

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ
ЖАҢА ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАР МЕН МАТЕРИАЛДАР ҒЫЛЫМИ-ЗЕРТТЕУ ИНСТИТУТЫ



Профессор Ж.Қ. Қайырбековтің
70 жылдығына арналған

«КӨМІРСУТЕКТІ ШИКІЗАТТАРДЫ КОМПЛЕКСТІ
ӨНДЕУДІҢ ТЕХНОЛОГИЯСЫ» атты
халықаралық ғылыми-практикалық конференция

МАТЕРИАЛДАРЫ

15-16 қазан 2014 жыл



МАТЕРИАЛЫ

международной научно-практической конференции
«ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»,
посвященной 70-летию профессора Ж.К. Кайырбекова

15-16 октября 2014 года



MATERIALS

of the International scientific and practical conference
dedicated to the 70th anniversary of professor Zh.K. Kairbekov
«TECHNOLOGY OF HYDROCARBON RAW MATERIAL
COMPLEX PROCESSING»

October 15-16, 2014

Редакционная коллегия

*Е.К. Онгарбаев, Е.А. Аубакиров, Ж.Х. Ташмухамбетова, Ж.К. Мылтыкбаева,
Н.Т. Смагулова, Г.К. Василина, Э.Т. Ермолдина, И.М. Джелдыбаева*

Материалы международной научно-практической конференции «Технология комплексной переработки углеводородного сырья», посвященной 70-летию со дня рождения д.х.н., профессора Ж.К. Кайырбекова / под ред. Ж.Х. Ташмухамбетовой. – Алматы: Казак университеті, 2014. – 312 с.

ISBN 978-601-04-0862-3

Настоящая международная научно-практическая конференция призвана подвести итоги многолетнего поиска и практической реализации технологий комплексной переработки углеводородного сырья в Республике Казахстан и в странах ближнего и дальнего зарубежья. С целью широкого и конструктивного обмена опытом в научно-практической конференции приняли участие представители ведущих научных школ Европы и Азии: Россия, Германия, Испания, Китай, Япония, Монголия, Киргизия и Казахстан. Тематика представленных на обсуждение докладов охватывает широкий спектр вопросов и проблем: «Современное состояние технологии комплексной переработки углеводородного сырья», «Инновационные технологии в нефте- и газопереработке», «Перспективные направления производства органического и минерального сырья». Направления работы секций конференции тесно переплетены с вопросами глобального масштаба такими как зеленая химия и устойчивое развитие.

ISBN 978-601-04-0862-3

© КазНУ им. аль-Фараби, 2014

Д.Н. Акбаева, Ж.Т. Ешова, Ж.К. Каирбеков, Г.С. Полимбетова
 Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
 dnakbayeva@inbox.ru

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ГИДРОЛИЗ ЖЁЛТОГО ФОСФОРА В ПРИСУТСТВИИ АЦИДОКОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II), МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Секция 3

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ



Установлено, что в мягких условиях (50-70 °С, P_{O2}=1 атм) жёлтый фосфор эффективно окисляется кислородом в водно-толуольных растворах ацидокомплексов меди(II) CuX₂ (X = Cl, OAc), модифицированных гуминовыми (фульво-) кислотами, с преимущественным образованием фосфорной кислоты. Гуминовые (фульво-) кислоты были выделены экстракцией из бурых углей казахстанских месторождений Киякты и Ой-Карагай. Методами кинетики, волюмометрии, редокс-потенциометрии и титриметрии исследованы кинетика, промежуточные и конечные продукты, определены оптимальные условия каталитических реакций окисления P₄ кислородом в водных средах. Рассчитаны кинетические и активационные параметры, установлены ключевые реакции. На основании экспериментальных данных предложен координационный механизм реакции.

Ключевые слова: жёлтый фосфор, вода, ацидокомплексы меди, кислород, фосфорная кислота.

