

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

<https://cb-journal.ru>

2024, Том 7, № 3 / 2024, Vol. 7, Iss. 3 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>

Научная статья / Original article

УДК 54.057

DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-3-34-48

Синтез 4,4'-метилендианилин (МДА) в микроканале

¹ Шишанов М.В.,

¹ Яиунин Д.В.,

¹ Цветков И.Д.,

¹ Кук Х.Г.,

² Чжоу Ю.,

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

² Нанкинский университет науки и технологий, Китай,

* Ответственный автор E-mail: shishanov.m.v@muctr.ru

Аннотация: работа посвящена способу получения 4,4'-метилендианилин (МДА) в микроканале. МДА производят в промышленных масштабах, в основном как предшественник полиуретанов. Также это соединение применяется в качестве отвердителя эпоксидных смол, покрытия проводов, а также в армированных композитных материалах. Синтез МДА сопровождается высокими колебаниями температурами, а ограничивающим фактором выступает скорость массообмена. Данные проблемы может решить микрофлюидика. Микрореакторы работают в проточном исполнении в ламинарном режиме течения. Благодаря небольшому диффузионному пути молекул, распределение концентраций и температуры идет быстро. Это в свою очередь повышает выход продукта, улучшает контроль реакции. Также это важно в многофазных процессах, где процесс массообмена идет на границе раздела фаз. Именно микрофлюидика позволяет точно контролировать площадь межфазного взаимодействия, что критично для данных процессов. Однако при синтезе МДА нарастает вязкость за счет образования олигомеров, что может закупорить микроканал. Проведён процесс численного моделирования, выявивший снарядное течение в микроканале, что было также подтверждено при проведении синтеза. Составлен многофакторный эксперимент, необходимый для определения оптимальных условий синтеза. Варьировались такие параметры, как температура реакции, соотношение компонентов, время пребывания. Для успешного проведения синтеза использовался дизайн эксперимента. На основании вышеперечисленных параметров, построены двухмерные и трёхмерные контурные диаграммы, представляющие из себя математические модели исследуемого процесса. Благодаря их комбинированию, были установлены оптимальные технологические параметры процесса.

Ключевые слова: малотоннажная химия, технология микрореакций, 4,4'-метилendiанилин, микроканал, микрофлюидика, моделирование, многофакторный эксперимент, оптимальные параметры

Для цитирования: Шишанов М.В., Яшунин Д.В., Цветков И.Д., Кук Х.Г., Чжоу Ю. Синтез 4,4'-метилendiанилин (МДА) в микроканале // Chemical Bulletin. 2024. Том 7. № 3. С. 34 – 48. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-3-34-48

Поступила в редакцию: 22 мая 2024 г.; Одобрена после рецензирования: 24 июля 2024 г.; Принята к публикации: 28 августа 2024 г.

Synthesis of 4,4'-methylenedianiline (MDA) in the microchannel

¹ Shishanov M.V.,

¹ Yashunin D.V.,

¹ Tsvetkov I.D.,

¹ Kuk Kh.G.,

² Zhou Yu.,

¹ D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology,

² 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 4,4'-methylenedianiline (MDA) in a microchannel. MDA is produced on an industrial scale, mainly as a precursor to polyurethanes. This compound is also used as a hardener for epoxy resins, wire coatings, as well as in reinforced composite materials. The synthesis of MDA is accompanied by high temperature fluctuations, and the limiting factor is the rate of mass transfer. Microfluidics can solve these problems. The microreactors operate in a flow-through design in a laminar flow mode. Due to the small diffusion path of the molecules, the distribution of concentrations and temperatures is fast. This in turn increases the yield of the product, improves reaction control. It is also important in multiphase processes, where the mass transfer process takes place at the phase interface. It is microfluidics that allows precise control of the area of interfacial interaction, which is critical for these processes. However, during the synthesis of MDA, viscosity increases due to the formation of oligomers, which can clog the microchannel. A numerical simulation process was carried out, which revealed the projectile flow in the microchannel, which was also confirmed during the synthesis. A multifactorial experiment has been compiled, which is necessary to determine the optimal synthesis conditions. Parameters such as reaction temperature, component ratio, and residence time varied. The design of the experiment was used for successful synthesis. Based on the above parameters, two-dimensional and three-dimensional contour diagrams are constructed, representing mathematical models of the process under study. Due to their combination, the optimal technological parameters of the process were established.

Keywords: low-tonnage chemistry, microreaction technology, 4,4'-methylenedianiline, microchannel, microfluidics, modeling, multifactorial experiment, optimal parameters

For citation: Shishanov M.V., Yashunin D.V., Tsvetkov I.D., Kuk Kh.G., Zhou Yu. Synthesis of 4,4'-methylenedianiline (MDA) in the microchannel. Chemical Bulletin. 2024. 7 (3). P. 34 – 48. DOI: 10.58224/2619-0575-2024-7-3-34-48

The article was submitted: May 22, 2024; Approved after reviewing: July 24, 2024; Accepted for publication: August 28, 2024.

