DOI: http://doi.org/10.20914/2310-1202-2020-4-236-241

Оригинальная статья/Research article

УДК 640

Open Access

Available online at vestnik-vsuet.ru

Исследование процесса нейтрализации бромсодержащих систем фталатного типа

Раиса Н. Плотникова 1

yy@vsuet.ru

0000-0001-9559-4443

1 Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Аннотация. Рассмотрены особенности заключительных стадий процесса получения бромсодержащих систем фталатного типа. Выявлены факторы, оказывающие влияние на качество целевого продукта, по которым составлен и реализован план эксперимента. В качестве факторов, влияющих на процесс, выбраны: А – температура, К; В – продолжительность нейтрализации, ч; С – массовая доля нейтрализующего агента, %; D – отношение использованной массы нейтрализующего агента к его расчетной массе по кислотному числу реакционной массы. С помощью графического редактора проведена обработка кривых, характеризующих зависимость функции отклика от различных факторов. Проведен анализ полученных кривых, свидетельствующий о наличии экстремумов и точек перегиба, соответствующих минимальному кислотному числу. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало, что ошибка результата, полученного по регрессионному уравнению, составляет не более 10%. С помощью балансовых расчетов установлено, что реализация процесса нейтрализации бромсодержащих систем фталатного типа без растворителя позволит снизить потери в 3–5 раз. Выявлены оптимальные условия, обеспечивающих низкое кислотное число целевого продукта после нейтрализации: температура нейтрализации 315 К, продолжительность нейтрализации 0,5 ч, концентрация гидроксида калия в водном растворе 11 мас. %, избыток нейтрализующего агента на моль расчетного 2,44 моль/моль. Доказано, что ведение процесса без растворителей оказывает положительное влияние как на технологические, так и на экономические показатели.

Ключевые слова: фталаты, бромирование, бромсодержащие системы, нейтрализация, планирование эксперимента

Study of the process of neutralization of bromine – containing phthalate-type systems

Raisa N. Plotnikova 1

vv@vsuet.ru

© 0000-0001-9559-4443

1 Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Abstract. The features of the final stages of the process of obtaining bromine-containing phthalate-type systems are considered. The factors that influence the quality of the target product were identified and the experiment plan was developed and implemented. As factors affecting the process, the following are selected: a – temperature, K; B – duration of neutralization, h; C – mass fraction of the neutralizing agent, %; D-the ratio of the used mass of the neutralizing agent to its calculated mass by the acid number of the reaction mass. The curves describing the dependence of the response function on various factors are processed using a graphical editor. The obtained curves are analyzed, indicating the presence of extremes and inflection points corresponding to the minimum acid number. Comparison of calculated and experimental data showed that the error of the result obtained by the regression equation is no more than 10%. Using balance calculations, it is established that the implementation of the process of neutralization of bromine-containing phthalate-type systems without a solvent will reduce losses by 3–5 times. Optimal conditions were found to ensure a low acid number of the target product after neutralization: the neutralization temperature is 315 K, the duration of neutralization is 0.5 h, the concentration of potassium hydroxide in an aqueous solution is 11 wt.%, the excess of the neutralizing agent per mol of the calculated 2.44 mol/mol. It is proved that conducting the process without solvents has a positive impact on both technological and economic indicators.the ralizing agent per mol is estimated at 2.44 mol/mol.

Keywords: phthalates, bromination, bromine-containing systems, neutralization, experiment planning

Введение

Известно [1], что при бромировании органических соединений избыток брома, повышение скорости введения брома в реакционную массу, повышение температуры приводят к увеличению кислотного числа получаемого продукта, что нежелательно с точки зрения его качества.

Основным процессом, позволяющим получить бромсодержащий фталат, отвечающий требованиям технических условий к пластификаторам для полимерных материалов [2], является его нейтрализация.

