

**БРОМИРОВАНИЕ ФТАЛАТСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ  
ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА****Р.Н. Плотникова, В.И. Корчагин, Л.В. Попова**

Раиса Николаевна Плотникова, Владимир Иванович Корчагин, Любовь Васильевна Попова \*

Кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств,  
Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19, Воронеж,  
Российская Федерация, 394036

E-mail: yy@vsuet.ru, kvi-vgta@rambler.ru, luba030883@yandex.ru\*

*Рассмотрена возможность бромирования молекулярным бромом смеси фталатов, полученных из отходов производства бутиловых спиртов оксосинтезом. Исследованы особенности проведения процесса в ледяной уксусной кислоте, четыреххлористом углероде, изопропиловом спирте, воде, без использования растворителя. Отмечено снижение скорости присоединения брома при увеличении диэлектрической проницаемости реакционной среды, а также протекание реакций замещения в алифатическом радикале и бензольном кольце исследуемой системы. Показана предпочтительность бромирования объекта исследования в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Получено регрессионное уравнение, учитывающее влияние температуры, скорости введения брома, природы растворителя, избытка брома на функции отклика: степень бромирования, йодное число, кислотное число. Доказана его обоснованность и практическое значение. Установлена линейная зависимость степени бромирования от диэлектрической проницаемости среды. Определены оптимальные условия присоединения брома по двойным связям непредельных радикалов исследуемых фталатов, обеспечивающие максимальную степень бромирования и минимум кислотности системы. Предложена последовательность технологических операций процесса получения модифицированной фталатсодержащей системы: подготовка исходного сырья, бромирование свободным бромом, нейтрализация избытка брома, вакуумная отгонка следов влаги из продуктов нейтрализации, фильтрация конечного продукта.*

**Ключевые слова:** бромирование, фталатсодержащие отходы, диэлектрическая проницаемость**BROMINATION OF PHTHALATE-CONTAINING SYSTEMS OBTAINED  
FROM INDUSTRIAL WASTE****R.N. Plotnikova, V.I. Korchagin, L.V. Popova**

Raisa N. Plotnikova, Vladimir I. Korchagin, Lyubov V. Popova\*

Department of Industrial Ecology, Equipment of Chemical and Petrochemical Industries, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolyutsii ave., 19, Voronezh, 394036, Russia

E-mail: yy@vsuet.ru, kvi-vgta@rambler.ru, luba030883@yandex.ru \*

*The possibility of bromination with molecular bromine of a mixture of phthalates obtained from waste products of butyl alcohols by oxosynthesis is considered. The features of the process in glacial acetic acid, carbon tetrachloride, isopropyl alcohol, water, without the use of a solvent are*

*studied. A decrease in the rate of bromine addition with an increase in the permittivity of the reaction medium, as well as the occurrence of substitution reactions in the aliphatic radical and the benzene ring of the system under study, was noted. The preference of bromination of the object of study in media with low dielectric permittivity is shown. A regression equation is obtained that takes into account the influence of temperature, the rate of bromine introduction, the nature of the solvent, the excess of bromine on the response functions: the degree of bromination, the acid number. Its validity and practical significance are proved. The linear dependence of the degree of bromination on the dielectric permeability of the medium is established. The optimal conditions for the addition of bromine by the double bonds of unsaturated radicals of the studied phthalates are determined, providing the maximum degree of bromination and the minimum acidity of the system. The sequence of technological operations of the process of obtaining a modified phthalate-containing system is proposed: preparation of raw materials, bromination with free bromine, neutralization of excess bromine, vacuum distillation of traces of moisture from neutralization products, filtration of the final product.*

**Key words:** bromination, phthalate-containing waste, permittivity

**Для цитирования:**

Плотникова Р.Н., Корчагин В.И., Попова Л.В. Бромирование фталатсодержащих систем, полученных из отходов производства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 112–116

**For citation:**

Plotnikova R.N., Korchagin V.I., Popova L.V. Bromination of phthalate-containing systems obtained from industrial waste. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 112–116