Введение

4,4'-метилendiанилин (МДА) – это химическое вещество, применяющиеся в малотоннажном и среднетоннажном синтезе. Преимущественно МДА используется для синтеза метилendifенилдиизоцианата (дифенилметандиизоцианат, МДИ), который далее идет на производство полиуретанов. МДИ занимает 61% в мировом производстве диизоцианатов, а получаемые из него полиуретаны имеют рынок более чем 70 млрд. долларов [1]. Полиуретаны используются в строительстве, ав-

томобильной промышленности, тяжелом машиностроении, медицине. Сам по себе МДА применяется в качестве отвердителя эпоксидных смол, покрытия проводов, а также в армированных композитных материалах. Таким образом, МДА – это важное химическое вещество, синтез которого необходимо изучать и развивать.

Главный способ синтеза МДА – реакция формальдегида с анилином в присутствии кислотного катализатора, чаще всего соляной кислоты.

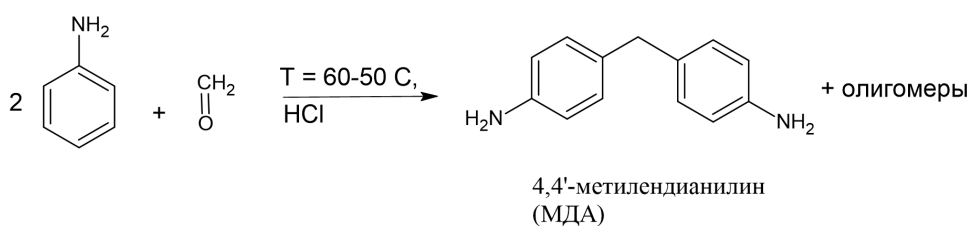


Рис. 1. Схема получения МДА - кислотно-катализируемая реакция формальдегида с анилином.

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

Процесс сопровождается синтезом побочных продуктов – 2,4'-метилendiанилина, 2,2'-метилendiанилин, олигомеров МДА с 3-8 фенильными кольцами (поли-МДА). Также в ходе реак-

ции образуются промежуточные вещества, в них входят так называемые линейные и циклические аминалы, которые под действием кислоты превращаются в МДА и поли-МДА.

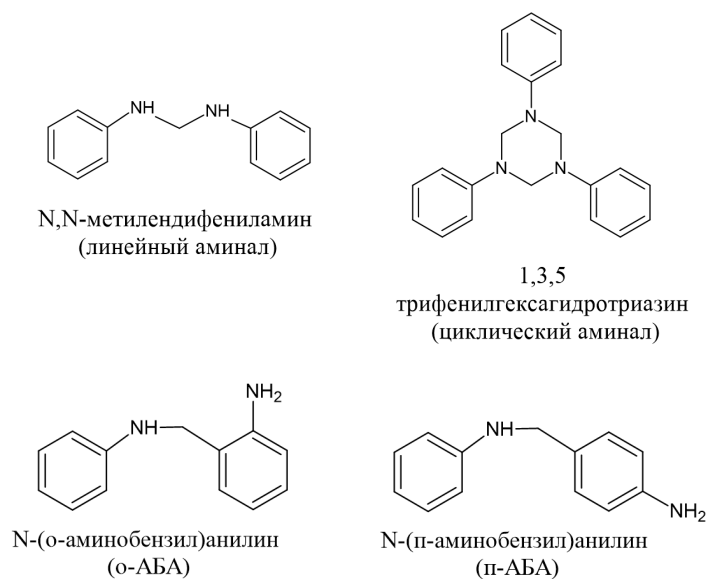


Рис. 2. Промежуточные продукты реакции синтеза МДА: линейный и циклический аминалы, о-АБА и п-АБА.

Fig. 2. Intermediate products of the MDA synthesis reaction: linear and cyclic aminals, o-ABA and p-ABA.

Состав продукта зависит от мольного соотношения анилин: формальдегид, количества кислоты, температуры.

Механизм реакции получения МДА при кислотном катализе – исследуемый вопрос [2, 3]. Основная теория состоит в том, что на первом этапе идет реакция конденсации с образованием промежуточных продуктов, в основном N,N-метиленидифениламина. Далее эти продукты, в присутствии кислоты, вступают в реакцию перегруппировки, в результате чего образуется МДА и поли-МДА [4].

Однако кислотный катализ имеет и свои минусы: кислоту нужно нейтрализовать, а потом очистить сточные воды. Сами минеральные кислоты являются очень агрессивными веществами. Все это ведет к дополнительным затратам на оборудование и реагенты. Поэтому идут разработки других катализаторов.

Одно из направлений – это поиск эффективного гетерогенного катализатора [5]. Чаще всего используют разнообразные цеолиты. Они позволяют

получить продукт с приемлемым выходом и селективностью. Однако у них есть большой минус – у данных катализаторов быстро происходит дезактивация. В среднем такой катализатор теряет половину своей активности за 8 часов работы. Также существуют разработки, основанные на кислотах Льюиса [6], а также включающие использование ионных жидкостей [7].

