

## КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИЛИНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В УСЛОВИЯХ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА

**М.В. Шишанов, И.Д. Цветков, Д.В. Яшунин, Х.Г. Кук, К.А. Досов, И.А. Большаков, Н.В. Морозов**

Михаил Валентинович Шишанов (ORCID 0000-0003-2861-5878), Илья Дмитриевич Цветков (ORCID 0009-0009-6426-114X)

Кафедра химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: shishanov.m.v@muctr.ru, tsvetkov.i.d@muctr.ru

Дмитрий Владимирович Яшунин (ORCID 0009-0002-5741-3626), Христофор Герман Кук (ORCID 0009-0005-7115-6760)\*, Кирилл Алексеевич Досов (ORCID 0009-0000-7243-691X), Иван Андреевич Большаков (ORCID 0009-0002-3600-2123), Никита Вячеславович Морозов (ORCID 0009-0001-4045-5355)

Передовая инженерная школа химического инжиниринга и машиностроения, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: FlowL4b@yandex.ru, kuk.khristofor@inbox.ru\*

*Работа посвящена кинетическому моделированию реакций получения 4,4'-диаминодифенилметана (МДА) в присутствии катализатора. МДА представляет собой твердое вещество от бесцветного до бледно-желтого цвета со слабым запахом. Используется в промышленных масштабах в основном для изготовления полиуретанов, которые имеют множество применений, например, изоляционные материалы в почтовых контейнерах. Также МДА используется для изготовления материалов для покрытий, клеев, волокон спандекса, красителей, каучука. Производство данного продукта относят к категориям средне- и малотоннажных производств. Описывается важность процесса получения МДА и применения кинетического моделирования химической реакции. В работе предложена модель, которая позволяет прогнозировать кинетические кривые исследуемой реакции получения МДА. Предложенная модель может быть использована для расчета химических реакторов проточного или кольцевого исполнения. Вид и параметры модели были получены путем минимизации отклонений экспериментальных и расчетных значений концентраций реагентов и продуктов, при этом модель обнаружила свою адекватность эксперименту. Проверку пределов применимости модели проводили с помощью вычислительных экспериментов при изменении соотношения «анилин:формальдегид» и температуры реакции. В результате были получены кинетические кривые реакций получения МДА в присутствии катализатора при различных температурах. Результаты расчетов сравнивались с экспериментальными данными. Кинетический эксперимент показал совпадение экспериментальных и спрогнозированных кривых.*

**Ключевые слова:** 4,4'-диаминодифенилметан, катализ, механизм реакции, кинетическое моделирование

## KINETICS OF ANILINE-FORMALDEHYDE INTERACTION UNDER CONDITIONS OF HOMOGENEOUS CATALYSIS

**M.V. Shishanov, I.D. Tsvetkov, D.V. Yashunin, Kh.G. Kuk, K.A. Dosov, I.A. Bolshakov, N.V. Morozov**

Mikhail V. Shishanov (ORCID 0000-0003-2861-5878), Ilya D. Tsvetkov (ORCID 0009-0009-6426-114X)

Department of Chemical Technology of Natural Energy Sources and Carbon Materials, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: shishanov.m.v@muctr.ru, tsvetkov.i.d@muctr.ru

Dmitry V. Yashunin (ORCID 0009-0002-5741-3626), Khristofor German Kuk (ORCID 0009-0005-7115-6760)\*, Kirill A. Dosov (ORCID 0009-0000-7243-691X), Ivan A. Bolshakov (ORCID 0009-0002-3600-2123), Nikita V. Morozov (ORCID 0009-0001-4045-5355)

Advanced Engineering School of Chemical Engineering and Mechanical Engineering, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia  
E-mail: FlowL4b@yandex.ru, kuk.khristofor@inbox.ru\*

*The work is devoted to the kinetic modeling of reactions for the production of 4,4-diaminodiphenylmethane (MDA) in the presence of a catalyst. FASHION is a solid substance from colorless to pale yellow in color with a faint odor. It is used on an industrial scale mainly for the manufacture of polyurethanes, which have many applications, for example, insulating materials in mail containers. MDA is also used for the manufacture of coating materials, adhesives, spandex fibers, dyes, and rubber. This product belongs to the categories of medium and low-tonnage industries, which determines its importance in the chemical industry. The importance of the process of obtaining MDA and the application of kinetic modeling of a chemical reaction is described. The paper proposes a model that allows us to predict the kinetic curves of the studied reaction for obtaining MDA. The proposed model can be used to calculate flow-through or ring-shaped chemical reactors. The type and parameters of the model were obtained by minimizing deviations of experimental and calculated values of concentrations of reagents and products, while the model showed its adequacy to the experiment. The limits of its applicability were checked using computational experiments under various conditions - the ratio "aniline:formaldehyde", reaction temperature. As a result, the kinetic curves of the reactions for obtaining MDA in the presence of a catalyst at a given temperature were predicted. Computational experiments were carried out to predict the kinetic curves of the reactions of obtaining MDA in the presence of a catalyst at a given temperature. The calculation results were compared with experimental data. It is shown that the developed model can be used to predict the kinetics of the reaction of obtaining MDA in the presence of a catalyst at a given temperature. The subsequent kinetic experiment showed the coincidence of the experimental and predicted curves.*

