

На правах рукописи

РГБ ОД

ДОГУЗОВА Инга Анзоровна

14 АВГ 2000

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ
ПЕРОКСОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ:**



Специальности: 02.00.01 – неорганическая химия

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2000

Работа выполнена в Московском педагогическом государственном
Университете на кафедре физической и аналитической химии.

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ: член-корреспондент РАН, доктор
химических наук Ипполитов Е.Г.
доктор химических наук, профессор
Артемов А.В.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук, ведущий
научный сотрудник Гехман А.Е.
кандидат химических наук, доцент
Горичев И.Г.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Российский Химико-Технологический
Университет им. Д.И.Менделеева

Защита диссертации состоится 19 июня 2000 года в 15 часов 30 минут
на заседании диссертационного Совета К 053. 01.15 в Московском
педагогическом государственном Университете по адресу:
119021, Москва, Несвижский пер., д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МПГУ по адресу:
119021, Москва, Несвижский пер., д.3.

Автореферат разослан 18 мая 2000 года.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Пугашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность работы. Органические пероксиды благодаря своей высокой реакционной способности и многообразию применений нашли широкое распространение в промышленности. Свойство органических пероксидов разлагаться при нагревании или под действием определенных катализаторов привело к их многостороннему использованию в химическом производстве. Интерес к производству и использованию пероксоуксусной кислоты возникший в последнее время, связан прежде всего с ее эффективными дезинфицирующими свойствами, что позволяет частично или полностью заменить такие экологически небезвредные дезинфицирующие препараты, как хлор-, фенол- и альдегидсодержащие органические и неорганические соединения. В сравнении с этими традиционно используемыми дезинфицирующими веществами пероксоуксусная кислота является безусловно “экологически чистой”, так как первичными продуктами ее распада являются вода и уксусная кислота. Надкислоты можно рассматривать как перекисные аналоги органических кислот или как ацилпроизводные перекиси водорода:



В отсутствие стабилизаторов равновесие этого процесса сильно смещено в сторону исходных реагентов, и в продуктах реакции обнаруживаются лишь следы пероксоуксусной кислоты.

Несмотря на относительно низкую стабильность, смесь пероксоуксусной кислоты и пероксида водорода, известная под торговой маркой “VigorOx”, находит широкое применение в США и странах Западной Европы в качестве дезинфицирующего средства, используется в пищевой и сельскохозяйственной промышленности при производстве молока, масла, напитков, мяса и т.д.

Цель работы. Исследование процессов стабилизации растворов надуксусной кислоты. Изучение кинетических закономерностей реакции образования надуксусной кислоты в присутствии различных катализаторов.

Поиск и синтез эффективных стабилизаторов пероксоуксусной кислоты.

Научная новизна. Синтезированы новые стабилизирующие соединения пероксоуксусной кислоты. Исследована эффективность стабилизации растворов пероксоуксусной кислоты цепочечными полимерами на основе полиэтиленгликоля и полифосфатов. Установлены два основных фактора, которые определяют стабилизирующую активность: 1) количество соответствующего стабилизатора; 2) молекулярная масса полиэтиленгликоля. Рассчитаны константы равновесия реакции образования пероксоуксусной кислоты в присутствии различных стабилизаторов при различных температурах, различном молярном соотношении реагирующих компонентов. Установлено, что накопление пероксоуксусной кислоты в ходе ее синтеза происходит по обратимой реакции второго порядка, а определяющей стадией процесса является образование промежуточного комплекса с участием стабилизатора.

Практическая ценность. Полученные данные могут быть использованы для совершенствования способов синтеза новых дезинфицирующих препаратов.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, посвященном 250-летию отечественной химической науки (Санкт-Петербург, 1998), на научных сессиях МПГУ 1998, 1999 гг.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 2 статьи и тезисы доклада.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения. Материал изложен на 140

страницах, содержит 24 таблиц и 9 рисунка. Список литературы включает 120 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

В настоящее время предложено большое число соединений в качестве стабилизаторов надкислот, в том числе и пероксоуксусной, которые различаются составом и строением. В состав большинства известных наиболее эффективных стабилизаторов входят соединения фосфора(V). Фосфаты способны образовывать устойчивые комплексы со многими соединениями металлов, катализирующих распад перекисных соединений. Применение полимерных молекул в качестве стабилизирующих агентов также связано с их способностью образовывать комплексы с катионами d-металлов и выводить их из сферы каталитического распада пероксоуксусной кислоты. Однако сравнивать ингибирующую способность этих соединений довольно трудно или часто вообще невозможно, так как экспериментальные исследования выполнены в несопоставимых условиях.

