

ПРЕДЕЛЬНЫЕ СЛУЧАИ В КИНЕТИКЕ БРОМИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ФТАЛАТОВ**Р.Н. Плотникова, Л.В. Попова**

Раиса Николаевна Плотникова (ORCID 0000-0001-9559-4443), Любовь Васильевна Попова (ORCID 0000-0002-9648-7620)*

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

E-mail: raya.plotnikova.57@mail.ru, luba030883@yandex.ru*

Отмечено, что выявление кинетических характеристик введения брома во фталатсодержащие системы, полученные из отходов производства, при получении галогенированных пластификаторов-антипиренов представляет определенный теоретический и практический интерес. При этом изменение скорости бромирования оказывает влияние на технологические параметры процесса и на экономические показатели производства. Установление кинетических характеристик для предельных случаев бромирования способствует подбору наиболее эффективных способов устранения или снижения вероятности протекания побочных процессов и повышения скорости целевых реакций особенно при работе с отходами производства, представляющими собой сложные многокомпонентные системы, когда выполнение ряда этапов исследования существенно затруднено. В рамках кинетического анализа введены критерии, характеризующие предельные случаи процесса введения брома в непредельные фталаты с двойными углерод-углеродными связями в алифатическом радикале. Предложены кинетические модели для предельных случаев, осуществлена количественная оценка области их применения. Экспериментально установлено, что первый предельный случай наблюдается всегда на начальной и конечной стадии процесса, когда скорость подачи брома в систему значительно превосходит его убыль вследствие химической реакции. Вторым предельным случаем характерен для квазиравновесной системы относительно концентрации брома, возникающей как следствие определенного соотношения между скоростью химической реакции и скоростью подачи брома в систему. Показано, что отклонения теоретических и экспериментальных данных в рамках установленных областей применимости введенных критериев не превышают погрешности эксперимента $\approx 10\%$. Показана невозможность применения кинетических зависимостей первого предельного случая при реализации квазиравновесного состояния относительно концентрации вводимого реагента. Реализованная методика может быть применена при установлении кинетических характеристик предельных случаев осуществления реакций введения брома в сложнотермостойкий фталатный пластификатор при производстве бромсодержащего пластификатора-антипирена.

Ключевые слова: кинетика, бромирование, ненасыщенные фталаты, предельные случаи

LIMITING CASES IN KINETICS OF BROMINATION OF UNSATURATED PHTHALATES**R.N. Plotnikova, L.V. Popova**

Raisa N. Plotnikova (ORCID 0000-0001-9559-4443), Lyubov V. Popova (ORCID 0000-0002-9648-7620)*

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

E-mail: raya.plotnikova.57@mail.ru, luba030883@yandex.ru*

It is noted that the identification of the kinetic characteristics of the introduction of bromine into phthalate-containing systems obtained from industrial waste in the production of halogenated plasticizers-flame retardants is of certain theoretical and practical interest. At the same time, the

change in the bromination rate affects the technological parameters of the process and the economic indicators of production. The establishment of kinetic characteristics for extreme cases of bromination contributes to the selection of the most effective ways to eliminate or reduce the likelihood of side processes and increase the rate of target reactions, especially when working with industrial waste, which are complex multicomponent systems, when performing a number of research stages is significantly difficult. In the framework of kinetic analysis, criteria were introduced that characterize the limiting cases of the process of introducing bromine into unsaturated phthalates with double carbon-carbon bonds in the aliphatic radical. Kinetic models for limiting cases are proposed, a quantitative assessment of the scope of their application is carried out. It has been experimentally established that the first limiting case is always observed at the initial and final stages of the process, when the rate of bromine supply to the system significantly exceeds its decrease due to a chemical reaction. The second limiting case is characteristic of a quasi-equilibrium system with respect to bromine concentration, which arises as a consequence of a certain ratio between the rate of chemical reaction and the rate of bromine supply to the system. It is shown that the deviations of theoretical and experimental data within the established areas of applicability of the introduced criteria do not exceed the experimental error of $\approx 10\%$. It is shown that it is impossible to apply kinetic dependences of the first limiting case when implementing a quasi-equilibrium state relative to the concentration of the injected reagent. The implemented technique can be applied in determining the kinetic characteristics of the limiting cases of bromine injection reactions into a complex ester phthalate plasticizer in the production of a bromine-containing plasticizer-flame retardant.