Таким образом, можно сделать вывод, что до сих пор стандартный кислотный катализ, с помощью соляной кислоты, является наилучшим способом производства МДА. В данном способе используются дешевые реагенты, каталитическая активность высокая, а выход и селективность приемлемы. Однако существуют и определенные проблемы. Данная реакция является сильно экзотермической. При смешивании реагентов происходит большой скачок температур, который может привести к образованию побочных продуктов. Также, скорость химической реакции сильно превышает скорость равномерного перемешивания реагентов: ограничивающий фактор заключается в медлен-

ном массообмене.

Современные микрофлюидные технологии призваны устранить оба этих негативных фактора. Микрореактора работают в проточном исполнении в ламинарном режиме течения. Благодаря небольшому диффузионному пути молекул, распределение концентраций и температуры идет быстро. Это в свою очередь повышает выход продукта, улучшает контроль реакции [8-10]. Также это важно в многофазных (например, жидкость-жидкость) процессах, где процесс массообмена идет на границе раздела фаз [11-13]. Именно микрофлюидика позволяет точно контролировать площадь межфазного взаимодействия, что критично для данных процессов. Проточное исполнение же открывает большие возможности по контролю кинетики химической реакции, так как в данном случае она зависит от времени пребывания, которое легко контролируется скоростью подачи реагентов [14]. Именно поэтому в данной работе будет исследоваться процесс получения МДА, в присутствии соляной кислоты.

У микрореакторов есть один важный недостаток: микроканалы могут закупориться твердыми частицами или вязкой жидкостью. А в процессе получения МДА как раз идет нарастание вязкости среды, за счет образования олигомеров. Поэтому важно найти оптимальные характеристики процесса для увеличения выхода, при этом не перейдя за критические характеристики вязкости.

Таким образом, цель данной работы – отработка синтеза 4,4'-метилendiанилина (МДА) в микроканале, а также поиск оптимальных условий для данного процесса.

Материалы и методы исследований

Исходные материалы

Анилин (Русхим, хч), формальдегид (Русхим,

37% раствор), вода дистиллированная, водный раствор HCl (Русхим, 32% водный раствор).

Методы измерений

Количественное содержание получаемых олигомеров в реакционной массе определяли посредством ВЭЖХ (Стайер; C18; длина волны: 215 нм; элюент: вода-ацетонитрил (1:1); скорость потока: 1 мл/мин; температура: 23°C; влажность: 30%).

Оборудование

Два шприцевых насоса SPLab01, трубка тефлоновая Ф 0,96 x 0,3 мм 5 метров, фитинг 10-32 PEEK Long Male One Piece для 1/16" OD 5 штук, тройник для фитингов UNF 10-32, колба для сбора продукта, вials для отбора проб.

Численное моделирование

Для численного моделирования использовалось программное обеспечение COMSOL Multiphysics. Для моделирования гидродинамики использовался модуль «Laminar Flow» с настройкой «No slip», для моделирования межфазного взаимодействия использовался метод «Level Set».

Методика эксперимента

Один шприцевой насос наполняется раствором формальдегида в воде. Второй шприцевой насос наполняется 73 масс. % раствором анилина в смеси соляной кислоты и воды. Насосы настраиваются на определенную скорость подачи реагентов [0.36-2,16 мл / мин].

Для проведения серии экспериментов выделены следующие параметры: температура (Т, °C), соотношение анилина и формальдегида (А:Ф), время пребывания (t, секунд). Максимальное значение температуры было выставлено на 40 °C, соотношения А:Ф – 5, времени пребывания – 60 секунд. Минимальное значение температуры было 20 °C, соотношения А:Ф – 2, времени пребывания – 20 секунд. План многофакторного эксперимента можно увидеть в табл. 1.

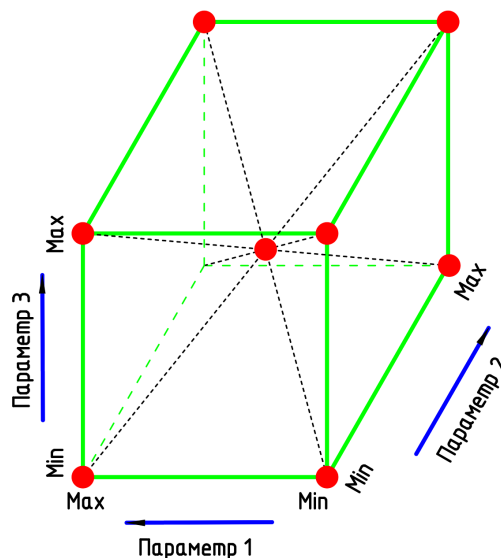


Рис. 3. План эксперимента.

Fig. 3. The plan of the experiment.

Таблица 1

План эксперимента для построения математической модели.