Введение

Фосфорсодержащие неорганические производные, в частности, кислоты фосфора играют главную роль в жизненно важных процессах развития и обмена и нашли применение в неорганическом и органическом синтезе, как восстановители, в производстве термостойких пластмасс, кормовых и технических фосфатов, в пищевой, медицинской и военной промышленности. Исходным материалом для промышленного производства ценных кислот фосфора служит относительно дешёвый и доступный жёлтый фосфор (P₄). Сырьём для получения ценных фосфорсодержащих соединений в промышленности по традиционной технологии являются хлорсодержащие производные фосфора P(III, V). Многостадийный промышленный процесс сопровождается выделением большого количества хлороводорода, что вызывает дополнительные расходы на его нейтрализацию и снижение выхода целевых продуктов, а также создаёт серьезные экологические проблемы. Селективное раскрытие тетраэдрической молекулы P₄ и его непосредственная функционализация приобретает всё большее значение в связи с поиском новых экологически чистых процессов получения фосфорных продуктов. В свою очередь, из литературных источников известно, что комплексы меди(II) ускоряют реакции окисления, циклопропанирования, галогенирования, оксихлорирования, сочетания, гидролиза и арилирования с участием разнообразных органических соединений [1-3].

Нами установлено, что в мягких условиях (50-70 °С, P_{O2}=1 атм) жёлтый фосфор эффективно окисляется кислородом в водно-толуольных растворах ацидокомплексов меди (II) CuX₂ (X = Cl, OAc), модифицированных гуминовыми (фульво-) кислотами, которые выделены экстракцией из бурых углей казахстанских месторождений Киякты и Ой-Карагай, с преимущественным образованием фосфорной кислоты.



С целью установления кинетики и механизма, оптимальных условий, изучения состояния катализаторов и формирования каталитически активных частиц, изучения побочных и промежуточных продуктов и механизма окислительной реакции (1), характер взаимодействия компонентов реакционного раствора с ацидокомплексами меди (II) CuX₂ (X = Cl, OAc) было изучено влияние концентрации реагентов, катализатора, кислотности среды, температуры на скорость процесса. В работе был использован комплекс физико-химических методов исследования (кинетики, редокс-потенциометрии, волюмометрии, химического моделирования, титриметрии). Условия реакции и выходы продуктов окисления жёлтого фосфора кислородом в водно-толуольных растворах CuX₂ представлены в таблице.

Целью настоящей работы является исследование катализаторов на основе ацидокомплексов меди (II), модифицированных гуминовыми (фульво-) кислотами, выделенными из бурых углей отечественных месторождений Киякты и Ой-Карагай, в реакции окислительного гидроксирования жёлтого фосфора в мягких условиях.

Эксперимент

Процесс каталитического окисления P₄ кислородом в водной среде проводили в замкнутой изотермической системе с интенсивно встряхиваемым реактором, снабжённым потенциометрическим устройством и соединённым с газометрическими бюретками с кислородом. Хлорид меди (II), ацетат меди (II), толуол, использовали марки «х.ч.». Исходный технический жёлтый фосфор удовлетворял требованиям ГОСТ 8986-75. Навеску твердого P₄ взвешивали под водой, а затем растворяли в толуоле (PhMe) при 45-50 °С. Концентрацию P₄ в полученном толуольном растворе определяли иодометрическим титрованием [4]. Для определения оптимальных параметров извлечения гуминовой (фульво-) кислоты проведены лабораторные опыты с использованием метода вероятностно-детерминированного планирования эксперимента [5]. Была составлена матрица 4-х факторного планирования эксперимента на 4-х уровнях и найдены оптимальные условия перевода в щелочной раствор гуминовых кислот из углей месторождений Киякты и Ой-Карагай. Оптимальные условия извлечения гуминовых кислот: X₁ – температура извлечения – 80 °С; X₂ – продолжительность эксперимента – 45 мин; X₃ – концентрация щелочи – 1,0 %; X₄ – соотношение угля и раствора щелочи 1:25. Реализованный в данных условиях эксперимент хорошо согласуется с расчетными данными. Определение концентрации фосфорной и гуминовой (фульво-) кислот проводили кислотно-основным титрованием согласно методике, приведённой в работе [6].