Key words: kinetics, bromination, unsaturated phthalates, limiting cases

Для цитирования:

Плотникова Р.Н., Попова Л.В. Предельные случаи в кинетике бромирования ненасыщенных фталатов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 12. С. 49–55. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6810.

For citation:

Plotnikova R.N., Popova L.V. Limiting cases in kinetics of bromination of unsaturated phthalates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 12. P. 49–55. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6810.

ВВЕДЕНИЕ

Расширение сырьевой базы во многих областях промышленности за счет использования отходов производства и потребления является одной из важнейших задач как в экологическом, так и экономическом плане. Обработка многотоннажных отходов нефтехимического производства методом этерификации позволяет получать эффективные ингредиенты для рецептур резиновых смесей, а модификация смеси непредельных сложноэфирных фталатов введением брома в алифатический радикал – пластификаторы-антипирены [1-3].

Оценка кинетических аспектов бромирования сложных эфиров с непредельностью в алифатических радикалах, полученных из отходов производства, с учетом влияния различных условий ведения химической реакции имеет определенный теоретический и практический интерес. Изучение кинетических зависимостей способствует подбору наиболее эффективных способов устранения или снижения вероятности протекания побочных процессов и повышения скорости целевых реакций [4-6].

Известно, что бромирование подобных соединений необходимо проводить в мягких условиях, исключая высокие температуры [3]. Проведение реакции возможно без использования катализаторов, однако для обеспечения максимального присоединения брома по двойным углерод-углеродным связям следует осуществлять процесс с избытком брома [7, 8]. Учитывая, что скорость стабилизации карбокатиона уменьшается пропорционально увеличению дипольного момента растворителя, реакции присоединения брома для соединений подобного типа рекомендовано [9] проводить в отсутствие растворителей средней и высокой полярности.

Процесс бромирования органических непредельных соединений в научной литературе представлен широким спектром механизмов реакций [10]. Кинетика бромирования органических соединений также может быть описана кинетическими уравнениями различных порядков [11, 12], в том числе высоких (до 5-7) при бромировании молекулярным бромом ароматических соединений без растворителей в избытке брома [13-14].

Цель исследования – установление кинетических характеристик для предельных случаев осуществления реакций введения брома в сложноэфирный фталатный пластификатор при производстве бромсодержащего пластификатора-антипирена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объект исследования – сложная физико-химическая система, представляющая собой смесь предельных (ди-2-этилгексилфталат, дибутилфталат) и непердельных (2-этилгексил-2-этилгексен-3-фталат, 2-этилгексил-2-этилгексен-2-фталат) эфиров о-фталевой кислоты (табл. 1), при оценке кинетических закономерностей вызывает определенные проблемы [15, 16].

Таблица 1

Характеристика объекта исследования
Table 1. Characteristics of the research object

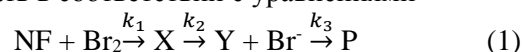
Наименование показателя	Величина показателя
Температура кипения, К	233
Температура застывания, К	493
Температура воспламенения, К	457
Плотность при 293 К, кг/м ³	987
Показатель преломления при 293 К	1,488
Динамическая вязкость при 293 К, η·10 ³	80
Массовая доля летучих веществ при 373 К за 6 ч, %	0,3
Иодное число, гI ₂ /100 г	42
Кислотное число, мг КОН/г	0,3
Число омыления, мг КОН/г	285

В этой связи реальный пластификатор представлен модельной смесью рабочих компонентов: 2-этилгексил-2-этилгексил-2ен-фталата и 2-этилгексил-2-этилгексил-3ен-фталата [7]. В основу получения бромсодержащих систем фталатного типа положена реакция взаимодействия галогена с непердельными соединениями [10]. Процесс вели с учетом следующих этапов: бромирование свободным бромом, нейтрализация избытка брома; вакуумная отгонка следов влаги из продуктов нейтрализации и фильтрация конечного продукта. Введение молекулярного брома [17] в реакционную массу осуществляли при температуре 273 К с небольшой скоростью 0,23 моль/ч, что связано с высокой реакционной способностью арилолефинов, содержащих сложноэфирные группировки, расположенные в радикале между бензольным кольцом и двойной углерод-углеродной связью, а также исключения возможного протекания побочных реакций при замещении и термодеструкции сложноэфирной группировки за счет большого количества