**Keywords:** 4,4-diaminodiphenylmethane, catalysis, reaction mechanism, kinetic modeling

**Для цитирования:**

Шишанов М.В., Цветков И.Д., Яшунин Д.В., Кук Х.Г., Досов К.А., Большаков И.А., Морозов Н.В. Кинетика взаимодействия анилина с формальдегидом в условиях гомогенного катализа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 55–62. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7030.

**For citation:**

Shishanov M.V., Tsvetkov I.D., Yashunin D.V., Kuk Kh.G., Dosov K.A., Bolshakov I.A., Morozov N.V. Kinetics of aniline-formaldehyde interaction under conditions of homogeneous catalysis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 11. P. 55–62. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7030.

## ВВЕДЕНИЕ

4,4'-Метилendiанилин является промышленным химическим веществом, которое широко известно, как диаминодифенилметан или МДА [1]. МДА в основном используется для производства 4,4'-метилendiанилиндиизоцианата (МДИ) и других полимерных изоцианатов, которые в дальнейшем используются для производства пенополиуретанов. МДА также используется в качестве отвердителя для эпоксидных смол и уретановых эластомеров, в качестве антикоррозионного средства для железа, в качестве антиоксиданта для смазочных масел, в качестве химиката для обработки резины,

в качестве промежуточного продукта при производстве эластомерных волокон (например, спандекса) и при приготовлении азокрасителей [2-4]. Совокупное мировое производство МДА на 2016 г. составляет до 100 тыс. т, продукт можно отнести к категории средне и малотоннажных производств [5].

Основной метод производства МДА – это кислотно-катализируемая реакция формальдегида с анилином, с последующей дистилляцией из полученного полимерного состава 4,4'-диаминодифенилметана [6]. На рис. 1. представлена основная схема получения МДА. При этом отмечается наличие до 3% примеси изомера – 2,4'-диаминодифенилметана [7].

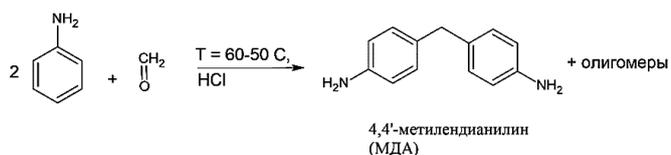


Рис. 1. Схема получения МДА - кислотнo-катализируемая реакция формальдегида с анилином

Fig. 1. The scheme for producing MDA is an acid-catalyzed reaction of formaldehyde with aniline

Существует альтернативный способ получения МДА – путем гидрогенолиза 4,4'-диаминобензофенона с  $\text{LiAlH}_4$  [8]. Данный способ подходит для получения в лабораторном масштабе.

В работе [9] было проведено исследование процесса получения МДА путем реакции анилина с формальдегидом в присутствии гетерогенного катализатора. Кинетические кривые реакции построены с использованием метода клеточных автоматов. В данной работе было проведено исследование процесса получения МДА путем реакции анилина с формальдегидом в присутствии гомогенного катализатора.

Можно получать МДА реакцией анилина и формальдегида в функциональных ионных жидкостях, содержащих  $\text{SO}_3\text{H}^-$  и играющих роль катализатора [14]. Таким образом можно заменить стандартную соляную кислоту. Кроме того, ведутся разработки каталитических систем, основанных на твердом силикоалюминате со структурой цеолитного типа [18-19]. Также, в поисках гетерогенного катализатора, были испытаны различные кислотные катализаторы Льюиса [20].

В данной работе был исследован процесс получения МДА путем кислотнo-катализируемой реакции формальдегида с анилином. Цель данной работы – разработка кинетической модели процесса получения МДА в присутствии гомогенного катализатора.

## МЕТОДЫ

### Исходные материалы

Анилин (Русхим, ХЧ), формальдегид (Русхим, 37% раствор), вода дистиллированная, водный раствор  $\text{HCl}$  (Русхим, 32% водный раствор), где необходимо, реакции проводили в атмосфере азота (Промгаз, ОСЧ).

### Измерения

Структура и состав полученных диаминных олигомеров с различным количеством ароматических ядер подтверждены данными ЯМР-спектроскопии. Количественное содержание получаемых олигомеров в реакционной массе определяли посредством ВЭЖХ (Стайер, С18, ацетонитрил-вода, диодная матрица, метод 15 мин, без градиента).

