УДК 66.011 DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-5-13

РАЗРАБОТКА РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСИ МЕЗИТИЛА. I. МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ

М.А. Яхьяев[@], В.С. Гутенков, Ю.А. Писаренко

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия
[@]Автор для переписки, e-mail: yakhyaev2008@mail.ru

Окись мезитила является важным продуктом органического синтеза, который находит применение в производстве фармацевтических препаратов и в качестве растворителя. Спрос на окись мезитила растет, что определяет необходимость дальнейшего усовершенствования ее производства. Недостатком традиционных способов получения окиси мезитила являются низкие значения конверсии реагентов и селективности. Для их устранения предложено получать окись мезитила в совмещенном реакционно-ректификационном процессе. Объединение в одном аппарате химического превращения и разделения образовавшейся реакционной смеси посредством ректификации позволяет осуществлять непрерывный отвод образовавшихся продуктов из зоны реакции, что увеличивает скорость целевой реакции, конверсию и селективность. В соответствии с современной стратегией разработки химико-технологических процессов выполнен сбор и обработка физико-химической информации о свойствах компонентов и смесей, содержащихся в реакционной системе. На основе экспериментальных данных определены параметры модели фазового равновесия и оценена ее адекватность. Модель фазового равновесия использована для построения диаграммы дистилляции, проверки ее непротиворечивости и проведения расчетных исследований реакционно-ректификационного процесса. Выполнен расчет термохимических параметров целевых реакций, определены константы равновесия, установлена их температурная зависимость. На основе анализа литературных данных предложена кинетическая модель процесса и с помощью нее определены условия, благоприятные для протекания целевого химического превращения. Полученные данные необходимы для проведения анализа статики, построения принципиальной технологической схемы и расчета ее статических параметров.

Ключевые слова: *реакционно-ректификационные процессы, окись мезитила, модель фазового равновесия, кинетическая модель, анализ статики, принципиальная технологическая схема.*

DEVELOPMENT OF REACTION-RECTIFICATION PROCESS OF OBTAINING MESITYL OXIDE. I. SIMULATION OF KINETICS AND PHASE EQUILIBRIUM IN THE REACTION SYSTEM

M.A. Yakhyaev[@], V.S. Gutenkov, Yu.A. Pisarenko

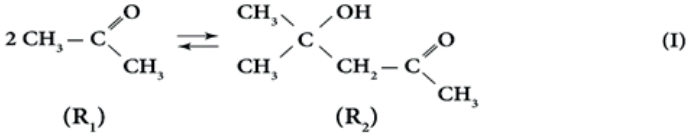
MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia
[@]Corresponding author e-mail: yakhyaev2008@mail.ru

Mesityl oxide is an important product of organic synthesis, which is used in the manufacture of pharmaceuticals and as a solvent. The demand for mesityl oxide is growing, which determines the need for further improvement of its production. The disadvantages of the traditional methods of obtaining mesityl oxide are low values of reagent conversion and selectivity. To eliminate them, it is proposed to obtain mesityl oxide in a combined reaction-rectification process. The combination of chemical transformation and separation of the resulting reaction mixture by means of rectification in one apparatus allows for a continuous withdrawal of the formed products from the reaction zone, which increases the rate of the target reaction, conversion and selectivity. In accordance with the modern strategy for the development of chemical-technological processes, the collection and processing of physical and chemical information on the properties of the components and mixtures contained in the reaction system was performed. Based on the experimental data, the parameters of the phase equilibrium model are determined, and its adequacy is estimated. The phase equilibrium model was used to construct a distillation diagram, to verify its consistency, and to conduct computational studies of the reaction-rectification process. The thermochemical parameters of the target reactions are calculated, the equilibrium constants are determined, and their temperature dependence is established. On the basis of the analysis of the literature data, a kinetic model of the process is proposed, and the conditions favorable for the course of the desired chemical transformation are determined with the use of this model. The obtained data are necessary for carrying out the analysis of the statics, constructing the basic technological scheme and calculating its static parameters.