тепла, выделяющегося в результате реакции присоединения брома [6, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бромирование ненасыщенных фталатов (*NF*), согласно [6], протекает через образование активированного комплекса катиона бромония и циклического переходного комплекса бром-*NF*, формирование которого может лимитировать весь процесс и протекать в соответствии с уравнениями



где k_1, k_2, k_3 – константы скоростей химических реакций; X, Y – промежуточные продукты реакции бромирования; P – предельные бромированные эфиры фталевой кислоты.

По результатам кинетического анализа, выполненного по методу квазистационарных концентраций [18-19] для лимитирующей стадии, с учетом допущения, что каждая последующая реакция быстрее, чем предыдущая, а влиянием обратных реакций можно пренебречь, то, согласно исследованиям [6], получено

$$C_X = \frac{k_1}{k_2} C_{NF} C_{Br_2};$$

$$C_Y = C_{Br^-} = \sqrt{\frac{k_2}{k_3} C_X} = \sqrt{\frac{k_1}{k_3} C_{NF} C_{Br_2}} \quad (2)$$

или

$$C_{Br_2} - C_{0_{Br_2}} = C_{0_{NF}} - C_{NF}, \quad (3)$$

где $C_{0_{Br_2}}$ и $C_{0_{NF}}$ – начальные концентрации брома и непердельных фталатов.

При этом зависимость

$$\frac{dC_{NF}}{dt} = -k_1 C_{NF} (C_{0_{NF}} - C_{NF}), \quad (4)$$

применима для ведения процесса бромирования непердельных фталатов в реакторе периодического действия [6].

Для реактора полунепрерывного действия, в котором бром постоянно подается в реакционную смесь [20], уравнение состояния представлено в виде:

$$C_{Br_2} - U_0 t = C_{NF} - C_{0_{NF}}, \quad (5)$$

а кинетика процесса – системой уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{NF}}{dt} = -k_1 C_{NF} C_{Br_2} \\ \frac{dC_{Br_2}}{dt} = U_0 - k_1 C_{NF} C_{Br_2} \end{array} \right\}, \quad (6)$$

где U_0 – скорость подачи брома в расчете на единицу объема реакционной смеси. Для модельной смеси 2-этилгексил-2-этилгексил-2ен-фталата (*NF*₁) и 2-этилгексил-2-этилгексил-3ен-фталата (*NF*₂) кинетика процесса бромирования описана системой уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{NF1}}{dt} = -k_1 C_{NF1} C_{Br_2} \\ \frac{dC_{NF2}}{dt} = -k_2 C_{NF2} C_{Br_2} \\ \frac{dC_{Br_2}}{dt} = U_0 - k_1 C_{NF1} C_{Br_2} - k_2 C_{NF2} C_{Br_2} \end{array} \right\} \quad (7)$$

Кинетическая модель бромирования непредельных фталатов в безразмерных переменных представлена в виде

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_{NF1}}{d\tau} = -k_1 \frac{X_{NF1} \cdot X_{Br_2}}{\alpha \delta} \\ \frac{dX_{NF2}}{d\tau} = -k_2 \frac{X_{NF2} \cdot X_{Br_2}}{\alpha \delta} \\ \frac{dX_{Br_2}}{d\tau} = \frac{\alpha U_0}{\delta} - k_1 \frac{X_{NF1} \cdot X_{Br_2}}{\alpha \delta} - k_2 \frac{X_{NF2} \cdot X_{Br_2}}{\alpha \delta} \end{array} \right\} \quad (8)$$

где α, δ – коэффициенты, обеспечивающие преобразование исходных величин в безразмерные; $X_{Br_2} = \alpha C_{Br_2}$; $X_{NF1} = \alpha C_{NF1}$; $X_{NF2} = \alpha C_{NF2}$; $\tau = \delta t$.