Table 1

Experimental plan for building a mathematical model.

| Номер | Температура, °C | Соотношение А:Ф | Время пребывания, сек. |
|-------|-----------------|-----------------|------------------------|
| 1 | Max | Min | Max |
| 2 | Min | Min | Min |
| 3 | Min | Max | Min |
| 4 | Min | Max | Max |
| 5 | Max/2 | Max/2 | Max/2 |
| 6 | Max | Min | Min |
| 7 | Max | Max | Min |
| 8 | Max | Max | Max |
| 9 | Min | Min | Max |

При каждом расходе отбирается проба в вials. Реакционная смесь в вiale сразу растворяется в избытке метанола, чтобы избежать дальнейшей химической реакции. При изменении одного из параметров, необходимо выдержать время, чтобы

предыдущая реакционная среда была вытеснена из реактора. Для этого смотрят данные на насосах: каждый насос должен вытеснить 2 мл, перед тем как брать пробу.

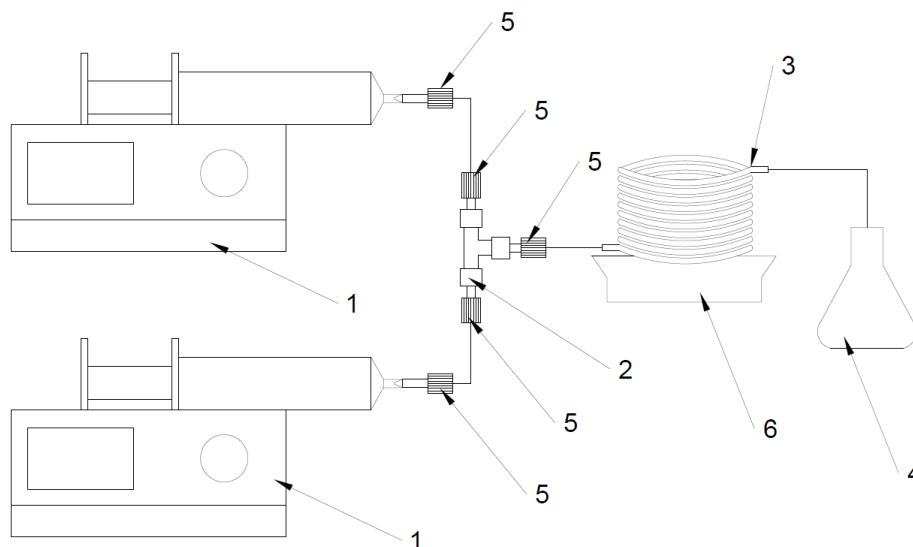


Рис. 4. Схема микрофлюидной установки синтеза МДА при нагревании. 1 – шприцевые насосы SPLab01; 2 – тройник для фитингов UNF 10-32; 3 – микрофлюидный реактор-трубка 0,96 мм; 4 – колба для сбора продукта; 5 – фитинг 10-32 PEEK Long Male One Piece для 1/16" OD; 6 – нагревающий элемент (водная баня).
Fig. 4. Diagram of a microfluidic MDA synthesis unit under heating. 1 – SPLab01 syringe pumps; 2 – tee for UNF 10-32 fittings; 3 – microfluidic reactor-0.96 mm tube; 4 – flask for collecting product; 5 – fitting 10-32 PEEK Long Male One Piece for 1/16" OD; 6 – heating element (water bath).

Результаты и обсуждения

Перед проведением опыта была создана CFD модель микроканала, чтобы определить режим течения жидкости. От режим течения зависит то, какая будет площадь межфазного взаимодействия на границе раздела фаз. Чем больше площадь, тем быстрее идет массообмен. При данных скоростях

потока для растворов анилина и формальдегида реализуется сегментированный (снарядный, пробковый) режим: чередование фазы раствора формальдегида и раствора анилина. Эта конфигурация потока имеет большую площадь межфазного взаимодействия, что благоприятно скажется на синтезе.

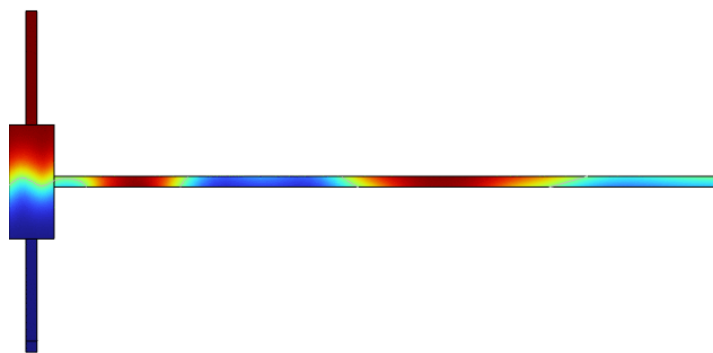


Рис. 5. Смоделированное снарядное течение в микроканале.

Fig. 5. Simulated projectile flow in the microchannel.

При проведении экспериментов обнаружилось что в микроканале действительно реализуется снарядное течение. В процессе реакции, а именно по длине канала, данная картина менялась, происходило образование больших «поршней». Это

означает растворение реагентов друг в друге, которое происходит по границе раздела фаз. Данное растворение связано как с чисто физическим процессом массообмена, так и с процессом химической реакции.

