

УДК 547.292 – 35.542.924

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.154>

Володимир ДУТКА¹, Галина МІДЯНА², Юрій ДУТКА²

КАТАЛІТИЧНИЙ РОЗКЛАД І СТАБІЛІЗАЦІЯ РОЗЧИНІВ ПЕРОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

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

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

Вивчено кінетику каталітичного розкладу пероксиоцтової кислоти у різних розчинниках за наявності різних каталізаторів. Як каталізатори використовували ацетати кобальту, мангану, нікелю та бензоат церію і нітрат заліза. Кінетика каталітичного розкладу добре описується кінетичним рівнянням реакції першого порядку. Знайдено ефективні константи швидкості каталітичного розкладу та енергії активації досліджуваної реакції. Вивчено стабілізуючу дію деяких речовин, які утворюють міцні сполуки з іонами металу-каталізатора, знижуючи швидкість каталітичного розкладу. Найбільшу стабілізуючу дію чинять α -ніколінова кислота, 8-оксихінолін, трилон-Б.

Ключові слова: каталітичний розклад, пероксиоцтова кислота, енергія активації, стабілізація, константи швидкості.

Вступ

Пероксиоцтова кислота (ПОК) широко застосовується як дезинфікуючий, відбілюючий та окиснюючий агенти [1–4]. Важливу роль відіграють пероксикислоти в органічному синтезі [5]. Успішно пероксикислоти можна використовувати в аналітичній хімії [6, 7]. Пероксикислоти можна застосовувати для очищення води від органічних забруднень [8]. Роботи з синтезу та використання ПОК проводять у хімічній технології для одержання епоксидних сполук, гліцерину, N-оксидів та інших сполук. Один з факторів, який суттєво обмежує широке застосування пероксикислот, їхня низька стабільність, бо і у чистому вигляді, і у розчині вони можуть розкладатися. У деяких випадках при високих концентраціях 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 [9–11]. На практиці

у разі використання пероксикислот виникає проблема зберігання синтезованих препаратів протягом певного часу, тому пошук шляхів стабілізації є важливим завданням.

Мета нашої праці – дослідити каталітичний розклад висококонцентрованих зразків ПОК і шукати методи стабілізації її розчинів.

Експериментальна частина

Пероксикислоту синтезували за відомою методикою [12] з пероксиду водню та оцтової кислоти за наявності сульфатної кислоти. Після ректифікації отримували концентровані зразки ПОК. Концентрацію ПОК визначали йодометрично [13]. Оцтову кислоту визначали титруванням розчином гідроксиду калію. Кінетику каталітичного розкладу пероксикислоти вивчали у скляному реакторі. До термостатованого розчину ПОК об'ємом 100 мл швидко, мікрошприцом, добавляли розчин солі каталізатора у льодяній оцтій кислоті об'ємом 0,1 мл, відмічаючи початок реакції. Через певні проміжки часу з реактора відбирали проби й аналізували їх йодометричним методом на вміст ПОК, що не розклалися. Кінетичні досліді проводили в 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 та бензоат церію і нітрат заліза. Всі солі мали кваліфікацію «х.ч.». Як потенціальні стабілізатори застосовували речовини: трилон-Б, 8-оксихінолін (8ОХ), α -піколінова кислота (АПК), пірофосфат натрію (ПФН), 2-окси-3 нафтоїна кислота (ОНК), 3-поліфосфат натрію (3-ПОФН).

Експериментальні дані та обговорення

Розпад ПОК за наявності досліджуваних солей каталізаторів добре описується кінетичним рівнянням реакції першого порядку. На рис. 1. зображено кінетичні криві каталітичного розкладу ПОК високої концентрації за температури 322 К у різних розчинниках за наявності ацетату кобальту.

З найбільшою швидкістю розклад ПОК спостерігається у хлороформі, тоді як у воді цей параметр зменшується у понад два рази. Розклад ПОК у ацетоні та етил-ацетаті практично однаковий, а в ароматичних розчинниках – бензені та толуені – розклад перебігає з найменшою швидкістю (рис. 1). Така різниця у розкладі у досліджуваних розчинниках свідчить про різну сольватацію каталізатора та ПОК.