Для более глубокого анализа полученных кинетических зависимостей в безразмерных переменных предложено [17] использование коэффициента $\beta = \frac{U_0}{k_1 C_{NF0}}$, характеризующего изменение лимитирующих стадий основных химических процессов, $\gamma = \frac{k_1}{k_2}$, а также $\alpha = \frac{1}{(C_{NF01} + C_{NF02})} = \frac{1}{C_{NF0}}$, $\delta = \frac{k_1}{\alpha} = k_1 C_{NF0}$, $X_{NF1} = \frac{C_{NF1}}{C_{NF0}}$; $X_{NF2} = \frac{C_{NF2}}{C_{NF0}}$; $X_{Br_2} = \frac{C_{Br_2}}{C_{NF0}}$; $\tau = k_1 C_{NF0} t$.

В результате система уравнений (8) принимает вид

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_{NF1}}{d\tau} = -X_{NF1} X_{Br_2} \\ \frac{dX_{NF2}}{d\tau} = -\gamma X_{NF2} X_{Br_2} \\ \frac{dX_{Br_2}}{d\tau} = \beta - X_{NF1} X_{Br_2} - \gamma X_{NF2} X_{Br_2} \end{array} \right\} \quad (9)$$

В процессе исследования согласно [21, 22] рассмотрены ситуации с большим и малым значениями β , соответствующие предельным случаям ведения процесса бромирования.

В качестве первого предельного случая рассмотрена система с постоянным избытком брома, когда скорость подачи брома в систему значительно превосходит его убыль вследствие химической реакции, тогда $\beta \gg X_{NF1} X_{Br_2} + \gamma X_{NF2} X_{Br_2}$. При этом $\frac{dX_{Br_2}}{d\tau} = \beta$.

Поскольку в начальный момент в реакционной смеси брома нет, то

$$X_{Br_2} = \beta \tau. \quad (10)$$

С учетом (10) для первого уравнения системы (9) имеем $\frac{dX_{NF1}}{d\tau} = X_{NF1} \beta \tau$ или в интегральной форме $X_{NF1} = X_{NF0_1} e^{-\left(\frac{\beta \tau^2}{2}\right)}$.

Аналогично для второго уравнения системы следует $X_{NF2} = X_{NF0_2} e^{-\left(\gamma \frac{\beta \tau^2}{2}\right)}$. При этом $X_{NF0_1} = \frac{X_{NF1}}{\tau} = 0$; $X_{NF0_2} = \frac{X_{NF2}}{\tau} = 0$.

Так как $X_{NF} = X_{NF1} + X_{NF2}$, то

$$X_{NF} = X_{NF0_1} e^{-\left(\frac{\beta \tau^2}{2}\right)} + X_{NF0_2} e^{-\left(\gamma \frac{\beta \tau^2}{2}\right)}. \quad (11)$$

Уравнение (11) – кинетическое уравнение в безразмерных переменных для первого предельного случая бромирования объекта исследования.

Второй предельный случай является частным вариантом первого предельного случая и характерен для квазиравновесной системы относительно концентрации брома. Аналитически эта ситуация может быть отражена условием $\frac{dX_{Br_2}}{d\tau} = 0$.

Тогда из третьего уравнения системы уравнений (9) следует $X_{Br_2} = \frac{\beta}{X_{NF1} + \gamma X_{NF2}}$. Подставляя этот результат в первые два уравнения системы (9), после суммирования находим $\frac{dX_{NF}}{d\tau} = -\beta$. Поскольку при $\tau = 0$ $X_{NF} = X_{NF0}$, тогда

$$X_{NF} = X_{NF0} - \beta \tau. \quad (12)$$

Функция (12) имеет линейный характер, и она аналитически определяет кинетику бромирования объекта исследования, выявленную при исследовании системы (9) в области малых значений.

Полученная обобщенная характеристика предельных случаев имеет большое теоретическое значение. Однако для практических целей нужно более четкое определение областей применения теоретических уравнений, описывающих предельные случаи с указанием граничных значений β .

Если β_1 – минимальное значение β , при котором допустимо кинетическое исследование по первому предельному случаю, то условие $\beta \gg \beta_1$ определяет область его применимости. Аналогично, если β_2 – максимальное значение β , при котором возможен кинетический анализ по второму предельному случаю, то область его применимости определяется условием $\beta \ll \beta_2$. Очевидно, что для смешанной области справедливо $\beta_2 \leq \beta \leq \beta_1$.

