

Научно-исследовательский журнал «**Chemical Bulletin**»

<https://cb-journal.ru>

2024, Том 7, № 2 / 2024, Vol. 7, Iss. 2 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>

Научная статья / Original article

УДК 661.727.8

DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-2-43-52

## Оптимизация типового процесса конденсации на примере синтеза изофорона в микроканале

<sup>1</sup> Шишанов М.В. \*,

<sup>1</sup> Кук Х.Г.,

<sup>2</sup> Тамбура Б.,

<sup>3</sup> Чжоу Ю.,

<sup>1</sup> Передовая инженерная школа химического инжиниринга и машиностроения,  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

<sup>2</sup> Университет науки и технологии Бамако, Мали,

<sup>3</sup> Нанкинский университет науки и технологий, Китай,

\* Ответственный автор E-mail: [shishanov.m.v@muctr.ru](mailto:shishanov.m.v@muctr.ru)

**Аннотация:** работа посвящена способу получения изофорона в микроканале. Проведена численная и экспериментальная оптимизация процесса получения изофорона в микроканале. Изофоро́н – ненасыщенный циклический кетон, широко использующийся в промышленности в качестве растворителя нитроцеллюлозных красок, а также в качестве промежуточного вещества для синтеза других соединений. Синтез проводили в микроканалах. Микроканалы представляют из себя каналы диаметром меньше 1 мм. Их основная особенность – возможность проведения различных типов реакций, требующих высокие давления и температуры. За счёт небольшого внутреннего объёма, все процессы, протекающие в них, легко интенсифицируются, можно достигать высокой точности и эффективности эксперимента. Варьировались такие параметры, как температура реакции и расход реагентов. Использовался новый подход к проведению эксперимента, основанный на минимизации используемых параметров регулирования и правильному их комбинированию. Такой подход требует высокой точности и воспроизводимости результатов, поэтому лучшим выбором для таких задач являются микроканалы, используемые в данной работе. Разработана математическая модель реакции, основанная на системах уравнений разной сложности. Построены трехмерные и двухмерные контурные диаграммы, позволяющие визуализировать математическую модель процесса. Установлены наилучшие технологические параметры процесса.

**Ключевые слова:** технология микрореакций, изофоро́н, оптимальные параметры, математическая модель

**Для цитирования:** Шишанов М.В., Кук Х.Г., Тамбура Б., Чжоу Ю. Оптимизация типового процесса конденсации на примере синтеза изофорона в микроканале // Chemical Bulletin. 2024. Том 7. № 2. С. 43 – 52.  
DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-2-43-52

Поступила в редакцию: 19 марта 2024 г.; Одобрена после рецензирования: 18 мая 2024 г.; Принята к публикации: 20 июня 2024 г.

### Optimization of a typical condensation process using the example of isophorone synthesis in a microchannel

<sup>1</sup> Shishanov M.V. \*,

<sup>1</sup> Kuk Kh.G.,

<sup>2</sup> Tambura B.,

<sup>3</sup> Chou Yu.,

<sup>1</sup> Advanced Engineering School of Chemical Engineering and Mechanical Engineering,

D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,

<sup>2</sup> Bamako University of Science and Technology, Mali,

<sup>3</sup> Nanjing University of Science and Technology, China,

\* Corresponding author E-mail: shishanov.m.v@muctr.ru

**Abstract:** the work is devoted to the method of obtaining isophorone in a microchannel. Numerical and experimental optimization of the process of obtaining isophorone in a microchannel has been carried out. Isophorone is an unsaturated cyclic ketone, widely used in industry as a solvent for nitrocellulose paints, as well as as an intermediate for the synthesis of other compounds. The synthesis was carried out in microchannels. Microchannels are channels with a diameter of less than 1 mm. Their main feature is the possibility of carrying out various types of reactions requiring high pressures and temperatures. Due to the small internal volume, all processes occurring in them are easily intensified, high accuracy and efficiency of the experiment can be achieved. Parameters such as reaction temperature and reagent consumption varied. A new approach to conducting the experiment was used, based on minimizing the control parameters used and combining them correctly. This approach requires high accuracy and reproducibility of the results, so the microchannels used in this work are the best choice for such tasks. A mathematical model of the reaction based on systems of equations of varying complexity has been developed. Three-dimensional and two-dimensional contour diagrams are constructed to visualize the mathematical model of the process. The best technological parameters of the process have been established.