Результаты и обсуждение

В отсутствие катализатора CuX₂ и гуминовой (фульво-) кислоты (ГФК) реакция окислительного гидроксирования жёлтого фосфора не протекает и поглощение кислорода водно-толуольным раствором жёлтого фосфора не наблюдается. Зелёные водные растворы CuX₂ при 50-70 °С и P_{O₂} = 1 атм после добавления аликвоты P₄/C₇H₈ постепенно приобретали коричневый цвет, редокс-потенциал смещался в катодную сторону от 0,6 до 0,3-0,35 В, что объясняется восстановлением Cu (II) до Cu (0) белым фосфором. Одновременно происходит снижение давления в замкнутой системе и начинается поглощение кислорода. В начале опыта скорость поглощения O₂ мала, затем возрастает, проходит через максимум, к концу опыта падает до нуля. Время опыта составило 20-40 мин. После достижения точки максимума, редокс-потенциал, определяемый парой Cu (II)/Cu (I) начинает возвращаться в анодную сторону, приближаясь к первоначальному значению, количество поглощённого O₂ соответствует стехиометрии реакции (1). Эти процессы описываются уравнением (2). Полученные кинетические закономерности, экстремальный характер конверсионных, кинетических и потенциометрических кривых показывают, что процессы окисления P₄ кислородом в водно-ареновых растворах в присутствии CuX₂ протекают через ключевые реакции восстановления CuX₂ до Cu (0) белым фосфором с образованием фосфорной кислоты (2) и окисления Cu(0) комплексом CuX₂ до CuX (3) и реокисления CuX кислородом до CuX₂ (4).

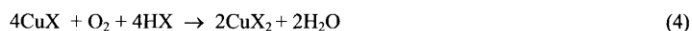
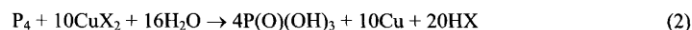


Таблица – Окисление P₄ кислородом в водно-толуольных растворах ацидокомплексов Cu(II)

№ оп.	Состав раствора, моль/л				Т, °С	Выход H ₃ PO ₄ , %
	[CuX ₂ ·2H ₂ O]	[P ₄]	[H ₂ O]	[ГФК]		
1	2	3	4	5	6	7
Катализатор CuCl ₂ ·2H ₂ O						
1	0,21	0,83	50,0	-	60	80

2	0,42	0,83	50,0	-	60	89
3	0,83	0,83	50,0	-	60	92
4	0,08	0,83	33,3	0,08	60	92
5	0,42	0,83	33,3	0,08	60	100
1	2	3	4	5	6	7
6	0,21	0,83	33,3	0,08	60	92
	-	0,83	-	-	60	93
	-	0,83	-	-	60	97
	-	0,83	-	-	60	98
7	0,21	0,42	36,1	0,08	60	92
8	0,21	1,25	30,6	0,08	60	93
15	0,21	0,83	27,8	0,11	60	87
16	0,21	0,83	22,2	0,14	60	95
17	0,21	0,83	44,4	0,03	60	98
18	0,21	0,83	33,3	0,07	60	95
19	0,21	0,83	22,2	0,17	60	95
20	0,21	0,83	33,3	0,08	50	81
21	0,21	0,83	33,3	0,08	60	92
22	0,21	0,83	33,3	0,08	70	95
Катализатор Cu(OAc) ₂ ·2H ₂ O						
23	0,08	0,83	50,0	-	60	75
24	0,42	0,83	50,0	-	60	83
25	0,21	0,83	33,3	0,08	60	87
27	0,83	0,83	33,3	0,08	60	94
28	0,42	0,42	36,1	0,08	60	87
29	0,42	1,25	30,6	0,08	60	95
30	0,42	0,83	50,0	-	60	80
31	0,42	0,83	44,4	0,03	60	85
33	0,42	0,83	22,2	0,14	60	97
34	0,42	0,83	33,3	0,08	50	90
35	0,42	0,83	33,3	0,08	60	95
36	0,42	0,83	33,3	0,08	70	97

Примечание – [C₇H₈] 1 мл; P_{O₂} 1 атм; время реакции 20-40 мин.