Установлено, что первый предельный случай, зависящий от величины β_1 , наблюдается всегда на начальной и конечной стадии процесса, когда соответственно малы X_{Br_2} и X_{NF} . На всей протяженности процесса реализация первого предельного случая возможна либо строго, либо приближенно с заданной точностью только при определенных значениях β_1 . Следовательно, область применимости первого предельного случая зависит от

качества оценки коэффициента β_1 . В рамках проведения этой оценки построены зависимости X_{NF} от τ . Указанные экспериментальные зависимости для различных значений γ и β в сравнении с расчетными приведены на рис. 1.

Сравнительный анализ исследуемых зависимостей X_{NF} от τ показывает, что для всех проверенных значений γ от 0,1 до 10 и $0,1 \leq \beta \leq 10$ отклонения в результатах не превышают погрешности эксперимента $\approx 10\%$.

Для значений $\beta < 0,1$ расхождение достаточно велико, поэтому возможно в пределах допустимой точности эксперимента утверждать, что $\beta \approx 0,1$. Более детально результаты анализа отражены в табл. 2, где указаны интервал исследования $\tau_{и}$ и интервал, в котором расхождение результатов не превышает 10% - интервал согласия τ_c .

В результате анализа установлено, что $\tau_{и}$ и τ_c одинаковы для всех значений γ при $\beta = 10$. При $\beta = 1$ интервал согласия τ_c обнаружен на начальной и конечной стадиях процесса. При $\beta = 0,1$ протяженность интервала согласия составляет 60 – 70% от $\tau_{и}$. На рис. 2 представлены экспериментальные данные по изменению концентрации непредельных фталатов при $U_o = 0,354$ моль/(л·мин) в сравнении с расчетными, полученными по уравнению (11) для первого предельного случая.

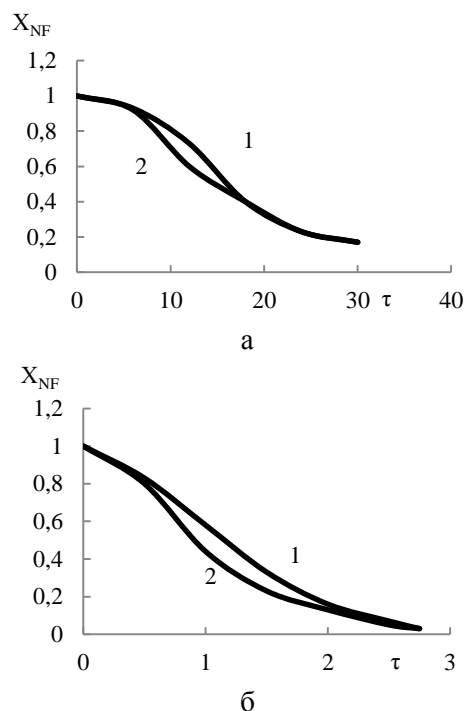


Рис. 1. Зависимость X_{NF} от τ : а) $\gamma = 0,1$; $\beta = 0,01$; б) $\gamma = 10$; $\beta = 1$; 1 – кривая из решения системы (9); 2 – кривая по первому предельному случаю

Fig. 1. Dependence of X_{NF} on τ : а) $\gamma = 0.1$; $\beta = 0.01$; б) $\gamma = 10$; $\beta = 1$; 1 – curve from the solution of system (9); 2 – curve for the first limiting case

Таблица 2

Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных
Table 2. Comparative analysis of calculated and experimental data