Для цитирования

Плотникова Р.Н. Исследование процесса нейтрализации бромсодержащих систем фталатного типа // Вестник ВГУИТ. 2020. Т. 82. № 4. С. 236–241. doi:10.20914/2310-1202-2020-4-236-241

Методы

Для исследования процесса нейтрализации и выбора оптимальных условий ее проведения выполнены эксперименты по плану греколатинского квадрата 3 х 3.

В качестве факторов, влияющих на процесс, выбраны: A — температура, K; B — продолжительность нейтрализации, \mathbf{q} ; C — массовая доля нейтрализующего агента, \mathbf{q} ; D — отношение использованной массы нейтрализующего агента \mathbf{q} к его расчетной массе по кислотному \mathbf{q} числу реакционной массы. План \mathbf{q} результаты экспериментов, выраженные кислотным \mathbf{q} числом, \mathbf{q} \mathbf

For citation

Plotnikova R.N. Study of the process of neutralization of bromine – containing phthalate-type systems. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2020. vol. 82. no. 4. pp. 236–241. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2020-4-236-241

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

Таблица 1.

Результаты эксперимента

Table 1.

The results of the experiment

	Значение фактора	Значение целевой функции	Значение фактора	Значение целевой функции	
Номер уровня	Factors value	Target functions value	Factors value	Target functions value	
Level number	A-7	гемпература, К	I	В – время, ч	
	A-t	emperature, K		B-time, h	
1	293	1,048	0,08	0,853	
2	313	0,348	0,4	0,519	
3	333	0,711	0,72	0,585	
		нейтрализующего агента, %	D – избыток нейтрализующего агента, моль / моль		
	C-neutralizing	agents concentration, %	D-excess neu	tralizing agent, mol / mol	
1	5	0,569	1:1	0,569	
2	15	0,531	2:1	0,531	
3	25	0,857	3:1	0,875	

Результаты и обсуждение

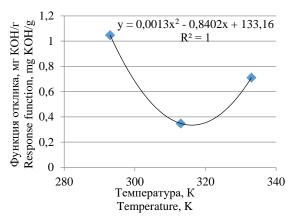


Рисунок 1. Зависимость целевой функции $f_1(\mathbf{A})$ от температуры нейтрализации

Figure 1. Dependence of the objective function $f\ 1$ (A) on the neutralization temperature

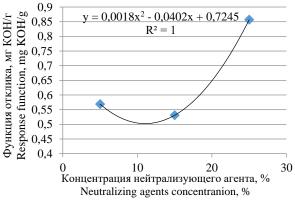


Рисунок 3. Зависимость целевой функции $f_3(C)$ от концентрации нейтрализующего агента Figure 3. Dependence of the objective function f 3 (C) on the concentration of the neutralizing agent

С учетом полученных результатов регрессионное уравнение [10], описывающее процесс нейтрализации по указанным факторам, принимает вид:

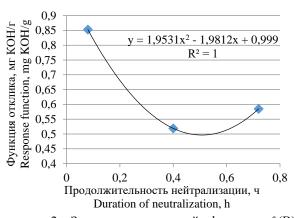


Рисунок 2. Зависимость целевой функции $f_2(B)$ от продолжительности нейтрализации Figure 2. Dependence of the objective function f 2 (B) on the duration of neutralization

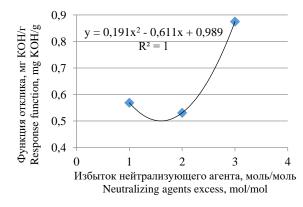


Рисунок 4. Зависимость целевой функции $f_4(D)$ от избытка нейтрализующего агента Figure 4. Dependence of the objective function f4 (D) on the excess of the neutralizing agent

$$f = (0,0013A^{2} - 0,8402A + 133,16) \times$$

$$\times (1,9531B^{2} - 1,9812B + 0,999) \times$$

$$\times (0,0018C^{2} - 0,0402C + 0,7245) \times$$

$$\times (0,191C^{2} - 0,611C + 0,989)$$

$$(1)$$

Характер зависимостей, приведенных на рисунках 1—4, свидетельствует, что увеличение значений каждого фактора до определенного предела ведет к уменьшению функции отклика, выраженной кислотным числом, что свидетельствует о более полной нейтрализации бромированной фталатной системы. При дальнейшем увеличении температуры, продолжительности нейтрализации, массовой доли нейтрализующего агента значения кислотных числе продуктов возрастают. Подобное явление связано с развитием процесса гидролиза сложных эфиров, входящих в состав исследуемой физико-химической системы, катализируемого щелочью, которой является нейтрализующий агент — гидроксид калия [3].