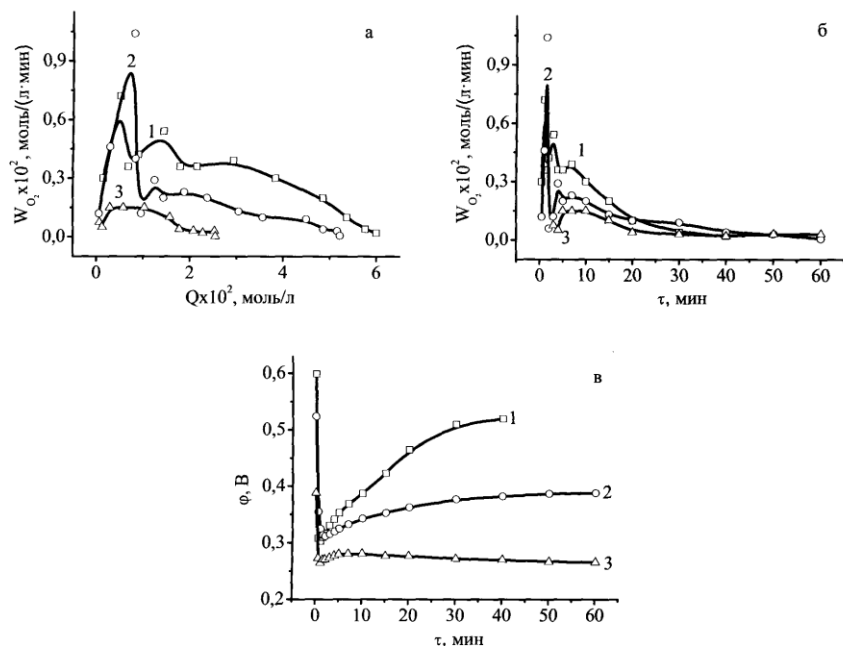
В результате протекания стадий (3, 4) компонент CuX₂ возвращается в каталитический цикл. Из этих стадий следует, что молекула P₄ непосредственно с кислородом не взаимодействует. Роль окислителя белого фосфора в стадиях (2-4) выполняют комплексы Cu(II), являющиеся эффективными акцепторами электронов жёлтого фосфора в водных средах [7].

Повышение концентрации CuCl₂ с 0,08 до 0,42 моль/л и Cu(OAc)₂ с 0,21 до 0,83 моль/л (таблица) приводит к повышению скорости поглощения кислорода (таблица). Количество поглощенного кислорода не зависит от [CuCl₂]. Порядок реакции, найденный из зависимости lg W_{max} от lg [CuX₂], близок к первому. Добавление ГФК в систему CuX₂-H₂O-P₄/C₇H₈ увеличивает как скорость реакции, так и выход фосфорной кислоты. Стабильность работы катализатора изучали путем последовательного введения толуольного раствора P₄ в CuX₂-ГФК-H₂O-O₂ раствор. Внесение аликвоты P₄ в светло-зеленый водный раствор CuCl₂ в атмосфере O₂ сопровождается резким смещением редокс-потенциала пары Cu(II)/Cu(I) (φ_{Cu}) в катодную сторону от 0,6 до 0,25 В в течение 10 минут, обесцвечиванием раствора, образованием белого осадка и началом поглощения O₂ (рисунок 1).

По мере поглощения кислорода потенциал φ_{Cu} постепенно сдвигается в анодную область, цвет раствора возвращается к исходному. Скорость реакции, незначительная в начале опыта, быстро увеличивается и достигает точки максимума, затем постепенно падает до нуля. Экстремальный характер кинетических и конверсионных кривых симбатен смещению φ_{Cu} на потенциометрических кривых. Установлено, что каталитический раствор может окислить до трёх последовательных порций P₄ без заметной потери активности.

Внесение навески P₄ в светло-зеленый водный раствор CuCl₂ в присутствии гуминовой (фульво-) кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения, при [ГФК] = 0,08 моль/л в атмосфере O₂ сопровождается обесцвечиванием раствора, образованием белого осадка и началом поглощения O₂

(таблица). По мере поглощения кислорода цвет раствора возвращается к исходному. Скорость реакции, незначительная в начале опыта, быстро увеличивается и достигает точки максимума, затем постепенно падает до нуля. При увеличении количества введенного в реакционный раствор P_4 с 0,42 по 1,25 моль/л происходит повышение скорости реакции и количества поглощенного кислорода в соответствии стехиометрии реакции (1). Основным продуктом реакции окисления желтого фосфора кислородом в водных растворах хлорида и ацетата $Cu(II)$ в изученных условиях является фосфорная кислота (92-93 %).



Условия реакции, моль/л: $[Cu(OAc)_2]$ 0,21; $[P_4]$ 0,83; $[ГФК]$ 0,08; $[H_2O]$ 33,3; $60^\circ C$; P_{O_2} 1 атм; Кривые (номер цикла): 1 (1); 2 (2); 3 (3).

