

для получения максимального выхода наноразмерных углеродных объектов. Установлено, что выход фуллеренов определяется величиной тока газового разряда и зависит от формы электрода. Особое внимание уделяется механизмам формирования наноразмерных объектов, в том числе росту нанотрубок.

Подводя итоги можно с уверенностью сказать, что развитие нанотехнологий в Казахстане имеет большое будущее.

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ СУЛЬФООКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

Т.В. Шакиева, В. С. Емельянова, Ж. К. Каирбеков, Ж.К. Мылтыкбаева, Ж. Турабекова, Н.В. Айбулатова, Ж. Оспан

НИИ новых химических технологий и материалов

В статье представлены результаты исследования кинетики сульфюокисления фенола в присутствии иммобилизованных на полиакриловой кислоте комплексов кобальта, никеля и железа в ультразвуковом поле в частотном интервале от 0 до 200 кГц интенсивностью 5 Вт/см³. Оптимизированы условия ультразвукового облучения. Количественно описаны полученные закономерности. Показано, что ультразвук в изученном диапазоне вызывает повышение редокс-потенциала системы МХ – ПАК – С₆Н₅ОН – Н₂О (М – Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺) на 200-400 мВ, способствует образованию биядерных комплексов кобальта и никеля при более низких концентрациях соли в растворе, приводит к повышению констант образования кобальта, никеля и железа с ПАК, С₆Н₅ОН. Показано, что ультразвук влияет на природу промежуточных комплексов и, как следствие, на их активность в процессе сульфюокисления.

Применение ультразвука в химии, в частности в катализе, – один из наиболее удачных примеров использования нетрадиционных физических методов воздействия на реакцию систему.

Установлено, что ультразвук увеличивает удельную поверхность катализатора, так как кавитация препятствует агломерации частиц. При действии ультразвука на твёрдые тела, в том числе на катализаторы, увеличивается содержание мелких частиц (3-5 нм), изменяется их лиофильность. Возрастание активности катализаторов при ультразвуковом воздействии зачастую на несколько порядков превышает возрастание их удельной поверхности. Это может быть связано со специфическим действием ультразвука на природу активных центров. Изменение природы активных центров влияет не только на каталитическую активность, но и на селективность реакции, в том числе на энантиоселективность. Скорость каталитических реакций в ультразвуковом поле в течение длительного времени остаётся постоянной, т.е. увеличивается стабильность катализатора. Помимо этого, акустические волны способны изменять энергию активации и порядки реакций.

Оптимальные параметры УЗВ индивидуальны для каждого катализатора и каталитической реакции.

В настоящее время остаётся открытым фундаментальный вопрос о детальном механизме катализа в ультразвуковом поле. Решение этой задачи относится к числу приоритетных проблем катализа и определяет перспективы технологического использования УЗВ.

Нами ранее / / было показано, что в присутствии комплексов кобальта, закреплённых на полиакриловую кислоту в мягких условиях осуществляется сульфюокисление фенола в водных растворах в соответствии со стехиометрией реакции (1):



Проведённые кинетические и потенциометрические исследования, а так же квантово-химические расчёты промежуточных комплексов методом РМЗ дали основание предположить, что механизм сульфюокисления фенола включает образование и в лимитирующей стадии редокс-распад промежуточного комплекса SO₃Co-X-Co(ПАК)C₆H₅ОН / /.

Нами обнаружено, что в ультразвуковом поле в частотном интервале от 10 до 200 кГц в мягких условиях (60-80°C) осуществляется сульфюокисление фенола в системе МХ – ПАК – С₆Н₅ОН – Н₂О (М – Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺).

Типичные конверсионные и потенциометрические кривые в координатах $W_{O_2} = f(Q_{O_2})$ и $\varphi = f(Q_{O_2})$ представлены на рисунке 1.