γ	В									
	10		1		0,1		0,01		0,001	
	$\tau_{и}$	τ_c	$\tau_{и}$	τ_c	$\tau_{и}$	τ_c	$\tau_{и}$	τ_c	$\tau_{и}$	τ_c
10	0-0,7	0-0,7	0-2,5	0-0,5 1,5-3,0*	-	-	0-25,0	0-5,0	-	-
4	0-0,7	0-0,7	0-2,5	0-0,5 1,5-3,0*	0,8	0,5	0-30,0	0-5,0	0-140	0-15,0
1	0-0,7	0-0,7	0-2,5	0-0,5 1,5-3,0*	0,8	0,5	0-30,0	0-8,0	0-140	0-20,0
0,25	0-0,7	0-1,2	0-3,0	0-1,25 2,0-3,0*	0-12,0	0-10,0	0-30,0	0-10,0	0-160	0-25,0
0,1	0-2,0	0-2,0	0-8,0	0-2,0 4,0-8,0*	0-20,0	0-16,0	0-40,0	0-12,0	0-200	0-25,0

Примечание: *Вторые значения τ_c соответствуют заключительной стадии химического процесса

Note: *The second values of τ_c correspond to the final stage of the chemical process

Дальнейшее уменьшение значений коэффициента β от 0,01 до 0,001 снижает τ_c , а интервал применимости кинетической модели сужается до 20 и 100% от интервала исследования.

Второй предельный случай достаточно точно реализуется, начиная с $\beta = 0,0001$, при этом построение теоретических кривых по модели, ха-

рактерной для первого предельного случая, указывает на значительные расхождения, рис. 3. Такой негативный результат свидетельствует о неприменимости кинетических зависимостей первого предельного случая для их использования при реализации квазиравновесного состояния относительно концентрации вводимого реагента.

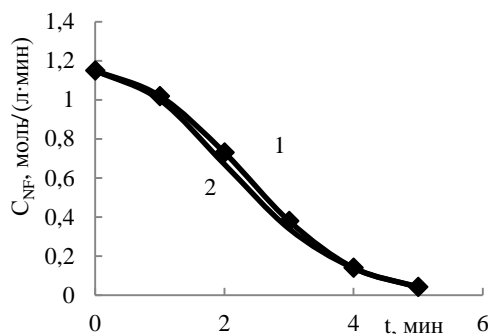


Рис. 2. Зависимость C_{NF} от t при 298 К и $U_0 = 0,354$ моль/(л·мин): 1 – экспериментальная кривая; 2 – кривая по первому предельному случаю
 Fig. 2. Dependence of C_{NF} on t at 298 K and $U_0 = 0.354$ mol/(l·min): 1 – experimental curve; 2 – curve for the first limiting case

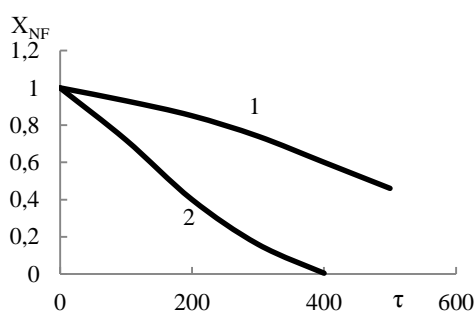


Рис. 3. Зависимость X_{NF} от τ при $\gamma = 0,25$; $\beta = 0,0001$: 1 – теоретическая кривая; 2 – кривая по первому предельному случаю
 Fig. 3 The dependence of X_{NF} on τ at $\gamma = 0.25$; $\beta = 0.0001$: 1 – is the theoretical curve; 2 – is the curve for the first limiting case

Линейный характер функции X_{NF} от τ очевиден. Однако это только необходимое условие для реализации второго предельного случая. Достаточное условие должно следовать из количественной оценки уравнения (8), для $\frac{dX_{NF}}{d\tau} = -\beta$. Если второй предельный случай действительно имеет место, то полученные зависимости можно представить в виде

$$X_{NF} = a_0 + a\tau, \quad (13)$$

где коэффициенты линейного уравнения примут значения $a_0 = 1$; $a \approx 0,0001$. Расчетные значения с коэффициентом корреляции, равным 0,998 составляют $a_0 = 1$; $a = 9,7 \cdot 10^{-5}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плотникова Р.Н., Корчагин В.И., Попова Л.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 87-93. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6566.
2. Плотникова Р.Н., Корчагин В.И., Попова Л.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 112-116. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6429.

Реализация второго предельного случая доказана. На этом основании допустимо принять $\beta_2 \approx 0,0001$.