## Оборудование

Магнитная мешалка ИКА С-МАГ, термостат Lynda, кинетическая ячейка на 50 мл, термометр химический стеклянный лабораторный (0...+100), пробирочник (1-5 мл.)

## Методика

В кинетическую ячейку (рис. 2) (предварительно продув азотом), снабженную термостатируемой рубашкой (теплоноситель – тосол), механическим перемешивающим устройством (центральное горло; 400 об/мин), обратным холодильником (правое горло), при помощи шприца через левое боковое горло помещают анилин, потом раствор соляной кислоты. Выставляют на термостате температуру (60 °С, 70 °С, 80 °С). Смесь нагревалась до заданной температуры. Отбор начальной точки. Затем при помощи другого шприца равномерно в течение 20 мин добавляют через правое горло формалин (реакционная масса мутнеет). Далее отбор каждые 10-20 мин, эксперимент завершается через 3 ч.

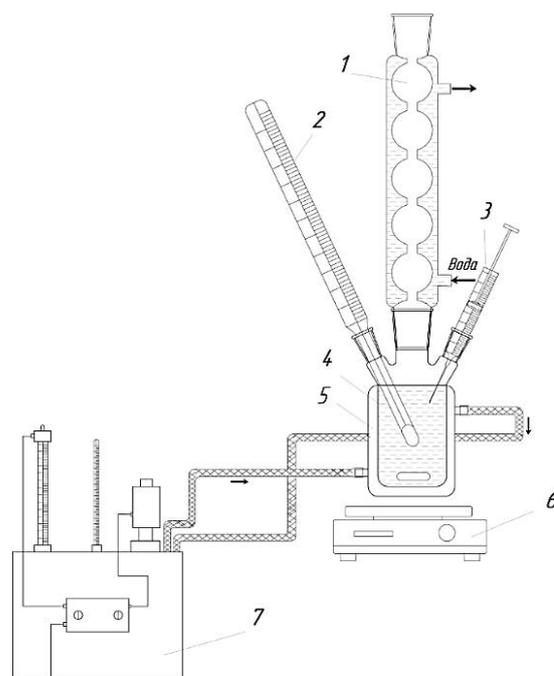


Рис. 2. Схема установки прикапывания формальдегида. Основные элементы: 1 – холодильник Аллина (шариковый, обратный); 2 – термометр; 3 – шприц для подачи формалина; 4 – реакционная зона; 5 – рубашка для обогрева; 6 – магнитная мешалка с подогревом; 7 – термостат

Fig. 2. The scheme of the formaldehyde injection installation. Main elements: 1 – Allin refrigerator (ball, reverse); 2 – thermometer; 3 – syringe for formalin supply; 4 – reaction zone; 5 – heating jacket; 6 – heated magnetic stirrer; 7 – thermostat

При проведении серии экспериментов варьировались параметры: температура ( $T$ , °С), соотношение анилина и формальдегида ( $A/\Phi$ ), скорость оборотов мешалки ( $v$ , об/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Механизм получения МДА

В работах [10-13] предложена последовательность стадий протекания кислотно-каталитической реакции анилина и формальдегида, обобщенный вид схемы представлен в табл. 1 (реакции 1-10).

Таблица 1

Схема реакции получения МДА

Table 1. Scheme of the reaction for the production of MDA

$2An + CH_2O \rightarrow BA + H_2O$ (1)	k1
$MDA + An + CH_2O \rightarrow B3A + H_2O$ (2)	k2
$B3A + An \rightarrow 2MDA$ (3)	k3
$BA + An \rightarrow MDA$ (4)	k4
$BA + MDA \rightarrow M3A$ (5)	k5
$BA + M3A \rightarrow M4A$ (6)	k6
$BA + M4A \rightarrow M5A$ (7)	k7
$BA + M5A \rightarrow M6A$ (8)	k8
$BA + M6A \rightarrow M7A$ (9)	k9
$BA + M7A \rightarrow M8A$ (10)	k10

Примечание: где An – анилин, CH<sub>2</sub>O – формальдегид, БА, Б3А – 4-Аминодифениламин и 4-Аминотрифениламин, МДА – 4,4'-диаминодифенилметан (+ его изомер 2,4'-диаминодифенилметан) (рис.3), М3А, М4А, М5А, М6А, М7А, М8А – олигомеры МДА с 3-8 фенильными кольцами (полиМДА). k1-k10 – константы соответствующих реакций  
 Note: where An is aniline, CH<sub>2</sub>O is formaldehyde, BA, B3A are 4-Aminodiphenylamine and 4-Aminotriphenylamine, MDA is 4,4'-diaminodiphenylmethane (+ its isomer 2,4'-diaminodiphenylmethane) (Fig. 3), M3A, M4A, M5A, M6A, M7A, M8A are MDA oligomers with 3-8 phenyl rings (polyMDA). k1-k10 are the constants of the corresponding reactions