## ВВЕДЕНИЕ

В нефтехимических производствах, в частности в производстве бутанола оксосинтезом, образуется значительный объем отходов, представляющих по качественному и количественному составу сложные многокомпонентные физико-химические системы. Задачи рационального использования сырьевых ресурсов диктуют необходимость использования этих систем в качестве источников для получения вторичного материального сырья [1-3]. Однако решение подобного рода задач существенно сдерживается отсутствием информации о физико-химических процессах, протекающих в подобных сложных системах при их химической модификации с получением, например, сложноэфирных пластификаторов методом этерификации [4-7] и их дальнейшей модификации с целью придания дополнительных свойств.

Экспериментальные исследования посвящены изысканию и обоснованию оптимальных условий бромирования сложноэфирного пластификатора, полученного из отходов производства бутанола, а также оценке влияния природы среды на его эффективность. Большинство бромсодержащих соединений в настоящее время получают в различных средах [8-15] с использованием бромирующих агентов [16-22]. Однако применение растворителей оказывает отрицательное воздействие на качественные характеристики получаемой продукции, экономические показатели производства и

налагает определенные требования на технологические параметры: температуру, скорость введения брома и т.д. Поэтому для рациональной организации технологического процесса необходимо комплексное исследование особенностей и обоснование оптимальных условий бромирования сложных эфиров на основе фталатов в различных средах, а также оценка влияния среды на эффективность процесса.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В основу получения бромсодержащих систем фталатного типа положена реакция взаимодействия галогена с непредельными соединениями. В качестве объекта бромирования использована смесь предельных и непредельных эфиров о-фталевой кислоты, полученная при этерификации фталевого ангидрида и отходов производства бутиловых спиртов (таблица).

Процесс получения бромированной фталатсодержащей системы включает следующие операции: введение в исходную смесь фталатов воды или растворителя; бромирование свободным бромом, нейтрализация избытка брома; вакуумная отгонка следов влаги и растворителей из продуктов нейтрализации и фильтрация конечного продукта. Введение брома в реакционную массу осуществляли дозированно, с небольшой скоростью. Во-первых, это связано с высокой реакционной способностью арилолефинов, содержащих сложноэфирные группировки, расположенные в радикале

между бензольным кольцом и двойной углерод-углеродной связью. А во-вторых, с необходимостью исключения возможного протекания побочных реакций при замещении и термодеструкции сложноэфирной группировки за счет большого количества тепла, выделяющегося в реакции присоединения брома.

Исследования проводились при одновременном изменении всех параметров, влияющих на процесс. В качестве основных факторов бромирования были выбраны: А – температура 273-323 К; В – скорость подачи брома 0,05-0,35 моль/ч; С – растворитель: изопропиловый спирт, ледяная уксусная кислота, вода, четыреххлористый углерод, без растворителя; D – избыток брома 0-0,3 моль. Как функции отклика использованы: массовая доля брома в конечном продукте, %; остаточное йодное число, г I<sub>2</sub>/100 г.

Таблица

Свойства фталатсодержащей системы

Table. Properties of the phthalate-containing system

Наименование показателя	Величина показателя
Плотность при 293 К, кг/м <sup>3</sup>	975-995
Показатель преломления при 293 К	1,485-1,490
Динамическая вязкость при 293 К, η·10 <sup>3</sup>	70-85
Температура кипения, К	234-232
Температура застывания, К	473-503
Температура воспламенения, К	443-463
Массовая доля летучих веществ при 373 К за 6 ч, %	0,2-0,4
Кислотное число, мг КОН/г	0,2-0,3
Число омыления, мг КОН/г	280-290
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	10-50

