

УДК 544.43+519.876.5

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.3.10

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСТАДИЙНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ N-МЕТИЛИРОВАНИЯ АМИНОВ ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ

© Д. Л. Карлова<sup>1</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>2,3</sup>, К. Ф. Коледина<sup>2,3\*</sup>,  
И. А. Никифорова<sup>4</sup>, А. П. Соколов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Россия, 119991 г. Москва, Ленинские горы, 1.

<sup>2</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

<sup>3</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450000 г. Уфа, ул. Первомайская, 14.

<sup>4</sup>Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана  
Россия, 105005 г. Москва, ул. 2-ая Бауманская, 5, стр. 1.

Тел.: +7 (347) 284 27 50.

\*Email: koledinakamila@mail.ru

В работе рассматривается гетерогенная реакция метилирования аминов диметилкарбонатом. Представлены результаты экспериментов, проведенных в присутствии катализаторов цеолитного типа. Экспериментально получены кинетические параметры реакции и предложена новая схема химических превращений, учитывающая гетерогенность процесса. Обоснована необходимость разработки программного обеспечения, ориентированного на решение классов задач химической кинетики в прямой и обратной постановке и автоматизированного создания адекватных кинетических моделей химических реакций для подбора эффективных катализаторов. Численные решения предложено искать с использованием неявного метода Эйлера с адаптивным выбором шага и метод SIND (Sparse Identification of Non-linear Dynamical Systems) – для прямой и для обратных задач соответственно. Определены назначения и требования к программному обеспечению, автоматизирующему процессы проектирования, моделирования и оптимизации химико-технологических систем.

**Ключевые слова:** N-метилирование аминов диметилкарбонатом, прямая и обратная задача химической кинетики, топохимическая кинетическая модель, задача автоматизированного анализа схемы химических превращений.

### 1. Введение

Химическая реакция N-метилирования аминов диметилкарбонатом (МАДМК) используется в промышленном синтезе для получения ценных соединений, применяемых в качестве лекарственных средств, агрохимикатов, добавок к моторным топливам и красителям, а также при изготовлении резин, синтетических каучуков, взрывчатых веществ и стабилизаторов пироксилиновых порохов [1]. N-метилирование часто проводят с помощью метилгалогенидов или диметилсульфата, которые являются токсичными, взрывоопасными и загрязняющими окружающую среду соединениями. Более предпочтительными метилирующими агентами являются формальдегид, описанный в методе Эшвайлера – Кларка, и метанол. Необходимость разработки более экологичных процессов вызвала интерес к нетоксичному, безопасному и биоразлагаемому соединению – диметилкарбонату (ДМК) [2]. Однако применение ДМК в качестве метилирующего агента ограничено, поскольку его использование необходимо сочетать с катализаторами, т.к. его реакционная способность при умеренных (140–200 °С) температурах значительно ниже, чем у метилга-

логенидов или диметилсульфатов. Преимуществом ДМК является отсутствие образования неорганических солей по ходу расходования: уходящая группа – метилкарбонат – разлагается с образованием только метанола и CO<sub>2</sub> в качестве побочных продуктов.

Ввиду высокой нуклеофильности аминного азота в реакциях с ДМК происходит образование смеси вторичных аминов, а двойственное поведение ДМК в качестве метилирующего и карбамилирующего реагента приводит к низкой селективности (рис. 1) [1; 3–4].

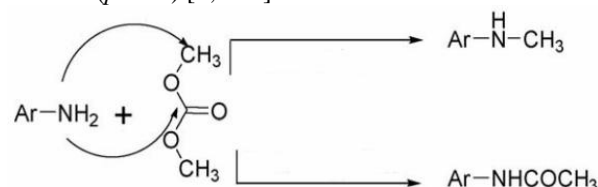


Рис. 1. Ход реакции МАДМК по пути метилирования (сверху) и карбамилирования (снизу).

Согласно литературным данным, направление реакции первичных ароматических аминов с диметилкарбонатом зависит от природы катализатора. В присутствии цеолитных катализаторов

типа Y наблюдается N-метилирование ароматических аминов [5].

Выбор оптимальных условий проведения химических реакций на основе натуральных химических экспериментов затратен (затраты на многочисленные эксперименты, дорогие реагенты, электроэнергию, расход воды, зарплату сотрудников и т.д.). Оптимизация проведения химических экспериментов и промышленных процессов возможна на основе методов компьютерного моделирования. Для моделирования химических процессов в экспериментальных установках применяют модели реакторов идеального смешения, которые позволяют описывать изменения концентраций в кинетической области, т.е. без учета процессов тепло-массопереноса. Математическое описание процессов химических превращений в таком реакторе представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ), которая строится на основе закона действующих масс [6].

В настоящее время для решения задач химической кинетики используется различное программное обеспечение (ПО), в т.ч.: математическое ПО общего назначения, специализированное ПО, а также часто исследователи создают собственные программы для решения отдельных задач химической кинетики. Программное обеспечение общего назначения (например, Mathcad, Maple, Matlab, SciLab, FreeMath) используется, как правило, для численного решения СОНДУ, описывающих процессы химических превращений. Данные программные пакеты успешно применяются [7–9] и удобны тем, что имеют в наличии большой набор реализованных математических методов. Тем не менее, они обладают рядом существенных недостатков. Например, как правило, специалист химик-технолог, использующий указанные пакеты, вынужден вручную формировать решаемую СОНДУ в процессе моделирования конкретной химической реакции. В то же время, средства автоматизации, обеспечивающие автоматическое построения СОНДУ с возможностью ее последующего решения, обычно, не входят в состав указанных программных пакетов. Отсутствие указанных возможностей фактически не позволяет решать практически значимые задачи химической кинетики в обратной постановке. Для таких задач в процессе их численного решения характерно динамическое изменение схемы химических превращений, включая варьирование констант стадий исследуемой химической реакции. Очевидно, любые такие изменения будут приводить к необходимости многократного решения различных СОНДУ.

Для специализированного программного обеспечения (например, Aspen HYSYS, Chemstations CHEMCAD и пр.) характерен недостаток инфор-

мации о конкретных реализованных в нем вычислительных методах, применяемых для решения задач химической кинетики. В отличие от ПО общего назначения, они уже более удобны для работы с химическими задачами, хотя также не лишены недостатков. Как правило, большинство таких программ являются коммерческими, предполагают высокую стоимость сопровождения и закрыты для их независимой доработки.