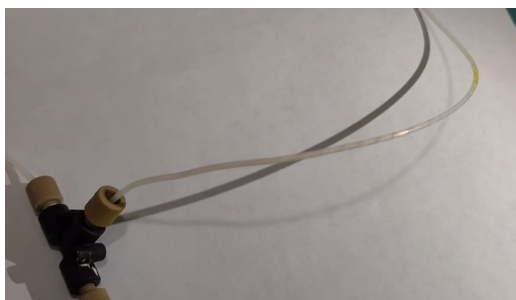


Рис. 6. Снарядное течение в микроканале.

Fig. 6. Projectile flow in the microchannel.

Далее проводился анализ на ВЭЖХ, для построения математической модели, которая позволит найти оптимальные условия для синтеза МДА в микрофлюидном канале. Модель построена, ис-

ходя из 8 «крайних точек» и 1 «центральной», а также еще одной дополнительной. Результаты можно увидеть в табл. 2.

Таблица 2

Результаты эксперимента для построения математической модели.

Table 2

The results of the experiment for the construction of a mathematical model.

| Номер | Температура, 0С | Соотношение А:Ф | Время пребывания, сек. | Пик МДА |
|-------|-----------------|-----------------|------------------------|---------|
| 1 | 40 | 2:1 | 60 | 0,5 |
| 2 | 20 | 2:1 | 20 | 0,1 |
| 3 | 20 | 5:1 | 20 | 0,08 |
| 4 | 20 | 5:1 | 60 | 0,05 |
| 5 | 30 | 3,5:1 | 30 | 0,1 |
| 6 | 40 | 2:1 | 20 | 0,4 |
| 7 | 40 | 5:1 | 20 | 0,2 |
| 8 | 40 | 5:1 | 60 | 0,2 |
| 9 | 20 | 2:1 | 60 | 0,7 |

По полученным данным были построены графики, упрощающие анализ результатов.

Трёхмерная диаграмма процесса

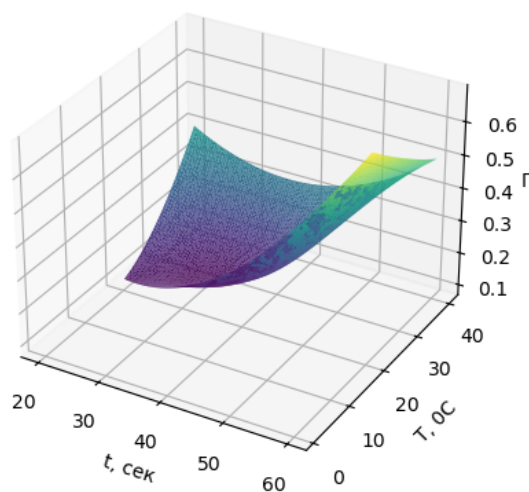


Рис. 7. График влияния времени пребывания и температуры на пик МДА.

Fig. 7. Graph of the influence of residence time and temperature on the MDA peak.

Из данного графика видно, что увеличение времени пребывания существенно увеличивает пик МДА. Видна и локальная точка минимума, которая находится при минимальном значении

времени пребывания. Температура не столь оказывает влияние. Это связано с тем, что реакция синтеза МДА – экзотермическая. Таким образом среда разогревает сама себя по ходу реакции.

Трёхмерная диаграмма процесса

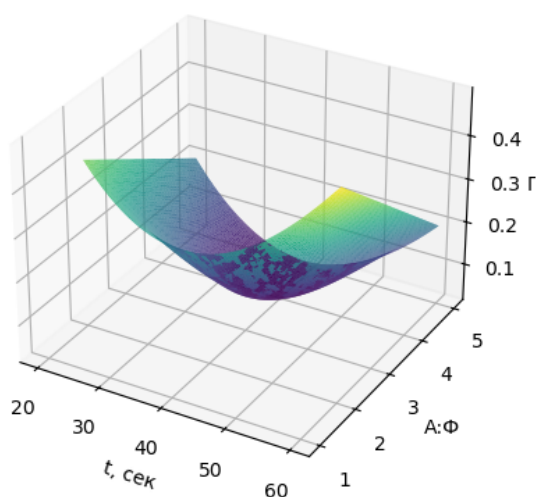


Рис. 8. График влияния времени пребывания и соотношения А:Ф на пик МДА.

Fig. 8. Graph of the effect of residence time and the A:F ratio on the peak of MDA.

Данный график подтверждает определяющее значение времени пребывания на выход МДА. Также видно, что увеличение мольного соотноше-

ние анилина к формальдегиду резко уменьшает выход МДА. Это явление не характерно для классического синтеза в емкостном реакторе.