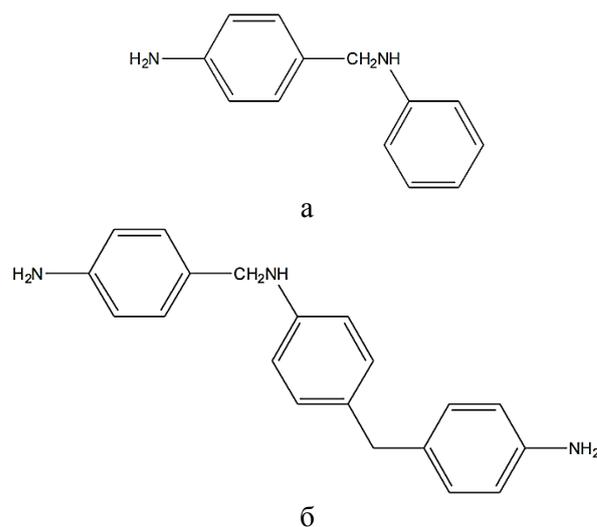


Рис. 3. Переходные структуры БА, Б3А – 4-aminodiphenylamine (а) и 4-aminotriphenylamine (б), соответственно  
 Fig. 3. The transition structures of BA, B3A are 4-aminodiphenylamine (a) and 4-aminotriphenylamine (б), respectively

Анилин взаимодействуют с формальдегидом в подкисленном растворе (катализатор соляная кислота) с образованием 4-Аминодифениламина (БА) и выделением воды, далее БА взаимодействует с анилином и получается МДА (4,4 и 2,4), БА взаимодействует с МДА и получается серия олигомеров (5-10 реакции) – полиМДА (5-10 реакции).

Кинетическая модель

Кинетическая модель процесса получения МДА согласно схеме в табл. 1.

Таблица 2

Кинетическая модель получения МДА  
 Table 2. Kinetic model of MDA production

1	2
$\frac{dC_{An}(t)}{dt} = \left( -2 \cdot k1 \cdot C_{An}(t)^2 \cdot C_{форм}(t) - k2 \cdot C_{MDA}(t) \cdot C_{An}(t) \cdot C_{форм}(t) - k3 \cdot C_{b3a}(t) \cdot C_{An}(t) \right) \cdot \frac{1}{Vh(t)}$ $\frac{dC_{форм}(t)}{dt} = \left( -k1 \cdot C_{An}(t)^2 \cdot C_{форм}(t) - k2 \cdot C_{MDA}(t) \cdot C_{An}(t) \cdot C_{форм}(t) + gs(t) \right) \cdot \frac{1}{Vh(t)}$ $\frac{dC_{ba}(t)}{dt} = \left( k1 \cdot C_{An}(t)^2 \cdot C_{форм}(t) - k4 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{An}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{MDA}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M3A}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M4A}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M5A}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M6A}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M7A}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M8A}(t) \right) \cdot \frac{1}{Vh(t)}$ $\frac{dC_{b3a}(t)}{dt} = \left( k2 \cdot C_{MDA}(t) \cdot C_{An}(t) \cdot C_{форм}(t) - k3 \cdot C_{b3a}(t) \cdot C_{An}(t) \right) \cdot \frac{1}{Vh(t)}$ $\frac{dC_{MDA}(t)}{dt} = \left( -k2 \cdot C_{MDA}(t) \cdot C_{An}(t) \cdot C_{форм}(t) + 2 \cdot k3 \cdot C_{b3a}(t) \cdot C_{An}(t) + k4 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{An}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{MDA}(t) \right) \cdot \frac{1}{Vh(t)}$ $\frac{dC_{M3A}(t)}{dt} = \left( k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{MDA}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M3A}(t) \right) \cdot \frac{1}{Vh(t)}$	(1-11)