**Keywords:** technology of microreactions, isoforon, optimal parameters, mathematical model

**For citation:** Shishanov M.V., Kuk Kh.G., Tambura B., Zhou Yu. Optimization of a typical condensation process using the example of isophorone synthesis in a microchannel. Chemical Bulletin. 2024. 7 (2). P. 43 – 52. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-2-43-52

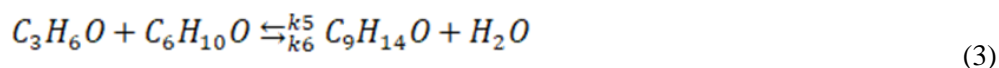
The article was submitted: March 19, 2023; Approved after reviewing: May 18, 2024; Accepted for publication: June 20, 2024.

## Введение

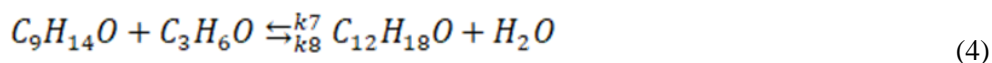
Изофорон является промышленным химическим веществом, представляющий из себя ненасыщенный циклический кетон [1]. Изофорон используется в лакокрасочной промышленности как высококипящий растворитель для физически высушиваемых красок и красок горячей сушки, а также для синтеза некоторых органических соединений [2].

Основной метод производства изофорона – это жидкофазная самоконденсация, известная как процесс Шольвена [3], в основном катализируется с использованием гомогенных щелочных катализаторов, в основном водных растворов гидроксида натрия или гидроксида калия.

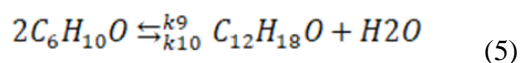
Процесс получения изофорона состоит из следующих стадий: цепочка реакций инициируется



Перекрестная конденсация между различными кетонами – ацетоном и изофороном – приводит к

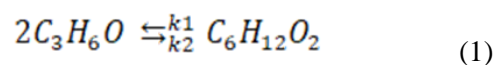


Кроме того, две молекулы мезитилоксида могут дополнительно конденсироваться с образованием ксилитонов [4].

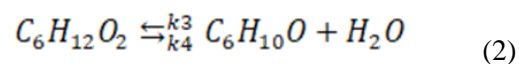


Классическое аппаратное оформление процесса – это автоклав с мешалкой [5], щелочь до-

конденсацией двух молекул ацетона ( $C_3H_6O$ ) с образованием диацетонового спирта ( $C_6H_{12}O_2$ ).



Далее, ввиду каталитических условий (с использованием гидроксида калия: КОН в качестве катализатора) этот спирт быстро обезвоживается до мезитилоксида ( $C_6H_{10}O$ ).



Мезитилоксид может конденсироваться с ацетоном с образованием изофорона линейного дионофорона, который быстро циклизуется с образованием изофорона ( $C_9H_{14}O$ ) в двух изомерных формах, обозначенных и воды  $H_2O$ .

образованию продукта разложения изофорона: изоксилитона.

бавляют отдельно, момент начала реакции считают добавление щёлочи. В работе [6] был рассмотрен способ получения изофорона в микрокапиллярных каналах. Преимущества использования микрокапиллярных каналов следующие:

1. Небольшой объём реакционной зоны, позволяющий установить изотермический процесс.

2. Как следствие, высокая контролируемость процесса и возможность его интенсификации.

3. Упрощенное перемешивание с помощью диффузии в малых объемах жидкости. Данный тип смешения неоднократно показал свою эффективность для микроканалов [7].

4. Возможность масштабирования данного процесса [6]

5. Также ввиду небольших диаметров, в процессе подачи жидкости создаются большие давления, что также удовлетворяет требованиям данной реакции.

6. Исходя из вышеперечисленного, микроканалы позволяют увеличить выход продукта и селективность исходных реагентов, а также значительно упростить проведение реакции.

Селективность реагентов определяется смешением, а продолжительность взаимодействия компонентов, обусловленная длиной канала или расходами реагентов обуславливается кинетическими особенностями реакции. При избыточной длине канала в результате большого количества местных сопротивлений [7] в проточном капиллярном реакторе (микроканале) наблюдается закупорка канала [8-10].