Анализ последних работ показал, что наиболее эффективными и дешевыми стабилизаторами растворов пероксоуксусной кислоты является полиэтиленгликоль (ПЭГ). Поэтому, в настоящей работе исследована зависимость эффективности стабилизирующего действия ПЭГ от их молекулярной массы.

Стабилизаторы на основе полиэтиленгликоля синтезировали растворением кристаллического ПЭГ ($M=4000\div 10000$), в абсолютном этиловом спирте при небольшом нагревании реакционной массы с последующим добавлением P_2O_5 . Получающиеся смеси являются как активными стабилизаторами пероксосоединений в изучаемой системе, так и эффективными катализаторами процесса образования пероксоуксусной кислоты. Для исследований приготавливались растворы следующего состава, с различными ПЭГ:

- 1) деионизованная вода – 50,203 г.
- 2) ледяная уксусная кислота – 14,131 г.
- 3) стабилизатор – 1,211 г.
- 4) 70% пероксид водорода – 34,455 г.

По истечении 14 дней в системе устанавливалось равновесие. Растворы анализировались. Содержание пероксида водорода определяли методом цериметрического титрования, содержание надуксусной кислоты методом йодометрического титрования.

Сравнительные результаты по влиянию молекулярной массы ПЭГ на процесс стабилизации надуксусной кислоты (рис.1) показывают, что эффективность действия стабилизаторов на основе ПЭГ растет с ростом молекулярной массы ПЭГ.

Концентрация CH_3COOOH , %масс.

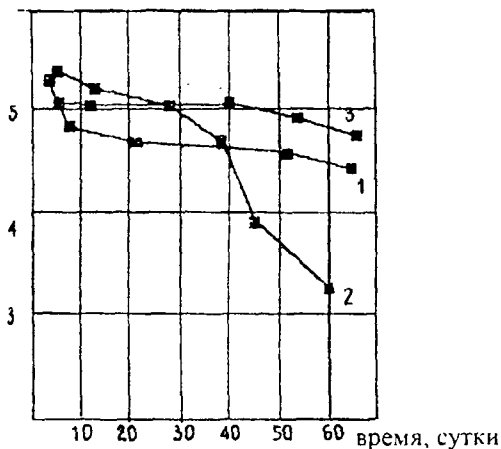


Рис. 1. Влияние молекулярной массы ПЭГ на концентрацию пероксоуксусной кислоты. 1-ПЭГ 6000+этанол; 2-ПЭГ 40000+этанол; 3-ПЭГ 200000+этанол.

Далее в работе проведены исследования по изучению кинетических закономерностей реакции образования пероксоуксусной кислоты в системе: $H_2O_2 - CH_3COOH - H_2O$. Наиболее подробно проанализированы равновесные концентрации, полученные при последовательном введении уксусной кислоты, пероксида водорода, деионизированной воды и стабилизатора на основе ПЭГ-40000. В первой серии опытов начальная концентрация уксусной кислоты оставалась постоянной и равнялась $[УК]_0 = 2,5$ моль/л; начальная концентрация пероксида водорода варьировалась в пределах 10,29...19,12 моль/л. Процесс проводили при температуре 308 К. На рис. 2 приведены типичные кривые накопления пероксоуксусной кислоты и расходования H_2O_2 в ходе гомогенного каталитического процесса. Как видно из рис. 1 обе кинетические кривые имеют две четко выраженные области – I и II.

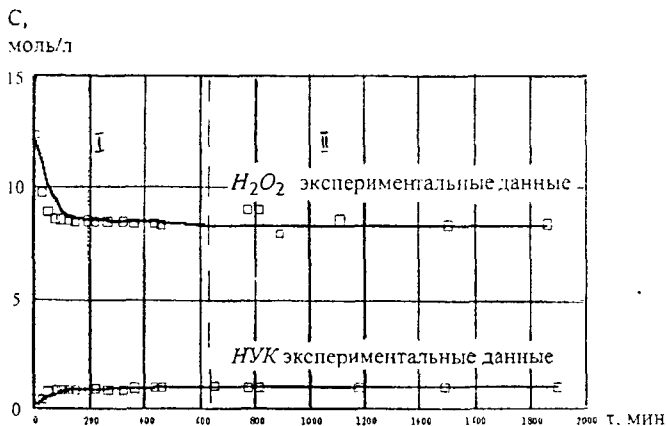
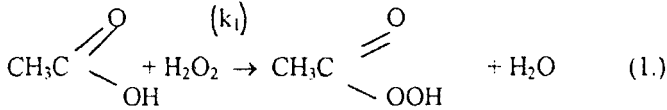
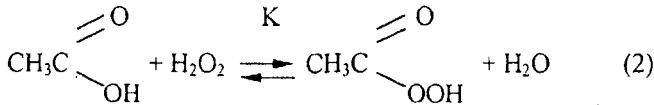


Рис.2. Кривые расходования H_2O_2 и накопления пероксоуксусной кислоты.