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для математического описания влияния факторов на эффективность процесса бромирования выбрано регрессионное уравнение вида:

$$f = \beta f_1(A) \cdot f_2(B) \cdot f_3(C) \cdot f_4(D), \quad (1)$$

где *f* – обобщенная функция отклика, которая, в зависимости от цели исследования, выражается массовой долей брома в конечном продукте, или остаточным йодным числом, или кислотным числом, мг КОН/г; β – эмпирическая постоянная, ч·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1/2</sup>. Функции *f*<sub>1</sub>(A); *f*<sub>2</sub>(B); *f*<sub>3</sub>(C); *f*<sub>4</sub>(D) отражают влияние каждого отдельного фактора на целевую функцию при усредненных значениях отдельных факторов и определяются как среднегеометрические из экспериментальных значений целевой функции при за-

данном уровне фактора. Характер функций отклика показан на рис. 1-2.

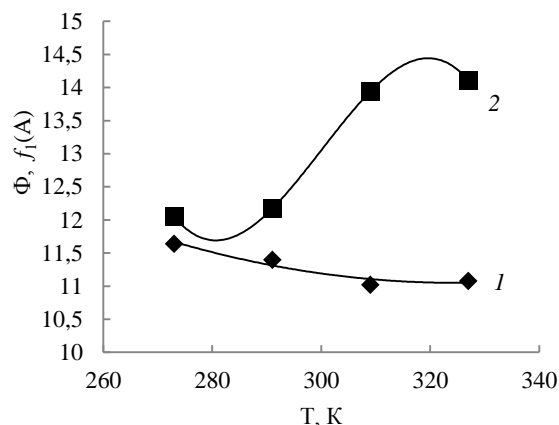


Рис. 1. Зависимость функций отклика (Φ) от температуры (Т): 1 - степень бромирования, %; 2- йодное число, г I<sub>2</sub>/100 г  
Fig. 1. Dependence of response functions on temperature: 1 - degree of bromination, %; 2- iodine number, g I<sub>2</sub>/100 g

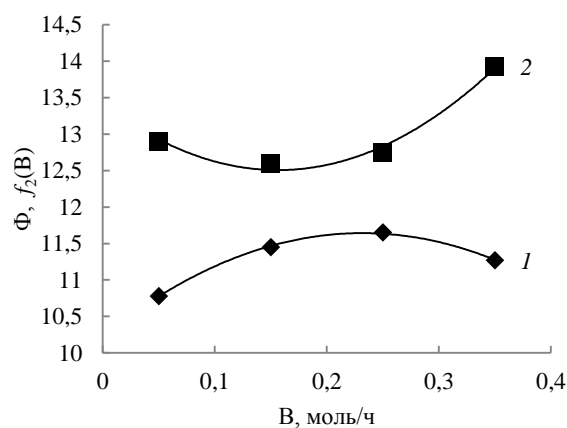


Рис. 2. Зависимость функций отклика (Φ) от скорости подачи брома (В): 1- степень бромирования, %; 2- йодное число, г I<sub>2</sub>/100 г  
Fig. 2. Dependence of the response functions on the bromine feed rate: 1- degree of bromination, %; 2- iodine number, g I<sub>2</sub>/100g

С учетом полученных данных регрессионное уравнение (1) принимает вид: с функцией отклика, выраженной степенью бромирования,

$$f_{Br\%} = \beta_{Br\%} (0,0002A^2 - 0,1503A + 35,458) \cdot (-26,25B^2 + 12,17B + 10,232) \cdot (6,92D + 10,257), \quad (2)$$

с функцией отклика, выраженной остаточным йодным числом,

$$f_{йод,ч} = \beta_{йод,ч} (0,021A + 3,27) \cdot (37,25B^2 - 11,65B + 13,42) \cdot (1,47D^2 + 0,42D + 13,11) \quad (3)$$

Поскольку фактор С является качественным, то эффект от него включен в коэффициенты