Известно [4], что повышение температуры, продолжительности нейтрализации, доли нейтрализующего агента ведет к увеличению константы скорости гидролиза сложных эфиров. Следовательно, при выборе оптимальных условий нейтрализации бромированных эфиров фталевой кислоты необходимо учитывать оба процесса: нейтрализацию и гидролиз. Скорость второго будет превалировать над первым при повышении температуры, времени нейтрализации и концентрации нейтрализующего агента.

Судя по графикам кислотное число продукта после нейтрализации или целевая функция f будет меньше при соответственно меньших значениях функций $f_1(A)$; $f_2(B)$; $f_3(C)$; $f_4(D)$, задаваемых факторами A, B, C и D. Минимум указанных функций соответствует температуре 315,12 K, продолжительности нейтрализации 0,502 ч, концентрации гидроксида калия 11,044% и мольного соотношения нейтрализующего агента и кислотного числа бромированной фталатной системы, равного 2,44:1.

Следовательно, оптимальными значениями, обеспечивающими низкое кислотное число целевого продукта после нейтрализации, являются следующие показатели: температура нейтрализации 315 К, продолжительность нейтрализации 0,5 ч, концентрация гидроксида калия в водном

растворе 11 мас. %, избыток нейтрализующего агента на моль расчетного 2,44 моль/моль.

При соблюдении указанных оптимальных условий расчетное значение кислотного числа целевого продукта, полученное по регрессионному уравнению (1), составит 0,125 мг КОН/г, что соответствует минимуму кислотного числа, как целевой функции в исследованной области факторов.

Проверочная нейтрализация в оптимальных условиях позволила получить целевой продукт с кислотным числом 0,138 мг КОН/г, что составляет 91% от расчетного и не выходит за пределы доверительного интервала, установленного для инструментального и вычислительного эксперимента.

Согласно [5] использование полярных сред при получении бромсодержащих систем фталатного типа рекомендуется с целью изменения скорости стабилизации переходных комплексов. Поскольку по окончании процесса бромирования проводится нейтрализация реакционной массы водным раствором щелочи, то использование в качестве растворителей ледяной уксусной кислоты и изопропилового спирта обосновано с экономической точки зрения, в процессе нейтрализации растворимые в воде уксусная кислота и изопропиловый спирт отделяются от нерастворимой в воде эфирной части, что снижает расходы на отгонку растворителя [6].

Однако использование растворителей может отрицательно влиять на степень конверсии олефина по брому из-за присоединения растворителя по двойным углерод-углеродным связям [7]. В водной среде может образовываться бромноватистая кислота, которая наряду с молекулярным бромом, не растворившимся в воде, участвует в процессе бромирования [8].

Для оценки эффективности и затратности процессов нейтрализации при получении бромсодержащих систем фталатного типа проведен анализ материальных балансов [9–15] указанных процессов с использованием различных сред. Результаты представлены в таблицах 2–5.

Таблица 2. Балансовые расчеты завершающих стадий получения бромсодержащих систем фталатного типа в водной среде Table 2. Balance calculations of the final stages of receipt bromine-containing phthalate-type systems in the aquatic environment

Приход Іпсоте			Pacxoд Expenditure		
Нейтрализация М	leutral	izatior	1		
Реакционная масса Reaction mass	224 г	93,7%	Водная эмульсия бромированных фталатов Water emulsion of brominated phthalates	126 г	52,7%
Водный раствор гидроксида калия с м.д. основного вещества 10% An aqueous solution of potassium hydroxide with a 10% of the main substance	15 г	6,3%			
Вакуумная отгонка V	acuun	ı distil	lation		
Водная эмульсия бромированных фталатов Water emulsion of brominated phthalates	126 г	100%	Бромированные фталаты, примеси Brominated phthalates, impurities	113 г	89,6%
Фильтрация 1	Filtrati	on			
Бромированные фталаты, примеси Brominated phthalates, impurities	113 г	100%	Бромированные фталаты Brominated phthalates	107 г	94,7%
Потери, г/% Losses, §	y/% —	14,15/	10,95		

post@vestnik-vsuet.ru

Таблица 3.