Keywords: *reaction-rectification processes, mesityl oxide, phase equilibrium model, kinetic model, statics analysis, principle technological scheme.*

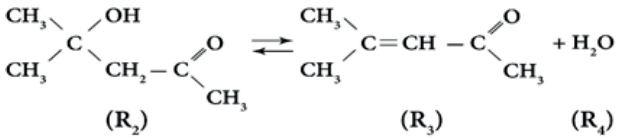
Введение

Окись мезитила (ОМ) находит применение в производстве фармацевтических препаратов и в качестве растворителя. Также окись мезитила используют как реагент при производстве метилизобутилкетона [1-3]. Известен способ получения окиси мезитила конденсацией ацетона, при котором помимо окиси мезитила образуются диацетоновый спирт (ДАС) и изофорон с общей селективностью 96.3% [4]. Наиболее распространен способ получения окиси мезитила из ацетона через промежуточную стадию образования диацетонового спирта (ДАС) с последующей его дегидратацией, осуществляемый в жидкой фазе [5]. Протекающие при этом основные реакции приведены ниже:



(I)

(R_1) (R_2)



(II)

(R_2) (R_3) (R_4)

Известен также способ совместного получения окиси мезитила и ацетона путем дегидратации диацетонового спирта, где в качестве катализаторов используются полиаминдисульфиды. Согласно литературным данным [6], для разных катализаторов конверсия диацетонового спирта составляла 72–95%, а селективность 98–99%. Ранее был предложен совмещенный процесс получения окиси мезитила из ацетона [7]. В качестве катализатора использован катионит КУ-2 ФПП, который размещали в верхней части колонны. Конверсия ацетона составляла 99.5%, а селективность по окиси мезитила – 85%. Известен способ получения диацетонового спирта и окиси мезитила на ионообменных смолах в различных условиях [8]. В опытах использовали катиониты КУ-1, КУ-2, СБС, сульфоуголь и аниониты АВ-17 и амберлайт IRA-400, при этом конверсия ацетона в окись мезитила для разных катализаторов не превышала 16.6%.

Сопоставляя приведенные выше способы получения окиси мезитила, следует отметить, что развитие современной химической промышленности направлено на создание экологически чистых процессов. Реализация традиционного подхода к разработке технологий приводит к схемам с возрастающими капитальными и энергетическими затратами, которые связаны с увеличением количества блоков и рециклов [9]. В реакционно-ректификационных процессах данные проблемы зачастую удается эффективно решить. Связано это с тем, что в совмещенных процессах блок химического превращения и блок разделения объединены в одном аппарате. Размещение реакционной зоны в колонне разделения способствует созданию условий для протекания целевой химической реакции и подавления побочных реакций за счет непрерывного удаления целево-

го продукта из зоны протекания реакции. Благодаря этому увеличивается селективность и конверсия, значения которых практически достигают 100% [10]. Существуют два типа статических ограничений на процессы с химическим превращением. Первый тип ограничений связан с предельным значением выхода целевого продукта, определяемым термодинамическими областями достижимости [11]. Преодолеть данное ограничение можно с помощью непрерывного отвода целевого продукта из реакционной зоны в реакционно-ректификационном процессе или с применением традиционной схемы с внешней рециркуляцией выделяемых из реакционной смеси реагентов. Второй тип ограничений определен стехиометрией химических реакций. Связаны они с тем, что состав исходного и продуктового потоков расположены на одном многообразии химического взаимодействия. Преодолеть данное ограничение возможно изменением состава исходного потока либо увеличением количества реакций [12].

На данный момент получение окиси мезитила с использованием ионообменных смол в реакционно-ректификационной колонне является оптимальным решением. Связано это с тем, что быстрый вывод целевого продукта из реакционной зоны, осуществляемый в этом случае, значительно сокращает количество побочных продуктов. Кроме того, применение ионообменных смол упрощает эксплуатацию установки, так как гетерогенный катализатор в отличие от гомогенных кислот и оснований легко отделяется от реакционной смеси и может быть расположен в произвольном месте внутри колонны и, благодаря размещению кислотных групп на полимерной матрице, снижает коррозию оборудования. Недостатком катионообменных катализаторов является их термолабильность. В то же время марки катионитов, доступных в настоящее время, позволяют эксплуатировать их в довольно широком диапазоне температур [13].

Для разработки реакционно-ректификационного процесса необходимо выполнить ряд предварительных действий, включающих: сбор экспериментальных данных о физико-химических свойствах реакционной смеси, в частности, сведений о фазовых равновесиях; выбор метода описания фазового равновесия; оценку параметров выбранной модели и проверку ее адекватности; анализ структуры диаграммы фазового равновесия; подбор кинетической модели; выбор условий совмещения; проведение анализа статики и построение принципиальной технологической схемы процесса. Далее, используя методы численного моделирования, определяют рабочие параметры технологической системы, проводят анализ ее чувствительности, исследуют динамические режимы и, на основе этого, разрабатывают систему управления ею. На рис. 1 показана блок-схема исследования и разработки совмещенного реакционно-ректификационного процесса [14].

