

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА**Н.В. Меньшутина, И.В. Лебедев, Е.А. Лебедев, Р.Р. Дашкин, М.В. Шишанов, М.Л. Бурдейный**

Наталья Васильевна Меньшутина, Игорь Витальевич Лебедев *, Евгений Александрович Лебедев, Ратмир Ринатович Дашкин, Михаил Валентинович Шишанов, Максим Львович Бурдейный
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, Российская Федерация, 125047
E-mail: igor170491@yandex.ru *, chemcom@muctr.ru

Работа посвящена моделированию реакций получения 4,4'-диаминодифенилметана в присутствии катализатора. Описывается важность процесса получения 4,4'-диаминодифенилметана и возможности применения клеточно-автоматного подхода при моделировании химических реакций. В работе предложена клеточно-автоматная модель, которая позволяет прогнозировать кинетические кривые исследуемой реакции получения 4,4'-диаминодифенилметана. Модель использует два клеточных автомата, которые отражают два процесса, которые наблюдаются в исследуемой системе - движение реагентов под действием перемешивания и реакция в присутствии катализатора. Предложенная модель является имитационной и не использует для работы сложных вычислений. Кроме того, модель может быть реализована с помощью высокопроизводительных параллельных вычислений, что позволит ускорить расчеты и снизить требования к вычислительным ресурсам. Разработанная модель была использована для проведения вычислительных экспериментов при различных условиях - соотношении анилин:формальдегид:катализатор, скорость перемешивания, температура реакции. Так как модель содержит ряд эмпирических параметров, то сначала были проведены вычислительные эксперименты, которые позволили установить связь параметров модели с реальными величинами. После этого были проведены вычислительные эксперименты по прогнозированию кинетических кривых реакций получения 4,4'-диаминодифенилметана в присутствии катализатора. Результаты расчетов сравнивались с экспериментальными данными. Показано, что разработанная модель может быть использована для прогнозирования кинетики реакции получения 4,4'-диаминодифенилметана в присутствии катализатора. Кроме того, предложенная модель может быть в дальнейшем использована совместно с другими подходами такими, как вычислительная гидродинамика (computational fluid dynamics), что позволит создать комплексную мультимасштабную модель потокового каталитического реактора от масштаба молекулы до целого аппарата.

Ключевые слова: каталитические реакции, моделирование, клеточный автомат, пористая структура

STUDY AND MODELING 4,4'-DIAMINODIPHENYLMETHANE SYNTHESIS**N.V. Menshutina, I.V. Lebedev, E.A. Lebedev, R.R. Dashkin, M.V. Shishanov, M.L. Burdeyniy**

Natalia V. Menshutina, Igor V. Lebedev*, Evgeniy A. Lebedev, Ratmir R. Dashkin, Mikhail V. Shishanov, Maxim L. Burdeyniy
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia
E-mail: igor170491@yandex.ru *, chemcom@muctr.ru

The presented work is devoted to reactions of obtaining 4,4'-diaminodiphenylmethane in the presence of a catalyst. The work describes the importance of studying 4,4'-diaminodiphenylmethane obtaining process and possibility of cellular automata approach in modelling chemical reac-

tions. Cellular automata model which allows to predict the kinetic curves of the studied 4,4'-diaminodiphenylmethane-obtaining reaction. Model reflects two processes that are observed in the system under study - the movement of reagents under the stirring and the reaction in the presence of a catalyst. The suggested model does not use complex calculations for operation and can be implemented using high-performance parallel computing, which will speed up calculations and reduce the requirements for computing resources. The developed model was used to carry out computational experiments under various conditions. Since the model contains a number of empirical parameters, first computational experiments were carried out, which made it possible to establish the relationship between the model parameters and real values. Then, computational experiments were carried out to predict the kinetic curves of the studied reactions and were compared with the corresponding experimental data. The suggested model is suitable for predicting 4,4'-diaminodiphenylmethane-obtaining reaction kinetics. Also, model can be the part of complex multiscale modeling from the molecule level to the level of the entire apparatus.

Key words: catalytic reactions, modelling, cellular automata, porous structure

Для цитирования:

Меньшутина Н.В., Лебедев И.В., Лебедев Е.А., Дашкин Р.Р., Шишанов М.В., Бурдейный М.Л. Исследование и моделирование синтеза 4,4'-диаминодифенилметана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 100–103

For citation:

Menshutina N.V., Lebedev I.V., Lebedev E.A., Dashkin R.R., Shishanov M.V., Burdeyniy M.L. Study and modeling 4,4'-diaminodiphenylmethane synthesis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 4. P. 100–103

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одним из наиболее востребованных материалов в мире является полиуретан. Одним из главных компонентов для производства полиуретанов являются изоцианаты. Наиболее важными из них являются толуолдиизоцианат и метилендифенилдиизоцианат (МДИ) [1]. В качестве промежуточного продукта для получения МДИ широко используется 4,4'-Диаминодифенилметан, представляющий из себя ароматический диамин [2, 3].