Рисунок 1 – Конверсионные (а), кинетические (б) и потенциметрические (в) кривые окисления P_4 кислородом в водной среде в присутствии ацетата меди(II) и гуминовой (фульво-) кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения

Влияние pH среды на скорость реакции изучали путем добавления гуминовых (фульво-) кислот, выделенных из углей Кияктинского и Ой-Карагайского месторождений, в интервале концентраций от 0,03 до 0,17 моль/л (таблица). При увеличении концентрации гуминовой (фульво-) кислоты, выделенной из угля Кияктинского месторождения, до 0,11 моль/л скорость поглощения кислорода растет, но дальнейшее повышение $[ГФК]$ до 0,14 моль/л незначительно уменьшает скорость реакции, что можно связать с замедлением реакции депротонирования воды, являющейся одной из важнейших стадий процесса окислительного гидроксирования. Увеличение концентрации $ГФК$, выделенной из угля Ой-Карагайского месторождения, с 0,03 моль/л по 0,17 моль/л также способствует повышению скорости и поглощению кислорода. Увеличение температуры в интервале $50-70^\circ C$ положительно сказывается на скорости реакции (б) и выходе целевого продукта, но максимальная скорость реакции наблюдалась при $60^\circ C$.

Анализ литературных и экспериментальных данных свидетельствует о том, что активация реагентов и реакция окисления P_4 кислородом в водных растворах протекает во внутренней сфере промежуточных комплексов меди(II), включающих P_4 и H_2O в качестве лигандов. Активация

тетраэдрического лиганда η^2-P_4 в фосфорных комплексах $Cu(II)$ водой происходит, видимо, за счет селективного разрыхления координированной связи P-P к центральному атому металла и появления положительного заряда на атомах P. Известно, что под влиянием комплексов металлов значение константы кислотной диссоциации слабых Nu-H кислот увеличивается на несколько порядков и молекула воды при координации депротонируется до гидроксид-иона. В результате активации реагентов создаются благоприятные условия для внутрисферной нуклеофильной атаки активированной молекулы P_4 гидроксид-ионами с формированием первой связи P-Nu внутри координационной сферы.

На рисунке 2 представлена схема предполагаемого механизма восстановления медного катализатора желтым фосфором в воде. Реакция восстановления медного комплекса желтым фосфором начинается с координации молекул P_4 и воды на центральном ионе $Cu(II)$ с формированием нестойкого промежуточного комплекса, окислительно-восстановительный распад которого приводит к образованию бициклического диалкокситетрафосфина $P_4(OH)_2$ (рисунок 2). Образующийся дигидрокситетрафосфин в свою очередь формирует следующий промежуточный комплекс с $Cu(II)(ГФК)$ и водой, также подвергающийся редокс-распаду с выделением циклического тетраалкокситетрафосфина $P_4(OH)_4$. По такой же схеме в результате последовательного расщепления P-P связей образуются линейный тетрагидроксидифосфин $P_2(OH)_4$ и последний промежуточный продукт – фосфористая кислота $P(OH)_3$. Движущими силами этих внутрисферных реакций являются более высокая энергия формирующейся P-O связи по сравнению с энергией расщепляющейся P-P связи тетрафосфора (335 и 201 кДж/моль, соответственно) и высокое значение (0,337 В) стандартного потенциала двухэлектронного восстановления $Cu(II)/Cu$.

Все промежуточные фосфорорганические соединения обладают значительно большей гетеролитической активностью, чем P_4 , в связи со значительным увеличением реакционной способности P-P связи при переходе от циклических полифосфинов к линейным и при возрастании количества заместителей (гидроксидных групп) при одном P-атоме. Поэтому полифосфины $P_4(OH)_2$, $P_4(OH)_4$, $P_2(OH)_4$ не накапливаются и не обнаруживаются в реакционном растворе, а фосфористая кислота $P(OH)_3$ идентифицируется в следовых количествах, так как практически полностью превращается в фосфорную кислоту (рисунок 2).