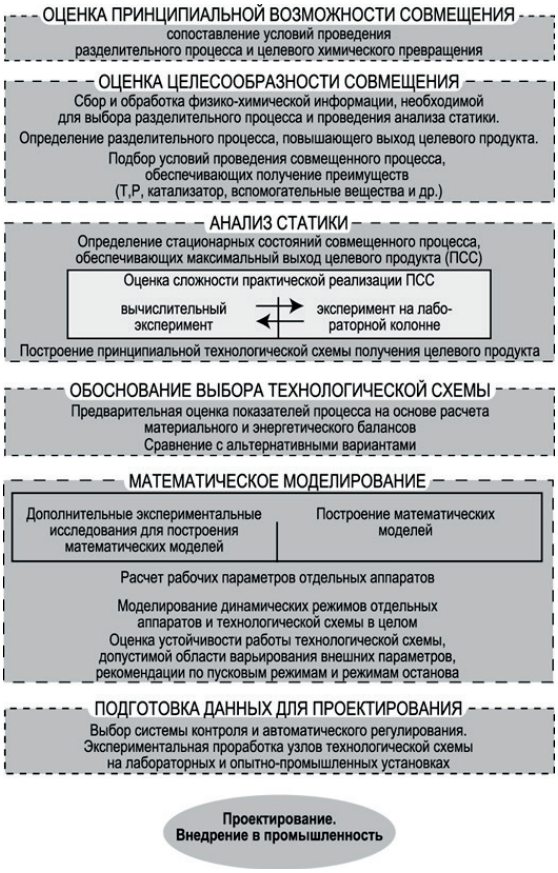


Рис. 1. Блок-схема исследования и разработки непрерывного совмещенного процесса (ПСС – предельные стационарные состояния).

Стратегия, представленная на рис. 1, использована нами для разработки реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила.

Анализ реакционной составляющей процесса

Реакции получения окиси мезитила из ацетона приведены выше. Первая из них – реакция альдольной конденсации ацетона в диацетоновый спирт, вторая – реакция дегидратации диацетонового спирта в окись мезитила. Наряду с основными реакциями также протекают побочные реакции с образованием высококипящих продуктов таких, как изофорон [4]. Для первой реакции в качестве катализаторов используют растворы щелочей (гидроксиды натрия и калия), сульфиды, аниониты и катиониты [8]; для второй – растворы минеральных кислот (серная и фосфорная), а также катионообменные смолы [8].

Отметим, что в реакционно-ректификационном процессе за счет того, что концентрирование ацетона и окиси мезитила происходит в разных сечениях колонны, вероятность протекания побочных реакций существенно уменьшается, и в дальнейшем их наличие мы не учитываем.

Расчет термодинамических характеристик реакций (табл. 1) показал, что обе реакции являются экзотермическими, следовательно, повышение температуры приводит к снижению констант равновесия. Так, при изменении температуры в интервале 25–50 °С константа равновесия реакции конденсации снижается от 0.17 до 0.1, а реакции дегидратации – от 8138 до 6011. В этом случае первая реакция является двухсторонней, а именно: заметным образом протекает в двух противоположных направлениях, а вторая практически полностью смещена в сторону образования окиси мезитила и воды, то есть является односторонней.

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций при стандартных условиях

Реакция	$\Delta H^{реак.}_{298.15}$, кДж/моль	$\Delta S^{реак.}_{298.15}$, Дж/моль·К	$K^{р}_{298.15}$
I	–19.91	–81.36	0.17
II	–10.35	40.14	8138

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что для реакции дегидратации диацетонового спирта, ввиду большого значения константы равновесия, область ее протекания в прямом направлении занимает практически весь концентрационный симплекс (тетраэдр), соответствующий реакционной смеси. В то время как область протекания данной реакции в обратном направлении примыкает вплотную к грани тетраэдра ацетон–вода–окись мезитила. В случае конденсации ацетона с образованием окиси мезитила область протекания реакции в прямом направлении расположена в концентрационном симплексе в окрестности вершины ацетона. Отмеченные обстоятельства позволяют при оценке условий реализации стационарных состояний, прогнозируемых анализом статики, принимать в расчет только одну из целевых реакций, а именно: реакцию конденсации ацетона.

Моделирование фазового равновесия

Следующим этапом разработки любой химической технологии является сбор и обработка физико-химической информации. Для случая реакционно-ректификационного процесса данная информация включает в себя свойства чистых веществ, образующих реакционную смесь, а также свойства самой реакционной смеси, позволяющие описать фазовое, химическое равновесие и кинетику химического взаимодействия.