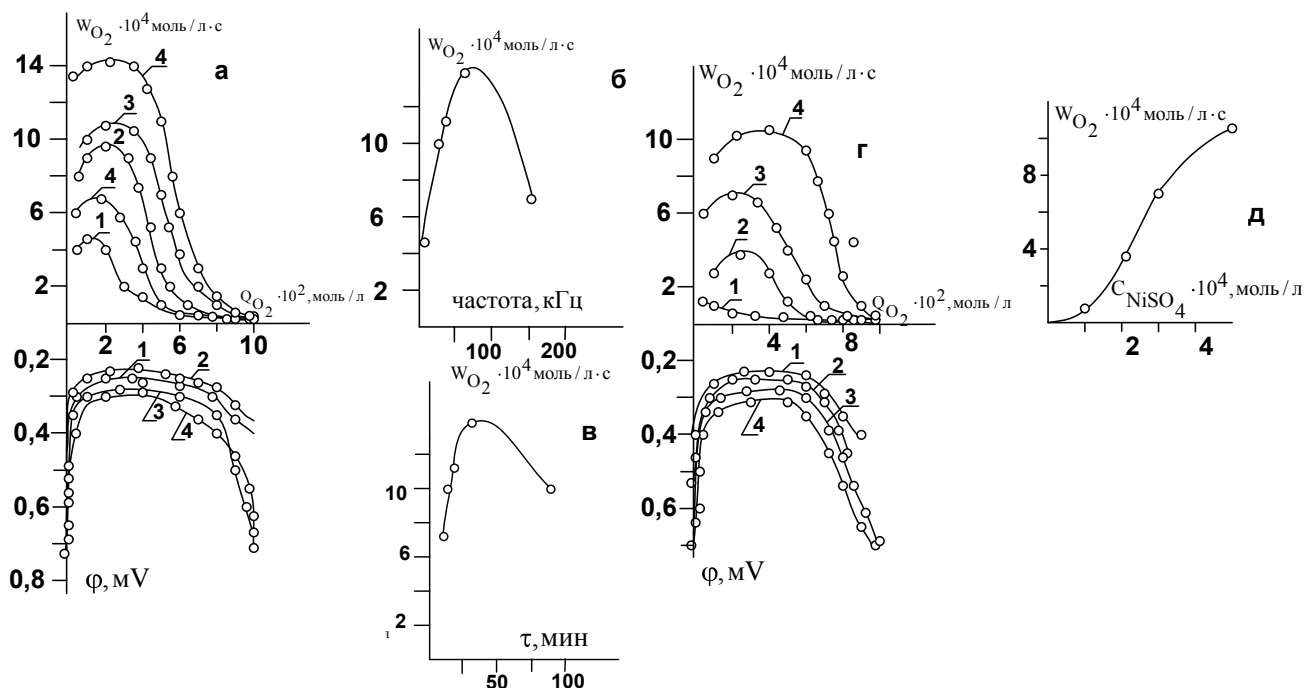
Редокс-потенциал раствора $NiSO_4 - ПАК - HClO_4 - C_6H_5OH - H_2O$ при добавлении Na_2SO_3 понижается на $\sim 300-700$ мВ и остаётся на постоянном уровне практически на всем протяжении процесса, возвращается к исходному значению в конце реакции, $\rightarrow 0$.

Редокс-потенциал системы $NiSO_4 - ПАК - Na_2SO_3 - C_6H_5OH - HClO_4 - H_2O$ находится в интервале $0,3-0,8$ В, причём $d\varphi / dM^{3+} > 0$, $d\varphi / dM^{2+} < 0$, $d\varphi / dCNa_2SO_3 < 0$, $d\varphi / dPO_2 = 0$, $d\varphi / dT > 0$; все это, а также данные диаграммы Пурбэ для водных растворов солей кобальта при pH 8-9, позволяют предположить, что редокс-потенциал системы описывается уравнением Нэрнста в виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{3+}][S^{2-}]^{\alpha_i} [PAA]_{\alpha_j}}{[M^{2+}][S^{2-}]^{\beta_i} [PAA]_{\beta_j}}$$

где $\alpha_i, \alpha_j, \beta_i, \beta_j$ – константы образования комплексов M^{3+} и M^{2+} с сульфит-ионом и полиакрилатом соответственно.

Обращает на себя внимание тот факт, что в присутствии ультразвука исходный редокс-потенциал системы $NiSO_4 - ПАК - Na_2SO_3 - C_6H_5OH - HClO_4 - H_2O$ более чем на 300 мВ выше, чем в его отсутствии.

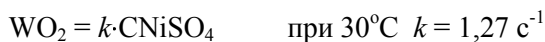


$T=323K$, $p = 1$ атм., время экспозиции ультразвука – 30 мин, $C_{NiSO_4} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{ПАК} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Na_2SO_3} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{C_6H_5OH} = 1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $C_{HClO_4} = 2,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л.
Частота модуляций УЗВ, кГц: 1 – 0; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 150.