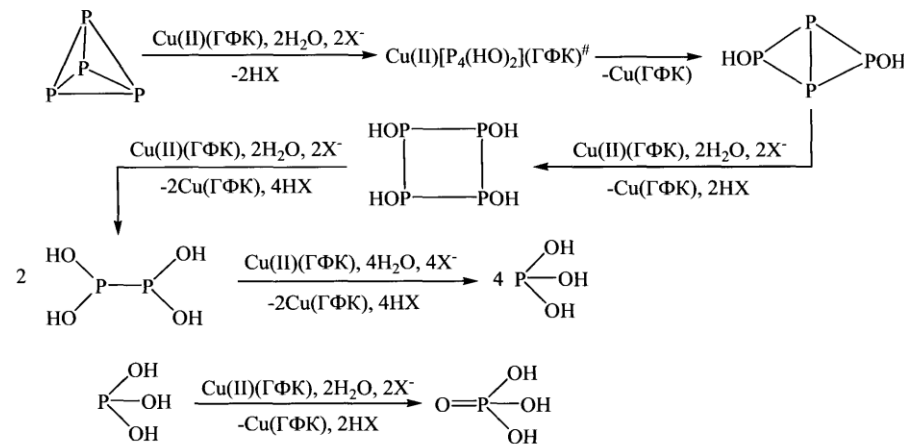


Рисунок 2 – Схема предполагаемого механизма восстановления медного катализатора желтым фосфором в воде

Заключение

Таким образом, обнаружено промотирующее воздействие добавки гуминовых (фульво) кислот, выделенных из бурых углей Кияктинского и Ой-Карагайского месторождений, на скорость окислительного гидроксирования P_4 в присутствии ацидокомплексов меди(II) с преимущественным образованием фосфорной кислоты (81-100 %), а фосфористая кислота образуется с меньшими выходами (5-20 %). Методами кинетики, волюмометрии, редокс-потенциометрии и титриметрии исследованы кинетика, промежуточные и конечные продукты реакции окисления P_4 кислородом.

Оптимальные условия достигаются при 60 °С и молярном отношении [Cu(II)]:[ГФК]:[P₄] = (0,25-0,51):0,1:1. Скорость реакции повышается с увеличением концентрации меди (II), воды и гуминовой (фульво-) кислоты. Были рассчитаны кинетические и активационные параметры. Установлено, что изученные процессы протекают по окислительно-восстановительному механизму и состоят из двух ключевых реакций: восстановления Cu(II) жёлтым фосфором до Cu(I) с образованием фосфорной кислоты и окисления Cu(I) до Cu(II) кислородом воздуха. На основании экспериментальных данных предложен координационный механизм реакции.

Работа выполнена по гранту МОН РК № 505, по приоритету 5.1. «Фундаментальные исследования в области естественных наук», по программе "Разработать научные основы переработки горючих ископаемых и получения новых материалов».

Литература

1. Сафуллин Р.Л., Докичев В.А., Якупова Л.Р., Султанова Р.М., Хурсан С.Л., Зарипов Р.Н., Томилев Ю.В. Кинетические закономерности катализируемого соединениями меди(II) циклопропанирования олефинов //Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 48, № 1. – С. 48-56.
2. Агуллин А.Г., Костиков Н.А. Механизм образования оксидов углерода в условиях окислительного хлорирования метана. III. Кинетические закономерности взаимодействия CCl₄ с кислородом на медьсодержащих солевых катализаторах //Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50, № 3. – С. 440-446.
3. Горак Ю.И., Обумак Н.Д., Матийчук В.С., Лытвын Р.З. Синтез гетероциклов на основе продуктов арилирования непредельных соединений. XVIII. 5-арилфуран-2-карбоновые кислоты и их применение в синтезе производных 1,2,4-триадиазола, 1,3,4-оксадиазола и [1,2,4]триазоло[3,4-в][1,3,4]тиадиазола //Ж. орг. химии. – 2008. – Т. 44, вып. 4. – С. 555-563.
4. Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе /Под ред. И.Н. Постникова. – М.: Химия. – 1980. – 330 с.
5. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента.-Алма-Ата: «Наука», 1981.- 116 с.
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.
7. Дорфман Я.А., Абдреймова Р.Р., Левина Л.В., Петрова Т.В. Окислительное алкоксилирование тетрафосфора в присутствии пиридиновых комплексов меди(II) //Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30, № 6. – С. 1484-1486.