В табл. 2 приведены свойства чистых компонентов, входящих в состав реакционной смеси[1].

Таблица 2. Физико-химические свойства чистых компонентов

Физико-химические свойства	Ацетон	ДАС	ОМ	Вода
Химическая формула	C_3H_6O	$C_5H_{12}O_2$	$C_5H_{10}O$	H_2O
Фазовое состояние (при н. у.)	жидкость	жидкость	жидкость	жидкость
Молекулярная масса, г/моль	58.08	116.16	98.15	18.02
$T_{кип}$, °С, при 1 бар	56.3	167.9	129.8	100
Плотность, кг/м^3	784	940	855	1000
Показатель преломления [15]	1.359	1.424	1.444	1.334
Мольная теплота испарения, кДж/моль	29.619	44.578	36.130	40.694

Самую низкую температуру кипения имеет ацетон. В связи с этим наиболее эффективным вариантом организации реакционно-ректификационного процесса будет, по-видимому, размещение реакционной зоны в верхней части колонны, где концентрация ацетона максимальна.

[1]База данных программного комплекса Aspen Plus (Database software Aspen Plus).

Информация о фазовом равновесии жидкость–пар позволяет воспроизвести структуру диаграммы дистилляции реакционной смеси, выявить термодинамические ограничения на процесс ректификации и предложить принципиальную технологическую схему ее разделения. Помимо этого, математическая модель, адекватно отображающая фазовое равновесие, необходима для расчета реакционно-ректификационного процесса и процесса выделения целевого продукта. Из литературных источников [16, см. также сноску 1] известно, что рассматриваемая смесь характеризуется наличием азеотропии (табл. 3), а также ограниченной растворимостью входящих в ее состав веществ, то есть существенным отклонением от идеального поведения. Учитывая это обстоятельство, для описания ее свойств мы выбрали уравнение NRTL. Параметры уравнения Антуана и уравнения NRTL взяты из базы данных Aspen Plus. Для смеси ОМ–Вода использованы два набора параметров уравнения NRTL, один из которых соответствует фазовому равновесию жидкость–пар, а другой – равновесию жидкость–жидкость.

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные характеристики азеотропов

Смесь	Вид азеотропа	Состав по 1-му компоненту	$T_{Az}^{Кип}$, °C
Давление 1 бар			
Вода–ОМ	Гетерогенный	0.6995 (0.710)*	91.67 (91.3)*
Вода–ДАС	Гомогенный	0.9756 (0.9719)*	99.92 (99.6)*
Давление 6 бар			
Ацетон–Вода	Гомогенный	0.8648	124.28
Вода–ОМ	Гетерогенный	0.7714	154.44
Вода–ДАС	Гомогенный	0.9335	163.06

* Экспериментальные данные по азеотропам приведены в скобках [16].

Из табл. 3 следует, что при повышении давления в системе возникает новый азеотроп Ацетон–Вода. Данный азеотроп появляется при давлении 3.04 бар. Температура кипения азеотропа 95.8 °C, состав по ацетону 0.965 мольных долей [16]. Присутствие воды в реакционной зоне уменьшает конверсию ацетона.

Азеотропия в бинарных подсистемах четырехкомпонентной реакционной смеси Ацетон–Вода–Окись мезитила–Диацетоновый спирт воспроизведена удовлетворительно.

Результаты проверки точности описания экспериментальных данных по фазовому равновесию жидкость–пар для систем Ацетон–Вода, Ацетон–ДАС и жидкость–жидкость для системы Вода–ОМ параметрами уравнения NRTL приведены в табл. 4.

Таблица 4. Погрешности описания температуры и состава паровой фазы в бинарных составляющих реакционной смеси

Компонент i	Ацетон	Ацетон	Вода
Компонент j	Вода	ДАС	ОМ
Отклонения по температуре			
Максимальное отклонение, °C	2.31	3.92	0
Средняя квадратичная ошибка, %	1.94	1.15	0
Средняя абсолютная ошибка, °C	1.03	1.06	0
Отклонения по составу паровой фазы			
Максимальное отклонение, мол. д.	0.03	0.01	$<10^{-3}$
Средняя квадратичная ошибка, %	2.48	0.59	$<10^{-3}$
Средняя абсолютная ошибка, мол. д.	0.013	0.003	$<10^{-3}$

Экспериментальные данные по фазовым равновесиям для бинарных смесей Ацетон–ОМ, Вода–ДАС и ОМ–ДАС в литературных источниках отсутствуют. Для смеси Вода–ОМ имеются два набора данных [15]. Оба набора данных являются неполными. В первом из них, изобарическом наборе данных, отсутствует состав паровой фазы, во втором – приведена растворимость компонентов при фиксированной температуре. В этом случае для проверки адекватности модели фазового равновесия использовали данные о взаимной растворимости.