Трёхмерная диаграмма процесса

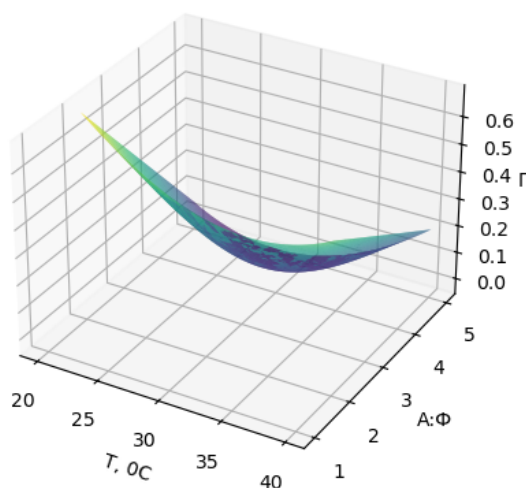


Рис. 9. Графики влияния температуры и соотношения А:Ф на пик МДА (слева – точечные значения, справа – обработанная зависимость).

Fig. 9. Graphs of the influence of temperature and the A:F ratio on the MDA peak (point values on the left, processed dependence on the right).

На графике видно, что при максимальном значении А:Ф, выход МДА минимальный. Таким образом можно сказать, что в микроканале необходимо проводить синтез МДА при стехиометрическом соотношении реагентов.

Анализ показал, что максимальное влияние на величину пиков МДА, а, следовательно, концен-

трации МДА и его выхода, оказывает время пребывания. Температура также оказывает влияние, однако уже меньшее. Увеличение соотношения А:Ф приводит к уменьшению МДА. Для нахождения оптимальных условий построим контурные графики.

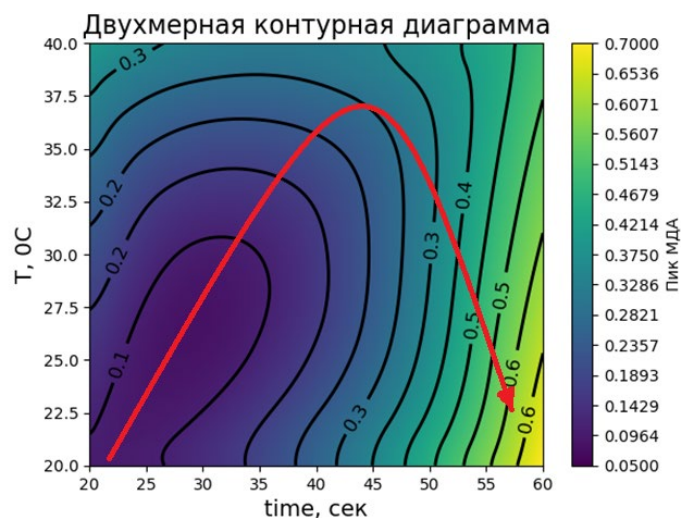


Рис. 10. Контурный график влияния времени пребывания и температуры на пик МДА.

Fig. 10. Contour graph of the influence of residence time and temperature on the MDA peak.

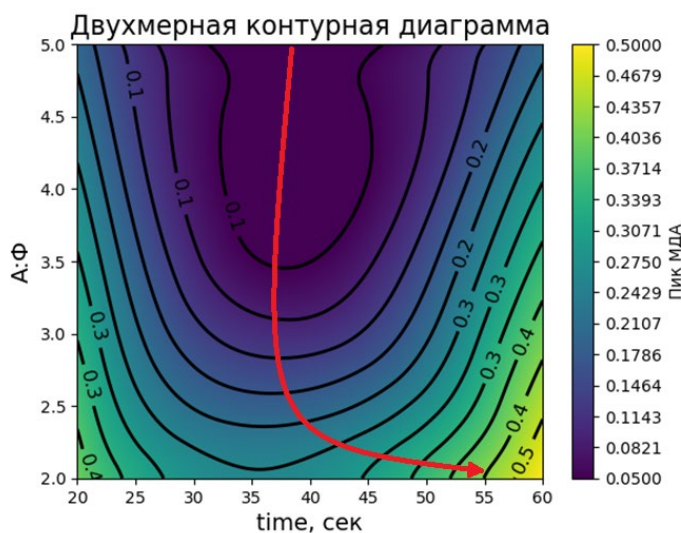


Рис. 11. Контурный график влияния времени пребывания и соотношения А:Ф на пик МДА.

Fig. 11. Contour graph of the effect of residence time and the A:F ratio on the MDA peak.

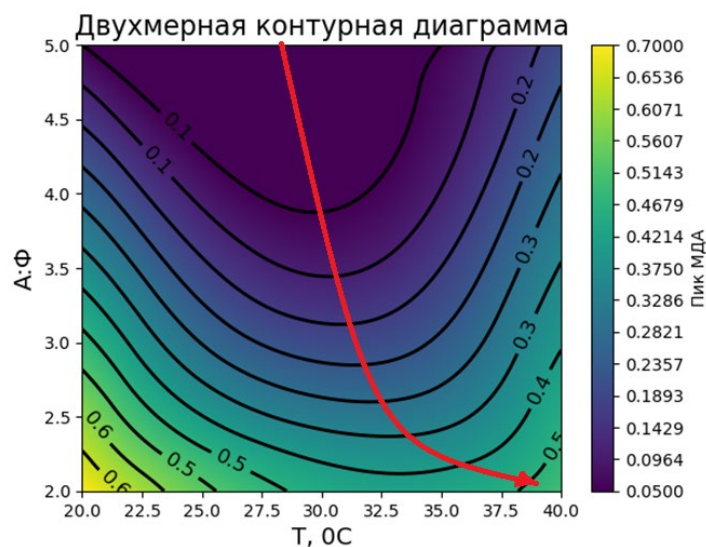


Рис. 12. Контурный график влияния температуры и соотношения А:Ф на пик МДА.