$\beta_{Br\%} = f(\varepsilon)$  и  $\beta_{йод.ч} = f(\varepsilon)$ , которые имеют различные значения в зависимости от диэлектрической проницаемости среды согласно уравнениям:

$$\beta_{Br\%} = 0,0159\varepsilon + 0,429, \quad (4)$$

$$\beta_{йод.ч} = -0,0009\varepsilon + 0,9662, \quad (5)$$

откуда  $\beta_{Br\%} \cdot 10^2$ ,  $ч \cdot K^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2}$ , в водной среде составляет 0,899, в изопропиловом спирте – 0,939, в ледяной уксусной кислоте – 0,970, без растворителя – 1,062;  $\beta_{йод.ч}$  – для бромирования в спиртовой среде – 0,721, в уксусной кислоте – 0,526, в четыреххлористом углероде – 0,466, без растворителя – 0,600.

Согласно (2), лучший эффект бромирования достигается при ведении процесса без растворителя при  $\beta_{Br\%} = 1,062 \cdot 10^{-2}$ . Значения факторов А, В, D подобраны по максимум функций  $f_{Br\%1}(A)$ ;  $f_{Br\%2}(B)$ : температура 273 К; скорость подачи брома 0,23 моль/ч. В исследуемой области значений факторов максимум функции отклика при найденных оптимальных уровнях факторов составит 14,4% брома. Экспериментальное значение  $f_{Br\%}$  в контрольном синтезе при оптимальных условиях – 13,3% брома, или 94% от расчетной величины, что вполне объяснимо погрешностью эксперимента. Повышение температуры до 283 К не дает заметного снижения степени бромирования. Бромирование системы без растворителей не оказывает резкого влияния на кислотность конечного продукта, избыток брома 0,1 моль предпочтителен с экономической точки зрения. Повышение скорости введения брома до 0,2 моль/ч позволит сократить продолжительность реакции и получить конечный продукт с достаточной степенью бромирования. Анализ результатов эксперимента с функцией отклика, выраженной остаточным йодным числом, показывает, что остаточная неопределенность увеличивается в ряду растворителей  $CCl_4 < \text{кислота} < \text{спирт}$ , в то же время результаты эксперимента свидетельствуют об увеличении степени бромирования в ряду  $\text{кислота} > \text{спирт} > \text{вода}$ . Характер влияния побочных процессов на кислотное число (Кч) конечного продукта, которое использовалось в данном случае в качестве функции отклика, оценивали при выбранных факторах эксперимента, проведенного с определением степени бромирования. Влияние каждого фактора на Кч системы при бромировании представлена в виде функций  $f_{Кч1}(A)$ ;  $f_{Кч2}(B)$ ;  $f_{Кч3}(C)$ ;  $f_{Кч4}(D)$ . Оптимальные условия подобраны с учетом минимизации нежелательных процессов по минимуму функций  $f_{Кч1}(A)$ ;  $f_{Кч2}(B)$ ;  $f_{Кч3}(C)$ ;  $f_{Кч4}(D)$ : температура 273 К; скорость подачи

брома 0,051 моль/ч; избыток брома 0,012 моль; растворитель – изопропиловый спирт. В результате анализа полученных экспериментальных данных регрессионное уравнение (1) принимает вид

$$f_{Кч} = \beta_{Кч}(0,0032A^2 - 1,7833A + 266,02) \cdot (146,25B^2 - 20,57B + 16,518) \cdot (94D^2 - 2,32D + 16,903) \quad (6)$$

При этих условиях расчетная степень бромирования по формуле (2) составляет 10-11%, а кислотное число по формуле (6) – 5,0-5,3 мг КОН/г.

При этом минимальное  $Кч = 4,34$  мг КОН/г. Контрольный синтез позволил получить фталатсодержащую систему с массовой долей брома 11,5% и кислотным числом 5,7 мг/КОН/г, что составляет 8% расхождения с расчетными результатами. Значение коэффициента  $\beta_{Кч} \cdot 10^3$  в водной среде составило 1,784, в ледяной уксусной кислоте – 13,4; в изопропиловом спирте – 0,9538, а для процесса без растворителя – 2,0.