В указанных условиях естественной альтернативой становится разработка оригинальных программ автоматизированного численного решения задач химической кинетики. Однако и такой подход часто обладает существенными недостатками. При работе над конкретной задачей исследователь в условиях ограниченных ресурсов (временных и материальных) реализует, как правило, узкоспециализированную программу, направленную на решение только этой задачи. Помимо указанного недостатка, такое ПО сильно ограничено в части расширяемости, масштабирования и возможностей сопровождения. Вместе с тем, такой подход применяется – известны различные специализированные открытые программные библиотеки (Cantera, Antioch, Chempy и др.). Оригинальные программы, в особенности, реализованные с использованием компилируемых языков программирования (C++, Fortran), могут выполнять расчеты быстрее, в т.ч. и за счет возможностей использования технологий и библиотек параллельных вычислений (OpenMP, MPI, OpenCL) [10].

Среди всех описанных вариантов перспективным решением представляется разработка собственных программ, адаптируемых для решения широких классов задач химической кинетики. Для создания такого программного обеспечения были предприняты попытки разработки вспомогательных программных инструментов, которые позволяют упростить процесс разработки собственного химико-кинетического вычислительного программного комплекса [11–14].

Актуальность настоящей работы связана с необходимостью создания специализированного программного обеспечения, удовлетворяющего следующим требованиям, которые не выполняются в ранее используемом ПО, созданном в группе проф. И. М. Губайдуллина. Необходимо, чтобы разрабатываемое ПО было удобным и простым в использовании, не требовало дополнительного обучения и навыков работы с языками программирования и базами данных; чтобы оно было направлено на решение широкого класса химико-кинетических задач (прямой и обратной). Изменения условий задач (схем реакции, констант, начальных данных и т.п.) не должны вызывать трудностей у пользователей, не имеющих навыков программирования, и не должны требовать перекомпиляцию исходных кодов. Требуется, чтобы вычислительная часть раз-

рабатываемого ПО не зависела от программных средств ввода/вывода данных и была представлена в форме независимых вычислительных программных библиотек, обеспечивающих решение прямой и обратной кинетических задач с возможностью использования совместно с различными программными пре- и постпроцессорами (средствами подготовки входных данных и представления результатов расчетов соответственно). Также по мере необходимости для вычислительных библиотек должна быть обеспечена расширяемость (дополнение новыми функциональными возможностями) и гибкого сопровождения (модификации существующих функциональных возможностей). Программное обеспечение, удовлетворяющее описанным требованиям, позволит уменьшить трудозатраты на решение практически значимых задач химической кинетики, переложив на ЭВМ работу над ними – от построения стехиометрических матриц до получения результатов.

**Целью** данной работы является представить математическое описание реакции МАДМК, включая математически строгие формулировки прямой и обратной задачи химической кинетики в общем и для рассматриваемой реакции. В работе представляется уточненный перечень требований к проектируемому прототипу программного обеспечения автоматизированного численного решения классов прямых и обратных задач химической кинетики, включая определение единого формата входных данных.

Далее рассматривается механизм реакции N-метилирования анилина диметилкарбонатом, входящей в исследуемый класс реакций МАДМК, для которой были проведены экспериментальные и вычислительные исследования.

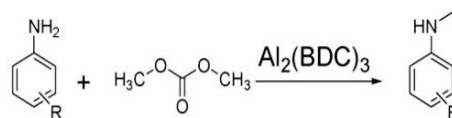
## 2. N-метилирование анилина диметилкарбонатом

### 2.1. Используемые катализаторы

Для N-метилирования аминов с использованием ДМК были разработаны разные каталитические системы на основе солей циркония, фосфония, алюмофосфатов, карбоната калия и полиэтиленгликоля в качестве межфазных агентов в газожидкостном межфазном катализе. В работе [15] было проведено N-метилирование анилина с использованием ДМК и молекулярного водорода в высокотемпературной системе (Ru/1,1,1-трис(дифенилфосфинометил)этан / HNTf2).

В качестве катализаторов часто используют структуры, дающие высокий выход продукта MMA в мягких условиях, например, кристаллические структуры  $Al_2(BDC)_3$ ,  $Cu_3(BTC)_2$  и  $Fe_2(BTC)_3$  (рис. 2) [4]. В случае анилина карбомирование происходило в незначительной степени. Преимуществом катализаторов данного типа является воз-

можность повторного использования, но при этом происходит постепенное снижение их активности.



R = H, 2,4-di-Cl, 2,4-di-CH<sub>3</sub>, 2-Cl, 2-OH, 2-SH, 2-NH<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>

Рис. 2. Реакция МАДМК с бензол-1,3,5-трикарбоксилатными комплексами металлов.

Были изучены кинетические закономерности взаимодействия диметилкарбоната с анилинами в присутствии метилата калия в качестве катализатора и выяснен механизм аминолитиза, который включает отрыв протона от аминогруппы анилина и последующую атаку полученного аниона на карбонильную группу ДМК [16]. В ДМК насыщенный  $\alpha$ -углеродный атом в состоянии  $sp^3$ -гибридизации является мягким электрофилом, а  $sp^2$ -гибридизованный атом углерод карбонильной группы – жестким. Алифатические амины, будучи жесткими нуклеофилами, реагируют преимущественно с образованием карбаматов. Анилины относятся к промежуточному типу нуклеофилов, поэтому реакция может происходить в обоих реакционных центрах в зависимости от условий синтеза (рис. 3). В отсутствие оснований или в присутствии фосфониевых ионных жидкостей (тетраметилфосфоний-галогениды и тозилаты) реакция протекает преимущественно по пути метилирования, а основание частично или полностью отделяет протон, способствуя образованию карбаматов [16].

В работе [17] исследовано влияние основности цеолитных катализаторов, полученных из кристаллических алюмосиликатов 0.94 HY-BS (кислотный), NaY-BS (нейтральный) и 0.72 KNaX-BS (основной) (рис. 4) и показано, что с ростом основности катализатора растет выход N,N-диметиланилина (ДМА) и понижается выход N-монометиланилина (ММА).

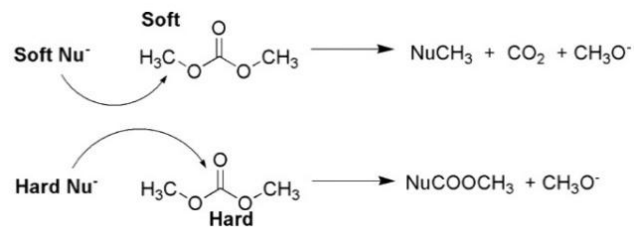


Рис. 3. Влияние мягкости нуклеофила на ход реакции МАДМК.

Таким образом, на выход желаемого продукта в реакции МАДМК влияют многочисленные факторы, которые необходимо учитывать при проведении селективного синтеза.

