

Министерство по инвестициям и развитию Республики Казахстан



Национальный центр по комплексной переработке
минерального сырья Республики Казахстан



Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева

УДК 54:669.0:553 (063)

ББК 34.3

M55

Редакционная коллегия: Жарменов А.А., Толымбеков М.Ж., Ким В.А., Малышев В.П., Ахметов А.Б., Лу Н.Ю.

**«Химия и металлургия комплексной переработки
минерального сырья»**

**МАТЕРИАЛЫ
МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ,**

посвященной 90-летию выдающегося ученого,
академика АН КазССР,
лауреата государственной премии СССР
**БУКЕТОВА
ЕВНЕЯ АРСТАНОВИЧА**

M55 «Минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу химиясы мен металлургиясы»: халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференцияның материалдары = «Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья»: Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию выдающегося ученого, Академика АН КазССР, лауреата государственной премии СССР Букетова Евнея Арстановича. 25-26 июня 2015. – Алматы, типография ИП Серикбаева А.М., 2015. - 808 б. – Қазақша, орысша.

ISBN 978-601-7146-23-8

В сборнике опубликованы материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию выдающегося ученого, академика АН КазССР, лауреата государственной премии СССР Букетова Евнея Арстановича. Представленные доклады отражают тенденции и перспективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области переработки минерального сырья и отходов черной и цветной металлургии, химии и химической технологии, обогащения и охраны окружающей среды.

УДК 54:669.0:553 (063)

ББК 34.3

25-26 июня 2015 г.
ХМИ им. Ж.Абишева
г. Караганда, ул. Ермакова, 63

ISBN 978-601-7146-23-8

© Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева 2015

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЖЁЛТОГО
ФОСФОРА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА МЕДИ(II),
МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЕМАТОМЕЛАНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Ешова Ж.Т.¹, Акбаева Д.Н.¹, Рахимова А.А.¹, Алиманова С.Н.¹,
Полимбетова Г.С.², Борангазиева А.К.²

¹ КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы

² ИОКЭ им. Д.В. Сокольского, г. Алматы

Резюме. Предметом исследования является реакция жидкофазного окисления жёлтого фосфора (P₄) до эфиров кислот фосфора кислородом в мягких условиях в бутанольных средах в присутствии катализаторов на основе хлоридов меди(II), модифицированных гематомелановыми кислотами. Методами кинетики, волюмометрии, редокс-потенциометрии, ИК-спектроскопии, титриметрии, ГХ анализа исследованы кинетика, промежуточные и конечные продукты, определены оптимальные условия реакции жидкофазного окисления P₄ кислородом в бутанольных средах. Обнаружена каталитическая активность хлорида меди(II) на скорость окисления P₄ кислородом в бутанольных растворах до эфиров кислот фосфора. Жёлтый фосфор эффективно окисляется кислородом в бутанольно-толуольных растворах хлорида меди(II) с преимущественным образованием трибутилфосфитов.

В Казахстане производство эфиров кислот фосфора непосредственно из жёлтого фосфора отсутствует. Современная фосфорная промышленность испытывает дефицит качественной и многообразной фосфорсодержащей продукции. Исследования в области металлокомплексного катализа с участием молекулы жёлтого фосфора и поиск новых катализаторов на основе солей d-металлов представляют значительный теоретический и практический интерес. Эфиры кислот фосфора широко применяются как пластификаторы, антипирены, растворители, комплексообразователи, теплоносители и эффективные экстрагенты редких и трансурановых элементов. В связи с этим важной актуальной задачей является поиск альтернативных каталитических «бесхлорных» процессов синтеза фосфорорганических соединений напрямую из жёлтого фосфора. На сегодняшний день, катализ органических реакций P₄, как и каталитическая химия жёлтого фосфора в целом, всё ещё остаётся малоизученной областью. В связи с этим гомогенный катализ комплексами переходных металлов позволил бы осуществить реакции P₄ и исключить применение токсичного хлора. Согласно литературным данным, комплексы Cu(II) широко используются как обратимые катализаторы окисления ряда неорганических и органических соединений молекулярным кислородом [1-4]. Результаты исследования могут служить основой для разработки эффективных каталитических систем для новых «бесхлорных» экологически безопасных каталитических способов получения ценных фосфорорганических соединений.