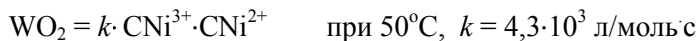
Рисунок 1 – Сульфоокисление фенола в растворе $NiSO_4 - ПАК - Na_2SO_3 - C_6H_5OH - HClO_4 - H_2O$.

Зависимости максимальной скорости сульфоокисления от частоты модуляции ультразвука и времени выдержки каталитического раствора в ультразвуковом поле проходят через максимумы, приходящиеся на 60 кГц (рисунок 1б) и 30 мин (рисунок 1в). Эти условия были выбраны оптимальными.

В зависимости от исходной концентрации $NiSO_4$ наблюдается разный ход конверсионных кривых $W_{O_2} = f(Q_{O_2})$ (рисунок 1г). При C_{NiSO_4} от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л конверсионные кривые носят ниспадающий характер, причём наблюдается прямопропорциональная зависимость между скоростью поглощения кислорода (W_{O_2} при $Q_{O_2} \rightarrow 0$) и исходной концентрацией $NiSO_4$ в растворе:



В интервале $C_{NiSO_4} > 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л нарушается первый порядок реакции (1) по C_{NiSO_4} , функции $WO_2 = f(QO_2)$ становятся аутокаталитическими, аналогичными тем, которые наблюдаются при катализе реакции (1) полиакриловыми комплексами кобальта, и предполагают участие биядерного комплекса, содержащего металл в исходной форме и восстановленной. В этом случае кинетические закономерности описываются уравнением:



Таким образом, полученные кинетические результаты, анализ продуктов реакции показали, что в присутствии комплексов никеля, закреплённых на ПАК осуществляется низкотемпературное высокоэффективное селективное и стабильное сульфокисление фенола с образованием сульфокислот. В процессе участвуют моноядерные и биядерные комплексы никеля.

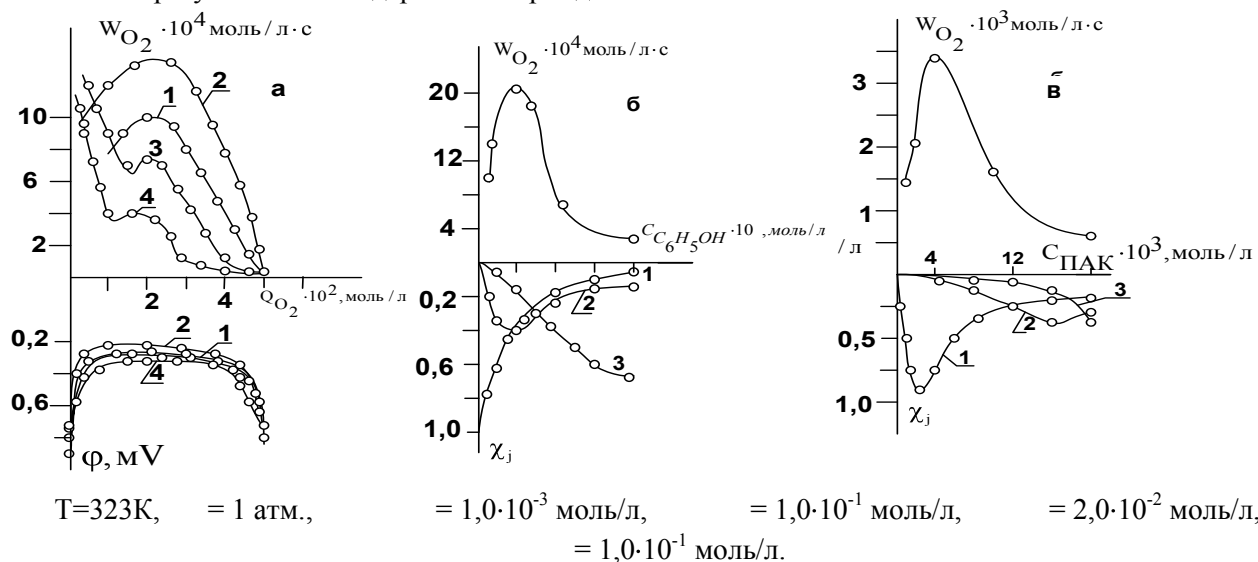
На примере комплексов кобальта показано, что в ультразвуковом поле при 60 кГц и $\tau = 30$ мин константа образования биядерных комплексов кобальта \sim на 3 порядка, а константа скорости \sim на порядок выше, чем без ультразвука.