Таким образом, введенные критерии β_1 и β_2 для характеристики предельных случаев кинетического анализа процесса введения брома в непредельные фталаты с непредельностью в алифатическом радикале получили количественную оценку. Сформулированный подход может быть практически полностью применен для кинетического анализа аналогичных систем.

ВЫВОДЫ

На основании сравнительного анализа экспериментальных и расчетных данных:

- получены кинетические модели, характеризующие предельные случаи бромирования ненасыщенных фталатов;

- установлены кинетические характеристики для предельных случаев осуществления реакций введения брома в сложноэфирный фталатный пластификатор при производстве бромсодержащего пластификатора-антипирена;

- предложены критерии, характеризующие предельные случаи кинетического анализа процесса бромирования фталатсодержащего пластификатора с непредельностью в алифатическом радикале, и получена их количественная оценка;

- для первого предельного случая при $\beta = 1$ интервал согласия обнаружен на начальной и конечной стадиях процесса; при $\beta = 0,1$ протяженность интервала согласия составляет 60-70% от исследуемого интервала;

- реализация второго предельного случая возможна при $\beta_2 \approx 0,0001$;

- установлено, что отклонения экспериментальных результатов от теоретических не превышают погрешности эксперимента $\approx 10\%$.

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.

REFERENCES

1. Plotnikova R.N., Korchagin V.I., Popova L.V. // *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 87-93 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6566.
2. Plotnikova R.N., Korchagin V.I., Popova L.V. // *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 112-116 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6429.