Монометилирование замещенных анилинов также проводилось с избытком ДМК и с использованием цеолитов типа X и Y в качестве катализаторов. Цеолиты представляют собой микропористые материалы с чрезвычайно узким распределением пор, они характеризуются объемным заполнением внутрикристаллического пространства при сорбции различных молекул за счет эффективной диффузии молекул реагентов к каталитически активным центрам и обратно к поверхности гранул [18].

ММА при этом способен свободно выходить из цеолита, а образующийся карбамат оставаться в полости ввиду диффузионных стерических препятствий. Вместо высвобождения он подвергается деметоксикарбонилированию с получением желаемого монометилпроизводного анилина [19].

Так, NaY и KY являются высокоселективными катализаторами, реакции в их присутствии протекают в относительно мягких условиях (100 °C, 2–3 ч) и приводят к образованию ММА с выходом 97% [4].

Таким образом, анализ литературных данных и рассмотрение каталитических схем дало основу для выбора в качестве используемых катализаторов – цеолитные, содержащие переходные и щелочные металлы.

## 2.2. Экспериментальные данные по изучаемой реакции

Известны результаты проведенных экспериментальных исследований [20] N-метилирования анилина ДМК, проведенных в условиях: 120–200 °C в течение 1, 3 и 6 ч в присутствии катализатора FeHY (10 масс. %). Продуктами реакции являлись ММА и ДМА (табл. 1). Изучено влияние температуры на метилирование аминов и экспериментально доказано, что образованию ММА способствует умеренно низкая температура. Включение подходящего количества Fe в каркас цеолита может повысить реакционную способность без потери селективности монометилирования благодаря увеличению основности [20]. Результаты предоставлены проф. Р. И. Хуснутдиновым (лаборатории химии углеводов ИНК УФИЦ РАН).

## 3. Математическое моделирование N-метилирования анилина диметилкарбонатом

### 3.1. Задача Коши для МАДМК (прямая задача химической кинетики)

Математическая модель МАДМК, как и любого другого процесса химических превращений, со-

ответствует модели экспериментального реактора химического синтеза и может быть построена на основе закона действующих масс. Модель представляет собой СОНДУ, выражающих связь скоростей  $W_j$  стадии  $j$  рассматриваемой химической реакции и изменения концентраций  $x_i$  реагирующих компонентов  $i$ .

Прямая задача химической кинетики заключается в поиске зависимостей концентраций  $x_i$  реагирующих компонентов от времени. В общем виде математическое описание прямой задачи химической кинетики представляется в форме задачи Коши на основе указанной СОНДУ с заданными начальными условиями [21]:

$$\begin{cases} \frac{dx_i}{dt} = f_i; \quad i = 1 \dots N; \quad f_i = \sum_{j=1}^P S_{ij} W_j; \\ W_j = k_j^{dir} \prod_{i=1}^N (x_i)^{\alpha_{ij}} - k_j^{inv} \prod_{i=1}^N (x_i)^{|\beta_{ij}|}; \\ k_j^{dir} = k_{0j}^{dir} e^{-\frac{E_j^{dir}}{RT}}; \quad k_j^{inv} = k_{0j}^{inv} e^{-\frac{E_j^{inv}}{RT}}; \\ x_i(0) = x_i^0; \end{cases} \quad (1)$$

где  $x_i$  – концентрация  $i$ -го компонента,  $\left[\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right]$ ;  $x_i^0$  – начальная концентрация  $i$ -го компонента,  $\left[\frac{\text{моль}}{\text{л}}\right]$ ;  $N$  – количество компонентов в реакции;  $S_{ij}$  – элемент  $i$ -й строки и  $j$ -го столбца стехиометрической матрицы;  $W_j$  – скорость  $j$ -й стадии реакции,  $\left[\frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{с}}\right]$ ;  $P$  – количество стадий реакции;  $k_j^{dir}$  и  $k_j^{inv}$  – приведенные константы скоростей  $j$ -й стадии в прямом и обратном направлении соответственно,  $\left[\frac{\text{л}^{A-1}}{\text{моль}^{A-1}\cdot\text{с}}\right]$ ;  $A$  – суммарная степень всех концентраций в законе действующих масс для данной реакции, называемая также порядком реакции);  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ij}$  – положительные и отрицательные элементы  $j$ -й строки стехиометрической матрицы соответственно;  $k_{0j}^{dir}$  и  $k_{0j}^{inv}$  – предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса для реакции  $j$  при протекании в прямом и обратном направлении соответственно,  $\left[\frac{\text{л}^{P-1}}{\text{моль}^{P-1}\cdot\text{с}}\right]$ ;  $E_j^{dir}$  и  $E_j^{inv}$  – энергия активации для реакции  $j$  при протекании в прямом и обратном направлении соответственно,  $\left[\frac{\text{с}^2\cdot\text{моль}}{\text{м}^2\cdot\text{кг}}\right]$ ;  $T$  – абсолютная температура,  $[K]$ ;  $R \approx 8.31 \left[\frac{\text{м}^2\cdot\text{кг}}{\text{с}^2\cdot\text{К}\cdot\text{моль}}\right]$  – универсальная газовая постоянная.

Таблица 1

Влияние условий реакции на выходы ММА и ДМА

№	Температура, С	Время, ч	Соотношение исходных реагентов [1]:[2]	Выход, %	
				ММА	ДМА
1	120	3	1:1	100	0
2	120	3	1:4	100	0
3	120	3	1:8	61	39
4	150	1	1:4	88	12
5	150	3	1:4	47	53
6	150	6	1:4	49	51
7	170	3	1:1	16	84
8	170	3	1:1	14	86
9	170	3	1:4	100	0
10	170	3	1:4	100	0
11	200	3	1:1	100	0
12	200	3	1:1	26	74
13	200	6	1:1	100	0
14	200	1	1:1	37	63
15	200	3	1:4	44	56
16	200	6	1:8	3	97

**3.2. Идентификация констант скоростей стадий химической реакции (возможная формулировка обратной задачи химической кинетики)**

Одной из возможных формулировок, но не единственной, обратной задачи химической кинетики является задача идентификации некоторых скалярных параметров СОНДУ (1) при известных, как правило, на основе проводимых экспериментальных исследований, в отдельные моменты времени  $t_k$  концентрациях реагирующих компонентов  $\bar{x}_i(t_k)$ .