Продолжение таблицы

1	2
$\frac{dC_{M4A}(t)}{dt} = (k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M3A}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M4A}(t)) \cdot \frac{1}{Vh(t)},$ $\frac{dC_{M5A}(t)}{dt} = (k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M4A}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M5A}(t)) \cdot \frac{1}{Vh(t)},$ $\frac{dC_{M6A}(t)}{dt} = (k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M5A}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M6A}(t)) \cdot \frac{1}{Vh(t)},$ $\frac{dC_{M7A}(t)}{dt} = (k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M6A}(t) - k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M7A}(t)) \cdot \frac{1}{Vh(t)},$ $\frac{dC_{M8A}(t)}{dt} = (k5 \cdot C_{ba}(t) \cdot C_{M7A}(t)) \cdot \frac{1}{Vh(t)},$	(1-11)
- начальные условия:	
$C_{An}(0) = C_{An0}$ $C_{форм}(0) = 0,$ $C_{МДА}(0) = C_{М3А}(0) = C_{М4А}(0) = C_{М5А}(0) = C_{М6А}(0) = C_{М7А}(0) = C_{М8А}(0) = 0,$	(12)
<p>где <math>C_{An}(t)</math> – концентрация анилина, <math>\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}</math>,</p> <p><math>C_{форм}(t)</math> – концентрация формалина, <math>\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}</math>,</p> <p><math>C_{ba}(t)</math> – концентрация аминодифениламина, <math>\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}</math>,</p> <p><math>C_{b3a}(t)</math> – концентрация аминотрифениламина, <math>\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}</math>,</p> <p><math>C_{M6A}(t), C_{M7A}(t), C_{MДА}(t), C_{M3A}(t), C_{M4A}(t), C_{M5A}(t), C_{M8A}(t)</math>  – концентрация диаминодифенилметана и олигомеры МДА с 3  – 8 фенильными кольцами (поли – МДА).</p>	(13)

Таблица 3

Константы реакции процесса получения МДА  
**Table 3. Reaction constants for the MDA production process**

Уравнение Аррениуса	Предэкспоненциальный множитель, $\left(\frac{\text{л}}{\text{ммоль}}\right)^{n-1} \cdot \frac{1}{\text{мин}}$	Энергия активации, кДж/моль	Значения константы при $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\left(\frac{\text{л}}{\text{ммоль}}\right)^{n-1} \cdot \frac{1}{\text{мин}}$
$k1(T) = k01 \cdot \exp\left(-\frac{E_{акт1}}{R \cdot T}\right)$	$k01 = 7,6 \cdot 10^8$	$E_{акт1} = 56,18$	1,157
$k2(T) = k02 \cdot \exp\left(-\frac{E_{акт2}}{R \cdot T}\right)$	$k02 = 6,834 \cdot 10^8$	$E_{акт2} = 57,3$	0,694
$k3(T) = k03 \cdot \exp\left(-\frac{E_{акт3}}{R \cdot T}\right)$	$k03 = 1,274 \cdot 10^5$	$E_{акт3} = 49,57$	$0,21 \cdot 10^{-2}$
$k4(T) = k04 \cdot \exp\left(-\frac{E_{акт4}}{R \cdot T}\right)$	$k04 = 1,185 \cdot 10^5$	$E_{акт4} = 49,07$	$0,24 \cdot 10^{-2}$
$k5(T) = k05 \cdot \exp\left(-\frac{E_{акт5}}{R \cdot T}\right)$	$k05 = 6,981 \cdot 10^{10}$	$E_{акт5} = 89,67$	$0,6 \cdot 10^{-3}$

**Константы**

При проведении расчетов было сделано допущение – константы скоростей реакций олигомерных диаминов с аминодифениламинами  $k5$  (реакции 5-10, рис. 3) практически одинаковы. Для численного расчета были использованы экспериментальные данные, полученные в экспериментах при разных температурах (60 °С, 70 °С и 80 °С). Математическая модель процесса параметризовалась по константам с учетом допущения, что реакции с 5 по 10 имеют одинаковую константу. Далее, проводилось параметрическое интегрирование

уравнений с учетом минимизации ошибки между расчетными и полученными значениями по концентрациям анилина и МДА. Результат представлен в табл. 3.

**Сравнение данных**

Для верификации полученной модели была поставлена серия экспериментов для получения данных для 3-х разных изотерм (65 °С, 75 °С и 85 °С). Результаты были усреднены для каждой точки. Материальный баланс составлялся только по углероду.

Ниже представлены графики сравнения экспериментальных данных и расчетных (рис. 5). По табл. 3.

