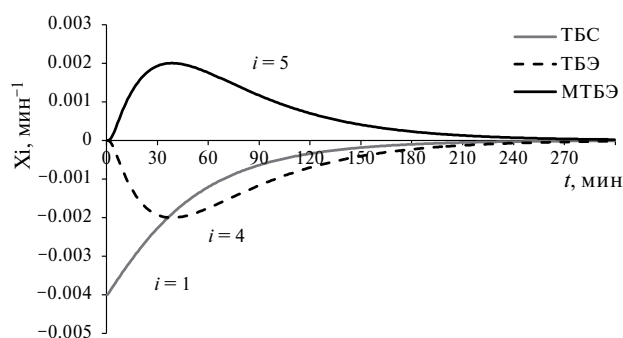


Рис. 5. Зависимости скоростей изменения концентраций (X_i) *трет*-бутилового спирта ($i=1$), *трет*-бутилового эфира ($i=4$) и МТБЭ ($i=5$) от времени при 160 ° в присутствии НУ.

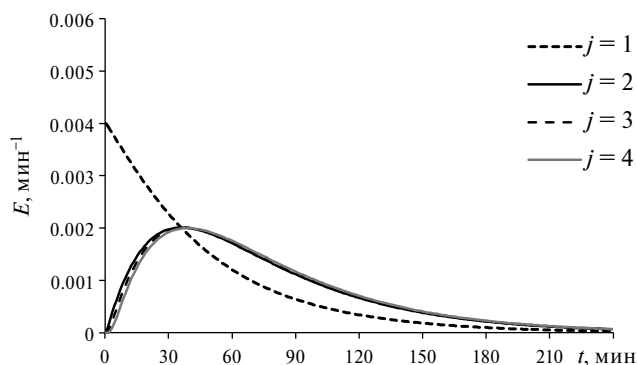


Рис. 6. Зависимости скоростей стадий ω_j от времени при 160 ° для катализатора НУ.

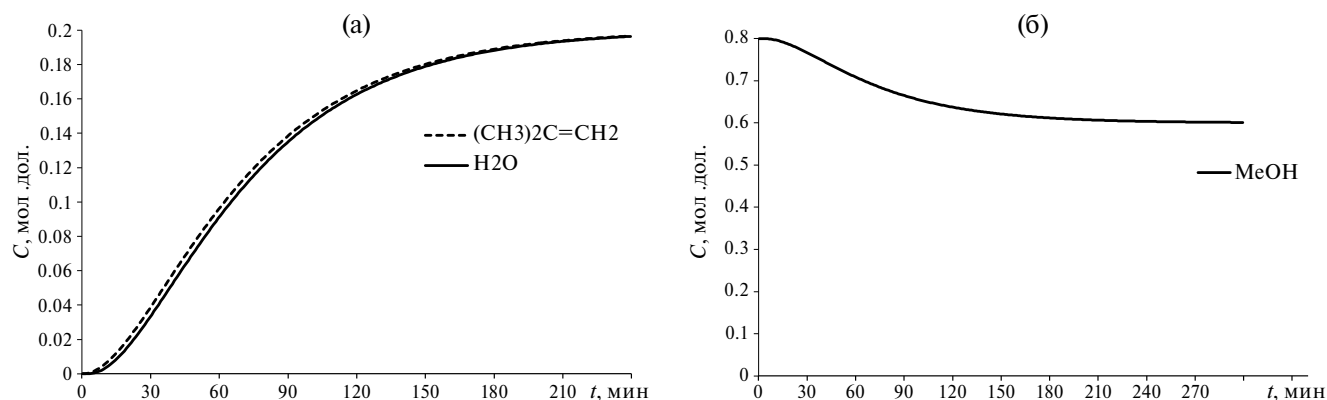


Рис. 7. Изменение концентраций: а) изобутилена $(CH_3)_2C=CH_2$ и H_2O , б) *трет*-бутилового эфира $MeOH$ при 160° для катализатора НУ.

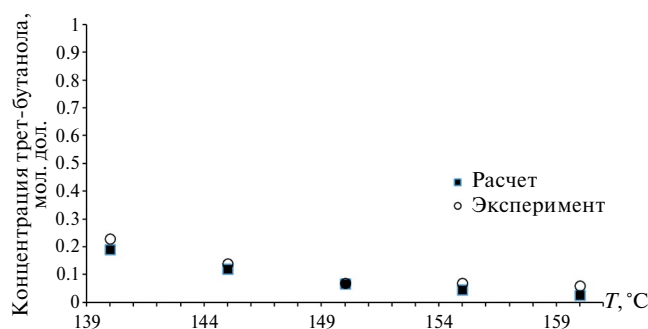


Рис. 8. Влияние температуры на содержание *трет*-бутанола в реакционной массе на катализаторе НУ в момент времени 180 мин.

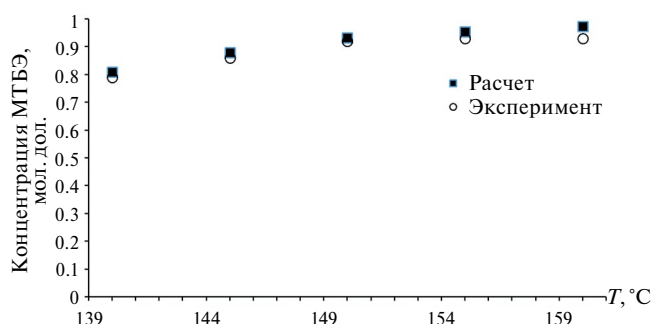


Рис. 9. Влияние температуры на содержание МТБЭ в реакционной массе на катализаторе НУ в момент времени 180 мин.

Представленная модель позволяет оценить влияние температуры на каталитическую активность катализатора НУ, а именно на содержание *трет*-бутанола и метил-*трет*-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-*трет*-бутиловых эфиров в присутствии гетерогенных катализаторов: цеолита НУ (табл. 2) и $CuBr_2/НУ$ (табл. 3). Цеолит НУ без добавки $CuBr_2$ проявил низкую активность в образовании метил-*трет*-бутилового эфира. Описана схема химических превращений, включающую реакцию 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 каталитическую активность

катализаторов НУ и $CuBr_2/НУ$, 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.org/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., Gubaidullin I.M. // 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.org/10.7868/S0044453716050186>