Обратная задача химической кинетики в указанной формулировке является в математическом смысле классической коэффициентной обратной задачей [22] и может быть в общем виде сформулирована как задача минимизации:

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{K}^* = \operatorname{argmin}_{\mathbf{K}} \|\bar{\mathbf{X}} - \mathbf{F}(\mathbf{K})\|_{\gamma}; \\
 & \bar{\mathbf{X}} = \begin{pmatrix} \bar{x}(0) \\ \vdots \\ \bar{x}(t_k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{x}_1(0) & \cdots & \bar{x}_N(0) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{x}_1(t_k) & \cdots & \bar{x}_N(t_k) \end{pmatrix} \quad (2) \\
 & \mathbf{F}(\mathbf{K}) = \begin{pmatrix} \mathbf{x}(0) \\ \vdots \\ \mathbf{x}(t_k) \end{pmatrix} \Big|_{\mathbf{K}} = \begin{pmatrix} x_1(0) & \cdots & x_N(0) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1(t_k) & \cdots & x_N(t_k) \end{pmatrix} \Big|_{\mathbf{K}} \mathbf{F}
 \end{aligned}$$

где  $\mathbf{K} = \{\dots, k_j^{dir}, \dots, k_j^{inv}, \dots\}$  – варьируемые константы скоростей стадий реакции в прямом и обратном направлении;  $\bar{\mathbf{X}}$  – матрица измерений концентраций реагирующих компонентов в отдельные моменты времени;  $\mathbf{F}(\mathbf{K})$  – матрица решений

СОНДУ (1) в различные моменты времени для конкретных  $\mathbf{K}$ ,  $\|\cdot\|_{\gamma}$  – некоторая матричная норма.

Число варьируемых параметров в любой обратной задаче определяет размерность пространства варьируемых параметров. В самом общем случае для представленной формулировки (2) число варьируемых параметров определяется удвоенным числом стадий рассматриваемой реакции, т.е.  $|\mathbf{K}| = 2P$  (см. (1)).

Вычислительная сложность обратной задачикратно зависит от числа варьируемых параметров, т.к. буквально для каждой их комбинации предполагается необходимость, как правило, численного решения прямой задачи (1) для нахождения  $\mathbf{F}(\mathbf{K})$ . Для большинства практически значимых задач химической кинетики характерно, что СОНДУ в них чаще является жесткой, чем нежесткой [21; 23], численное решение которой представляет отдельную проблему.

С учетом представленного материала для снижения размерности пространства варьируемых параметров и, как следствие, существенного снижения вычислительной сложности процедуры численного решения обратной задачи (2), для каждой конкретной постановки следует проводить предварительный анализ предполагаемых к варьированию параметров, выявляя известные и действительно неизвестные.

Обратные задачи часто некорректны по Адамару, т.е. нельзя предполагать, что входные данные достаточно согласованы, решение единственно и

достаточно устойчиво к погрешностям во входных данных. В связи с этим для решения задачи (2) необходимо дополнительно использовать регуляризирующие подходы [24].

Одним из перспективных подходов к решению поставленной задачи можно считать метод SIND (Sparse Identification of Nonlinear Dynamical Systems), предложенный в работе [25]. Метод предполагает применение специальной процедуры регуляризации и позволяет осуществлять подбор коэффициентов некоторой динамической системы, задаваемой СОНДУ, правые части уравнений которой являются линейными комбинациями заранее заданных полиномиальных функций с неизвестными коэффициентами. Указанный подход применим и для более общей постановки обратной задачи, когда помимо коэффициентов необходимо хотя бы частично подобрать саму схему реакции.

### 3.3. Топохимические схемы химических превращений МАДМК и соответствующие им математические модели

На основе литературных данных и по результатам проведенных натурных экспериментов была предложена детализированная схема химических превращений реакции МАДМК в виде элементарных стадий (табл. 2) [26]. По данным табл. 1 была решена обратная задача и найдены константы для каждой стадии МАДМК.

Получены экспериментальные изменения концентраций целевых и побочных продуктов (рис. 4).

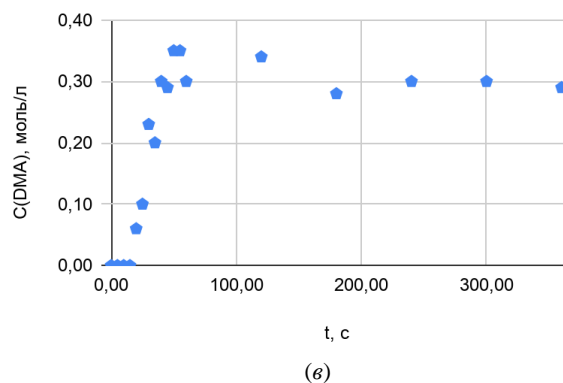
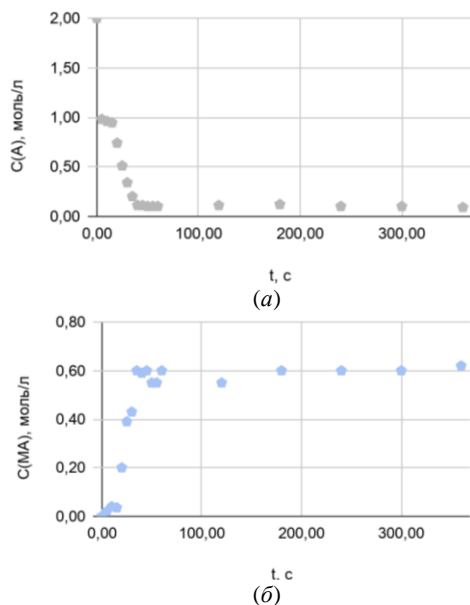


Рис. 4. Графики изменения концентраций (а) анилина, (б) метиланилина; (в) диметиланилина в реакции МАДМК в зависимости от времени.

С используем закона действующих масс для схемы 1 (табл. 2) построена СОНДУ:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= -k_1 x_1 x_2 \\ \frac{dx_2}{dt} &= -k_1 x_1 x_2 - k_3 x_6 x_2 + k_5 x_8 x_4 \\ \frac{dx_3}{dt} &= k_1 x_1 x_2 - k_2 x_3 x_5 \\ \frac{dx_4}{dt} &= k_1 x_1 x_2 + k_4 x_9 x_7 - k_5 x_8 x_4 - k_6 x_{11} x_4 \\ \frac{dx_5}{dt} &= -k_2 x_3 x_5 + k_4 x_9 x_7 \\ \frac{dx_6}{dt} &= k_2 x_3 x_5 - k_3 x_6 x_2 \\ \frac{dx_7}{dt} &= k_2 x_3 x_5 - k_4 x_9 x_7 \\ x_1(0) &= x_1^0; x_2(0) = x_2^0; x_5(0) = x_5^0; \\ \frac{dx_8}{dt} &= k_3 x_6 x_2 - k_5 x_8 x_4 \\ \frac{dx_9}{dt} &= k_3 x_6 x_2 - k_4 x_9 x_7 \\ \frac{dx_{10}}{dt} &= k_4 x_9 x_7 \\ \frac{dx_{11}}{dt} &= k_5 x_8 x_4 - k_6 x_{11} x_4 \\ \frac{dx_{12}}{dt} &= k_6 x_{11} x_4 \\ \frac{dx_{13}}{dt} &= k_6 x_{11} x_4 \end{aligned} \quad (3)$$

$$x_i(0) = 0, i = 3, 4, 6 - 13.$$

Таблица 2

Детализированная схема МАДМК (схема 1)