Информация, представленная в табл. 4, свидетельствует о том, что модель фазового равновесия для бинарных смесей Ацетон–Вода, Ацетон–ДАС и Вода–ОМ является адекватной, поскольку позволяет воспроизвести экспериментальные данные со средней квадратичной ошибкой по составу паровой фазы и по температуре, не превышающей 2.5%. В дальнейшем она использована для расчета технологической системы получения окиси мезитила.

На рис. 2 показаны фазовые диаграммы четырехкомпонентной системы Ацетон–Вода–ОМ–ДАС при давлении 1 бар (а) и 6 бар (б).

На диаграммах четырехкомпонентной системы при разных давлениях присутствуют две области дистилляции, а также область двухфазного расслаивания. Выполнение правила азеотропии в форме Жарова В.Т. [17] для диаграмм (табл. 5) указывает на их термодинамическую непротиворечивость.

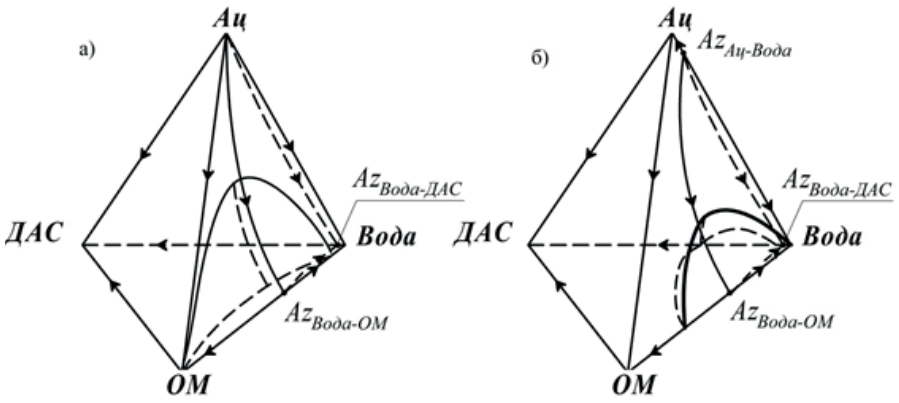


Рис. 2. Фазовые диаграммы системы Ацетон–Вода–ОМ–ДАС при давлении: 1 бар (а) и 6 бар (б).

Таблица 5. Характеристики особых точек фазовой диаграммы при давлении 1 и 6 бар

Давление	1 бар		Давление	6 бар	
Особая точка	Тип	Индекс	Особая точка	Тип	Индекс
Ацетон	N_1^-	–1	Ацетон	C_1^+	1
Вода	N_1^+	1	Вода	N_1^+	1
ОМ	C_1^-	–1	ОМ	C_1^-	–1
ДАС	N_1^+	1	ДАС	N_1^+	1
$Az_{Вода–ОМ}$	C_2^+	1	$Az_{Вода–ОМ}$	C_2^+	1
$Az_{Вода–ДАС}$	C_2^-	–1	$Az_{Вода–ДАС}$	C_2^-	–1
			$Az_{Ац–Вода}$	N_2^-	–1

Диаграмма фазового равновесия использована нами на следующем этапе разработки реакционно-ректификационного процесса – при проведении анализа статики.

Подбор и преобразование кинетической модели

При выборе условий проведения химического превращения необходимо принять во внимание, что использование сильных кислот и оснований в качестве катализаторов ставит проблему их отделения от реакционной смеси и последующей регенерации, что значительно усложняет процесс. При высокой концентрации кислот и оснований протекают побочные реакции поликонденсации и полимеризации ацетона с образованием изофорона и триметилбензола [18]. Помимо этого, в случае применения гомогенных катализаторов не всегда удается расположить реакционную зону в тех сечениях аппарата, где концентрация реагентов наиболее высока. И, наконец, наличие кислот и оснований в составе реакционной смеси вызывает сильную коррозию оборудования. Учитывая вышесказанное, наиболее технологичным при организации реакционно-ректификационного процесса следует признать применение катионитов, в частности, Amberlyst 15 [4, 5], который обеспечивает протекание обеих реакций. В табл. 6 приведены основные свойства катализатора Amberlyst 15.