В данной работе было проведено исследование процесса получения МДА путем реакции анилина с формальдегидом в присутствии катализатора. Была разработана модель с использованием клеточно-автоматного подхода, которая способна прогнозировать кинетику исследуемых реакций.

Клеточные автоматы (КА) основаны на упрощении исследуемой системы, когда она представляется в виде набора клеток, которые могут менять свое состояние. В настоящее время клеточные автоматы широко используются для моделирования различных систем и процессов, включая образование пористых структур и химические реакции [4-17]. Предлагаемая модель позволит частично заменить натурный эксперимент вычислительным и снизить затраты при исследовании каталитических реакций.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве реагентов использовались анилин и формальдегид при мольном избытке анилина в присутствии катализатора цеолита ZSM-5.

Все данные, включая условия проведенных реакций и ключевые параметры, приведены в сводной таблице. При проведении экспериментов варьировалось 4 параметра: концентрация катализатора, г на кг анилинового слоя (C_k , г/кг), температура (T , °C), соотношение анилина и формальдегида (A/Φ), скорость оборотов мешалки (ν , об/мин).

Для данных экспериментов были получены кинетические кривые, которые были использованы в дальнейшем при проведении вычислительных экспериментов по моделированию химических реакций.

В рамках работы были использованы две модели: модель генерации цифровой структуры катализатора и модель каталитической реакции на его поверхности. Используемый катализатор имеет разветвленную пористую структуру с размерами пор 5,4-5,6 Å. Для ее моделирования была использована клеточно-автоматная модель агрегации, ограниченной диффузией с множеством центров кластеризации (Multi-diffusion-limited aggregation, MultiDLA). Ее суть состоит в том, что на поле размещаются неподвижные центры кластеризации, с которыми агрегируют другие частицы, движущиеся в пространстве, образуя единый разветвленный кластер [18-20].

Таблица

Условия экспериментов
Table. Conditions of experiments

№	С _к , г/кг	Т, °С	А/Ф	ν, об/мин
C1.1-1.3	40	130	5	300
C1.4	40	130	5	350
C1.5	40	130	5	400
C1.6	40	130	5	450
C1.7-1.9	40	130	5	500
C2.1-2.3	40	110	5	500
C2.4	80	110	5	500
C2.5	120	110	5	500
C2.6-2.8	160	110	5	500
C3.1-3.3	40	110	4	500
C3.4	40	110	5	500
C3.5-3.7	40	110	6	500
C4.1-4.3	40	50	5	500
C4.4	40	70	5	500
C4.5	40	90	5	500
C4.6	40	110	5	500
C4.7-4.9	40	130	5	500

В исследуемом процессе можно выделить два независимых механизма – реакция на поверхности катализатора и движение вещества под действием перемешивания. Для них было разработано два отдельных КА.

Для обоих автоматов в рамках разработанной модели действуют следующие допущения: одна клетка соответствует одной молекуле и имеет размер 1 нм; не учитываются промежуточные реакции – при реакции формальдегида с анилином сразу образуется продукт. Продукт – три результирующих вещества: 4,4'-МДА; 2,2-МДА; 2,4-МДА.

Разработанная клеточно-автоматная модель состоит из двух клеточных автоматов, один из которых моделирует движение вещества, а второй – химическую реакцию. Для обоих автоматов клетки могут принимать один и тот же набор значений, соответствующий веществам, участвующим в реакции: «анилин», «формальдегид», «катализатор», «продукт», «раствор». Одна клетка соответствует одной молекуле.

Общий принцип работы автомата движения состоит в следующем: вещество («анилин», «формальдегид» и «продукт») может переместиться в любую свободную клетку (клетка с состоянием «раствор») в пределах заданной окрестности с равной вероятностью.

Общий принцип работы автомата реакции выглядит следующим образом: соседи каждой клетки проверяются на наличие определенного соотношения реагентов и катализатора. Если данное условие соблюдается, то с заданной вероятностью происходит реакция: реагенты удаляются в требуемом соотношении, а случайная свободная клетка

около рассматриваемой клетки переходит в состояние «продукт». На рис. 1 приведен принцип работы клеточного автомата каталитической реакции.