Балансовые расчеты завершающих стадий получения бромсодержащих систем фталатного типа в среде ледяной уксусной кислоты

Table 3. Balance sheet calculations of the final stages of obtaining bromine-containing phthalate-type systems in glacial acetic acid

Приход Іпсоте			Расход Expenditure		
Нейтрализация 1	Neutra	lizatior	1		
Реакционная масса Reaction mass	224 г	80,4%	Водная эмульсия бромированных фталатов Water emulsion of brominated phthalates	120 г	38,9%
Водный раствор гидроксида калия с м.д. основного вещества 10% An aqueous solution of potassium hydroxide with a 10% of the substance	60,4 г	19,6%			
Вакуумная отгонка \	/acuur	n distil	lation		
Водная эмульсия бромированных фталатов Water emulsion of brominated phthalates	120 г	100%	Бромированные фталаты, примеси Brominated phthalates, impurities	106 г	88,3%
Фильтрация	Filtrat	ion			
Бромированные фталаты, примеси Brominated phthalates, impurities	106 г	100%	Бромированные фталаты Brominated phthalates	100 г	94,4%
Потери, г/% Losses,	g/% -	20,04/	16,7		
			·		

Таблица 4.

Балансовые расчеты завершающих стадий получения бромсодержащих систем фталатного типа в спиртовой среде

Table 4. Balance sheet calculations of the final stages of obtaining bromine-containing phthalate-type systems in an alcoholic medium

Приход Іпсоте			Расход Expenditure		
Нейтрализация Neutralization					
Реакционная масса Reaction mass	248 г	94,6%	Водная эмульсия бромированных фталатов Water emulsion of brominated phthalates	128 г	48,8%
Водный раствор гидроксида калия с м.д. основного вещества 10% An aqueous solution of potassium hydroxide with a 10% of the substance	14 г	5,4%			
Вакуумная отгонка	Vacu	um dis	tillation		
Водная эмульсия бромированных фталатов Water emulsion of brominated phthalates	128 г	100%	Бромированные фталаты, примеси Brominated phthalates, impurities	107 г	83,5%
Фильтрация Filtration					
Бромированные фталаты, примеси Brominated phthalates, impurities	107 г	100%	Бромированные фталаты Brominated phthalates	99,9 г	83,0%
Потери, г/% Losses, g/% – 22,35/18,6					

Таблица 5.

Балансовые расчеты завершающих стадий получения бромсодержащих систем фталатного типа без растворителя

Table 5. Balance sheet calculations of the final stages of obtaining bromine-containing phthalate-type systems without solvent

Приход Coming			Расход Expenditure			
Нейтрализация 1	Veutra	lization				
Реакционная масса Reaction mass	120 г	95,2%	Водная эмульсия бромированных фталатов Water emulsion of brominated phthalates	124 г	98,4%	
Водный раствор гидроксида калия с м.д. основного вещества 10% An aqueous solution of potassium hydroxide with a 10% of the main substance	14 г	5,4%				
Вакуумная отгонка । V	acuur	n distill	ation			
Водная эмульсия бромированных фталатов Water emulsion of brominated phthalates	124 г	100%	Бромированные фталаты, примеси Brominated phthalates, impurities	120 г	96,7%	
Фильтрация	Filtrat	ion				
Бромированные фталаты, примеси Brominated phthalates, impurities	120 г	100%	Бромированные фталаты Brominated phthalates	116 г	96,6%	
Потери, г/% Losse:	s, g/%	-4,1/3	3,3			

Анализ материального баланса получения бромсодержащих систем фталатного типа в различных средах свидетельствует о пользе проведения процесса без растворителей (эмульгаторов). Потери целевого продукта в этом случае

составляют 3,3%. Кроме того, продолжительность процесса сокращается с 2,0 до 0,5 часа. Установлено, что большая часть потерь приходится на стадию нейтрализации.