## ВЫВОДЫ

На основании анализа экспериментальных данных установлены:

- линейная зависимость величины эмпирической постоянной  $\beta$  от диэлектрической проницаемости среды для функций отклика, выраженных степенью бромирования, остаточным йодным числом, кислотным числом;

- предпочтительность бромирования фталатных систем в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, определяющей величину эмпирического коэффициента  $\beta_{Br\%}$ ;

- возможность минимизации негативного воздействия на качество целевого продукта по кислотному числу выбором реакционной среды по значению эмпирических коэффициентов  $\beta_{Кч}$ .

Получено регрессионное уравнение, учитывающее степень влияния различных факторов на функцию отклика. Доказана его обоснованность и практическое значение, позволяющее прогнозировать величину функции отклика с отклонением в пределах погрешности эксперимента  $\pm 10\%$ . Установлены оптимальные условия бромирования неопределенных радикалов фталатсодержащей системы, полученной из отходов производства бутиловых спиртов оксосинтезом, обеспечивающие максимальную степень бромирования и минимум кислотности системы: температура 275 К; скорость подачи брома 0,22 моль/ч; избыток брома 0,22 моль и проведение процесса без растворителя.

*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  
REFERENCES

1. **Каблов Н.Н.** Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки до 2030 года. *Авиац. материалы и технол.* 2012. № С. С. 7-17.  
**Kablov N.N.** Strategic directions of developments of materials and technologies of their processing up to 2030 year. *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N С. P. 7-17 (in Russian).
2. **Гращенко Д.В., Чурсова Л.В.** Стратегия развития композиционных и функциональных материалов *Авиац. материалы и технол.* 2012. № 9. С. 231-242. **Grashchenkov D.V., Chursova L.V.** Strategy of development of composite and functional materials. *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2012. N 9. P. 231-242 (in Russian).
3. **Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларнионов С.А., Перфилова Д.Н.** Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 61-71. DOI: 10.6060/tcct.20165910.5368.  
**Kablov E.N., Semenova L.V., Petrova G.N., Larionov S.A., Perfilova D.N.** Polymer composite materials on a thermoplastic matrix. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2016. V. 59. N 10. P. 61-71 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165910.5368.
4. **Барштейн Р.С., Кирилович В.И. Носовский Ю.Е.** Пластификаторы для полимеров. М.: Химия. 1982. 200 с.  
**Barshtein R.S., Kirilovich V.I., Nosovskiy Yu.E.** Plasticizers for polymers. M.: Khimiya. 1982. 200 p. (in Russian).
5. **Rahman M., Brazel C.S.** The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress Polym. Sci.* 2004. 29. P. 1223-1248. DOI: 10.1016/j.propolymsci/2004.10.001.
6. **Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л., Павлова К.В.** Кинетика этерификации лимонной кислоты в производстве триалкилцитратов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 74-78. DOI: 10.6060/tcct.2017602.5442.  
**Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L., Pavlova K.V.** Kinetics of citric acid esterification in the production of trialkyl citrates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2017. V. 60. N 2. P. 74-78 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017602.5442.
7. **Honggin Yang, Haiyan Song, Han Zhang, Ping Chen, Zhixi Zhao.** Esterification of citric acid n-butanol over zirconium sulfate supported on molecular sieves. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2014. 381. P. 54-60. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.10.00.
8. **Khosravia K., Kazemib S.** Green, mild and efficient bromination of aromatic compounds by HBr promoted by trans-3,5-dihydroperoxy-3,5-dimethyl-1,2-dioxolane in water as a solvent. *Chin. Chem. Lett.* 2012. V. 23. N 4. P. 387-390. DOI: 10.1016/j.ccllet.2012.01.009.