Цель данной работы - оптимизация процесса получения изофорона с помощью нового подхода к планированию эксперимента. Данный подход требует высокой точности полученных результатов, что обуславливает использование микроканалов для достижения требуемого результата.

## Материалы и методы исследований

### Исходные материалы

Ацетон, х.ч. (РУСХИМ), гидроксид натрия, 10%-ный водный раствор (РУСХИМ), диацетоновый спирт, х.ч. (Химмед), вода дистиллированная

РУСХИМ по ГОСТ Р 58144-2018, азот, о.с.ч. (Промгаз), высокотемпературное масло ПМС200 (РУСХИМ).

### Методы измерений

Подтверждение получения промежуточных продуктов с помощью ЯМР-спектроскопии. Количественное содержание получаемого продукта в реакционной массе определяли посредством ГЖХ [Кристалл 5000, насадочная колонка, 15 метров, катарометр].

### Оборудование

Микрокапиллярный проточный реактор, представляющий из себя капилляр 1/16 дюйма, с внутренним диаметром 0,75 мм, шприцевой насос SPLab01 (объем шприца 150 мл.), высокотемпературная печь для нагрева, контроллер температуры TPM1.

### Методика

Предварительно были приготовлены реагенты: 111 мл. ацетона, 35 мл. воды дистиллированной, 3.5 мл. 10%-го раствора натриевой щёлочи. После перемешивания всех компонентов, они были помещены в шприц насоса для дальнейшей транспортировки.

Технологическая линия представлена на рис. 1. Технологический процесс заключается в следующем: исходные компоненты подают из шприцевого насоса 1, позволяющего обеспечить поток без пульсаций, в кварцевую трубку 5 с накрученными внутри микрокапиллярами из нержавеющей стали 2 (внутренний диаметр 1 мм). Трубка 5 расположена в проточной печи 6, оснащенной ПИД-регулятором температуры 7. В дальнейшем реакционная масса поступает в теплообменник 3 с циркулирующим хладагентом (температура -5 градусов Цельсия), после чего охлажденную смесь подают в емкость для сбора продукта 4.

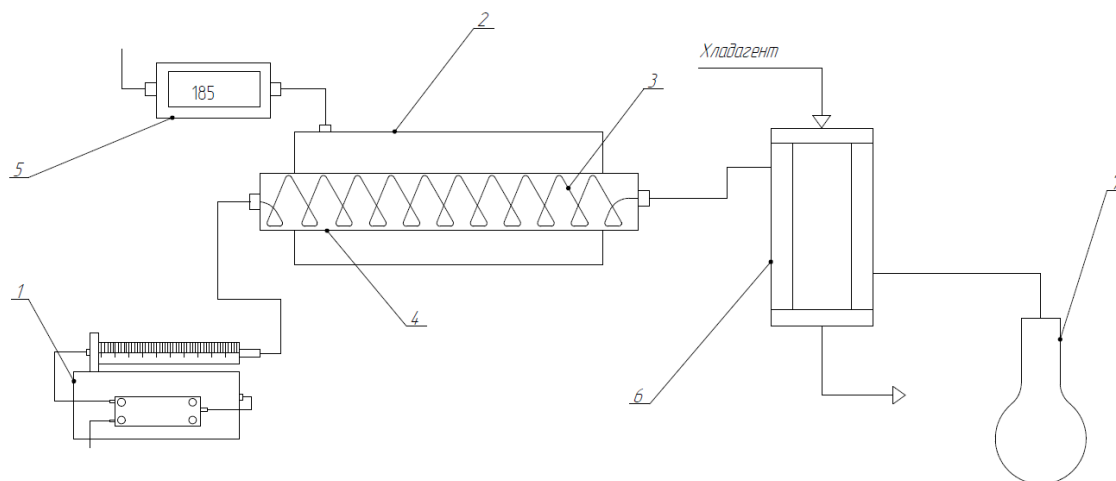


Рис. 1. Схема установки получения изофорона в микрокапиллярах.

Fig. 1. The scheme of the installation for obtaining isophorone in microcapillaries.

При проведении серии экспериментов варьировались следующие параметры: температура ( $t$ , °C) и расход ( $F$ , мл/мин).

На рис. 2 и в табл. 1 представлен план эксперимента по оптимизации процесса получения продукта в микроканале.