Стадия	Уравнение	$\ln(k_0)$ , $\left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}\right]$	$E_j$ , $\left[\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}\right]$
1	$\text{ArNH}_2 + (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} \rightarrow \text{ArNHCO}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$	11.2	13.5
2	$\text{ArNHCO}_2\text{CH}_3 + \text{Z} \rightarrow \text{ArNCO}_2\text{CH}_3 + \text{HZ}$	10.8	7.9
3	$\text{ArNCO}_2\text{CH}_3 + (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} \rightarrow \text{ArN}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OCO}_2$	9.8	7.7
4	$\text{CH}_3\text{OCO}_2 + \text{HZ} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{Z}$	21.5	19.6
5	$\text{ArN}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{ArNHCH}_3 + (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$	11.4	10.7
6	$\text{ArNHCH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{ArN}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.54	7.6

Энергетически наиболее затратным процессом среди прочих в МАДМК (табл. 2) является реакция 4 на поверхности раздела фаз, которая представляет собой три стадии: перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз, химическое взаимодействие на поверхности раздела фаз и перенос продуктов реакции из реакционной зоны [27]. В результате для более тонкого моделирования рассматриваемого химического процесса схему 1 следует модифицировать таким образом, чтобы учесть адсорбцию молекул на активных центрах твердого катализатора с образованием поверхностно-активного комплекса, который в дальнейшем распадается на продукт и свободную поверхность катализатора [28].

Для подтверждения сделанных предположений в рамках настоящей работы был предложен новый механизм реакции МАДМК, включающий стадии, описывающие химические превращения исключительно на поверхности катализатора. Новый механизм представляет собой 6 последовательных стадий (табл. 3), где использованы обозначения:  $\underline{\mathbf{K}}$  – положительный центр катализатора,  $\overline{\mathbf{OK}}$  – отрицательный центр катализатора.

Таблица 3

Детализированная схема МАДМК (схема 2)

Стадия	Уравнение
1	$\underline{\mathbf{K}} + \overline{\mathbf{OK}} + (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} \rightarrow \underline{\mathbf{KOCO}}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\overline{\mathbf{OK}}$
2	$\text{CH}_3\overline{\mathbf{OK}} + \text{ArNH}_2 \rightarrow \underline{\mathbf{НОK}} + \text{ArNHCH}_3$
3	$\underline{\mathbf{KOCO}}_2\text{CH}_3 \rightarrow \underline{\mathbf{K}}\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$
4	$\text{CH}_3\overline{\mathbf{OK}} + \underline{\mathbf{НОK}} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \underline{\mathbf{KOK}}$
5	$\underline{\mathbf{KOCO}}_2\text{CH}_3 + \text{ArNHCH}_3 \rightarrow \underline{\mathbf{KONCO}}_2 + \text{ArN}(\text{CH}_3)_2$
6	$\underline{\mathbf{KONCO}}_2 + \underline{\mathbf{НОK}} \rightarrow \underline{\mathbf{KOK}} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Составлена СОНДУ для механизма, учитывающего гетерогенность процесса:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= -k_1 x_1 x_2 + k_4 x_4 x_6 \\ \frac{dx_2}{dt} &= -k_1 x_1 x_2 \\ \frac{dx_3}{dt} &= k_1 x_1 x_2 - k_3 x_3 - k_5 x_3 x_7 \\ \frac{dx_4}{dt} &= k_1 x_1 x_2 - k_2 x_4 x_5 - k_4 x_4 x_6 \\ \frac{dx_5}{dt} &= -k_2 x_4 x_5 \frac{dx_6}{dt} = +k_2 x_4 x_5 - k_4 x_4 x_6 - k_6 x_6 x_{11} \\ \frac{dx_7}{dt} &= k_2 x_4 x_5 - k_5 x_3 x_7 \\ x_1(0) &= x_1^0; x_2(0) = x_2^0; x_5(0) = x_5^0; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_8}{dt} &= k_3 x_3 \\ \frac{dx_9}{dt} &= k_3 x_3 - k_4 x_6 x_{11} \\ \frac{dx_{10}}{dt} &= k_4 x_4 x_6 \\ \frac{dx_{11}}{dt} &= k_5 x_3 x_7 - k_6 x_{11} x_6 \\ \frac{dx_{12}}{dt} &= k_5 x_3 x_7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_{13}}{dt} &= k_6 x_{11} x_6 \\ x_i(0) &= 0, i = 3, 4, 6 - 13. \end{aligned}$$

### 3.4. Требования к программному обеспечению для автоматизации процессов решения прямых и обратных задач химической кинетики

В ИНК УФИЦ РАН под руководство проф. И. М. Губайдуллина ведутся работы по созданию прототипа программного обеспечения автоматизированного численного решения классов прямых и обратных задач химической кинетики или системы автоматизированного проектирования химико-технологических систем (САПР ХТС). В связи с вычислительной сложностью планируемых к решению задач очевидна необходимость использования высокопроизводительных многопроцессорных вычислительных систем. Учитывая, что большинство таких систем функционируют под управлением UNIX-подобных операционных систем (в т.ч. Linux), а пользователями разрабатываемой САПР ХТС могут быть специалисты, не обладающие навыками программирования, то естественным решением стало разбить систему на следующие относительно независимые части, «ответственные» за решение различных задач: а) уровень пользователя (подготовка входных данных и вывод результатов); б) логический уровень (проведение вычислений); в) уровень данных (сохранение результатов и постановок задач).

Уровень пользователя удобно реализовывать с использованием современных веб-технологий, что исключит необходимость установки специализированного программного обеспечения на клиентские машины.

Логический уровень должен быть представлен серверным программным обеспечением, включающим в т.ч.: а) сервер приложений, обеспечивающий прием запросов (в т.ч. постановок задач на проведение расчета) от клиентских приложений уровня пользователя; б) множество вычислительных библиотек функций (кроссплатформенных, расширяемых, масштабируемых и сопровождаемых), реализующих необходимые сложные вычислительные методы. В качестве базовой технологии разработки функциональных возможностей логического уровня было принято решение использовать графоориентированный подход [12].