Д.Н. Ақбаева, Ж.Т. Ешова, Ж.Қ. Қайырбеков, Г.С. Полимбетова

ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫМЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН МЫС (II) АЦИДОКЕШЕНДЕРІ ҚАТЫСЫНДА САРЫ ФОСФОРДЫ ТОТЫҚТЫРА ГИДРОЛИЗДЕУ

Гумин (фульво-) қышқылдарымен модифицирленген мыс (II) ацидокешендерінің CuX₂ (X = Cl, OAc) сулы-толуолды ерітінділерінде жұмсақ жағдайларда (50-70 °С, P₀₂=1 атм) фосфор қышқылын түзе сары фосфордың тиімді тотығатындығы анықталған. Гумин (фульво-) қышқылдары Қиякты және Ой-Қарағай кен орындарының қоңыр көмірлерінен бөлініп алынған. Кинетика, волюмометрия, редокс-потенциометрия және титрлеу әдістерімен сулы ортада P₄ оттектен катализдік тотықтыру реакцияларының оңтайлы жағдайлары анықталып, белсендіру және кинетикалық параметрлері есептелініп, аралық және соңғы өнімдердің кинетикасы зерттелген.

Түйін сөздер: сары фосфор, су, мыс ацидокешендері, оттектен, фосфор қышқылы.

D.N. Akbayeva, Zh.T. Eshova, Zh.K. Kairbekov, G.S. Polimbetova

OXIDIZING HYDROLYSIS OF YELLOW PHOSPHORUS IN THE PRESENCE OF THE COPPER (II) ACIDOCOMPLEXES MODIFIED BY HUMIC ACIDS

It was established that in soft conditions (50-70 °С, P₀₂=1 atm) yellow phosphorus effectively is oxidized by oxygen in a water-toluene solutions of the acidocomplexes of copper (II) CuX₂ (X = Cl, OAc) modified humic (fulvo-) by acids with main formation of phosphoric acid. Humic (fulvo-) acids are separated with extraction from brown coals of the Kazakhstan fields of Kiyakty and Oy-Karagay. Methods of kinetics, volumometry, redox-potentiometry and titrimetry, the kinetics, intermediate and final products were investigated, optimum conditions are defined and kinetic and activation parameters of catalytic reactions of P₄ oxidation by oxygen in water solutions were calculated.

Keywords: yellow phosphorus, water, acidocomplexes of copper, oxygen, phosphoric acid.

СОДЕРЖАНИЕ

Профессор Жақсынтай Қайырбекұлы Қайырбековтің 70-жылдығына арналады..... 3

К 70-летию со Дня рождения д.х.н., профессора Каирбекова Жақсынтай Каирбековича.....

To the 70 anniversary of professor, the doctor of chemistry Kairbekov Zhaksyintay Kairbekovich.....

Секция 1

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Малолетнев А.С. Переработка углей в газообразные и жидкие топлива: состояние и перспективы....	10
Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Гюльмалиев А.М. Процессы термической переработки угля. ..	19
Наумов К.И., Шведов И.М., Малолетнев А.С. Гидрогенизация сланца	25
Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Байжомартов Е.А. Технология переработки горючих сланцев.....	30
Mei Zhong, Shiqiu Gao, Qi Zhou, Junrong Yue, Fengyun Ma, Guangwen Xu. Continuous fluidized bed pyrolysis of low rank coal in oxygen-lean atmosphere	51
Chao Yang, Mei Zhong, Ronglan Wu, Baolin Yan, Jide Wang, Xintai Su. Preparation of CuO nanorods and their catalytic application in humic acid sodium synthesis.....	56
Купчишин А.И., Каирбеков Ж.К., Кирдяшкин, В.И. Абдухаирова А.Т., Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Тронин Б.А., Ходарина Н.Н. Исследование влияния электронного облучения на эффективность газификации экибастузских углей.....	58
Купчишин А.И., Каирбеков Ж.К., Кирдяшкин В.И., Абдухаирова А.Т., Тронин Б.А., Ходарина Н.Н. Экспериментальные исследования структуры и рамановских спектров композитов на основе каменных углей	61
Гюльмалиев А.М., Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Джелдыбаева И.М. Факторы неоднородности углей по показателю плотности	64
Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазмохимическая переработка твердых топлив	70
Messerle V.E., Ustimenko A.B., Umbetkaliev K.A. Solid fuel gasification in steam and air plasma	78
Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б. Плазмохимическая переработка углеродсодержащих медико-биологических отходов	88
Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Купчишин А.И. Радиационно-плазменная переработка твердого топлива	93
Каирбеков Ж.К., Ермолдина Э.Т., Кишибаев К.О. Некоторые характеристики угольных гуминовых кислот месторождений «Ой-Қарағай», «Мамыт» и «Куньмин»	99
Каирбеков Ж.К., Гюльмалиев А.М., Аубакиров Е.А., Смагулова Н.Т., Джелдыбаева И.М. Структурно-химические показатели и свойства битумов	103
Қайырбеков Ж.К., Смағұлова Н.Т., Есеналиева М.З., Есенгелдиева А. Коксохимиялық шайырдан алынған өнімнің құрамын зерттеу	107
Қайырбеков Ж.К., Смағұлова Н.Т., Досмаил Т.Ш., Есенгелдиева А. Коксохимиялық шайыр дистилляттарын каталитикалық крекингтеу	110
Miura H., Kikuchi I., Kurokawa H. Effect of Sn Addition on n-Butane Dehydrogenation over Alumina-supported Pt Catalysts	114
Онгарбаев Е.К., Головки А.К., Кривцов Е.Б., Иманбаев Е.И., Тилеуберди Е., Тулеугаев Б.К., Мансуров З.А. Термокаталитический крекинг природных битумов Казахстана.....	120