Рассчитанные кинетические и термодинамические величины наряду с аналогичными константами, полученными в отсутствие УЗВ суммированы ниже:

	β_1 , л/моль	β_2 , л/моль	k_1 , моль/л·с	k_2 , моль/л·с
	1,98	3,3	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
в УЗВ	$4,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 2 показывают, что при повышении частоты модуляции УЗВ в интервале > 60 -120 кГц характер конверсионных кривых меняется.

Максимум на кривой сдвигается к ординате и появляется ниспадающая ветвь конверсионной кривой, при этом максимальная скорость сульфокисления уменьшается. Учитывая вышесказанное об участии биядерных (отвечающих за W_{max}) и моноядерных (определяющих на ниспадающем участке кривых) комплексов кобальта в сульфокислении фенола, можно предположить, что повышение частоты модуляции УЗВ > 60 кГц приводит к разрушению биядерного комплекса и появлению в результате моноядерных интермедиатов.



а) частота модуляции: 1 – 30; 2 – 60; 3 – 90; 4 – 120 кГц, интенсивность 5 Вт/см²; б) частота модуляции 60 кГц

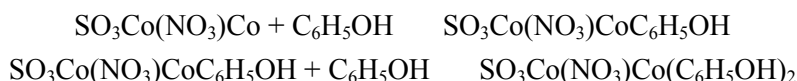
Рисунок 2 – Сульфокисление фенола в присутствии иммобилизованных на полиакриловую кислоту комплексов кобальта в ультразвуковом поле.

В изученной области зависимость максимальной скорости сульфоокисления фенола от исходной концентрации фенола в растворе проходит через максимум, приходящийся на величину $= 1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Полностью зависимость скорости поглощения кислорода в системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{ПАК} - \text{HClO}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ описывается уравнением:

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \cdot \gamma_1}{1 + \gamma_1 C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} + \gamma_1 \gamma_2 C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}^2}, \quad (2)$$

где γ_1 и γ_2 константы равновесий:



В изученной области координационные соединения кобальта представлены виде: $[\text{Co}(\text{NO}_3)\text{Co}]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)\text{CoArOH}]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NO}_3)\text{Co}(\text{ArOH})_2]^{3+}$, причём с увеличением доля первого комплекса падает, второго проходит через максимум, третьего – нарастает во всем интервале C_{ArOH} . Наибольшей симбатностью для функций $W_{\text{O}_2} = f(C_{\text{ArOH}})$ и $\chi_j = f(C_{\text{ArOH}})$ наблюдается для комплекса $[\text{Co}(\text{NO}_3)\text{Co}(\text{ArOH})_2]^{3+}$, именно с его появлением наблюдается активность системы в реакции.

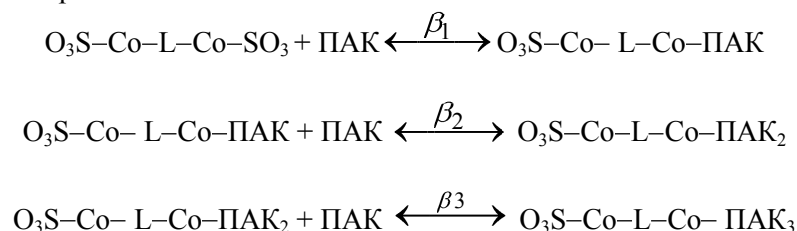
На нижней части рисунка 2б представлена диаграмма распределения комплексов кобальта в зависимости от

Решение уравнения (2) позволило определить величины k_1 , γ_1 и γ_2 , при 323К они составляют соответственно: $2,0 \cdot 10^3$ л/моль·с, $5,6 \cdot 10$ л/моль и $1,6 \cdot 10$ л/моль.

Интересные результаты получены при варьировании $C_{\text{ПАК}}$ в системе. $C_{\text{ПАК}}$ варьировали в интервале от 0 до $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, результаты представлены на рисунке 2в. Изменение $C_{\text{ПАК}}$ в изученном интервале не влияет на стехиометрию сульфоокисления фенола, соотношение $Q_{\text{O}_2} / C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 0,5$. Функция при $Q_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-1}$ моль/л проходит через максимум, приходящийся на $C_{\text{Co(II)}}/C_{\text{ПАК}} = 1$, дальнейшее повышение $C_{\text{ПАК}}$ отрицательно сказывается на скорости окисления сульфита натрия кислородом. Функция при $Q_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ моль/л описывается уравнением:

$$\text{---}, \quad (3)$$

где β_1 и β_2 – константы равновесий:



В нижней части рисунка 2в показана диаграмма накопления полиакрилатных комплексов кобальта (II) в зависимости от исходной концентрации полиакриловой кислоты в растворе. В изученной области, с увеличением $C_{\text{ПАК}}$ доля кобальта, не связанная с полиакриловой кислотой, падает, доля комплекса, содержащая один и два ПАК в координационной сфере, проходит через максимум, а для комплекса, содержащего в своём составе три группы ПАК, нарастает. Анализ результатов показывает, что между функциями и долей накопления комплекса, содержащего один ПАК, наблюдается симбатность, то есть активность полиакрилатного комплекса кобальта в процессе сульфоокисления фенола связана с накоплением этого комплекса.