Fig. 12. Contour graph of the influence of temperature and the A:F ratio on the MDA peak.

Таким образом можно сделать вывод, что температуру необходимо максимизировать, как и время пребывания, а соотношение А:Ф оставить на минимальном возможно уровне, в соответствии с стехиометрическими коэффициентами – 2:1.

Следовательно, для проведения синтеза МДА в микроканале оптимальными условиями являются:

- Температура: 50-60 °C;
- Время пребывания: 60-70 секунд;
- Соотношение А:Ф: 2:1.

Выводы

В работе проведена численная и экспериментальная оптимизация процесса получения МДА в микроканале. В результате эксперимента выяснилось, что для микроканала оптимальное соотно-

шение анилин:формальдегид стремиться к стехиометрическому.

Обычно синтез МДА проводят в избытке анилина, чтобы сместить равновесие реакции. Это приводит к большим затратам на отгонку анилина на стадии разделения. Однако, в микроканале оптимальным значением является 2:1. Это существенно увеличивает выход МДА, а также уменьшает затраты на дальнейшее разделение реакционной среды.

Таким образом выяснилось, что синтез МДА в микроканале в перспективе может привести к уменьшению затрат производства. Поэтому нужно проводить дальнейшие исследования по применению микрофлюидных технологий в синтезе МДА и других важных химических веществ.

Список источников

1. Lowenkron S. Amines, Aromatic, Methylenedianiline // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology/ ed. Kirk-Othmer. Wiley, 2000.
2. 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 // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii khimiya khimicheskaya tekhnologiya. 2021. Vol. 64. № 4. P. 100 – 103.
3. Wang C.Y., Li H.Q., Wang L.G., Cao Y., Liu H.T., Zhang Y. Insights on the mechanism for synthesis of methylenedianiline from aniline and formaldehyde through HPLC-MS and isotope tracer studies // Chinese Chemical Letters. 2012. Vol. 23. № 11. P. 1254 – 1258.
4. Horváth G., Kummer A., Kozár Z., Varga T. Exploration and Model-Based Analysis of Reaction Mechanisms Related to the Formation of Methylenedianiline // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2023. Vol. 62. № 10. P. 4297 – 4311.
5. Menshutina N., Lebedev I., Lebedev E., Kolnoochenko A., Troyankin A., Dashkin R., Shishanov M., Flegontov P., Burdeyniy M. Complex Modelling and Design of Catalytic Reactors Using Multiscale Approach-Part 2: Catalytic Reactions Modelling with Cellular Automata Approach // Computation. 2020. Vol. 8. Complex Modelling and Design of Catalytic Reactors Using Multiscale Approach. Part 2. № 4. P. 87.
6. Cheung K.Y., Marquez C., Tomkins P., Parvulescu A.-N., Gordillo A., De Baerdemaeker T., De Vos D. Lewis acid solid catalysts for the synthesis of methylenedianiline from aniline and formaldehyde // Journal of Catalysis. 2021. Vol. 400. P. 114 – 123.
7. Tian J., An H., Cheng X., Zhao X., Wang Y. Synthesis of 4,4'-Methylenedianiline Catalyzed by SO₃H-Functionalized Ionic Liquids // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015. T. 54. № 31. P. 7571 – 7579.
8. Yoshida J. Basics of Flow Microreactor Synthesis : SpringerBriefs in Molecular Science / 2.24.4. Tokyo: Springer Japan, 2015.
9. Nguyen N.-T., Wereley S.T. Fundamentals and applications of microfluidics Artech House integrated microsystems series. 2nd ed. Boston: Artech House, 2006. 497 p.
10. Tabeling P. Introduction to microfluidics. Oxford, U.K. ; New York: Oxford University Press, 2005. 301 p.
11. Al-Azzawi M., Mjalli F.S., Husain A., Al-Dahhan M. A Review on the Hydrodynamics of the Liquid-Liquid Two-Phase Flow in the Microchannels // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2021. Vol. 60. № 14. P. 5049 – 5075.
12. Li G., Shang M., Song Y., Su Y. Characterization of liquid-liquid mass transfer performance in a capillary microreactor system // AIChE Journal. 2018. Vol. 64. № 3. P. 1106 – 1116.
13. Li G., Pu X., Shang M., Zha L., Su Y. Intensification of liquid-liquid two-phase mass transfer in a capillary microreactor system // AIChE Journal. 2019. Vol. 65. № 1. P. 334 – 346.
14. Wegner J., Ceylan S., Kirschning A. Ten key issues in modern flow chemistry // Chemical Communications. 2011. Vol. 47. № 16. P. 4583.