Для разработки функциональных возможностей уровня данных было принято решение использовать, помимо прочего, систему управления базами данных PostgreSQL, а также git-репозитории библиотек шаблонов файлов входных данных совместно с системами генерации кода на их основе [29].

**Листинг 1 Пример основного файла входных данных в формате .chr**

```
[INPUT] // Исходные данные
ChemComponents=ChemComponents.chc // Обозначения реагирующих хим. соединений.
ChemStages=ChemStages.chs // Определение стадий химических реакций.
// Кинетические константы, начальные температуры, значения энергий активации
ChemStagesData=ChemStagesData.data // Данные по стадиям химической реакции.
```

**Листинг 2. Файл определения стадий реакции в формате .chs**

```
5
T1_0, E1_dir, E1_inv, k1_0: C1 + C2 -> C3 + C4
T2_0, E2_dir, E2_inv, k2_0: C3 + C5 -> C6 + C4
T3_0, E3_dir, E3_inv, k3_0: C6 + C5 <-> C7 + C4
T4_0, E4_dir, E4_inv, k4_0: C7 + C5 -> C8 + C4
T5_0, E5_dir, E5_inv, k5_0: C8 -> C9 + C10
```

**Листинг 3. Пример файла определения реагентов в формате .chc**

```
C1; C6H7NO; 2-ацетилпиррол
C2; CC14; четыреххлористый углерод
C3; C7H6NOCl3; 2-ацетил-5-трихлорметилпиррол
C4; HCl; соляная кислота
C5; CH4O; метанол
C6; C8H9Cl2NO2; 2-ацетил-5-дихлор(метокси)метанпиррол
C7; C9H12ClNO3; 2-ацетил-5-диметокси(хлор)метанпиррол
C8; C10H15NO4; 2-ацетил-5-триметоксиметанпиррол
C9; C8H9NO3; метиловый эфир 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты
C10; CH3OCH3; формальдегид
```

**Листинг 4. Пример определения данных стадий реакции в формате .dat**

```
5; Ti_0; Ei_dir; Ei_inv; ki_0
100; 35; 55; 1.4
300; 25; 15; 1.4
200; 15; 75; 2.6
600; 55; 10; 1.4
450; 10; 90; 1.4
```

Рис. 5. Примеры файлов входных данных постановки прямой задачи.

Следует учитывать, что разрабатываемое программное обеспечение должно позволить проводить моделирование произвольных химических реакций, включающих произвольное количество стадий. Для поддержки указанных возможностей предлагается применение единого формата файлов входных данных, разработку которого предлагается осуществлять с использованием языка aINI [11]. Указанный подход применим для постановки как прямых, так и обратных задач (см. рис. 5).

Разные схемы реакций, очевидно, приводят к разным СОНДУ, которые обладают разными свойствами и определяют различные требования к вычислительным методам. Предлагаемый формат предполагает, что в рамки разрабатываемой системы должны войти программные средства автоматического построения СОНДУ на основе заданных входных данных. Вместе с тем должны быть созданы программные средства анализа свойств построенных СОНДУ, которые обеспечат автоматический выбор

наиболее предпочтительного вычислительного метода решения конкретной задачи.

**Выводы**

В результате проведенных исследований была предложена и обоснована новая химокинетическая схема реакции МАДМК, учитывающая гетерогенность процесса и механизмы адсорбции молекул на активных центрах твердого катализатора. Для представленных схем реакции (схемы 1 и 2) построены соответствующие им СОНДУ, на основе которых планируется провести численное моделирование процессов химических превращений и сравнить получаемые результаты с результатами экспериментов, проведенных в рамках настоящей работы.

В работе определены и конкретизированы требования к разрабатываемому программному обеспечению, представлены некоторые детали реализации.

Учитывая необходимость создания универсальных программных средств решения как прямых, так и обратных задач химической кинетики,



