

УДК 547.292 – 35.542.924

КАТАЛІТИЧНИЙ РОЗКЛАД КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ ПЕРОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

В. Дутка^{1*}, Г. Мідяна², Ю. Дутка²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
бул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
*e-mail: vdutka@ukr.net;

²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна

Вивчено каталітичний розклад концентрованих розчинів пероксиоцтової кислоти (ПОК) за наявності солей металів-каталізаторів. Зразки ПОК отримано на дослідній установці окисненням оцтового альдегіду киснем. Такі зразки містять іони металів змінного ступеня окиснення, які надходять у розчин завдяки корозії технологічного обладнання. Найвищою каталітичною активністю володіють йони Co^{+2} та Mn^{+2} , активність йонів Fe^{+3} , Cu^{+2} , Cr^{+3} – невисока. Введення у концентровані розчини ПОК 8-оксихіноліну чи α -піколінової кислоти приводить до зменшення швидкості каталітичного розкладу. Стабілізуюча дія 8-оксихіноліну та піколінової кислоти полягає у формуванні сполуки з йонами металу каталізатора сполуки, яка не активна у реакції розкладу.

Ключові слова: пероксиоцтова кислота, каталітичний розклад, енергія активації, механізм реакції, стабілізація.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.344>

1. Вступ

Пероксиоцтову кислоту (ПОК) широко застосовують як дезинфікуючий, відбілюючий, окиснюючий та протигрибковий засіб [1–5]. Важливу роль відіграє ПОК у органічному синтезі [6, 7] як м'який окисник. Важливою перевагою пероксикислоти як окисника є порівняно легкий спосіб розділення продуктів реакції. Пероксикислоти застосовують для очищення води від органічних забруднень [5], які здатні окислюватись. Роботи з синтезу та використання ПОК проводять у хімічній технології для одержання епоксидних сполук, гліцерину, N-оксидів та інших сполук. Один із факторів, який суттєво обмежує широке застосування пероксикислот є їхня низька стабільність, бо і у чистому вигляді, і у розчині вони можуть розкладатися. У деяких випадках за високих концентрацій ПОК перебіг розкладу може бути неконтрольованим, з вибухом. Часто розклад ПОК відбувається за багатьма механізмами одночасно, що значно утруднює пошук шляхів стабілізації її розчинів. Аналіз літературних даних засвідчує, що основний вклад у нестабільність розчинів пероксикислот вносять реакції каталітичного розкладу, тоді як термічна деструкція ПОК за кімнатної температури – незначна [6–9]. У нашій праці наведено результати вивчення розкладу концентрованих розчинів ПОК, які одержані

на експериментальній установці шляхом окиснення оцтового альдегіду киснем повітря у газовій фазі. Такий метод одержання ПОК є вигідним, однак у синтезованих розчинах можуть бути йони металів змінної валентності, які утворюються за рахунок корозії обладнання.

2. Матеріали та методика експерименту

Пероксикислоту синтезували [10] шляхом газо-рідинного окиснення оцтового альдегіду киснем. Під час процесу отримували концентровані зразки ПОК. Отриману пероксикислоту поглинали ацетоном або етилацетатом. Зразки концентрованих розчинів ПОК містили оцтову кислоту, воду та, можливо, непрореагований оцтовий альдегід, який з часом давав оцтову кислоту. Концентрацію ПОК визначали йодометрично [11]. Оцтову кислоту визначали титруванням розчином гідроксиду калію. Кінетику каталітичного розкладу пероксикислоти вивчали у скляному реакторі. До термостатованого розчину ПОК швидко, мікрошприцом додавали розчин солі каталізатора у оцтовій кислоті, відмічаючи початок реакції. Під час додавання солі металу-каталізатора реакційну суміш потрібно інтенсивно перемішувати, щоб запобігти локальному концентруванню каталізатора у частині реактора, оскільки це може призвести до неконтрольованого розкладу. Через певні проміжки часу з реактора відбирали проби і аналізували їх йодометричним методом на вміст ПОК, що не розклалася. Кінетичні дослідження проводили у інтервалі температур 355–333 К. Температуру у термостаті підтримували з точністю $\pm 0,05$ К. Похибка у визначенні констант швидкості каталітичного розкладу не перевищувала 3,0 % відн. Як каталізатори використовували ацетати кобальту, мангану, нікелю і нітрат заліза. Усі солі мали кваліфікацію х.ч. Як потенціальні стабілізатори застосовували речовини: 8-оксихінолін (8-OX) та α -піколінову кислоту (АПК). У всіх випадках застосовували суміш розчинників складу 24 % об. ацетону, 38 % об. оцтової кислоти та 38 % об. води.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Розпад ПОК за наявності досліджуваних солей каталізаторів добре описують кінетичним рівнянням реакції першого порядку. На рис. 1–3 наведено кінетичні криві каталітичного розкладу ПОК за наявності різної кількості йонів нікелю, кобальту та марганцю при 323 К у змішаному розчиннику ацетон–оцтова кислота–вода.