Решение уравнения (3) методом наименьших квадратов позволило определить кинетическую k и термодинамические (β_1 и β_2) параметры (таблица 1).

Таблица 1 – Окисление сульфита натрия кислородом в растворе CoSO_4 –ПЭИ– H_2O – Na_2SO_3 ; $t = 296\text{K}$, $P_{\text{O}_2} = 1\text{атм}$, $C_{\text{CoSO}_4} = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 4 \cdot 10^{-1}$ моль/л

Комплекс	k , л/моль·с	β , л/моль
$\text{SO}_3\text{-Co-L-Co}^{2+}$ -ПАК	$7,2 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^3$
$\text{O}_3\text{S-Co-L-CoSO}_3$ -(ПАК) ₂		8,1·10
$\text{O}_3\text{S-Co-L-CoSO}_3$ -(ПАК) ₃		1,8

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что константы скорости сульфоокисления фенола в присутствии закреплённых на полимерную матрицу комплексов кобальта в ультразвуковом поле возрастают ~ на 2 порядка за счёт повышения редокс-потенциала системы на 400 мВ, т.е. с появлением в большой степени трёхвалентного кобальта оптимальными условиями ультразвукового облучения являются: частота модуляции 60 кГц и время экспозиции – 30 мин. Дальнейшее повышение параметров УЗВ приводит к разрушению структуры биядерных комплексов и образованию менее активных моноядерных структур кобальта

УЛЬТРАДЫБЫСТЫ ӨРІСТЕ СУЛЫ ЕРІТІНДІДЕ ФЕНОЛДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ СУЛЬФОТОТЫҒУЫ

Т.В.Шакиева, В.С. Емельянова, Ж.К. Қаирбеков, Ж.К. Мылтықбаева, Ж. Турабекова,
Н.В. Айбулатова, Ж. Оспан

Мақалада 0 ден 200 кГц аралықта 5 Вт/см^3 интенсивтілікте ультрадыбысты өрісте, полиакрил қышқылына иммобилиденген кобальт, никель және темір комплекстері қатысында фенолдың сульфототығу реакциясының кинетикасын зерттеудің нәтижелері берілген. Ультрадыбыста сәулелендірудің қолайлы жағдайы анықталды. Зерттелген диапазонда $\text{MX} - \text{ПАК} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ ($M - \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$) жүйесінде редокс-потенциалдың жоғарлатады және кобальт, никель және темірдің ПАК, SO_3^{2-} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ түзілу константасының жоғарлауына әкеледі. Ультрадыбыс аралық комплекстердің табиғатына әсер етіп, сульфототығу процестерінде активтілігінің жоғарлауына әкелетіндігін көрсетілді.

CATHOLIC SULFOXIDATION OF PHENOL IN WATER SOLUTION IN ULTRASONIC FIELD

T.B. Shakieva, V.C. Emelianova, Zh.K. Kairbekov, Zh.K. Myltykbaeva, Zh. Turabekova,
N.B. Aibulatova, Zh. Ospan

In this article were represented results of researches kinetics of phenol sulfoxidation in the presence of cobalt, nickel and iron acid complex, which immobilize on polyacryl, in ultrasonic field with frequency interval from 0 to 200 kHz and intensity 5 Wt. /cm^3 . Conditions of ultrasonic irradiation were optimized. Received regularities were quantitatively described. Were shown that ultrasound on studied range stimulate rise of $\text{MX-PAK-C}_6\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ ($M - \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$) system's redox-potential to 200-400 mV., promoted to formation cobalt's and nickel's binuclear complexes on lower concentration of salt in solution, leded to rise of cobalt, nickel and iron formation constants with $\text{PAK}, \text{SO}_3^{2-}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Were shown that ultrasound influence on nature of intermediate complexes and as a consequence on their activity in proses of sulfoxidation.