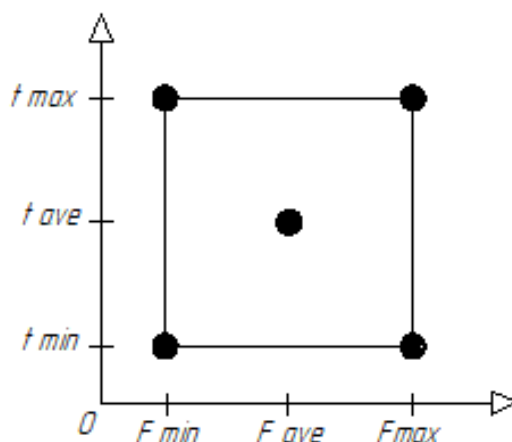


Рис. 2. План эксперимента.

Fig. 2. The plan of the experiment.

### Результаты и обсуждения

В таблице ниже (табл. 1) показаны результаты первых 6 экспериментов, полученные в результате реакции в микроканалах. Полученные в экспериментах отклики заметно отличаются. Два экспе-

римента, соответствующие центральной точке дали одинаковые результаты, что указывает на отсутствие шума в системе. Тем не менее для получения более качественных результатов потребовались дополнительные эксперименты.

Таблица 1

План эксперимента для построения математической модели.

Table 1

An experiment plan for building a mathematical model.

Номер эксперимента	t, °C	F, л/мин	Выход, моль/м <sup>3</sup>	Объём реакционной зоны, мл	Время пребывания, с
1	165	1	5	1.96	117.6
2	165	2	4.5	1.96	59
3	175	1.5	6.5	1.96	78
4	175	1.5	6.5	1.96	78
5	185	2	6.75	1.96	50
6	185	1	7	1.96	117.6

Создана математическая модель, отражающая зависимость между заранее определенными факторами и критерием «Выход конечного продукта». К прочим особенностям поверхностей отклика очевидно относится повышение выхода продукта при уменьшении времени пребывания реагентов. Заметно также, что на значение выхода оказывает значительное влияние высокая температура процесса.

Анализ отклика по концентрации продукта выявил существенную взаимосвязь между факторами «выход-температура», и «выход — расход». График математической модели показывает влияние взаимодействия факторов на реакцию (рис. 3).

Уравнение математической модели следующее:

$$z = a * x^2 + b * y^2 + c * x + d * y + e$$

где, z – выход продукта, x – температура, y – расход реагентов, a, b, c, d, e – коэффициенты. Здесь,

$$a = -41,1, b = 1.64 * 10^4, c = 1.44 * 10^4, d = -4.93 * 10^4, e = -1.22 * 10^6.$$

Погрешность модели – 2%.

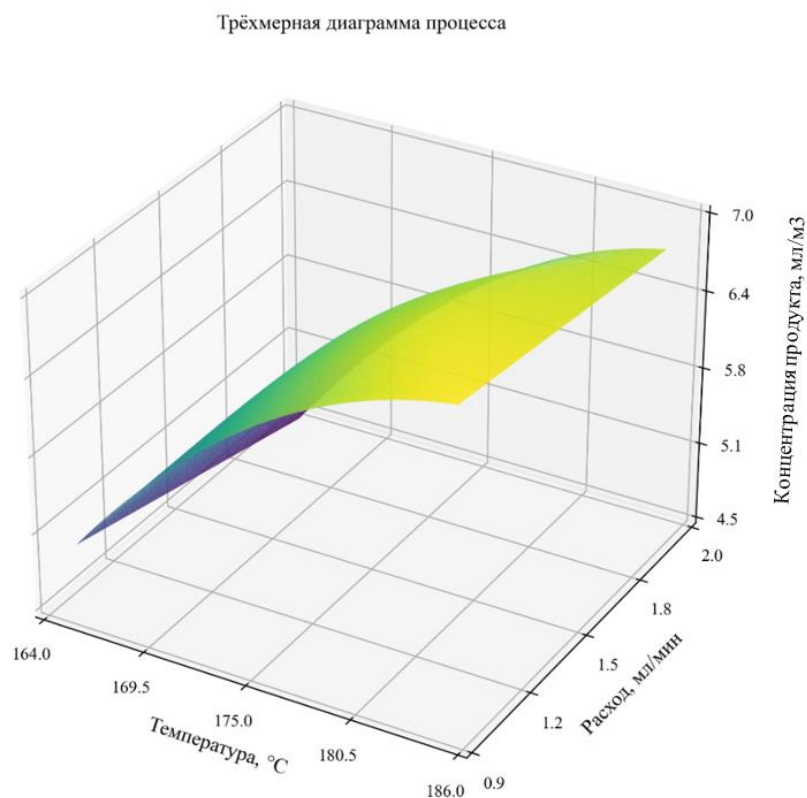


Рис. 3. Влияние параметров на выход продукта.