У всіх випадках додавання до розчину ПОК солі металу-каталізатора приводить до зростання швидкості розкладу. Для солей заліза та міді концентрація солей каталізатора, яка викликає розклад ПОК концентрацією 0,5 та 1,0 моль/л, значно вища. Зважаючи на результати, найвищою каталітичною дією володіють ацетати кобальту та марганцю.

Побудова залежностей $\ln k$ від $\ln C_k$ дала змогу визначити порядок реакції каталітичного розкладу ПОК за каталізатором. Тангенс кута нахилу для всіх залежностей близький до одиниці. Отже, за цих концентрацій пероксикислоти та солі каталізатора формально-кінетичний порядок за каталізатором та ПОК дорівнюють одиниці.

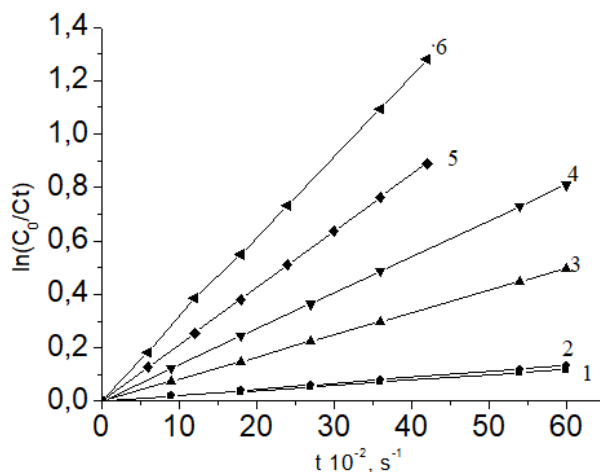


Рис. 1. Кінетичні криві каталітичного розкладу ПОК при 323 К за наявності ацетату нікелю.
Концентрація каталізатора – моль/л * 10^{-3} : 1 – 3,42; 2 – 3,98; 3 – 7,35; 4 – 10,2; 5 – 13,6; 6 – 16,6.
Концентрація ПОК – 0,5 моль/л

Fig. 1. Kinetic curves of the catalytic decomposition of PAA at 323 K in the presence of nickel acetate. Catalyst concentration – mol/l * 10^{-3} : 1 – 3.42; 2 – 3.98; 3 – 7.35; 4 – 10.2; 5 – 13.6; 6 – 16.6.
The concentration of PAA is 0.5 mol/l

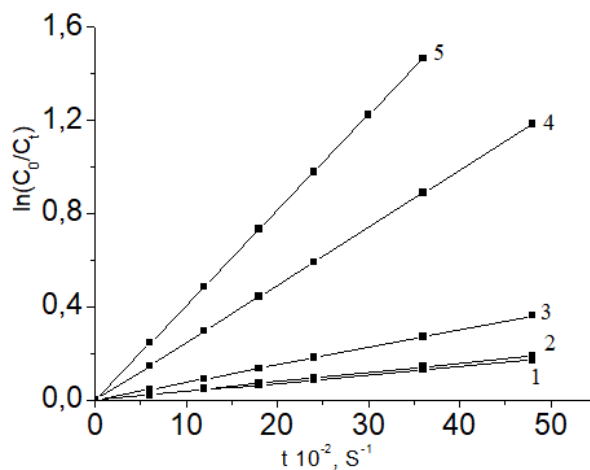


Рис. 2. Кінетичні криві каталітичного розкладу ПОК при 323 К за наявності ацетату кобальту.
Концентрація каталізатора – моль/л * 10^{-6} : 1 – 3,76; 2 – 4,74; 3 – 7,71; 4 – 27,0; 5 – 47,3.
Концентрація ПОК 0,5 моль/л

Fig. 2. Kinetic curves of the catalytic decomposition of PAA at 323 K in the presence of cobalt acetate. Catalyst concentration – mol/l * 10^{-6} : 1 – 3.76; 2 – 4.74; 3 – 7.71; 4 – 27.0; 5 – 47.3.
The concentration of PAA is 0.5 mol/l