3. **Плотникова Р.Н.** // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та инж. технол.* 2022. Т. 84. Вып. 1. С. 202-207. DOI: 10.20914/2310-1202-2022-1-202-207.
4. **Сергеев Г.Б., Смирнов В.В., Попов Е.А.** // *Кинетика и катализ.* 1982. Т. 23. Вып. 1. С. 34-40.
5. **Сергеев Г.Б., Смирнов В.В., Попов Е.А.** // *Кинетика и катализ.* 1982. Т. 23. Вып. 3. С. 542-546.
6. **Плотникова Р.Н.** // Сб. ст. IX Нац. науч.-практ. конф. с междунар. уч. Моделирование энергоинформационных процессов. Воронеж: ВГУИТ. 2021. С. 165-169.
7. **Плотникова Р.Н.** // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та инж. технол.* 2021. Т. 83. Вып. 1. С. 290-296. DOI: 10.20914/2310-1202-2021-1-290-296.
8. **Tsai Y. T., Lin M.-m., Lee M.-J.** // *Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2011. V. 42. N 2. P. 271-277. DOI: 10.1016/j.jtice.2010.07.010.
9. **Плотникова Р.Н., Корчагин В.И., Попова Л.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 112-116. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6429.
10. **Денисов Е.Т.** Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк. 1988. 391 с.
11. **Lee B., Yoo J., Kang K.** // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. N 30. P. 7813-7822. DOI: 10.1039/d0sc01328e.
12. **Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Малько М.В., Василевич С.В., Зарубин З.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 6-16. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6579.
13. **Shernyukov A.V., Genaev A.M., Salnikov G.E., Rzepa H.S., Shubin V.G.** // *J. Comput. Chem.* 2016. V. 37. N 2. P. 210-225. DOI: 10.1002/jcc.23985.
14. **Genaev A., Rzepa H.S., Shernyukov A.V., Salnikov G., Shubin V.** // *Org. Biomolec. Chem.* 2019. N 17. P. 3781-3789. DOI: 10.1039/C9OB00607A.
15. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** // *Rus. J. Phys. Chem.* 2015. V. 10. N 6. P. 875-883.
16. **Кольцов Н.И.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 61-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6204.
17. **Плотникова Р.Н.** // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та инж. технол.* 2022. Т. 84. Вып. 1. С. 226-231. DOI: 10.20914/2310-1202-2022-1-226-231.
18. **Гаджибалаева З.М., Хидирова З.Ш., Акимова Ж.Н.** // *Усп. в химии и хим. технологии.* 2008. Т. 22. № 3. С. 8-11.
19. **Горский В.Г., Зейналов М.З., Гаджибалаева З.М.** // *Теор. основы хим. технологии.* 2006. Т. 40. № 6. С. 659-667.
20. **Плотникова Р.Н.** // Сб. ст. X нац. науч.-практ. конф. с междунар. уч. Моделирование энергоинформационных процессов. Воронеж: ВГУ-ИТ. 2022. С. 194-196.
21. **Плотникова Р.Н.** // Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022: матер. Всерос. конф. с междунар. участ. Воронеж: ВГУИТ. 2022. С. 55-56.
22. **Липин А. Г., Липин А.А.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 100-106. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6635.
3. **Plotnikova R.N.** // *Vestn. Voronezh. Gos. Un-ta Inzh. Tekhnol.* 2022. V. 84. N 1. P. 202-207 (in Russian). DOI: 20914/2310-1202-2022-1-202-207.
4. **Sergeev G.B., Smirnov V.V., Popov E.A.** // *Kinet. Katal.* 1982. V. 23. N 1. P. 34-40 (in Russian).
5. **Sergeev G.B., Smirnov V.V., Popov E.A.** // *Kinet. Katal.* 1982. V. 23. N 3. P. 542-546 (in Russian).
6. **Plotnikova R.N.** // Collection of articles of the IX National scientific - practical conference with international participation Modeling of energy information processes. Voronezh: VGUIT. 2021. P. 165-169 (in Russian).
7. **Plotnikova R.N.** // *Vestn. Voronezh. Gos. Un-ta Inzh. Tekhnol.* 2021. V. 83. N 1. P. 290-296 (in Russian). DOI: 10.20914/2310-1202-2021-1-290-296.
8. **Tsai Y. T., Lin M.-m., Lee M.-J.** // *Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2011. V. 42. N 2. P. 271-277. DOI: 10.1016/j.jtice.2010.07.010.
9. **Plotnikova, R.N., Korchagin, V.I., Popova, L.V.** Bromination of phthalate-containing systems from industrial waste. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 112-116 (In Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6429.
10. **Denisov E.T.** Kinetics of homogeneous chemical reactions. M.: Vyssh. Shk. 1988. 391 p. (in Russian).
11. **Lee B., Yoo J., Kang K.** // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. N 30. P. 7813-7822. DOI: 10.1039/d0sc01328e.
12. **Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Mal'ko M.V., Vasilevich S.V., Zarubin Z.V.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 7. P. 6-16 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6579.
13. **Shernyukov A.V., Genaev A.M., Salnikov G.E., Rzepa H.S., Shubin V.G.** // *J. Comput. Chem.* 2016. V. 37. N 2. P. 210-225. DOI: 10.1002/jcc.23985.
14. **Genaev A., Rzepa H.S., Shernyukov A.V., Salnikov G., Shubin V.** // *Org. Biomolec. Chem.* 2019. N 17. P. 3781-3789. DOI: 10.1039/C9OB00607A.
15. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** // *Rus. J. Phys. Chem.* 2015. V. 10. N 6. P. 875-883.
16. **Koltsov N.I.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 7. P. 61-66 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6204.
17. **Plotnikova R.N.** // *Vestn. Voronezh. Gos. Un-ta Inzh. Tekhnol.* 2022. V. 84. N 1. P. 226-231 (in Russian). DOI: 10.20914/2310-1202-2022-1-226-231.
18. **Hajibalayeva Z.M., Khidirova Z.Sh., Akimova Zh.N.** // *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 22. N 3. P. 8-11 (in Russian).
19. **Gorsky V.G., Zeynalov M.Z., Hajibalayeva Z.M.** // *Theor. Osnovy Khim. Tekhnol.* 2006. V. 40. N 6. P. 659-667 (in Russian).
20. **Plotnikova R.N.** // Collection of articles of the X National Scientific and practical conference with international participation Modeling of information processes. Voronezh: VSUIT. 2022. P. 194-196 (in Russian).
21. **Plotnikova R.N.** // Problems and innovative solutions in chemical technology PIRHT-2022: materials of the All-Russian conference with international participation. Voronezh: VGUIT. 2022. P. 205-207 (in Russian).
22. **Lipin A. G., Lipin A.A.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 7. P. 100-106 (in Russian). DOI: 10.60/ivkkt.20226507.6635.

Поступила в редакцию 01.02.2023

Принята к опубликованию 14.06.2023

Received 01.02.2023

Accepted 14.06.2023