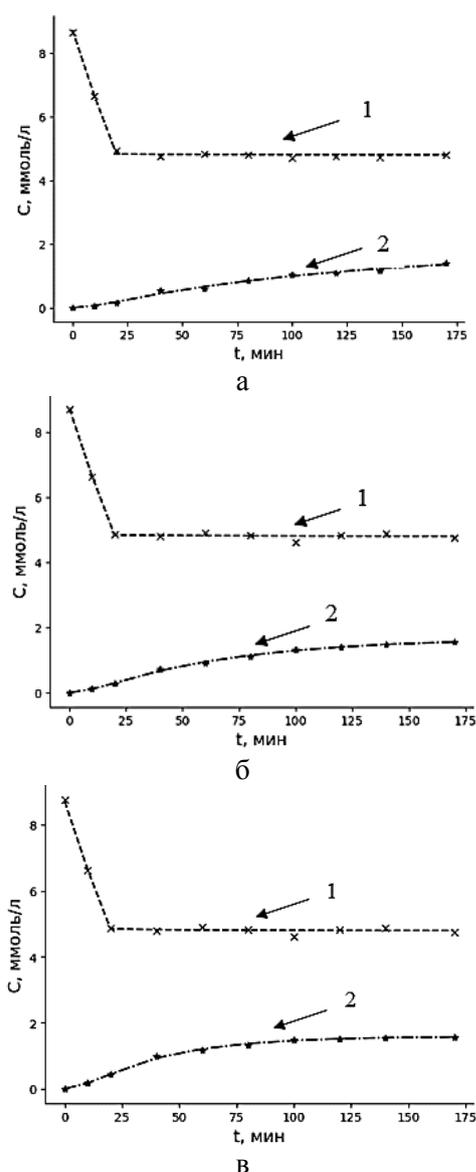


Рис. 4. Кинетические кривые реакции образования МДА при температурах: а) 60 °С; б) 70 °С; в) 80 °С. Концентрации: 1 – анилина, 2 – МДА. Точки – экспериментальные данные, пунктир – расчетные значения  
 Fig. 4. Kinetic curves of the reaction of MDA formation at temperatures: а) 60 °С; б) 70 °С; в) 80 °С. Concentrations: 1 – aniline, 2 – MDA. Dots – experimental data, dotted line – calculated values

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм получения МДА и полиМДА до сих пор является дискуссионным [10-13, 15-17]. Сложность обусловлена тем, что скорость взаимодействия анилина и формальдегида, по сути, определяется скоростью дозирования альдегида. После

окончания введения формальдегида происходят медленные реакции взаимодействия промежуточных веществ БА, БЗА с анилином и МДА. Также наличествуют конкурентные реакции, когда получаемый МДА взаимодействует с формальдегидом. При этом олигомерный набор МДА образуется в результате последовательных реакций. Наличие полупродукта БА и БЗА подтверждается спектрами МС и <sup>13</sup>С ЯМР [13]. Более того, при слишком быстром введении формальдегида могут протекать конкурентные реакции с образованием олигомеров БА и БЗА. Из-за сложности идентификации всех олигомеров, материальный баланс составлялся только по углероду, что может вносить ошибку в значения получаемых констант. Также в работе в силу большого количества определяемых констант необходимо было проводить серию одинаковых экспериментов для усреднения (брались медианные значения) получаемых результатов, данные получали с разбросом, с точками, не всегда входящими в доверительный интервал (при  $\alpha = 0,95$ ) [21]. И, пожалуй, самый важный момент – коэффициенты экстинкции как БА, БЗА, так и олигомеров брались по МДА, для пересчета получаемых концентраций, что, конечно, вносит дополнительную ошибку в определение получаемых констант. По полученным константам: константа первой реакции ( $k_1$ ) почти в 2 раза выше, чем второй ( $k_2$ ), при этом значения находятся в рамках одного порядка,  $k_3$  и  $k_4$  – имеют также близкие значения,  $k_5$  – имеет самое низкое значение (см. табл. 1, значения константы при  $T = 60$  °С). Это означает, что получение смеси поли-МДА лимитируется 5-ой реакцией ( $k_5$ ) (рис. 3) и последующими последовательными стадиями (также  $k_5$ , согласно допущению). Следовательно, приемлемый выход поли-МДА возможен при длительном (свыше 3 ч) выдерживании реакционной массы при температуре реакции.

### ВЫВОДЫ

Разработана кинетическая модель процесса получения МДА, адекватно описывающая экспериментальные данные, исходя из представлений о механизме реакции, позволяющая прогнозировать изменение концентраций реагентов и продуктов во времени в широком интервале варьирования условий реакции.