Заключение

Балансовые расчеты процесса очистки бромсодержащих систем фталатного типа в оптимальных условиях, обеспечивающих низкое кислотное число целевого продукта после нейтрализации: температура нейтрализации 315 K,

продолжительность нейтрализации 0,5 ч, концентрация гидроксида калия в водном растворе 11 мас. %, избыток нейтрализующего агента на моль расчетного 2,44 моль/моль, доказали, что ведение процесса без растворителей оказывает положительное влияние как на технологические, так и на экономические показатели.

Литература

- 1 Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов // Пластические массы. 2016. № 1-2. С. 24-27.
 - 2 ГОСТ 8728-88. Пластификаторы. Технические условия.
- 3 Егоров М.М. и др. Влияние технологических параметров получения пластифицированных поливинилбутиральных плёнок на их оптические и физико-механические свойства // Пластические массы. 2019. № 7-8. С. 7-8.
- 4 Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А. Модифицирование структурно-механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций // Пластические массы. 2016. № 1-2. С. 40-42.
- 5 Zekri N., Fareghi-Alamdari R., Khodarahmi Z. Functionalized dicationic ionic liquids: Green and efficient alternatives for catalysts in phthalate plasticizers preparation // Journal of Chemical Sciences. 2016. № 128. P. 1277–1284.
- 6 Li F.P. et al. Di(n-butyl) phthalate exposure impairs meiotic competence and development of mouse oocyte // Environmental Pollution. 2019. № 246. P. 597–607.
- 7 Bartoszewicz M., Michalska M., Cieszyńska-Semenowicz M., Czernych R. et al. The problem of wastewater in shale gas exploitation: The influence of fracturing flowback water on activated sludge at a wastewater treatment plant // Polish Journal of Environmental Studies. 2016. № 25. P. 1839–1845.
- 8 Mao J., Zhang C., Yang X., Zhang Z. Investigation on Problems of Wastewater from Hydraulic Fracturing and Their Solutions // Water, Air, and Soil Pollution. 2018. № 229.
- 9 Christiansen L.B., Pedersen K.L., Pedersen S.N., Korsgaard B. et al. In vivo comparison of xenoestrogens using rainbow trout vitellogenin induction as a screening system // Environmental Toxicology and Chemistry. 2000. № 19. P. 1867–1874.
- 10 Mustafina S. et al. Numerical algorithm for finding optimal initial concentrations of chemical reactions // IIUM Engineering Journal. 2020. № 21. P. 167–174.
- 11 Liu T., Myers M. C., Yu J. Q. Copper-Catalyzed Bromination of C (sp3)− H Bonds Distal to Functional Groups // Angewandte Chemie. 2017. V. 129. № 1. P. 312-315.
- 12 Sabuzi F. et al. Sustainable bromination of organic compounds: A critical review // Coordination Chemistry Reviews. 2019. V. 385. P. 100-136.
- 13 Qu J. et al. Bromination of the Small-Molecule Acceptor with Fixed Position for High-Performance Solar Cells // Chemistry of Materials. 2019. V. 31. № 19. P. 8044-8051.
- 14 Warratz S. et al. meta-C− H Bromination on Purine Bases by Heterogeneous Ruthenium Catalysis // Angewandte Chemie International Edition. 2017. V. 56. № 6. P. 1557-1560.
 - 15 Sathyamoorthi S. et al. Site-selective bromination of sp 3 C-H bonds // Chemical science. 2018. V. 9. № 1. P. 100-104.