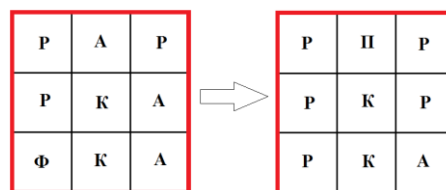


Рис. 1. Механизм реакции автомата каталитической реакции: Р-раствор, А-анилин, Ф-формальдегид, К-катализатор, П-продукт

Fig. 1. Reaction mechanism of automata of catalytic reaction: P-solution, A-aniline, Ф-formaldehyde, K-catalyst, П-product

Выходным параметром модели является кинетическая кривая, которая показывает количество продукта в каждый момент времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанная модель реакции содержит ряд эмпирических параметров, значение которых должно быть установлено. К ним относятся: вероятность реакции и порядок окрестности автомата движения. Первый параметр характеризует реакционную способность и зависит от температуры, а второй характеризует скорость перемешивания и соответствует дистанции L , на которую может пройти клетка с реагентом за один шаг по времени. Для установления этих параметров был проведен ряд вычислительных экспериментов, в которых варьировались данные параметры. Полученные расчетные кинетические кривые сравнивались с выбранными экспериментальными кривыми, которые являлись опорными – эксперименты серии С1. В этих опытах менялась скорость оборотов мешалки, а остальные параметры оставались неизменными. Значения для вероятности реакции P и дистанции L выбираются так, чтобы отклонение расчетных кривых от экспериментальных было наименьшим. Для температуры 130 °С P равно 0,02, значения L меняются в зависимости от скорости оборотов (рис. 2).

На рис. 2 первая цифра в обозначении кривой соответствует экспериментам серии С1: 1 – С1.1-С1.3; 2 – С1.4, 3 – С1.5, 4 – С1.6, 5 – С1.7-1.9. Вторая цифра обозначает экспериментальную (1) или соответствующую ей расчетную (2) кривую. После того, как были установлены значения для L , аналогично были найдены значения P , соответствующие температурам 50, 70, 90, 110 °С. Далее были рассчитаны кинетические кривые, соответствующие экспериментам С 2.1-2.8, 3.1-3.7, 4.6-4.9. Отклонение расчетных кривых от экспериментальных не превышает 18%.

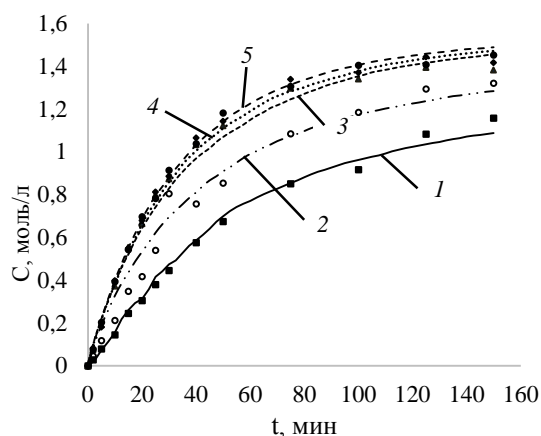


Рис. 2. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) кинетические кривые. $P=0,02$: 1.1 - 300 об/мин, 1.2 - $L=1$; 2.1 - 350 об/мин, 2.2 - $L=2$; 3.1 - 400 об/мин, 3.2 - $L=3$; 4.1 - 450 об/мин, 4.2 - $L=4$; 5.1 - 500 об/мин, 5.2 - $L=5$

Fig. 2. Calculation (lines) and experimental (points) kinetic curves. $P = 0,02$: 1.1 - 300 rpm, 1.2 - $L=1$; 2.1 - 350 rpm, 2.2 - $L=2$; 3.1 - 400 rpm, 3.2 - $L=3$; 4.1 - 450 rpm, 4.2 - $L=4$; 5.1 - 500 rpm, 5.2 - $L=5$

ВЫВОДЫ

В данной работе были получены кинетические кривые при различных условиях ведения процесса по получению МДА. Была разработана клеточно-автоматная модель для прогнозирования кинетических кривых исследуемых реакций. Были проведены вычислительные эксперименты по прогнозированию кинетических кривых исследуемых реакций. Был сделан вывод о том, что разработанная модель каталитических реакций позволяет прогнозировать кинетические кривые данных реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 075-15-2019-1856.