Адекватная кинетическая модель процесса может быть использована для проектирования и расчета модульной установки проточного или кольцевого укрупненного реактора.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Roose P, Eller K, Henkes E, Rossbacher R, Höke H.** Amines, Aliphatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2005. N 7 P. 356-362. DOI: 10.1002/14356007.a02\_001.
2. **O'Neil M.J.** An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station. 2006. 506 p.
3. **Dionisio K.L., Phillips K., Price P.S., Grulke C.M., Williams A., Biryol D., Hong T., Isaacs K.K.** The Chemical and Products Database, a resource for exposure-relevant data on chemicals in consumer products. *Sci. Data.* 2018. V. 5. DOI: 10.1038/sdata.2018.125.
4. **Lewis R.J.** Hawley's Condensed Chemical Dictionary. NY: John Wiley & Sons, Inc. 2007. V. 15. P. 385.
5. <https://www.epa.gov/chemical-data-reporting>. Дата обращения 10.10.23 г.
6. **O'Neill M.D.** Encyclopedia of chemicals, drugs and biological substances. New Jersey: Whitehouse Station. 2006. 506 p.
7. **Anne M. Benneker, Louis G.J. van der Ham, Bart de Waele, Arend Jan Zeeuw, Henk van den Berg.** Design and intensification of industrial DADPM process. *Chem. Eng. Proc. – Proc. Intens.* 2016. V. 109. P. 39-50. DOI: 10.1016/j.cep.2016.08.009.
8. **Amini B., Lovenkron S.** Aniline and its derivatives. Encyclopedia of chemical technology of the Kirk-Otmer. 2005.
9. **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.
10. **Шишанов М., Багомедов А.** Исследование в области получения полиаминов бескислотным катализом. Тезисы доклада Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых «Школа молодых новаторов». М.: ЗАО Университет. книга. 2020. Т. 2. С. 205-206.
11. **Moritz O. Haus, Tobias C. Keller, Jürgen Arras, Javier Pérez-Ramírez.** Advanced kinetic models through mechanistic understanding: Population balances for methylenedianiline synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 167. P. 317-326. DOI: 10.1016/j.ces.2017.02.008.
12. **Tsuyoshi Kugita, Shigekazu Hirose, Seitaro Namba.** Catalytic activity of zeolites for synthesis reaction of methylenedianiline from aniline and formaldehyde. *Catal. Today.* 2006. V. 111. N 3-4. P. 275-279. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.10.036.
13. **Chen Ye Wang, Hui Quan Li, Li Guo Wang, Yan Cao, Hai Tao Liu, Yi Zhang.** Insights on the mechanism for synthesis of methylenedianiline from aniline and formaldehyde through HPLC-MS and isotope tracer studies. *Chin. Chem. Lett.* 2012. V. 23. N 11. P. 1254-1258. DOI: 10.1016/j.ccllet.2012.10.001.
14. **Jinping Tian, Hualiang An, Xiaomeng Cheng, Xinqiang Zhao, Yanji Wang.** Synthesis of 4, 4'-methylenedianiline catalyzed by SO<sub>3</sub>H-functionalized ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 31. P. 7571-7579. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01519.
15. **Gergely Horvath, Alex Kummer, Zoltan Kozar, Tamas Varga.** Exploration and Model-Based Analysis of Reaction Mechanisms Related to the Formation of Methylenedianiline. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. N 10. P. 4297-4311. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c03450.
16. **Salzinger M., Lercher J. A.** Reaction network and mechanism of the synthesis of methylenedianiline over dealuminated Y-type zeolites. *Green Chem.* 2011. V. 13. V. 1. P. 149-155. DOI: 10.1039/C0GC00428F.

## REFERENCES

1. **Roose P, Eller K, Henkes E, Rossbacher R, Höke H.** Amines, Aliphatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2005. N 7 P. 356-362. DOI: 10.1002/14356007.a02\_001.
2. **O'Neil M.J.** An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station. 2006. 506 p.
3. **Dionisio K.L., Phillips K., Price P.S., Grulke C.M., Williams A., Biryol D., Hong T., Isaacs K.K.** The Chemical and Products Database, a resource for exposure-relevant data on chemicals in consumer products. *Sci. Data.* 2018. V. 5. DOI: 10.1038/sdata.2018.125.
4. **Lewis R.J.** Hawley's Condensed Chemical Dictionary. NY: John Wiley & Sons, Inc. 2007. V. 15. P. 385.
5. <https://www.epa.gov/chemical-data-reporting>. Date of application 10.10.23.
6. **O'Neill M.D.** Encyclopedia of chemicals, drugs and biological substances. New Jersey: Whitehouse Station. 2006. 506 p.
7. **Anne M. Benneker, Louis G.J. van der Ham, Bart de Waele, Arend Jan Zeeuw, Henk van den Berg.** Design and intensification of industrial DADPM process. *Chem. Eng. Proc. – Proc. Intens.* 2016. V. 109. P. 39-50. DOI: 10.1016/j.cep.2016.08.009.
8. **Amini B., Lovenkron S.** Aniline and its derivatives. Encyclopedia of chemical technology of the Kirk-Otmer. 2005.
9. **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. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2021. V. 64. N 4. P. 100-103 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6314.
10. **Shishanov M., Bagomedov A.** Research in the field of polyamine production by acid-free catalysis. Abstract of the report of the International Scientific Conference of promising developments of young scientists "School of young innovators". M.: ЗАО Университет. книга. 2020. V. 2. P. 205-206 (in Russian).
11. **Moritz O. Haus, Tobias C. Keller, Jürgen Arras, Javier Pérez-Ramírez.** Advanced kinetic models through mechanistic understanding: Population balances for methylenedianiline synthesis. *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 167. P. 317-326. DOI: 10.1016/j.ces.2017.02.008.
12. **Tsuyoshi Kugita, Shigekazu Hirose, Seitaro Namba.** Catalytic activity of zeolites for synthesis reaction of methylenedianiline from aniline and formaldehyde. *Catal. Today.* 2006. V. 111. N 3-4. P. 275-279. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.10.036.
13. **Chen Ye Wang, Hui Quan Li, Li Guo Wang, Yan Cao, Hai Tao Liu, Yi Zhang.** Insights on the mechanism for synthesis of methylenedianiline from aniline and formaldehyde through HPLC-MS and isotope tracer studies. *Chin. Chem. Lett.* 2012. V. 23. N 11. P. 1254-1258. DOI: 10.1016/j.ccllet.2012.10.001.
14. **Jinping Tian, Hualiang An, Xiaomeng Cheng, Xinqiang Zhao, Yanji Wang.** Synthesis of 4, 4'-methylenedianiline catalyzed by SO<sub>3</sub>H-functionalized ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 31. P. 7571-7579. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01519.
15. **Gergely Horvath, Alex Kummer, Zoltan Kozar, Tamas Varga.** Exploration and Model-Based Analysis of Reaction Mechanisms Related to the Formation of Methylenedianiline. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. N 10. P. 4297-4311. DOI: 10.1021/acs.iecr.2c03450.