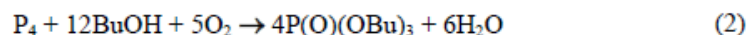
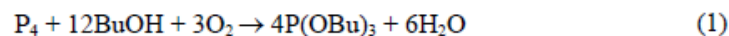
Ранее было показано [5], что использование ацидокомплексов CuX₂ (X = Cl, Br, NO₃, MeCO₂, PrCO₂, StCO₂) позволяет ускорить окисление жёлтого фосфора кислородом в спиртовых растворах в зависимости от условий реакции с образованием эфиров фосфористой и фосфорной кислот с высокими выходами

Секция 2

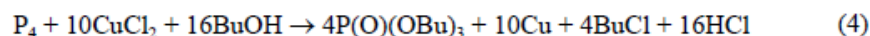
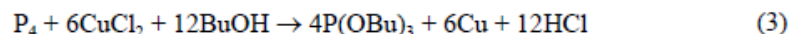
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ: ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

(80-100%), причём продукты реакций формируются как в аэробной, так и в анаэробной среде.

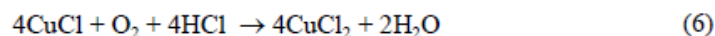
Нами разработаны эффективные гомогенные каталитические системы на основе хлорида меди(II), модифицированных гематомелановыми кислотами, извлечённых из бурых углей казахстанского месторождения Ой-Карагай, для реакции жидкофазного окисления P_4 в бутанольно-толуольных растворах кислородом в мягких условиях (50-70 °C; $P_{O_2} = 1$ атм) в атмосфере кислорода с образованием трибутилфосфита (1) и трибутилфосфата (2).



Процессы окисления P_4 кислородом в бутанольно-толуольных растворах в присутствии $CuCl_2$ протекают через ключевые реакции восстановления $CuCl_2$ жёлтым фосфором с образованием эфиров кислот фосфора (1, 2) и окисления восстановленных форм меди (Cu) хлоридом меди(II) (3).



Образующийся $CuCl$ быстро окисляется кислородом $CuCl_2$ (6).



В результате протекания стадии (6) компонент $CuCl_2$ возвращается в каталитический цикл. Из стадий (3-6) следует, что молекула жёлтого фосфора непосредственно с кислородом не взаимодействует. Роль окислителя жёлтого фосфора в стадиях (3-6) выполняют комплексы $Cu(II)$, являющиеся эффективными акцепторами электронов белого фосфора в спиртовых средах.

Материалы и методы.

Процесс окисления P_4 кислородом в бутанольно-толуольных средах проводили в замкнутой изотермической системе с интенсивно встряхиваемым реактором, снабжённого потенциометрическим устройством и соединённого с газометрическими бюретками с кислородом. Потенциал каталитического раствора измеряли при помощи устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом в качестве электролитического ключа. Кислород перед употреблением осушали хлористым кальцием $CaCl_2$. Хлорид меди $CuCl_2$ сушили при 90-110 °C вводили в реакцию без предварительной осушки. Бутанол осушали кипячением над CaO с последующей перегонкой. Навеску твёрдого P_4 взвешивали под водой, промывали в толуоле от остатков воды при ком-

натной температуре, а затем растворяли в безводном $PhMe$ при температуре плавления жёлтого фосфора 45-50 °C. Концентрацию P_4 в полученном толуольном растворе определяли иодометрическим титрованием.

Эксперименты проводили по следующей методике. В реактор заливали осушенный бутанол, добавляли навеску $CuCl_2$ и продували неподвижный реактор кислородом и нагревали реактор и бюретки до желаемой температуры до тех пор, пока катализатор не растворится полностью. Затем встряхивали реактор до установления постоянного значения редокс-потенциала пары $Cu(II)/Cu(I)$ (φ , В) и измеряли начальный редокс-потенциал исходного раствора (милливольтметр рН-673М или рН-121).

После этого прекращали встряхивание и вносили аликвоту аренового раствора P_4 из закрытой капельной воронки через трубку, доходящую до дна реактора, и включали встряхивание. Гематомелановые кислоты выделяли экстракцией из бурого угля Ой-Карагайского месторождения. Концентрацию гематомелановых кислот и выход кислот фосфора определяли потенциометрическим титрованием по известной методике [6].