Таблица 6. Свойства катализатора Amberlyst 15 [18]

Свойства	Единица измерения	Значение
Минимальная обменная емкость	мг-экв H^+/г	4.7
Внутренняя площадь поверхности	$м^2$/г	50
Размер частицы	мм	0.5 (≥ 90%)
Плотность	г/л	780
Форма	–	Шарик
Максимальная рабочая температура	°C	120

Уравнения для расчета скорости химических реакций могут быть представлены в различном виде, в частности, моделями Ленгмюра-Хиншельвуда,

Элей-Ридла, а также псевдогомогенной моделью. В связи с тем, что при моделировании совмещенных процессов в программном пакете Aspen Plus нет возможности использовать модель Ленгмюра-Хиншельвуда непосредственно, далее применена псевдогомогенная модель, которая по точности воспроизведения экспериментальных результатов сопоставима с моделью Ленгмюра-Хиншельвуда [18]. Данная модель представлена уравнениями

$$r_{\text{ДАС}} = \frac{\mathrm{d}n_{\text{ДАС}}}{\mathrm{d}t} = M_{\text{кат}}(k_f a_{\text{Ац}}^2 - k_b a_{\text{ДАС}}) - r_{\text{ОМ}}, \qquad (1)$$

$$r_{\text{ОМ}} = \frac{\mathrm{d}n_{\text{ОМ}}}{\mathrm{d}t} = \frac{M_{\text{кат}} k_{\text{ОМ}} a_{\text{ДАС}}}{(1 + K_{\text{В}} a_{\text{В}})^2}. \qquad (2)$$

где $M_{кат}$ – вес катализатора (кг); $K_{\text{В}}$ – константа адсорбции для воды; r – скорость реакции; n – число молей; t – время (ч); k_f – константа скорости прямой реакции образования ДАС (моль/кг·ч); k_b – константа скорости обратной реакции образования ДАС (моль/кг·ч); $k_{\text{ОМ}}$ – константа скорости дегидратации ДАС (моль/кг·ч); a – коэффициент активности компонента.

Каталитические центры обладают наибольшей адсорбционной активностью по отношению к воде, как наиболее полярному компоненту смеси. Поэтому предполагается, что константа адсорбции ацетона, окиси мезитила и диацетонового спирта пренебрежимо мала по сравнению с константой адсорбции воды ($K_{\text{В}}$). Из уравнений видно, что возрастание количества воды в реакционной системе уменьшает скорость реакции образования окиси мезитила [18].

Для расчета скорости реакции образования окиси мезитила в Aspen Plus необходимо преобразовать уравнение (2). Для этого был проведен предварительный расчет реакционно-ректификационного процесса с целью определения состава в зоне протекания химической реакции и по результатам этого расчета установлено среднее значение активности воды в этой зоне, оно составило $a_{\text{В}} = 0.507$. Данное значение уточнено посредством итераций с учетом реального состава и температуры в реакционной зоне. После этого величину $k' = \frac{M_{\text{кат}}}{(1 + K_{\text{В}} a_{\text{В}})^2}$ принимали постоянной, что дало возможность преобразовать кинетическую модель к виду, представленному ниже:

$$r_{\text{ДАС}} = \frac{\mathrm{d}n_{\text{ДАС}}}{\mathrm{d}t} = M_{\text{кат}}(k_f a_{\text{Ац}}^2 - k_b a_{\text{ДАС}}) - r_{\text{ОМ}}, \qquad (3)$$

$$r_{\text{ОМ}} = \frac{\mathrm{d}n_{\text{ОМ}}}{\mathrm{d}t} = k' k_{\text{ОМ}} a_{\text{ДАС}}, \qquad (4)$$

где $k_i = k_{i0} e^{\frac{-E_i}{RT}}$, R – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль·К)), T – температура (К), i – идентификатор реакции, и применить ее в программном пакете Aspen Plus при расчете реакционно-ректификационного процесса.

Значения параметров для псевдогомогенной модели представлены в табл. 7 [18].

Таблица 7. Значения параметров для псевдогомогенной модели

Параметры	Единица измерения	Значения
E_{f}	Дж/моль	71056.8
E_{b}	Дж/моль	97539.5
$E_{\text{ОМ}}$	Дж/моль	61296
k_{f0}	моль/(кг·ч)	1.26×10^{12}
k_{b0}	моль/(кг·ч)	3.04×10^{18}
$k_{\text{ОМ0}}$	моль/(кг·ч)	1.07×10^{13}
$K_{\text{В}}$		2.90
Средняя квадратичная ошибка		4.19×10^{-7}