9. **Hou J., Li Z., Jia X.-D., Lui Z.-Q.** Bromination of arenes using I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – KBr in water. *Synth. Commun.* 2014. V. 44. N 2. P. 181-187. DOI: 10.1080/00397911.2013.796523.
10. **Yousefi-Seyf J., Tajeian K., Kolvari E., Koukabi N., Khazaei A., Zolfigol M.A.** A green protocol for the bromination and iodination of the aromatic compounds using H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>/NaBr and H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>/NaI in the water. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. N 8. P. 2619-2622. DOI: 10.5012/bkcs.2012.33.8.2619.
11. **Wang H., Wen K., Nurahmat N., Shao Y., Zhang H., Wei C., Li Y., Shen Y., Sun Z.** Regioselective chlorination and bromination of unprotected anilines under mild conditions using copper halides in ionic liquids. *Beilstein J. Org. Chem.* 2012. V. 8. N 1. P. 744-748. DOI: 10.3762/bjoc.8.84.
12. **Kumar L., Mahajan T., Sharma V., Agarwal D.D.** Environmentally-benign and rapid bromination of industrially-important aromatics using an aqueous CaBr<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub> system as an instant and renewable. *Indust. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. N 2. P. 705-712. DOI: 10.1021/ie101498p.
13. **Kumar L., Mahajan T., Agarwal D.D.** ChemInform abstract: an instant and facile bromination of industrially important aromatic compounds in water using recyclable CaBr<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub> system. *Green Chem.* 2011. V. 13. P. 2187-2196. DOI: 10.1039/C1GC15359E.
14. **Sharma S.K.** Eco-friendly and fast bromination of industrially important aromatic compounds in water using recyclable AlBr<sub>3</sub>-Br<sub>2</sub> system. *Chem. Internat.* 2015. V. 1. N 1. P. 60-70.
15. **Sharma S.K., Agarwal D.D.** Molybdate-catalyzed oxidative bromination of aromatic compounds using mineral acids and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Internat. J. Sci. Res. Publ.* 2014. V. 4. N 6. P. 1-12.
16. **Liu C., Dai R., Yao G., Deng Y.** Selective bromination of pyrrole derivatives, carbazole and aromatic amines with DMSO/HBr under mild conditions. *J. Chem. Res.* 2014. V. 38. N 10. P. 593-596. DOI: 10.3184/174751914X14114780483352.
17. **Khazaei A., Zolfigol M.A., Koukabi N., Soltani H., Bayani L.S., Kolvari E.** Electrophilic bromination of alkenes, alkynes, and aromatic amines with iodic acid/potassium bromide under mild conditions. *Synth. Commun.* 2010. V. 40. N 19. P. 2954-2962. DOI: 10.1080/00397910903349992.
18. **Fujita M., Leveque J.-M., Komatsu N., Kimura T.** Sono-bromination of aromatic compounds based on the ultrasonic advanced oxidation processes. *Ultrason. Sonochem.* 2015. V. 27. P. 247-251. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.04.030.
19. **Halder J.** An elegant and cost-effective method of aromatic bromination using sodium bromide and household bleach. *Rasayan J. Chem.* 2012. V. 5. N 2. P. 183-185.
20. **Sharma S.K., Agarwal D.D.** NH<sub>4</sub>Br - Br<sub>2</sub> Catalysed oxidative bromination of aromatic compounds. *J. Agricult. Life Sci.* 2014. V. 1. N 1. P. 65-81.
21. **Naresh N., Kumar M.A., Reddy M.M., Swamy P., Nanubolu J.B., Narender N.** Fast and efficient bromination of aromatic compounds with ammonium bromide and oxone. *Synthesis.* 2013. V. 45. N 11. P. 1497-1504. DOI: 10.1055/s-0033-1338431.
22. **Saikia I., Chaqkraborty P., Sarma M.J., Goswami M., Phukan P.** Rapid and total bromination of aromatic compounds using TsNBr<sub>2</sub> without any catalyst. *Synth. Commun.* 2015. V. 45. N 2. P. 211-217. DOI: 10.1080/00397911.2014.956367.

Поступила в редакцию 16.04.2021  
Принята к опубликованию 09.08.2021

Received 16.04.2021  
Accepted 09.08.2021