References

1. Lowenkron S. Amines, Aromatic, Methylenedianiline. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. ed. Kirk-Othmer. Wiley, 2000.
2. 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. Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii khimiya khimicheskaya tekhnologiya. 2021. Vol. 64. No. 4. P. 100 – 103.
3. Wang C.Y., Li H.Q., Wang L.G., Cao Y., Liu H.T., Zhang Y. Insights on the mechanism for synthesis of methylenedianiline from aniline and formaldehyde through HPLC-MS and isotope tracer studies. Chinese Chemical Letters. 2012. Vol. 23. No. 11. P. 1254 – 1258.
4. Horváth G., Kummer A., Kozár Z., Varga T. Exploration and Model-Based Analysis of Reaction Mechanisms Related to the Formation of Methylenedianiline. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2023. Vol. 62. No. 10. P. 4297 – 4311.
5. Menshutina N., Lebedev I., Lebedev E., Kolnoochenko A., Troyankin A., Dashkin R., Shishanov M., Flegontov P., Burdeyniy M. Complex Modeling and Design of Catalytic Reactors Using Multiscale Approach-Part 2 : Catalytic Reactions Modeling with Cellular Automata Approach. Computation. 2020. Vol. 8. Complex Modeling and Design of Catalytic Reactors Using Multiscale Approach. Part 2. No. 4. P. 87.
6. Cheung K.Y., Marquez C., Tomkins P., Parvulescu A.-N., Gordillo A., De Baerdemaeker T., De Vos D. Lewis acid solid catalysts for the synthesis of methylenedianiline from aniline and formaldehyde. Journal of Catalysis. 2021. Vol. 400. P. 114 – 123.
7. Tian J., An H., Cheng X., Zhao X., Wang Y. Synthesis of 4,4'-Methylenedianiline Catalyzed by SO₃H-Functionalized Ionic Liquids. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015. T. 54. No. 31. P. 7571 – 7579.
8. Yoshida J. Basics of Flow Microreactor Synthesis: SpringerBriefs in Molecular Science. 2.24.4. Tokyo: Springer Japan, 2015.
9. Nguyen N.-T., Wereley S.T. Fundamentals and applications of microfluidics Artech House integrated microsystems series. 2nd ed. Boston: Artech House, 2006. 497 p.
10. Tabeling P. Introduction to microfluidics. Oxford, U.K.; New York: Oxford University Press, 2005. 301 p.
11. Al-Azzawi M., Mjalli F.S., Husain A., Al-Dahhan M. A Review on the Hydrodynamics of the Liquid-Liquid Two-Phase Flow in the Microchannels. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2021. Vol. 60. No. 14. P. 5049 – 5075.
12. Li G., Shang M., Song Y., Su Y. Characterization of liquid-liquid mass transfer performance in a capillary microreactor system. AIChE Journal. 2018. Vol. 64. No. 3. P. 1106 – 1116.
13. Li G., Pu X., Shang M., Zha L., Su Y. Intensification of liquid-liquid two-phase mass transfer in a capillary microreactor system. AIChE Journal. 2019. Vol. 65. No. 1. P. 334 – 346.
14. Wegner J., Ceylan S., Kirschning A. Ten key issues in modern flow chemistry. Chemical Communications. 2011. Vol. 47. No. 16. P. 4583.

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, г. Москва, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2861-5878>, email: shishanov.m.v@muctr.ru.

Яшунин Д.В., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-5741-3626>, email: FlowL4b@yandex.ru.

Цветков И.Д., заведующий лабораторией кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-6426-114X>, email: tsvetkov.i.d@muctr.ru.

Кук Х.Г., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Передовая инженерная школа химического инжиниринга и машиностроения, г. Москва, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0005-7115-6760>, email: kuk.khristofor@inbox.ru.

Чжоу Юйян, Нанкинский университет науки и технологий, Китай, email: spikespikespike6666@gmail.com

Information about the authors

Shishanov M.V., PhD in Chemistry, Acting Head of the Department of Chemical Technology of Natural Energy Carriers and Carbon Materials, D.I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2861-5878>, email: shishanov.m.v@muctr.ru.

Yashunin D.V., D.I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-5741-3626>, email: FlowL4b@yandex.ru.

Tsvetkov I.D., Head of the Laboratory of the Department of Chemical Technology of Natural Energy Carriers and Carbon Materials, D.I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-6426-114X>, email: tsvetkov.i.d@muctr.ru.

Kuk H.G., D.I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Advanced School of Chemical Engineering and Mechanical Engineering, Moscow, ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0005-7115-6760>, email: kuk.khristofor@inbox.ru.

Zhou Yuyang, Nanjing University of Science and Technology, China, email: spikespikespike6666@gmail.com