Заключение

Для описания фазового равновесия в четырехкомпонентной системе Ацетон–Вода–Окись мезитила–Диацетоновый спирт предложено использовать уравнение NRTL. Показано, что данное уравнение хорошо воспроизводит равновесие жидкость–пар и жидкость–жидкость в бинарных составляющих системы, поскольку средняя квадратичная ошибка по температуре не превышает 2%, а по составу паровой фазы – 2.5%. Установлена структура диаграммы дистилляции, соответствующая реакционной смеси, и исследована ее эволюция при изменении давления. Выбрана кинетическая модель для представления скорости химических реакций, протекающих в условиях реакционно-ректификационного процесса. Указанная модель преобразована к виду, позволяющему использовать ее для моделирования реакционно-ректификационного процесса в программном пакете Aspen Plus. Полученные модели фазового равновесия и кинетики могут быть использованы для расчета реакционно-ректификационного процесса.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 16-19-10632.

Список литературы:

1. Saayman N., Lund G.J., Kindermans S. Process for production of MIBK using CD technology: pat. US 6,762,328 B2 USA. № 10/289,693; filed 07.11.2002; publ. 03.04.2003.

2. O'Keefe W.K., Jiang M., Ng F.T.T., Rempel G.L. Liquid phase kinetics for the selective hydrogenation of mesityl oxide to methyl isobutyl ketone in acetone over a Pd/Al_2O_3 catalyst // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. № 15. P. 4131–4140.

3. Christopher R.H., Zheng S., Shylesh S., Bell A.T. The mechanism and kinetics of methyl isobutyl ketone synthesis from acetone over ion-exchanged hydroxyapatite // J. Catal. 2018. V. 365. P. 174–183.

4. Xu L., Wang F., Huang J., Yang Ch., Yu L., Fan Y. L-Proline and thiourea co-catalyzed condensation of acetone // Tetrahedron. 2016. V. 72. № 27–28. P. 4076–4080.

5. Яхьяев М.А., Писаренко Ю.А., Серна-Лоаиза С., Кардона К.А. Анализ стехиометрических закономерностей, ограничивающих стационарные состояния реакционно-ректификационных процессов // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 8. № 1. С. 66–74.

6. Лосев Ю.П., Лосева Л.П., Паушкин Я.М., Исакович В.Н. Способ совместного получения окиси мезитила и ацетона: а. с. 734183 СССР. № 2563375/23-04; заявл. 30.12.77; опубл. 15.05.80. Бюл. № 18.

7. Черных С.П., Тимофеев В.С., Григорьев А.А., Гусева С.И., Чеботаев В.Ф., Долгий И.Е., Пинхасик Э.В., Заворотов В.И., Зиль Т.И., Кацман Е.А., Асилова Н.Ю. Способ получения окиси мезитила: а. с. SU 1555322 A1 СССР. № 4275658/23–04; заявл. 01.07.87; опубл. 07.04.90. Бюл. № 13.

8. Верховская З.Н., Клименко М.Я., Залесская Е.М., Бычкова И.Н. Синтез диацетонового спирта и окиси мезитила на ионообменных смолах // Хим. пром. 1967. № 7. С. 20–23.

9. Keil F.J. Modeling of Process Intensification. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 422 p.

10. Harmsen J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation // Chem. Eng. & Proc. 2007. V. 7. № 46. P. 774–780.

11. Gorban A.N., Yablonskii G.S., Bykov V.I. The path to equilibrium // Int. Chem. Eng. 1982. V. 22. № 2. P. 368–375.

12. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. К статике систем с химическими превращениями // Теор. основы хим. технологии. 1991. Т. 25. № 5. 627–637.

13. Rameshwar H.S., Nitin V.B., Yogesh M.S., Sanjay M.M. Industrial applications of reactive distillation: Recent trends // Int. J. Chem. Reactor Eng. 2004. V. 52. № 2. P. 1–52.

References:

1. Saayman N., Lund G.J., Kindermans S. Process for production of MIBK using CD technology: pat. US 6,762,328 B2 USA. No. 10/289,693; filed 11/07/2002; publ. 04/03/2003.

2. O'Keefe W.K., Jiang M., Ng F.T.T., Rempel G.L. Liquid phase kinetics for the selective hydrogenation of mesityl oxide to methyl isobutyl ketone in acetone over a Pd/Al_2O_3 catalyst. *Chem. Eng. Sci.* 2005; 60(15): 4131-4140.

3. Christopher R.H., Zheng S., Shylesh S., Bell A.T. The mechanism and kinetics of methyl isobutyl ketone synthesis from acetone over ion-exchanged hydroxyapatite. *J. Catal.* 2018; 365: 174-183.