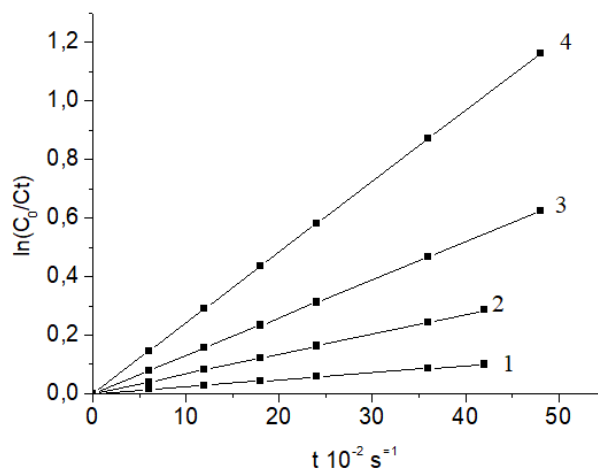


Рис. 3. Кінетичні криві каталітичного розкладу ПОК при 323 К за наявності ацетату марганцю. Концентрація каталізатора – моль/л * 10⁻⁵: 1 – 9,28; 2 – 18,6; 3 – 27,3; 4 – 37,1.

Концентрація ПОК – 1,0 моль/л

Fig. 3. Kinetic curves of the catalytic decomposition of PAA at 323 K in the presence of manganese acetate. Catalyst concentration – mol/l * 10⁻⁵: 1 – 9.28; 2 – 18.6; 3 – 27.3; 4 – 37.1.

The concentration of PAA is 1.0 mol/l

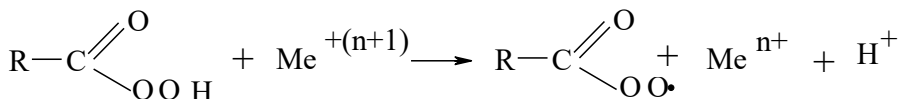
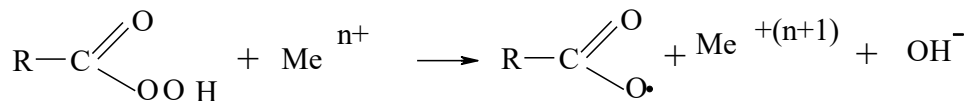
Механізм каталітичного розкладу містить швидке формування проміжної сполуки каталізатор–ПОК, яка, розкладаючись на другій стадії, утворює продукти реакції. Перша стадія характеризується константою рівноваги (K_c). Друга стадія визначає загальну швидкість реакції і характеризується константою розкладу ($k_{роз}$).

Як на першу, так і на другу стадію процесу впливає розчинник, у якому проводять каталітичний розклад [12]. Швидкість реакції (W) можна описати рівнянням:

$$W = \frac{k_{роз} \cdot K_c [ПОК] [Me^{+n}]}{1 + K_c [ПОК]}$$

де [ПОК] та $[Me^{+n}]$ – концентрації ПОК та каталізатора, відповідно [12].

Під час каталітичного розкладу пероксикислоти йони металу-каталізатора здатні змінювати ступінь окиснення згідно зі схемою Габера–Вейса:



Зміна ступеня окиснення металу-каталізатора простежувалась і в наших дослідах. На початкових стадіях каталітичного розкладу ПОК встановлюється рівновага між різними валентними формами металу-каталізатора, яка не змінюється до кінця процесу.

Під час зберігання розчину ПОК концентрацією 3,5 моль/л за температури 323 К пероксикислота поступово втрачає активний кисень. Протягом доби ПОК втрачала від 3 до 5 %. Проведено якісний та кількісний аналіз розчину ПОК, які одержані на дослідній установці на наявність йонів металів каталізатора. У зразках ПОК було виявлено наявність йонів заліза (1,58 мкг/мл), міді (6,35 мкг/мл) та нікелю (0,63 мкг/мл). Йонів марганцю, кобальту у розчинах не виявлено. Очевидно, ці кількості йонів металів каталізатора розкладу і викликають нестабільність зразків ПОК під час зберігання. Результати вивчення розкладу ПОК концентрацією 3,0 моль/л наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні та активаційні параметри каталітичного розкладу проводили у змішаному розчиннику: ацетон 24 % об. оцтова кислота 38 % об. та вода 38 % об

Table 1

Kinetic and activation parameters of the catalytic decomposition of peroxyacetic acid ($C_0 = 3.0 \text{ mol/l}$) in the presence of various catalysts in a mixed solvent acetone (24 % by volume), acetic acid (38 % by volume), water (38 % by volume)

Каталізатор	Концентрація каталізатора, моль/л *10 ⁵	$k \cdot 10^{-5}, \text{ c}^{-1} \Delta k = \pm 0,03 \text{ k}$					*Енергія активації, кДж/моль
		303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	14	7,52	12,85	22,1	38,8	65,1	88,9
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4,5	30,1	52,1	88,5	150,5	243,8	85,5
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	400	6,80	10,9	12,6	21,5	36,5	65,9
$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	189	5,59	9,24	15,5	26,0	43,7	84,1
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	600	1,10	1,90	3,19	5,43	9,01	86,0

* Енергію активації визначено з точністю $\pm 5,0 \text{ кДж/моль}$.