Выделенную смесь гематомелановых кислот анализировали на спектрометре Фурье ИК-спектрометр Spectrum 65 в диапазоне 4000-450 cm^{-1} . Количественный анализ фосфорорганических продуктов по отношению к стандартным образцам диалкилфосфитов и триалкилфосфатов осуществляли на капиллярной колонке CP SIL 19CB длиной 25 м, диаметром 0,25 мм на газовом хроматографе «Кристалл 2000м» с пламенно-ионизационным детектором.

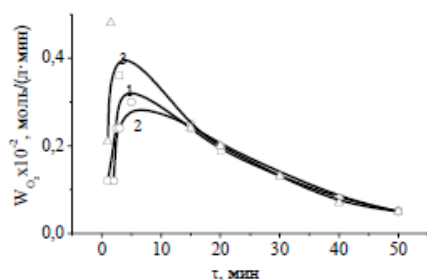
В ходе опыта измеряли скорость поглощения O_2 реакционным раствором W_{O_2} (моль·л⁻¹·мин⁻¹), количество поглощенного кислорода Q (моль·л⁻¹) и редокс-потенциал каталитического раствора φ (В) в момент времени τ (мин).

Результаты и обсуждение.

Установлено, что жёлтый фосфор, растворённый в толуоле, быстро окисляется O_2 при 50-70 °C в бутанольных растворах в присутствии хлорида меди(II) $CuCl_2$, модифицированного гематомелановыми кислотами (НГМК). Для ускорения целевого процесса и полного подавления побочной нежелательной и взрывоопасной реакции жёлтого фосфора с кислородом нами использован избыток катализатора ($[Kt]:[P_4] = 0,5-1$).

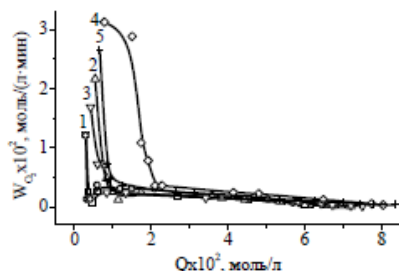
Скорость реакции окисления P_4 кислородом и выход фосфорорганических продуктов растут с увеличением температуры, концентрации $Cu(II)$, P_4 . Добавка воды отрицательно сказывается на выход фосфорорганических, поскольку она стимулирует побочную реакцию окислительного гидроксирования P_4 до кислоты фосфорной кислоты. На окисление одного моля P_4 расходуется 5 молей кислорода, что соответствует стехиометрии реакций (1, 2).

Кинетические и конверсионные кривые процесса в системах $CuCl_2$ - $BuOH$ - P_4 - C_7H_8 в отсутствии и в присутствии добавок гематомелановой кислоты представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.



Условия реакции, моль/л: [P₄] 0,85; [BuOH] 9,85; [C₇H₈] 0,90; 60 °С; P_{O2} 1 атм; [CuCl₂]: 1 – 0,85; 2 – 2,55; 3 – 4,25.

Рисунок 1 - Кинетические кривые окисления P₄ кислородом в бутанольной среде в присутствии CuCl₂



Условия реакции, моль/л: [CuCl₂] 0,85; [P₄] 0,85; [BuOH] 4,37-8,75; [C₇H₈] 0,90; 60 °С; P_{O2} 1 атм; [HГМК]: 1 - 0,0004; 2 - 0,0008; 3 - 0,0013; 4 - 0,0017; 5 - 0,0021.

Рисунок 2 - Конверсионные кривые окисления P₄ кислородом в бутанольной среде в присутствии CuCl₂, модифицированного гематомелановой кислотой

Кинетические кривые раствора CuCl₂-BuOH-P₄-C₇H₈ проходят через максимум и скорость реакции и выход продуктов незначительно возрастают (рисунок 1, слева). Добавление гематомелановой кислоты, выделенной из бурого угля Ой-Карагайского месторождения, в интервале концентраций от 0,0004 до 0,0021 моль/л приводит к повышению скорости поглощения кислорода почти на порядок и характер кривых имеет уже ниспадающий вид (рисунок 2, справа). Потенциометрические кривые каталитического окисления P₄ кислородом проходят через минимум, симбатный начальному участку кинетической кривой поглощения. Оптимальные условия реакции и хороший выход продуктов достигаются при 60 °С при мольном соотношении реагентов [CuCl₂]:[P₄]:[HГМК] = (1:1:0,002).