Fig. 3. Influence of parameters on product output.

Использование данного метода позволит определить наилучшие возможные условия реакции. В представленном примере самый высокий выход был достигнут при высокой температуре и низком

расходе. Эти условия соответствуют нижнему правому углу контурной диаграммы (на границе условий эксперимента) (рис. 4).

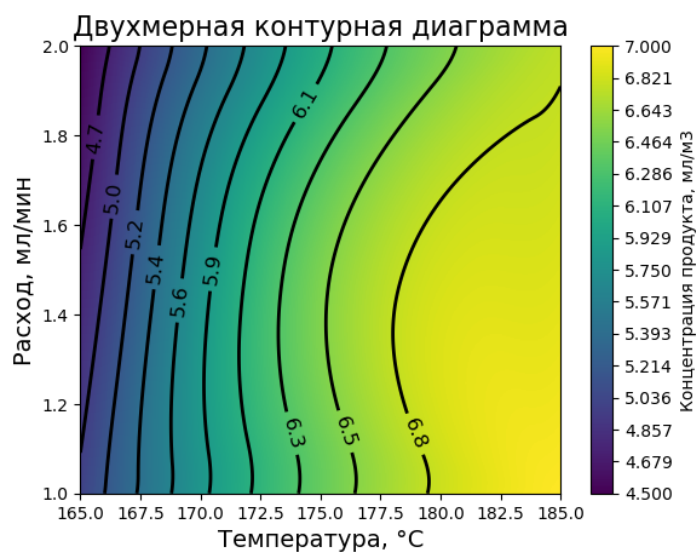


Рис. 4. Контурная диаграмма процесса.

Fig. 4. Contour diagram of the process.

Контурная диаграмма также показывает, что оптимальные условия, по всей видимости, еще не достигнуты и, таким образом, результат может быть улучшен с помощью дальнейших исследований по методу планирования эксперимента.

### Выводы

В работе проведена оптимизация процесса получения изофорона в микроканале, а также выявлены наиболее эффективные параметры процесса. Экспериментальная оптимизация

Получены следующие результаты: созданы математические модели процесса в виде трёхмерных и двухмерных контурных диаграмм процесса. Наиболее оптимальные параметры для текущего процесса – минимальный расход (1 мл/мин) и максимальная температура (185°C). Модель также может быть улучшена путём проведения дополнительных экспериментов внутри заданных значений и расширения границ варьирования параметров.

### Список источников

1. Timm Ruther, Marc-Andre Muller, Werner Bonrath, Matthias Eisenacher. The Production of Isophorone // Encyclopedia. 2023. № 3. P. 224 – 244. DOI: 10.3390/encyclopedia3010015
2. Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Simona Bennici, Aline Auroux, Salvador Ordóñez, Role of surface intermediates in the deactivation of Mg single bonder mixed oxides in acetone self-condensation: A combined DRIFT and ex situ characterization approach // Journal of Catalysis. 2015. № 329. P. 1 – 9. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.04.029
3. Jun Mei, Zhirong Chen, Shenfeng Yuan, Jianyong Mao, Haoran Li, Hong Yin. Kinetics of Isophorone Synthesis via Self-Condensation of Supercritical Acetone // Chemical Engineering Technology. 2016. № 39. P. 1867 – 1874. <https://doi.org/10.1002/ceat.2016000806>
4. Yan Liu, Wen Yan Luo, YMgAl-LDO Synthesis and its Catalytic Performance for Preparation of Isophorone by Condensation of Acetone // Current Micro-Nano Science and Technology. 2015. № 1118. P. 265 – 269. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1118.265>
5. Daniela Lovric A., Jean Elena Pat. 2023040249 Japan, The production of Isophorine. 2023.
6. Thomas W Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis // John Wiley & Sons Limited. 2011. P. 5.
7. Шишанов М.В., Кук Х.Г., Досов К.А., Яшунин Д.В., Большаков И.А., Морозов Н.В. Моделирование проточных микрореакторов // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2023. № 75 (3). С. 97 – 106.
8. Шишанов М.В., Кук Х.Г., Досов К.А., Яшунин Д.В., Большаков И.А., Морозов Н.В. Смешение в микрофлюидике // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2023. № 4 (76). С. 103 – 109.