Джумекеева А.И., Берсугуров К.С., Тумабаев Н.Ж., Жармагамбетова А.К. Разложение водонефтяной эмульсии месторождения Узень на деэмульгаторах фирмы BASF 219

Секция 3

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА
ОРГАНИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Sitzmann H. Iron-mediated Reactions of Methyl-, Ethyl, or Alkynyl Anions	224
Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Shakiyeva T.V., Dossumova B.T., Dzhatkambayeva U.N., Shakiyev E.M. Ferri-magnetic sorbents of heavy metals and radionuclides on base of humates, isolated from oxidized coals	226
Акбаева Д.Н., Ешова Ж.Т., Каирбеков Ж.К., Полимбетова Г.С., Уйткыбаева С.Н. Окислительный гидролиз жёлтого фосфора в присутствии ацидокомплексов меди(II), модифицированных гуминовыми кислотами	232
Акбаева Д.Н., Уйткыбаева С.Н. Изучение кинетики жидкофазного гидрирования ненасыщенных соединений в присутствии гетерогенных катализаторов	238
Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Акбаева Д.Н., Курманалина М.Б. Экстракция угля органическими растворителями	244
Әбділін Т.С. Терефталонитрилді табиғаты әртүрлі еріткіштерде сутек қысымында гидрлеу.....	247
Мусабаева Б.Х., Оразжанова Л.К. Подбор депрессорных присадок для высоковязкой нефти месторождения Кумколь	252
Ташмухамбетова Ж.Х., Соколова В.В., Каирбеков Ж.К., Оспанова А.К., Ушанова Е.С. Исследование влияния природы растворителя на процесс каталитического оксигенирования толуола	256
Ташмухамбетова Ж.Х., Соколова В.В., Каирбеков Ж.К., Оспанова А.К., Кушенова А.Ж. Металлокомплексные катализаторы жидкофазного окисления алкилбензолов	262
Садирова Г.А., Соколова В.В., Ташмухамбетова Ж.Х., Каирбеков Ж.К., Наймушина И.В., Чанышева И.С. Исследование механизмов процесса оксигенирования алкилароматических углеводородов	267
Сарымсаков Ш., Байзакова Г.Л., Камбарова Г.Б. Комплексная переработка биомассы Шыралжына (Artemisia Dracunculus L)	272
Василина Г.К., Мойса Р.М. Синтез низших олефинов из алканов C ₃ -C ₄ на модифицированном природном клиноптилолите	278
Василина Г.К., Мойса Р.М., Купчишин А.И. Влияние радиационного облучения на активность природного цеолита в процессе гидрирования толуола.....	282
Мылтыкбаева Л.К., Досумов К., Ергазиева Г.Е. Влияние способа приготовления никелевого катализатора на его активность в реакции окисления метана.....	286
Жалгасулы Н., Естемесов З.А. Изучение качественных характеристик хвостов обогащения.....	290
Жалгасулы Н., Естемесов З.А. Запасы техногенного сырья для переработки в Республике Казахстан	293
Жалгасулы Н., Естемесов З.А. Перспективы использования отходов горно-обогатительного производства	297
Жалгасулы Н., Естемесов З.А. Предпосылки переработки геотехногенного сырья.....	301
Керимбаева А.Д., Зарипова А.А., Кыдралиева К.А., Жоробекова Ш.Ж. Получение и характеристика наноструктурных композитов на основе гуминовых кислот	304