Условия реакции и выходы продуктов жидкофазного окисления жёлтого фосфора кислородом в бутанольных растворах CuCl₂ представлены в таблице 1. Основным продуктом реакции, как видно из таблицы 1, является трибутилфосфит (52-90%). В качестве промежуточных соединений образуются комплексы меди(I) с трибутилфосфитом типа [CuP(OBu)₃]Cl и [CuP(OBu)₃]Cl₂, которые легко разрушаются хлором (7). Также наблюдается формирование трибутилфосфата (1-4%) (3), содержание которого определяется соотношением концентраций реагентов, температурой и продолжительностью реакции.

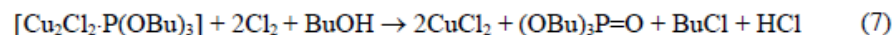


Таблица 1 - Жидкофазное окисление P₄ кислородом в бутанольных растворах CuCl₂

Состав раствора, моль/л				T, °C	Выход продуктов, %		
CuCl ₂	P ₄	BuOH	HГМК		P(O)(OBu) ₃	P(O)H(OBu) ₂	P(OBu) ₃
Влияние концентрации катализатора							
0,85	0,85	9,85	-	60	-	2	75
2,55	0,85	9,85	-	60	-	1	70
4,25	0,85	9,85	-	60	-	2	80
Влияние концентрации гематомелановой кислоты							
0,85	0,85	8,75	0,0004	60	44	2	52
0,85	0,85	7,67	0,0008	60	21	1	76
0,85	0,85	6,57	0,0013	60	26	2	69
0,85	0,85	5,47	0,0017	60	13	1	85
0,85	0,85	4,37	0,0021	60	8	1	90

Вычисленные кинетические и активационные параметры реакций (1-6) в присутствии систем CuCl₂-BuOH-P₄-C₇H₈ и CuCl₂-HГМК-BuOH-P₄-C₇H₈ приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Кинетические и активационные параметры реакции жидкофазного окисления P₄ в бутанольных растворах хлорида меди(II) при 60 °С

Система	k _э ·10 ³ , л ² /моль ² ·мин	k _{ок} ·10 ³ , л/моль·мин	E [#] , кДж/моль	ΔS [#] , Дж/моль·К
CuCl ₂ -BuOH-P ₄ -C ₇ H ₈	0,14	1,3	28,0	192
CuCl ₂ -HГМК-BuOH-P ₄ -C ₇ H ₈	1,45	3,3	16,5	112

Константы скорости восстановления (k_э) Cu(II) жёлтым фосфором и скорости Cu(I) кислородом для систем с гематомелановой кислотой выше констант скоростей восстановления и окисления для систем без неё. Добавка гематомелановой кислоты снижает значения энергии и энтропии активации процесса.

Установлено, что изученные процессы протекают по окислительно-восстановительному механизму и состоят из двух ключевых стадий: восстановления Cu(II) жёлтым фосфором до Cu(0) с образованием эфиров кислот фосфо-

ра и окисления Cu(I) до Cu(II) кислородом. Движущими силами внутрисферных реакций разрыва связи P-P и образования связей P-O и редокс-распада промежуточных комплексов являются более высокие энергии формирующихся связей P-O, P=O (335, 544 кДж/моль) по сравнению с энергией расщепляющихся связей P-P белого фосфора (201 кДж/моль) и высокие значения редокс-потенциалов перехода Cu(II) в Cu(0) (0,337 В).

Таким образом, нами была изучена реакция жидкофазного окисления жёлтого фосфора в бутанольных средах. Основными продуктами реакции служили трибутилфосфит и дибутилфосфит. Исследовано влияние температуры и концентрации компонентов каталитического раствора на скорость образования и выход фосфорсодержащих продуктов, кинетика и ключевые стадии, найдены оптимальные условия протекания каталитических окислительных процессов. Обнаружено промотирующее влияние гематомелановых кислот, выделенных экстракцией из бурого угля Ой-Карагайского месторождения, температуры и катализатора на скорость реакции. Оптимальные условия реакции и хороший выход трибутилфосфита достигаются при 60 °С и P_{O2} = 1 атм при мольном соотношении реагентов [CuCl₂]:[P₄]:[НГМК] = (1:1:0,002).

Работа выполнена по проекту МОН РК 3662/ГФ4 «Разработка каталитических процессов окисления и гидрогенизации с целью получения органических соединений из жёлтого фосфора, спиртов и ненасыщенных углеводородов».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Дорфман Я.А., Левина Л.В., Петрова Т.В., Емельянова В.С., Полимбетова Г.С. Заместительное окислительное алкоксилирование фосфина в присутствии хлоридов меди (I, II) // Кинетика и катализ. - 1989. - Т. 30, № 6. - С. 1483-1484.