На практиці ПОК застосовують у змішаних розчинниках, як от ацетон – вода, етилацетат – оцтова кислота. Ми провели каталітичний розклад концентрованого розчину ПОК у складному розчиннику, який складався з ацетону, води та оцтової кислоти. Склад розчинника 24 % об ацетону, 38 % об оцтової кислоти та 38 % об води.

Концентрація солі каталізатора, яка здатна викликати розклад ПОК – різна. Концентрація ацетату кобальту, який викликає інтенсивний розклад пероксикислоти, дорівнює $7,12 \times 10^{-5}$ моль/л. Каталітична активність ацетату мангану – найвища. Концентрація ацетату нікелю, яка здатна впливати на стійкість ПОК, у 186 разів більша порівняно з ацетатом мангану (табл. 1). Каталітична активність нітрату заліза – не висока. Енергії активації реакції каталітичного розкладу перебувають у межах 65,5 до 128,0 кДж/моль. Такі числові значення E_a близькі до відповідних значень, які наводяться в літературі для таких процесів. Механізм каталітичного розкладу охоплює 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 ($k_{роз}$).

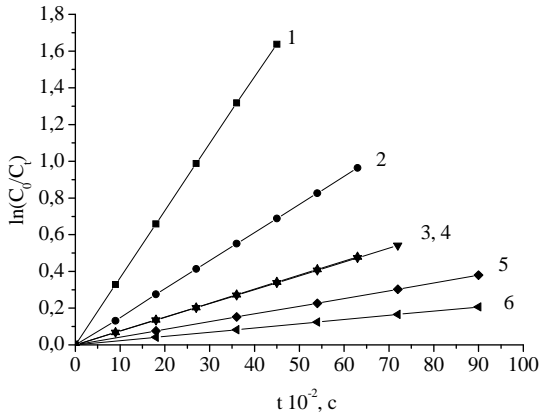


Рис. 1. Кінетичні криві каталітичного розкладу пероксиоцтової кислоти ($C=0,5$ моль/л). Каталізатор ацетат кобальту ($C_k=0,25 \times 10^{-4}$ моль/л) в різних розчинниках, температура 323 К.

Розчинник: 1 – хлороформ; 2 – вода; 3 – етилацетат; 4 – ацетон; 5 – толуен; 6 – бензен.

Fig. 1. Kinetic curves of the catalytic decomposition of peroxyacetic acid ($C=0.5$ Mol/l) at 323 K. Catalizator acetate cobalt ($C_k=0.25 \times 10^{-4}$ mol/l).

Solvents: 1 – chloroform; 2 – water; 3 – ethylacetate; 4 – acetone; 5 – toluene; 6 – benzene.

Таблиця 1

Кінетичні та активаційні параметри каталітичного розкладу пероксиоцтової кислоти ($C_0=1,0$ моль/л) за наявності різних каталізаторів у змішаному розчиннику (ацетон 24 % об), оцтова кислота (38 % об), вода (38 % об)

Table 1

Kinetic and activation parameters of the catalytic decomposition of peroxyacetic acid ($C_0=1.0$ 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))

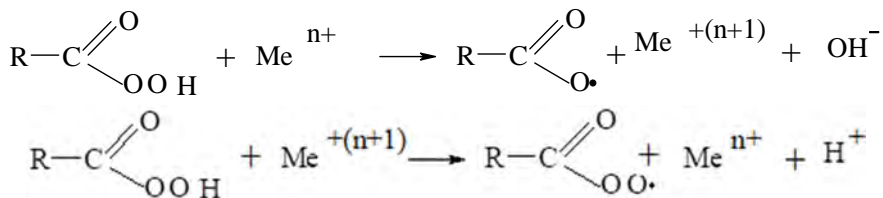
Каталізатор	Концентрація каталізатора, моль/л 10^5	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1}; \Delta k = \pm 0,03 k$					Енергія активації, кДж/моль
		303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	
$Co(CH_3COO)_2$	7,12	3,58	6,93	12,7	35,8	–	90,9
$Mn(CH_3COO)_2$	2,15	10,1	20,6	41,9	79,2	150,5	107,7
$Ni(CH_3COO)_2$	400	3,68	7,18	12,6	20,5	38,5	95,0
$Cr(CH_3COO)_2$	80	2,58	4,24	7,00	12,0	28,4	65,5
$Ce(C_6H_5COO)_3$	80	4,44	6,99	10,7	15,5	22,9	82,4
$Fe(NO_3)_3$	269	–	0,94	1,88	3,43	7,68	128,0