17. **Wang C., Li H., Cao Y., Liu H.** Thermodynamic analysis on synthesis of 4, 4-methylenedianiline by reaction of aniline and formaldehyde. *CIESC J.* 2012. V. 63. N 8. P. 2348-2355.
18. **Pablo Botella, A. Corma, Robert H. Carr, Christopher J. Mitchell.** Towards an industrial synthesis of diamino diphenyl methane (DADPM) using novel delaminated materials: A breakthrough step in the production of isocyanates for polyurethanes. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 398. N 1-2. P. 143-149. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.03.026.
19. **Salzinger M., Fichtl M.B., Lercher J.A.** On the influence of pore geometry and acidity on the activity of parent and modified zeolites in the synthesis of methylenedianiline. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 393. N 1-2. P. 189-194. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.11.040.
20. **Ka Yan Cheung, Carlos Marquez, KU Leuven, Patrick Tomkins, Andrei-Nicolae Parvulescu.** Lewis acid solid catalysts for the synthesis of methylenedianiline from aniline and formaldehyde. *J. Catal.* 2021. V. 400. P. 114-123. DOI: 10.1016/j.jcat.2021.05.031.
21. **Хасратян А.Х., Алексанян А.Г., Аггарян Х.С., Данагулян Г.Г.** Водный раствор п- метилморфолин-п-оксида как новая среда для алкилирования гетероциклических соединений. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 6-22. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6485.
16. **Salzinger M., Lercher J. A.** Reaction network and mechanism of the synthesis of methylenedianiline over dealuminated Y-type zeolites. *Green Chem.* 2011. V. 13. V. 1. P. 149-155. DOI: 10.1039/C0GC00428F.
17. **Wang C., Li H., Cao Y., Liu H.** Thermodynamic analysis on synthesis of 4, 4-methylenedianiline by reaction of aniline and formaldehyde. *CIESC J.* 2012. V. 63. N 8. P. 2348-2355.
18. **Pablo Botella, A. Corma, Robert H. Carr, Christopher J. Mitchell.** Towards an industrial synthesis of diamino diphenyl methane (DADPM) using novel delaminated materials: A breakthrough step in the production of isocyanates for polyurethanes. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 398. N 1-2. P. 143-149. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.03.026.
19. **Salzinger M., Fichtl M.B., Lercher J.A.** On the influence of pore geometry and acidity on the activity of parent and modified zeolites in the synthesis of methylenedianiline. *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 393. N 1-2. P. 189-194. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.11.040.
20. **Ka Yan Cheung, Carlos Marquez, KU Leuven, Patrick Tomkins, Andrei-Nicolae Parvulescu.** Lewis acid solid catalysts for the synthesis of methylenedianiline from aniline and formaldehyde. *J. Catal.* 2021. V. 400. P. 114-123. DOI: 10.1016/j.jcat.2021.05.031.
21. **Hasratyan A.H., Aleksanyan A.G., Danagulyan G.G., Attaryan H.S.** Aqueous solution of N-methylmorpholine-N-oxide as a new medium for alkylation of heterocyclic compounds. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 1. P. 6-22. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6485.

Поступила в редакцию 07.12.2023

Принята к опубликованию 30.01.2024

Received 07.12.2023

Accepted 30.01.2024