4. Xu L., Wang F., Huang J., Yang Ch., Yu L., Fan Y. L-Proline and thiourea co-catalyzed condensation of acetone. *Tetrahedron*. 2016; 72(27-28): 4076-4080.

5. Yakhyaev M.A., Pisarenko Yu.A., Serna-Loaiza S., Kardona K.A. Analysis of stoichiometric patterns that limit the stationary state of the reaction-distillation processes. *Tonkie khimicheskie tekhnologii* (*Fine Chemical Technologies*). 2018; 8(1): 66-74. (in Russ.)

6. Losev Yu.P., Loseva L.P., Paushkin Ya.M., Isakovich V.N. A method for the joint preparation of mesityl oxide and acetone: pat. 734183 USSR. No. 2563375/23–04; filed 12/30/77; publ. 05/15/80. Bull. No. 18. (in Russ.)

7. Chernykh S.P., Timofeev V.S., Grigoryev A.A., Guseva S.I., Chebotaev V.F., Dolgij I.E., Pinkhasik E.V., Zavorotov V.I., Zil' T.I., Katsman E.A., Asilova N.Yu. Method for producing mesityl oxide: pat. SU 1555322. No. 4275658/23-04; filed 07/01/87; publ. 04/07/90. (in Russ.)

8. Verkhovskaya Z.N., Klimenko M.Ya., Zalesskaya E.M., Bychkova I.N. Synthesis of diacetone alcohol and mesityl oxide on ion-exchange resins. *Khimicheskaya promyshlennost'* (Chemical Industry). 1967; (7): 20-23. (in Russ.)

9. Keil F.J. Modeling of Process Intensification. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 422 p.

10. Harmsen J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation . *Chem. Eng. & Proc*. 2007; 7(46): 774-780.

11. Gorban A.N., Yablonskii G.S., Bykov V.I. The path to equilibrium. *Int. Chem. Eng.* 1982; 22(2): 368-375.

12. Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A. To the statics of systems with chemical transformations. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii* (*Theoretical Foundations of Chemical Technology*). 1991; 25(5): 627-637. (in Russ.)

13. Rameshwar H.S., Nitin V.B., Yogesh M.S.,

14. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А., Кулов Н.Н. Основы анализа статики реакционно-ректификационных процессов с несколькими химическими реакциями // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 5. 1–18.

15. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. М.: Академия наук СССР, 1961. Т. 1. 970 с.

16. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник. Л.: Химия, 1971. 848 с.

17. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 238 с.

18. Thotla S., Agarwal V., Mahajani S.M. Simultaneous production of diacetone alcohol and mesityl oxide from acetone using reactive distillation // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 8. № 62. P. 5567–5574.

Sanjay M.M. Industrial applications of reactive distillation: Recent trends. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 2004; 52(2): 1-52.

14. Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A., Kulov N.N. The fundamentals of the analysis of the statics of reaction-rectification processes with several chemical reactions. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii* (*Theoretical Foundations of Chemical Technology*). 2009; 43(5): 1-18. (in Russ.)

15. Kogan V.B., Fridman V.M., Kafarov V.V. Handbook of Solubility. Moscow: Akademiya nauk SSSR (Academy of Sciences of the USSR), 1961. V. 1. 970 p. (in Russ.)

16. Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Azeotropic mixtures. Handbook. Leningrad: Khimiya Publ., 1971. 848 p. (in Russ.)

17. Zharov V.T., Serafimov L.A. Physicochemical basis of distillation and rectification. Leningrad: Khimiya Publ., 1975. 238 p. (in Russ.)

18. Thotla S., Agarwal V., Mahajani S.M. Simultaneous production of diacetone alcohol and mesityl oxide from acetone using reactive distillation. *Chem. Eng. Sci.* 2007; 8(62): 5567-5574.

Об авторах:

Яхьяев Магомед Абдуллаевич, аспирант кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Гутенков Валерий Сергеевич, магистрант кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Писаренко Юрий Андрианович, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Magomed A. Yakhyaev, Postgraduate Student, the Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Valery S. Gutenkov, Master Student, Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Yuri A. Pisarenko, D.Sc. (Engineering), Professor of Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Яхьяев М.А., Гутенков В.С., Писаренко Ю.А. Разработка реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила. I. Моделирование кинетики и фазовых равновесий в реакционной системе // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 5. С. 5–13. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-5-13

For citation: Yakhyaev M.A., Gutenkov V.S., Pisarenko Yu.A. Development of reaction-rectification process of obtaining mesityl oxide. I. Simulation of kinetics and phase equilibrium in the reaction system. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 5-13. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-5-13