На першу та другу стадію процесу впливає розчинник, у якому проводять каталітичний розклад [14]. Швидкість реакції (W) можна описати рівнянням

$$W = \frac{k_{\text{розн.}} K_c [\text{ПОК}] [\text{Me}^{+n}]}{1 + K_c [\text{ПОК}]}$$

де [ПОК] та $[\text{Me}^{+n}]$ – концентрації ПОК і каталізатора, відповідно [14].

В ході каталітичного розкладу пероксикислоти йони металу-каталізатора здатні змінювати ступінь окиснення згідно зі схемою Габера-Вейса:



Зміна ступеня окиснення металу-каталізатора спостерігалась і у наших дослідях. На початкових стадіях каталітичного розкладу ПОК усталюється рівновага між різними валентними формами металу-каталізатора, яка не змінюється до кінця процесу.

Збільшення у реакційній суміші вмісту води приводить до зростання ефективної константи швидкості каталітичного розкладу ПОК у ацетоні за наявності ацетату кобальту (рис. 2). Збільшенням концентрації води з 3,27 % об до 69,0 % приводить до зростання ефективної константи швидкості з $8,86 \times 10^{-5}$, c^{-1} до $66,2 \times 10^{-5}$, c^{-1} . Нелінійна зміна росту константи каталітичного розкладу зі збільшенням вмісту води у реакційній суміші свідчить про високу сольватаційну здатність води.

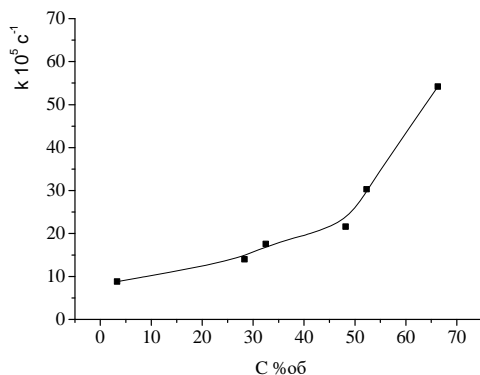


Рис. 2. Вплив води на сумарну швидкість каталітичного розкладу ПОК ($C_0=0,5$ моль/л). Розчинник оцтова кислота – ацетон (24 % об), температура – 323К, каталізатор – ацетат кобальту ($C_k=6,0 \times 10^{-5}$ моль/л).

Fig. 2. The effect of water on the total rate of catalytic decomposition of POK ($C_0=0.5$ mol/l). Solvent acetic acid – acetone (24% vol), temperature – 323K. Catalyst – cobalt acetate ($C_k=6.0 \times 10^{-5}$ mol/l).

Для пошуку потенціальних стабілізаторів розчинів ПОК були проведені досліди з впливу деяких речовин на зберігання розчинів ПОК високої концентрації (3,3 моль/л) за кімнатної температури (табл. 2).

Найліпшу стабілізуючу дію мають АПК та 8-ОХ у етилацетаті з невеликою кількістю води, за 50 діб вміст ПОК зменшується на 35,6 та 23,5 %, відповідно. Стабілізуюча активність інших досліджуваних речовин – не висока. Механізм стабілізації полягає, на нашу думку, в утворенні міцної сполуки йон металу катализатора з молекулами стабілізатора з утворенням міцного комплексу, який буде неактивний у реакції каталітичного розкладу пероксикислоти [14]. Стабілізуюча дія 2-окси-3-нафтоїної кислоти, пірофосфату натрію та 3-поліфосфату натрію – не висока (табл. 3).