предложено использовать универсальный формат файлов входных данных на основе языка aINI.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-07-00341.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Esakkidurai T., Pitchumani K. Zeolite-promoted selective mono-N-methylation of aniline with dimethyl carbonate // *Journal of Molecular Catalysis A*. 2004. V. 218. P. 196–201.
2. Арико Ф., Тундо П. Диметилкарбонат – современный «зеленый» реагент и растворитель // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. №6. С. 532–543.
3. Латышова С. Е. Научные основы гетерогенно-каталитического процесса синтеза N-метиланилина восстановительным метилированием нитробензола: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Волгоград, 2006. 23 с.
4. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. Metal organic frameworks as heterogeneous catalysts for the selective N-methylation of aromatic primary amines with dimethyl carbonate // *Applied Catalysis A*. 2010. V. 378. P. 19–25.
5. Selva M., Bomben A., Tundo P. Selective mono-N-methylation of primary aromatic amines by dimethyl carbonate over faujasite X- and Y-type zeolites // *Journal Chem. Soc. Perkin Trans.* 1997. Vol. 245. Pp. 21–23.
6. Коледина К. Ф. Последовательно-параллельное определение кинетических параметров при моделировании детального механизма гидроалюминирования олефинов: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Башкирский гос. ун-т. Уфа, 2011.
7. Коледина К. Ф., Губайдуллин И. М. Кинетика и механизм каталитических реакций гидроалюминирования олефинов алюминийорганическими соединениями // *Журнал физической химии*. 2016. Т. 90. №5. С. 671–678.
8. Коледина К. Ф., Коледин С. Н., Щаднева Н. А., Губайдуллин И. М. Кинетика и механизм каталитической реакции спиртов с диметилкарбонатом // *Журнал физической химии*. 2017. Т. 91. №3. С. 422–428.
9. Коледина К. Ф., Губайдуллин И. М., Коледин С. Н., Байгузина А. Р., Галлямова Л. И., Хуснутдинов Р. И. Кинетика и механизм синтеза бензилбутилового эфира в присутствии медьсодержащих катализаторов // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93. №11. С. 1668–1673.
10. Koledina K. F., Koledin S. N., Nurislamova L. F., Gubaidullin I. M. Internal parallelism of multi-objective optimization, optimal control over the catalytic reaction of dimethyl carbonate with alcohols based on the compact kinetic model: мат-лы междунар. науч. конф. «Параллельные вычислительные технологии 2019». Секция «Суперкомпьютерное моделирование в физике и химии». 2–4 апреля 2019, Калининград.
11. Соколов А. П., Першин А. Ю. Программный инструмент для создания подсистем ввода данных при разработке систем инженерного анализа // *Программная инженерия*. 2017. Т. 8. №12. С. 543–555.
12. Соколов А. П., Першин А. Ю. Графоориентированный программный каркас для реализации сложных вычислительных методов. Программирование. 2019. Т. 47. №5. С. 43–55.
13. Сахибгареева М. В., Спивак С. И., Губайдуллин И. М. "СНЕМКИНОРТИМА" для комплексного математического моделирования и оптимизации кинетики многостадийных химических процессов. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2015662060, 16.11.2015. Заявка №2015618638 от 21.09.2015.
14. Еникеева Л. В., Карамова Э. Р., Губайдуллин И. М., Еникеев М. Р. Программа для решения обратной задачи химической кинетики с использованием островной модели генетического алгоритма. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2018619408, 06.08.2018. Заявка №2018616742 от 29.06.2018.
15. Cabrero-Antonino J. R., Adam R., Wärnå J., Murzin D., Beller M. Reductive N-methylation of amines using dimethyl carbonate and molecular hydrogen: mechanistic insights through kinetic modelling // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 351. No. 11. Pp. 1129–1136.
16. Mantrov S. N., Gordeev D. A., Dashkin R. R., Nefedov P. A., Seferyan M. A. Interaction of dimethyl carbonate with anilines in the presence of potassium methylate: kinetics and the role of the base // *International Journal of Chemical Kinetics*. 2019. Vol. 51. No. 10. Pp. 777–785.
17. Khusnutdinov R. I., Shchadneva N. A., Mayakova Yu. Yu., Ardieva S. I., Khazipova A. N. and Kutepov B. I. Methylation of aniline and its derivatives with dimethyl carbonate in the presence of binder-free micro-, meso-, and macroporous zeolites KNaX, NaY, and HY // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2016. Vol. 52. Pp. 1565–1570.
18. Onaka M., Ishikawa K., Izumi Y. N-Alkylation of aniline derivatives by use of potassium cation-exchanged Y-type zeolite J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* 2011. P. 1202–1203.
19. Sen S. E., Smith S. M., Sullivan K. A. Organic transformations using zeolites and zeotype materials // *Tetrahedron*. 1999. Vol. 55. No. 44. Pp. 12657–12698.
20. Абдрахманов А. Н., Щаднева Н. А., Маякова Ю. Ю., Хуснутдинов Р. И. Метилирование анилина диметилкарбонатом под действием гранулированного цеолита FeHY: мат-лы XI Всероссийской научной интернет-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 24–25 ноября 2017 г.). 2017. С. 6.
21. Зайнуллин Р. З., Коледина К. Ф., Ахметов А. Ф., Губайдуллин И. М. Кинетика каталитического риформинга бензина // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. №3. С. 1–12.
22. Kabanikhin S. I. Definitions and examples of inverse and ill-posed problems // *Journal of Inverse and Ill-Posed Problems*. 2008. Vol. 16. No. 4. Pp. 317–357.
23. Хайрер Э., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи / пер. с англ. М.: Мир, 1999. 685 с, ил.
24. Тихонов А. Н. О решении некорректно поставленных задач и методе регуляризации // *Докл. АН СССР*. 1963. Т. 151. №3. С. 501–504.
25. Brunton S. L., Proctor J. L., Kutz J. N. Discovering governing equations from data by sparse identification of nonlinear dynamical systems // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2016. Vol. 113. No. 15. Pp. 3932–3937.
26. Mullayanova A. F., Mayakova Y. Y., Koledina K. F., Khusnutdinov R. I., Abdrahmanov A. N. Kinetics and mechanism of the methylation reactions of anilines with dimethylcarbonate // *Сб. трудов V Междунар. конф. и молодежной школы «Информационные технологии и нанотехнологии»* (Самара, 21–24 мая 2019 г.). 2019. С. 827–831.
27. Розовский А. Я. Теория кинетики топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.
28. Балаев А. В. Моделирование каталитических процессов с переменными свойствами реакционной среды: дисс. ... д-ра хим. наук. Институт нефтехимии и катализа. Уфа, 2008.
29. Соколов А. П., Макаренко В. М., Першин А. Ю., Лаишевский И. С. Разработка программного обеспечения генерации кода на основе шаблонов при создании систем инженерного анализа // *Программная инженерия*. 2019. Т. 10. №9–10. С. 400–416.

*Поступила в редакцию 27.07.2020 г.*

**MATHEMATICAL MODELING OF A MULTISTAGE CHEMICAL REACTION OF N-METHYLATION OF AMINES WITH DIMETHYL CARBONATE**

© D. L. Karlova<sup>1</sup>, I. M. Gubaidullin<sup>2,3</sup>, K. F. Koledina<sup>2,3\*</sup>,  
I. A. Nikiforova<sup>4</sup>, A. P. Sokolov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Lomonosov Moscow State University  
1 Leninskiye Gory, 119991 Moscow, Russia.*

<sup>2</sup>*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS  
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

<sup>3</sup>*Ufa State Petroleum Technological University  
14 Pervomayskaya Street, 450000 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

<sup>4</sup>*Bauman Moscow State Technical University  
5 2nd Baumanskaya Street, 105005 Moscow, Russia.*

*Phone: +7 (347) 284 27 50.*

*\*Email: koledinakamila@mail.ru*

The authors consider a complex heterogeneous chemical reaction of methylation of amines with dimethyl carbonate (MADMC). The results of experimental studies of MADMC provided in this paper are taking into account the presence of zeolite-type catalysts. Kinetic parameters of MADMC were obtained experimentally. A new scheme of chemical transformations of MADMC is proposed, taking into account the heterogeneity of the process. Automated development of adequate kinetic models of such reactions with the selection of effective catalysts requires large computational resources. Despite the popularity of well-known mathematical software (Mathcad, Matlab, etc.), including those used for solving problems of chemical kinetics, the authors substantiate the need to develop specialized software aimed for solving classes of chemical kinetics problems in direct and reverse formulation. The purpose and basic technical requirements for software that will automate the processes of designing, modeling and optimizing chemical-technological systems are defined. The key components of such a software are extensible, scalable and are able to support computational libraries of functions for solving direct and inverse problems of chemical kinetics. The graph-based software engineering approach is proposed as the basic technology for developing computational libraries. The implicit Euler method with adaptive step selection is proposed to use for numerical solution of the direct problem of chemical kinetics, which usually leads to rigid systems of ordinary nonlinear differential equations. The well-known sparse identification of nonlinear dynamical systems method is proposed to apply for the solution of inverse problems of chemical kinetics.