9. Chaoqun Y., Yuchao Z., Haiyun M. Two-phase flow and mass transfer in microchannels: A review from local mechanism to global models // *Chemical Engineering Science*. 2021. № 229. P. 116 – 117. DOI: 10.1016/j.ces.2020.116017

10. Dey R., Buness C.M., Hokmabad B.V. et al. Oscillatory rheotaxis of artificial swimmers in microchannels // *Nat Commun*. 2022. № 13. P. 29 – 52. DOI: 10.1038/s41467-022-30611-1

### References

1. Timm Ruther, Marc-Andre Muller, Werner Bonrath, Matthias Eisenacher. The Production of Isophorone. *Encyclopedia*. 2023. No. 3. P. 224 – 244. DOI: 10.3390/encyclopedia3010015

2. Jorge Quesada, Laura Faba, Eva Díaz, Simona Bennici, Aline Auroux, Salvador Ordóñez, Role of surface intermediates in the deactivation of Mg single bond mixed oxides in acetone self-condensation: A combined DRIFT and ex situ characterization approach. *Journal of Catalysis*. 2015. No. 329. P. 1 – 9. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.04.029

3. Jun Mei, Zhirong Chen, Shenfeng Yuan, Jianyong Mao, Haoran Li, Hong Yin. Kinetics of Isophorone Synthesis via Self-Condensation of Supercritical Acetone. *Chemical Engineering Technology*. 2016. No. 39. P. 1867 – 1874. <https://doi.org/10.1002/ceat.2016000806>

4. Yan Liu, Wen Yan Luo, YMGAl-LDO Synthesis and its Catalytic Performance for Preparation of Isophorone by Condensation of Acetone. *Current Micro-Nano Science and Technology*. 2015. No. 1118. P. 265 – 269. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1118.265>

5. Daniela Lovric A., Jean Elena Pat. 2023040249 Japan, The production of Isophorone. 2023.

6. Thomas W Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis. John Wiley & Sons Limited. 2011. P. 5.

7. Shishanov M.V., Kuk H.G., Dosov K.A., Yashunin D.V., Bolshakov I.A., Morozov N.V. Modeling of flow microreactors. *Modern high-tech technologies. Regional application*. 2023. No. 75 (3). P. 97 – 106.

8. Shishanov M.V., Kuk H.G., Dosov K.A., Yashunin D.V., Bolshakov I.A., Morozov N.V. Mixing in microfluidics. *Modern science-intensive technologies. Regional application*. 2023. No. 4 (76). P. 103 – 109.

9. Chaoqun Y., Yuchao Z., Haiyun M. Two-phase flow and mass transfer in microchannels: A review from local mechanism to global models. *Chemical Engineering Science*. 2021. No. 229. P. 116 – 117. DOI: 10.1016/j.ces.2020.116017

10. Dey R., Buness C.M., Hokmabad B.V. et al. Oscillatory rheotaxis of artificial swimmers in micro-channels. *Nat Commun*. 2022. No. 13. P. 29 – 52. DOI: 10.1038/s41467-022-30611-1

**Информация об авторах**

Шишанов М.В., кандидат химических наук, исполняющий обязанности заведующего кафедрой химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, <https://orcid.org/0000-0003-2861-5878>, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9, [shishanov.m.v@muctr.ru](mailto:shishanov.m.v@muctr.ru)

Кук Х.Г., <https://orcid.org/0009-0005-7115-6760>, Передовая инженерная школа химического инжиниринга и машиностроения Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9, [kuk.khristofor@inbox.ru](mailto:kuk.khristofor@inbox.ru)

Тамбура Бакари, инженер кафедры химической технологии пластических масс, аспирант, <https://orcid.org/0009-0009-5931-9757>, Университет науки и технологии Бамако, Мали, [tamboura.bakary@yahoo.fr](mailto:tamboura.bakary@yahoo.fr)

Чжоу Юйян, Нанкинский университет науки и технологий, Китай, [spikespikespike6666@gmail.com](mailto:spikespikespike6666@gmail.com)

© Шишанов М.В., Кук Х.Г., Тамбура Бакари, Чжоу Юйян, 2024