Енергії активації процесу каталітичного розкладу ПОК у змішаному розчиннику лежать у межах від 65,9 до 88,9 кДж/моль. Концентрація ацетату марганцю, яка викликає каталітичний розклад ПОК, найменша.

Каталітична активність ацетату кобальту – менша. Для ацетатів нікелю, хрому та нітрату заліза потрібно збільшити концентрацію каталізатора у 30–40 разів. Під час проведення дослідів з концентрованими розчинами ПОК необхідно інтенсивно перемішувати розчин при додаванні каталізатора, не допускаючи локального концентрування солі у маленькому об'ємі. Таке концентрування може призвести до бурхливого розкладу ПОК.

При зберіганні концентрованих розчинів ПОК вони поступово втрачають активний кисень. Пошук комплексоутворювачів, які завдяки утворенню міцних комплексів з йонами металів-каталізаторів знижуватимуть їхню активність, демонструють значний інтерес [13]. Ми апробували 8-оксихінолін та α -піколінову кислоту як стабілізатори розчинів ПОК. Результати цих дослідів наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Вплив 8-оксихіноліу та α -піколінової кислоти на ефективні константи швидкості каталітичного розкладу ПОК. Температура – 323 К.
Концентрація ацетату кобальту $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Table 2

The influence of 8-oxuquinoliu and α -picolinic acid on the effective rate constants of the catalytic decomposition of PAA. The temperature is 323 K. The concentration of cobalt acetate is $6 \cdot 10^{-5}$ mol/l

8-оксихінолін (8-OX)*						
8-OX моль/л $\cdot 10^5$	4,0	10	40	80	150	200
$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	58,7	44,4	21,3	6,43	1,94	0,70
α -піколінова кислота (АПК)**						
АПК, мол/л $\cdot 10^5$	0	3,2	8,0	16	28	100
$k \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$	62,3	43,0	35,4	19,9	6,03	0,623

* Концентрація ПОК – 0,75 моль/л. ** Концентрація ПОК – 0,5 моль/л.

Отримані результати засвідчують, що стабілізуюча дія α -піколінової кислоти краща, ніж у 8-OX. Збільшення концентрації 8-оксихіноліну з 4,0 до $200 \cdot 10^{-5}$ моль/л приводить до зменшення константи швидкості більш як у 80 разів. Ріст АПК у розчині ПОК у 100 разів зменшує швидкість розкладу у 100 разів (табл. 2). Варто зазначити, що пероксикислота може окислювати молекули АПК та 8-OX, що буде приводити до зменшення стабілізуючої дії цих сполук [14, 15].

4. Висновки

Вивчено каталітичний розклад концентрованих розчинів пероксицтової кислоти у змішаному розчиннику. Найвищою каталітичною дією володіють йони кобальту та марганцю, активність йонів хрому міді, нікелю – нижча. Під час введення у розчини 8-оксихіноліну чи α -піколінової кислоти константа швидкості каталітичного розкладу зменшується більш як у 80 разів.

1. *Kitis M.* Desinfection of wastewater with peracetic acid: a review // *Environ. Int.* 2004. Vol. 30. P. 47–55. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00147-8](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00147-8)
2. *Pikh Z., Nebesnyi R., Ivasiv V., Pikh A., Vynnytska S.* Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid // *Chem. Chem. Techn.* 2016. Vol. 10, No. 4. P. 401–411. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht10.04.401>
3. *Vianello C., Salzano E., Mascho G.* Thermal behaviour of peracetic acid for the epoxydation of vegetable oils in the presense of catalyst // *Process Saf. Environ. Prot.* 2018. Vol. 116. P. 718–726. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.030>
4. *Kim J., Huang C.* Reactivity of peracetic acid with organic compounds. *Critical Review // ACS EST Water*, 2021. Vol. 1, No. 1. P. 15–33. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00029>
5. *Shi C., Li C., Wang Y.* et al. Review of advanced oxidation process based in peracetic acids for organic poluthants // *Water*. 2022. Vol. 14, No. 15, P. 2309. DOI: <https://doi.org/10.3390/w14152309>