**Keywords:** N-methylation, amines, dimethyl carbonate, direct and inverse problems, chemical kinetics, topochemical kinetic model, automated analysis of chemical reaction.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

**REFERENCES**

1. Esakkidurai T., Pitchumani K. *Journal of Molecular Catalysis A*. 2004. Vol. 218. Pp. 196–201.
2. Ariko F., Tundo P. *Uspekhi khimii*. 2010. Vol. 79. No. 6. Pp. 532–543.
3. Latyshova S. E. *Nauchnye osnovy geterogenno-kataliticheskogo protsessa sinteza N-metilnilina vosstanovitel'nykh metilirovaniem nitrobenzola: avtoref. diss. ... kand. khim. nauk. Volgograd*, 2006.
4. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. *Applied Catalysis A*. 2010. Vol. 378. Pp. 19–25.
5. Selva M., Bomben A., Tundo P. *Journal Chem. Soc. Perkin Trans.* 1997. Vol. 245. Pp. 21–23.
6. Koledina K. F. *Posledovatel'no-parallelnoe opredelenie kineticheskikh parametrov pri modelirovani detalnogo mekhanizma gidroaluminirovaniya olefinov: disc. ... kand. fiz.-mat. nauk. Bashkirskii gos. un-t. Ufa*, 2011.
7. Koledina K. F., Gubaidullin I. M. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2016. Vol. 90. No. 5. Pp. 671–678.
8. Koledina K. F., Koledin S. N., Shchadneva N. A., Gubaidullin I. M. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2017. Vol. 91. No. 3. Pp. 422–428.

9. Koledina K. F., Gubaidullin I. M., Koledin S. N., Baiguzina A. R., Gallyamova L. I., Khusnutdinov R. I. Zhurnal fizicheskoi khimii. 2019. Vol. 93. No. 11. Pp. 1668–1673.
10. Koledina K. F., Koledin S. N., Nurislamova L. F., Gubaidullin I. M. Internal parallelism of multi-objective optimization, optimal control over the catalytic reaction of dimethyl carbonate with alcohols based on the compact kinetic model: mat-ly mezhdunar. nauch. konf. «Parallelnye vychislitel'nye tekhnologii 2019». Sektsiya «Superkomp'yuternoe modelirovanie v fizike i khimii». 2–4 aprelya 2019, Kaliningrad.
11. Sokolov A. P., Pershin A. Yu. Programmnyaya inzheneriya. 2017. Vol. 8. No. 12. Pp. 543–555.
12. Sokolov A. P., Pershin A. Yu. Grafoorientirovanniy programnyi karkas dlya realizatsii slozhnykh vychislitel'nykh metodov. Programirovanie. 2019. Vol. 47. No. 5. Pp. 43–55.
13. Sakhibgareeva M. V., Spivak S. I., Gubaidullin I. M. "CHEMKINOPTIMA" dlya kompleksnogo matematicheskogo modelirovaniya i optimizatsii kinetiki mnogostadiynykh khimicheskikh protsessov. Svidetel'stvo o registratsii programmy dlya EVM Pp. 2015662060, 16.11.2015. Zayavka No. 2015618638 ot 21.09.2015.
14. Enikeeva L. V., Karamova E. R., Gubaidullin I. M., Enikeev M. R. Programma dlya resheniya obratnoi zadachi khimicheskoi kinetiki s ispol'zovaniem ostrovnoi modeli geneticheskogo algoritma. Svidetel'stvo o registratsii programmy dlya EVM Pp. 2018619408, 06.08.2018. Zayavka No. 2018616742 ot 29.06.2018.
15. Cabrero-Antonino J. R., Adam R., Wärnå J., Murzin D., Beller M. Chemical Engineering Journal. 2018. Vol. 351. No. 11. Pp. 1129–1136.
16. Mantrov S. N., Gordeev D. A., Dashkin R. R., Nefedov P. A., Seferyan M. A. International Journal of Chemical Kinetics. 2019. Vol. 51. No. 10. Pp. 777–785.
17. Khusnutdinov R. I., Shchadneva N. A., Mayakova Yu. Yu., Ardieva S. I., Khazipova A. N. and Kutepov B. I. Russian Journal of Organic Chemistry. 2016. Vol. 52. Pp. 1565–1570.
18. Onaka M., Ishikawa K., Izumi Y. N-Alkylation of aniline derivatives by use of potassium cation-exchanged Y-type zeolite J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2011. Pp. 1202–1203.
19. Sen S. E., Smith S. M., Sullivan K. A. Tetrahedron. 1999. Vol. 55. No. 44. Pp. 12657–12698.
20. Abdrakhmanov A. N., Shchadneva N. A., Mayakova Yu. Yu., Khusnutdinov R. I. Metilirovanie anilina dimetilkarbonatom pod deistviem granulirovannogo tseolita FeHY: mat-ly XI Vserossiiskoi nauchnoi internet-konferentsii «Integratsiya nauki i vysshego obrazovaniya v oblasti bio- i organicheskoi khimii i biotekhnologii» (Ufa, 24–25 noyabrya 2017 g.). 2017. Pp. 6.
21. Zainullin R. Z., Koledina K. F., Akhmetov A. F., Gubaidullin I. M. Kinetika i kataliz. 2017. Vol. 58. No. 3. Pp. 1–12.
22. Kabanikhin S. I. Journal of Inverse and Ill-Posed Problems. 2008. Vol. 16. No. 4. Pp. 317–357.
23. Hairer E., Wanner G. Reshenie obyknovennykh differentsial'nykh uravnenii. Zhestkie i differentsial'no-algebraicheskie zadachi [Solving ordinary differential equations. Stiff and differential-algebraic problems] / per. s angl. Moscow: Mir, 1999. 685 s., il.
24. Tikhonov A. N. Dokl. AN SSSR. 1963. Vol. 151. No. 3. Pp. 501–504.
25. Brunton S. L., Proctor J. L., Kutz J. N. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2016. Vol. 113. No. 15. Pp. 3932–3937.
26. Mullayanova A. F., Mayakova Y. Y., Koledina K. F., Khusnutdinov R. I., Abdrakhmanov A. N. Sb. trudov V Mezhdunar. konf. i molodezhnoi shkoly «Informatsionnye tekhnologii i nanotekhnologii» (Samara, 21–24 maya 2019 g.). 2019. Pp. 827–831.
27. Rozovskii A. Ya. Teoriya kinetiki topokhimicheskikh reaktsii [Theory of kinetics of topochemical reactions]. Moscow: Khimiya, 1974.
28. Balaev A. V. Modelirovanie kataliticheskikh protsessov s peremennymi svoystvami reaktsionnoi sredy: diss. ... d-ra khim. nauk. Institut neftekhimii i kataliza. Ufa, 2008.
29. Sokolov A. P., Makarenkov V. M., Pershin A. Yu., Laishevskii I. S. Programmnyaya inzheneriya. 2019. Vol. 10. No. 9–10. Pp. 400–416.

*Received 27.07.2020.*