2 Сафнуллин Р.Л., Докичев В.А., Якупова Л.Р., Султанова Р.М., Хурсан С.Л., Зарипов Р.Н., Томилов Ю.В. Кинетические закономерности катализируемого соединениями меди(II) циклопропанирования олефинов // Кинетика и катализ. - 2008. - Т. 48, № 1. - С. 48-56.

3 Гольцов Ю.Г., Жилинская В.В. Нитрозирование ацетона окисью азота с использованием пентацианидных комплексов железа(III) // Ж. физ. химии. - 1990. - Т. 64, № 9. - С. 2539-2542.

4 Богомолов А.Ю., Смирнов В.В., Ростовщикова Т.Н., Герасимов П.В. Кинетика и механизм гомогенно-каталитического гидрохлорирования олефинов в присутствии FeCl₃ // Кинетика и катализ. - 1995. - Т. 36, № 2. - С. 253-257.

5 Дорфман Я.А., Абдраимова Р.Р., Акбаева Д.Н. Кинетика и механизм окислительного алкоксилирования тетрафосфора в присутствии сульфатов и карбоксилатов Cu(II) // Кинетика и катализ. - 1995. - Т. 36, № 1. - С. 103-110.

6 Злобина Е.В., Долгова Н.Д. Задания и методические указания для лабораторных занятий по аналитической химии. Уч.-метод. пособие. - Алматы: «Қазақ университеті», 2010. - 114 с.

ние высококачественных материалов – продуктов обогащения полиметаллического марганецсодержащего сырья.

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный индустриальный университет», г.Новокузнецк

² ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», г.Новокузнецк

31. Мустафин Е.С., Касенов Р.З., Айнабаев А.А., Мустафин Т.Е., Бляев С.А., Богжанова Ж.К. Получение комплексного органического вяжущего из кислой смолы – отходов коксохимического производства.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, г.Караганда

32. Мустафин Е.С., Кайкенов Д.А., Жумадилов Е.К., Регер А.А., Омаров Х.Б., Ильясова Ж.А. Физико-химические свойства ферритов состава Ln₂M₃Fe₅O₁₂ (Ln – La, Gd, Tb, Tm, Er, Yb; M₃¹ – Li, Na, K)

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г.Караганда

33. Досумов К., Ергазиева Г.Е.¹, Асанов Н.А.¹, Мылтыкбаева Л.К.^{1*} Тририформинг метана на никельсодержащих катализаторах.

¹Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования, г.Алматы

²РГП «Институт проблем горения», г.Алматы

34. Салина В.А.^{1,2}, Байсанов С.О.¹, Касенов Б.К.¹, Касенова Ш.Б.¹, Сагинтаева Ж.И.¹ Калориметрическое исследование теплоёмкости барийсодержащих ферросплавов.

¹ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург

²Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Казахстан, г. Караганда

35. Ешова Ж.Т.¹, Акбаева Д.Н.¹, Рахимова А.А.¹, Алиманова С.Н.¹, Полимбетова Г.С.², Борангазиева А.К.² Изучение кинетики жидкофазного окисления жёлтого фосфора в присутствии хлорида меди(II), модифицированного гематомелановыми кислотами.

¹КазНУ им. аль-Фараби, г.Алматы

²ИОКЭ им. Д.В. Сокольского, г.Алматы

36. Гришин А.М., Симонов В.К. Физико-химические особенности углетермического и комплексного восстановления Cr₂O₃ в отсутствие расплавов.

Национальная металлургическая академия Украины Министерства образования и науки Украины, г.Днепропетровск

37. Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И., Корсукова И.Я. Метод математического описания линий фазовых равновесий в области конгруэнтно плавящихся соединений через степень диссоциации.

Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, г.Караганда

38. Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И., Корсукова И.Я. Методика извлечения термодинамической информации из диаграмм состояния.

Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, г.Караганда

39. Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И. Математическая модель поверхности кристаллизации углерода в системе Fe-Si-C_{нас}.

Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, г.Караганда

40. Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Курбаналиев Н.М. Полиметалдық кеннің үлгілеріне катысты флотореагенттер композициясының флотациялық қабілеттілігін бағалау