Таблиця 2

Зміна концентрації ПОК при зберіганні розчинів у етилацетаті з 1,2 % об води за кімнатної температури (293 К) за наявності ацетату кобальту ($C_k = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Вихідна концентрація ПОК – 3,3 моль/л. Концентрація доданка 0,05 % ваг

Table 2

Changes in the concentration of POK when storing solutions in ethyl acetate with 1.2% by volume of water at room temperature (293 K) in the presence of cobalt acetate ($C_k = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l). The initial concentration of POK is 3.3 mol/l. The concentration of the additive is 0.05% by weight

Доданок	Термін зберігання, доби							
	0	2	7	16	20	30	39	50
	Втрата концентрації, %							
Без додан.	100	70,4	22,7	5,9	4,06	1,55	1,05	0,85
Трилон-Б	100	99,9	94,3	80,6	73,3	31,1	8,3	5,6
АПК	100	98,4	98,9	90,5	86,3	82,6	71,2	64,4
8-ОХ	100	98,6	94,5	92,5	91,3	87,8	82,4	76,5
ПФН	100	85,4	24,3	4,9	4,4	3,7	2,7	2,0
ОНК	100	91,2	62,7	11,3	8,8	7,6	7,3	6,8
3 –ПОФН	100	96,2	82,8	59,6	45,7	26,8	11,3	8,2

Таблиця 3

Ефективна константа швидкості каталітичного розкладу ПОК у етилацетаті за наявності α -піколінової кислоти та 8-оксихіноліну. Концентрація ацетату кобальту – $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, концентрація ПОК – 0,75 моль/л

Table 3

Effective rate constants of the catalytic decomposition of POK in ethyl acetate in the presence of α -picolinic acid and 8-oxyquinoline. The concentration of cobalt acetate is $1.4 \cdot 10^{-4}$ mol/l, the concentration of POK is 0.75 mol/l

Доданок	Конц. доданка Моль/л	$k \cdot 10^{-5}, c^{-1} \Delta k = \pm 0.03k$					$E_a,$ кДж/моль
		303 К	308 К	313 К	318 К	323 К	
–	0	3,96	8,71	15,7	24,5	42,5	94,2
АПК	$8,0 \cdot 10^{-5}$	2,04	3,87	9,88	17,4	37,1	114,4
8-ОХ	$2,0 \cdot 10^{-4}$	2,28	4,16	9,00	18,6	33,0	109,1

Підтвердженням висновку про формування комплексної сполуки з молекулами стабілізатора, яка буде неактивна у реакції каталітичного розкладу, слугують

кінетичні досліді з розкладу ПОК за наявності α -піколінової кислоти та 8-оксихіноліну (табл. 3).

Введення у реакційну систему АПК та 8-ОХ призводить до деякого зниження ефективної константи каталітичного розкладу ПОК та збільшення сумарного значення енергії активації (табл. 3). Варто зазначити, що молекули речовин стабілізаторів АПК та 8-ОХ здатні окиснюватися пероксикислотами, утворюючи – оксиди [15, 16]. Реакція ПОК з можливими стабілізаторами (трилон-Б, 8-оксихінолін та α -піколінова кислота), які містять атоми нітрогену, що здатні окиснюватись, буде змінювати стабілізуючу дію цих сполук.

Висновки

На швидкість каталітичного розкладу ПОК суттєво впливає природа солі-каталізатора та середовище, в якому відбувається процес. Каталітична активність іонів металу змінюється у широких межах. Найвищу каталітичну активність мають іони мангану та кобальту. Дослідження стабілізуючих властивостей деяких речовин виявило, що найкраще ПОК зберігається за наявності – піколінова кислота та 8-оксихінолін. Стабілізуюча дія пірофосфату натрію, поліфосфату натрію, трилону-Б та 2-оксинафтоїної кислоти – незначна. Стабілізатор утворює міцну сполуку з іонами металу каталізатора, яка неактивна у реакції каталітичного розкладу.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Pikh Z., Nebesnyi R., Ivasiv V., Pikh A., Vynnytska S.* Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid. Chem. Chem. Technol. 2016. Vol. 10(4). P. 401–411. (<https://doi.org/10.23939/chch10.04.401>).
2. *Kitis M.* Desinfection of wastewater with peracetic acid: a review. Environment International 2004. Vol. 30. P. 47–55. ([https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00147-8](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00147-8)).
3. *Valentino C., Salzano E., Mascho G.* Termal 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. (<https://doi.org/10.1016/jpsep.2018.03.030>).
4. *Kim J., Huang C.* Reactivity of peracetic acid with organic compounds. Critical Reviev. ACS EST Water 2021. Vol. 1(1). P. 15–33. (<https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00029>).
5. *Kaur N., Kishora D.* Peroxy acid: Role in organic Synthesis. Syntetic Comm. 2014. Vol. 44(6). P. 721–747. (<https://doi.org/10.1080/00397911.2012.746369>).
6. *Blazheyvskiy M.* Application of derivatization by means of peroxy acsd oxidation and perhydrolysis reaction in pharmaceutical analysis. Lviv, 2017. P. 104.
7. *Blazheyvskiy M. Ye., Riabko D.N.* Application of peroxy acids as disinfection and sterilization agents. Ed. Blazheyvskiy M. Ye. – Saarbruchen (Deutschland): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 129 p.
8. *Shi C., Li C., Wang Y., Guo Y.* Review of advanced oxidation processes based on peracetic acid for organic polutants. Water. 2022. Vol. 14(15). P. 2309. (<https://doi.org/10.3390/w14152309>).
9. *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.
10. *Dutka V., Midiana G., Palchikova E., Dutka Yu.* Solvent effect on the rate of thermal decomposition of aliphatic peroxy acids. Proc. Shevchenko Sci. Chem. Sci. 2018. Vol. LIII. P. 145–154. (<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2018.53.145>).