6. *Blazheyvskiy M.* Application of derivatization by means of peroxy acsd oxidation and perhydrolysis reaction in pharmaceutical analysis. Lviv, 2017. P.104.
7. *Dutka V., Tkachuk N., Kovalskiy Ya. Oshchapovska N.* Molecular modeling of the reaction involving aliphatic peroxy acids // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2017. Vol. XLIII. P. 148–157.
8. *Yuan Z., Heiningen A.* Kinetic of peracetic acids decomposition. Part 1. Spotaneous decomposition at a typical pulp blehcing // Can. J. Chem. Eng. 1997. Vol. 75, No. 1 P. 37–41. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450750108>
9. *Dutka V., Midiana G., Palchikova E., Dutka Yu.* Solvent effect on the rate of thermal decomposition of aliphatic peroxy acids // Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2018. Vol. LIII. P. 145–154.; *Dutka V. S., Zagorskaya V. V., Dutka Yu. V. Savitskaya O. I.* Thermal decomposition of aliphatic peroxy acids // Kinet. Catal. 2011. Vol. 52, No 3. P. 363–367. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0023158411020054>
10. *Parker W. E., Riccuti C., Ogg C. L., Swern D.* Peroxides II. Preparation, characterization and polarographic behavior of long-chain aliphatic peracids // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, No 15. P. 4037–4041. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01620a023>
11. *Antonovskii V. L., Buzulanova M. M.* Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds. Moscow. Khimiya. 1978. (in russian).
12. *Dutka V. S., Zagorskaya V. V., Dutka Yu. V.* Catalytic Decompositon of Aliphatic Peroxy Acids // Kinet. Catal. 2010. Vol. 51, No 3. P. 364–369. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0023158410030067>
13. *Popov E., Elorata J., Hietapelto V. et al.* Mechanism of decomposition of peracetic acids by manganese ions and diethylenetriaminepentaacetic acids (DTPA) // Holzforschung. 2015. Vol. 59(5). P. 507–513. DOI: [10.1515/HF.2005.084](https://doi.org/10.1515/HF.2005.084)
14. *Dutka V., Midyana G., Dutka Yu., Palchikova E.* Oxidation of the acridine by peroxy acids in various organic solvents // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2021. Iss. 62. P. 330–339. DOI: [10.30970/vch.6201.330](https://doi.org/10.30970/vch.6201.330)
15. *Dutka V. S., Matsyuk N. V., Dutka Yu. V.* Influence of a Reaction Medium on the Oxidation of Aromatic Nitrogen-Containing Compounds by Peroxyacids. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 85, No. 1. P. 45–50. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024411010079>

CATALYTIC DECOMPOSITION OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF PEROXYACETIC ACID

V. Dutka^{1*}, G. Midiana², Yu. Dutka²

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vdutka@ukr.net;

²*Physical Chemistry of Combustible Minerals Department, Institute of Physical-Organic
Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko, NAS of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine*

The catalytic decomposition of concentrated solutions of peroxyacetic acid (PAA) in the presence of catalyst metal salts was studied. POAC samples were obtained at the experimental facility by oxidation of acetaldehyde with oxygen. Such samples contain metal ions of variable degree of oxidation, which enter the solution due to corrosion of technological equipment. Co⁺² and Mn⁺² ions have the highest catalytic activity, the activity of Fe⁺³, Cu⁺², Cr⁺³ ions is not high.

Catalytic experiments were performed in a mixed solvent consisting of 24 % acetone, 38 % acetic acid, and 38 % water. The activation energies of the catalytic decomposition process lie in the range of 65.9–88.9 kJ/mol. When storing a PAA solution with a concentration 3.5 mol/l at the temperature 323 K the peroxy acids gradually loses active oxygen. During the day POAC lost from 3–5 %. A quantitative and qualitative analysis of the PAA solution, which was obtained at experimental plant. Was carried out for the presence of metal ions of the catalyst. The presens of iron (1.58 µg/ml), copper (6.35 µg/ml) and nickel (0.63 µg/ml) ions was found in the PAA samples.

The introduction of 8-oxyquinoline or α -picolinic acid into concentrated solutions of PAA leads to a decrease in the rate of catalytic decomposition. The stabilizing effect of 8-oxyquinoline and picolinic acid consists in the formation of a compound with the metal ions of the catalyst of the compound, which is not active in the decomposition reaction.

Keywords: peroxyacetic acid, catalytic decomposition, activation energy, reaction mechanism, stabilization.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2023

Прийнята до друку 09.09.2024