References

- 1 Kharaev A.M., Bazheva R.C., Kharaeva R.A., Lukozhev R.V. et al. Synthesis and properties unsaturated block-copolyetherketones. Plasticheskie massy. 2016. no. 1-2. pp. 24-27. (in Russian).
 - 2 GOST 8728-88. Plasticizers. Technical conditions. (in Russian).
- 3 Egorov M.M., Milov V.I., Timin M.K., Mukhina T.P. et al. The influence of technological parameters for the production of plasticized polyvinylbutyral films on their optical and physico-mechanical properties. Plasticheskie massy. 2019. no. 7-8. pp. 7-8. (in Russian).
- 4 Dudochkina E.A., Lyamkin D.I., Cherkashin P.A., Jemerikin A.N. Modification of structure-mechanical properties of high filled polyolefin compaunds. Plasticheskie massy. 2016. no. 1-2. pp. 40-42. (in Russian).
- 5 Zekri N., Fareghi-Alamdari R., Khodarahmi Z. Functionalized dicationic ionic liquids: Green and efficient alternatives for catalysts in phthalate plasticizers preparation. Journal of Chemical Sciences. 2016. no. 128. pp. 1277–1284.
- 6 Li F.P. et al. Di(n-butyl) phthalate exposure impairs meiotic competence and development of mouse oocyte. Environmental Pollution. 2019. no. 246. pp. 597–607.
- 7 Bartoszewicz M., Michalska M., Cieszyńska-Semenowicz M., Czernych R. et al. The problem of wastewater in shale gas exploitation: The influence of fracturing flowback water on activated sludge at a wastewater treatment plant. Polish Journal of Environmental Studies. 2016. no. 25. pp. 1839–1845.
- 8 Mao J., Zhang C., Yang X., Zhang Z. Investigation on Problems of Wastewater from Hydraulic Fracturing and Their Solutions. Water, Air, and Soil Pollution. 2018. no. 229.
- 9 Christiansen L.B., Pedersen K.L., Pedersen S.N., Korsgaard B. et al. In vivo comparison of xenoestrogens using rainbow trout vitellogenin induction as a screening system. Environmental Toxicology and Chemistry. 2000. no. 19. pp. 1867–1874.
- 10 Mustafina S. et al. Numerical algorithm for finding optimal initial concentrations of chemical reactions. IIUM Engineering Journal. 2020. no. 21. pp. 167–174.
- 11 Liu T., Myers M. C., Yu J. Q. Copper-Catalyzed Bromination of C (sp3)— H Bonds Distal to Functional Groups // Angewandte Chemie. 2017. vol. 129. no. 1. pp. 312-315.

12 Sabuzi F. et al. Sustainable bromination of organic compounds: A critical review. Coordination Chemistry Reviews. 2019. vol. 385. pp. 100-136.

13 Qu J. et al. Bromination of the Small-Molecule Acceptor with Fixed Position for High-Performance Solar Cells. Chemistry of Materials. 2019. vol. 31. no. 19. pp. 8044-8051.

14 Warratz S. et al. meta-C- H Bromination on Purine Bases by Heterogeneous Ruthenium Catalysis. Angewandte Chemie International Edition. 2017. vol. 56. no. 6. pp. 1557-1560.

15 Sathyamoorthi S. et al. Site-selective bromination of sp 3 C-H bonds. Chemical science. 2018. vol. 9. no. 1. pp. 100-104.

Сведения об авторах

Раиса Н. Плотникова к.х.н., доцент, кафедра промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, уу@vsuet.ru

https://orcid.org/0000-0001-9559-4443

Вклад авторов

Раиса Н. Плотникова написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несет ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Raisa N. Plotnikova Cand. Sci. (Chem.), associate professor, industrial ecology, equipment for chemical and petrochemical plants department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, yy@vsuet.ru

https://orcid.org/0000-0001-9559-4443

Contribution

Raisa N. Plotnikova wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Conflict of interest

The author declares no conflict of interest.

Поступила 02/11/2020	После редакции 11/11/2020	Принята в печать 23/11/2020
Received 02/11/2020	Accepted in revised 11/11/2020	Accepted 23/11/2020