11. *Dutka V.S., Zagorskaya V.V., Dutka Yu.V. Savitskaya O.I.* Thermal decomposition of aliphatic peroxy acids. *Kinet. Catal.* 2011. Vol. 52(3). P. 363–367. (<https://doi.org/10.1134/S0023158411020054>).
12. *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(15). P. 4037–4041. (<https://doi.org/10.1021/ja01620a023>).
13. *Antonovskii V.L., Buzulanova M.M.* Analytical Chemistry of Organic Peroxide Compounds. Moscow. Khimiya. 1978. (in Russian).
14. *Dutka V.S., Zagorskaya V.V., Dutka Yu.V.* Catalytic Decomposition of Aliphatic Peroxy Acids. *Kinet. Catal.* 2010. Vol. 51(3). P. 364–369. (<https://doi.org/10.1134/S0023158410030067>).
15. *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. Vol. 62. P. 330–339. (<https://doi.org/10.30970/vch.6201.330>).
16. *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(1). P. 45–50. (<https://doi.org/10.1134/S0036024411010079>).

SUMMARY

Volodymyr DUTKA¹, Galyna MIDYANA², Yuriy DUTKA²

CATALYTIC DECOMPOSITION AND STABILIZATION OF PEROXYACETIC ACID SOLUTIONS

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

²*Physical-Chemistry of Combustible Minerals Department of Lytvynenko
Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry
National Academy of Science of Ukraine,
Naukova str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine*

The catalytic decomposition of peroxy acetic acid in various organic solvents in the presence of manganese, cobalt, nickel acetates, cerium benzoate and ferrum nitrate is studied. The reaction medium has an effect both on the apparent rate constants and the activation energy of reactions. The activation energies for the catalytic decomposition reaction in the presence manganese, cobalt, nickel acetates, cerium benzoate and ferrum nitrate are in the range of 65.5–128 kJ/mol. The mechanism of catalytic decomposition of peroxyacetic acid includes two stages. At the first stage, an intermediate peroxyacid compound – a catalyst – is quickly formed. In the second stage, this compound decomposes, forming decomposition products. During the catalytic decomposition of peroxyacetic acid, metal ions of the catalyst can change their degree of oxidation according to the Haber-Weiss scheme. Thermal decomposition of peroxyacid was not observed under the studied conditions.

The stabilizing effect of some substances that form strong compounds with metal ions of the catalyst, reducing the rate of catalytic decomposition, has been studied. α -picolinic acid, 8-oxyquinoline, trilon-B have the greatest stabilizing effect. The stabilizing effect of sodium pyrophosphate, sodium polyphosphate and 2-oxy-naphthoic acid is small. The stabilizer forms a strong compound with the metal ions of the catalyst, which is inactive in the catalytic decomposition reaction.

Keywords: catalytic decomposition, peroxyacetic acid, activation energy, stabilization, rate constants.

Стаття надійшла: 25.06.2023.
Після доопрацювання: 15.08.2023.
Прийнята до друку: 29.09.2023.