This work was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under agreement No. 075-15-2019-1856.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Allport D.C., Gilbert D.S., Outterside S.M. MDI, TDI and the Polyurethane Industry. MDI and TDI: Safety, Health and the Environment: A Source Book and Practical Guide. Chichester: Wiley. 2003. 460 p. DOI: 10.1002/0470865687.
- Keller T. C., Arras J. R., Wershofen S., Perez-Ramirez J. Design of hierarchical zeolite catalysts for the manufacture of polyurethane intermediates. *ACS Catalysis*. 2014. V. 5. N 2. P. 734-743. DOI: 10.1021/cs5017694.
- Tian J., An H., Cheng X., Zhao X., Wang Y. Synthesis of 4, 4'-methylenedianiline catalyzed by SO₃H-functionalized ionic liquids. *Indust. & Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 31. P. 7571-7579. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01519.
- Menshutina N.V., Kolnoochenko A.V., Lebedev E.A. Cellular Automata in Chemistry and Chemical Engineering. *Ann. Rev. Chem. Biomolec. Eng.* 2020. V. 11. P. 87-108. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-093019-075250.
- Sun B., Fan W., Chakraborty A. Adsorption kinetics emulation with lattice gas cellular automata. *Heat Transfer Eng.* 2017. V. 38. N 4. P. 409-416. DOI: 10.1080/01457632.2016.1194705.
- Hallberg H. Approaches to Modeling of Recrystallization. *Metals*. 2011. V. 1. N 1. P. 16-48. DOI: 10.3390/met1010016.
- Brouwers H.J.H., de Korte A.C.J. Multi-cycle and multi-scale cellular automata for hydration simulation (of Portland-cement). *Comput. Mater. Sci.* 2016. V. 111. P. 116-124. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.08.049.
- Hoekstra A.G., Kroc J., Slood P.M.A. Cellular Automata Composition Techniques for Spatial Dynamics Simulation. Berlin: Springer. 2010. 384 p.
- Kier L.B., Seybold P.G., Cheng C.K. Cellular Automata Modeling of Chemical Systems. Dordrecht, Amsterdam: Springer. 2005. 175 p.
- Campiñez M.D., Caraballo I., Puchkov M., Kuentz M. Novel Polyurethane Matrix Systems Reveal a Particular Sustained Release Behavior Studied by Imaging and Computational Modeling. *AAPS PharmSciTech*. 2016. V. 18. N 5. P. 1544-1553. DOI: 10.1208/s12249-016-0613-0.
- Mitrofanov I., Malysheva I., Kolnoochenko A., Menshutina N. Modelling of Aerogels Structures Using Intelligent System «AeroGen Structure». *Comp. Aid. Chem. Eng.* 2017. V. 40. P. 469-474. DOI: 10.1016/B978-0-444-63965-3.50080-5.
- Vertyagina Y., Marrow T.J. 3D Cellular Automata fracture model for porous graphite microstructures. *Nucl. Eng. Des.* 2017. V. 323. P. 202-208. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2016.10.015.
- Vertyagina Y., Marrow T.J. A multi-scale three-dimensional Cellular Automata fracture model of radiolytically oxidised nuclear graphite. *Carbon*. 2017. V. 121. P. 574-590. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.031.
- Kireeva A. Two-layer CA for simulation of catalytic reaction at dynamically varying surface temperature. *J. Comput. Sci.* 2015. V. 11. P. 317-325. DOI: 10.1016/j.jocs.2015.06.001.
- Маркова В.П., Шарифулина А.Е. Параллельная реализация асинхронного клеточного автомата, моделирующего реакцию окисления СО на палладии. *Приклад. дискрет. математика*. 2011. № 1. С. 116-126. DOI: 10.17223/20710410/11/8. Markova V.P., Sharifulina A.E. Parallel implementation of an asynchronous cellular automaton simulating the reaction of CO oxidation on palladium. *Prklad. Diskret. Matem.* 2011. N 1. P. 116-126 (in Russian). DOI: 10.17223/20710410/11/8.
- Scalise D., Schulman R. Emulating cellular automata in chemical reaction-diffusion networks. *Nat. Comput.* 2016. V. 15. N 2. P. 197-214. DOI: 10.1007/s11047-015-9503-8.
- Svyetlichnyy D.S. Modelling of the microstructure: from classical cellular automata approach to the frontal one. *Computat. Mater. sci.* 2010. V. 50. N 1. P. 92-97. DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.07.011.
- Meakin P. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 51. N 13. P. 1119. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1119.
- Menshutina N.V., Kolnoochenko A.V., Katalovich A.M. Structure analysis and modeling of inorganic aerogels. *Theor. Found. Chem. eng.* 2014. V 48. N 3. P. 344-348. DOI: 10.1134/S0040579514030117.
- Van der Weeën P., Zimer A.M., Pereira E.C., Mascaro L.H., Bruno O.M., De Baets B. Modeling pitting corrosion by means of a 3D discrete stochastic model. *Corros. Sci.* 2014. V. 82. P. 133-144. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.01.010.

Поступила в редакцию (Received) 17.09.2020
Принята к опубликованию (Accepted) 08.02.2021