В области I происходит расхождение H_2O_2 и накопление перексоуксусной кислоты:



В области II устанавливается равновесие между исходными веществами и продуктами реакции:



Для равновесной области для константы равновесия:

справедливо выражение

$$K = \frac{[HUK]^* [H_2O]^*}{[YK]^* [H_2O_2]^*} \quad (3)$$

которое с учетом уравнений материального баланса:

$$[YK]^* = [YK]_0 - [HUK]^* \quad (4)$$

$$[H_2O_2]^* = [H_2O_2]_0 - [HUK]^* \quad (5)$$

$$[H_2O]^* = [H_2O]_0 + [HUK]^* \quad (6)$$

имеет окончательный вид:

$$\frac{1}{K} = \frac{[YK]_0}{[HUK]^*} \cdot \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O]_0} - \left(\frac{[H_2O_2]_0 + [YK]_0}{[H_2O]_0} \right) + \frac{[HUK]^*}{[H_2O]_0} \quad (7)$$

В таблице 1 приведены численные значения начальных и равновесных концентраций всех исходных веществ и продуктов, а также значения константы равновесия (K) при изучении кинетических закономерностей накопления пероксиуксусной кислоты по реакциям (1) и (2).

Таблица 1.

Начальные и равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции образования CH_3COOH , $T = 308 \text{ K}$.

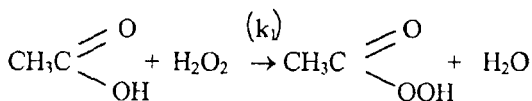
N п/п	Исходные концентрации реагентов, моль/л				Равновесные концентрации реагентов, моль/л				K	(k_1)
	$[\text{HUK}]_0$	$[\text{УК}]_0$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	$[\text{H}_2\text{O}]_0$	$[\text{HUK}]^*$	$[\text{УК}]^*$	$[\text{H}_2\text{O}_2]^*$	$[\text{H}_2\text{O}]^*$		
1	0	2.5	10.29	27.78	0.74	1.76	9.55	28.52	1.222	57.471
2	0	2.5	13.24	22.22	1.10	1.40	12.14	23.32	1.437	16.475
3	0	2.5	16.18	16.67	1.30	1.20	14.88	17.97	1.214	6.671
4	0	2.5	19.12	11.11	1.68	0.52	17.44	12.79	1.305	4.187

Как видно из данных таблицы 1 значения констант равновесия являются практически постоянной величиной. При допущении, что

$$[\text{H}_2\text{O}]^* = [\text{H}_2\text{O}]_0 + [\text{HUK}]^* \approx [\text{H}_2\text{O}]_0,$$

константа равновесия (K) достаточно постоянна (среднее значение $K_{\text{ср}} = 1,295 \pm 0,03$) и не зависит от начальной концентрации H_2O_2 .

Попытка описать кинетические закономерности процесса протекающие в I области необратимой реакцией второго порядка



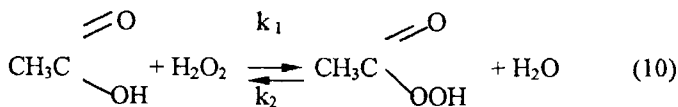
не привела к положительным результатам по следующим причинам. Приведенной выше схеме протекания реакции должно было соответствовать кинетическое уравнение:

$$k_1 \tau = \frac{1}{([HUK]_0 - [H_2O_2]_0)} \ln \frac{[H_2O_2]_0 ([HUK]_0 - [HUK])}{[HUK]_0 ([H_2O_2]_0 - [HUK])} \quad (8),$$

в соответствии с которым в координатах:

$$\tau \approx \ln \frac{[H_2O_2]_0 ([HUK]_0 - [HUK])}{[HUK]_0 ([H_2O_2]_0 - [HUK])} \quad (9)$$

должна была наблюдаться прямолинейная зависимость во всей I области реакции. В действительности этого не происходило, и прямолинейная зависимость в этих координатах наблюдалась лишь на начальных стадиях процесса ($\tau \leq 60$ час), в то время как продолжительность (I) области реакции обычно была не менее 200 час в выбранных условиях ведения процесса (308 К). Тем не менее, численные значения (k_1) с использованием экспериментальных данных на начальной стадии процесса были рассчитаны по уравнению (8). Эти значения приведены в таблице 1. Как видно из этих данных, численное значение (k_1) существенно зависит от концентрации пероксида водорода. Это свидетельствует о необходимости обработки полученных экспериментальных данных с обязательным учетом обратимости реакции даже на начальных стадиях процесса:



Численные значения величин k_1 и k_2 для соответствующих кинетических опытов приведены в таблице 2.

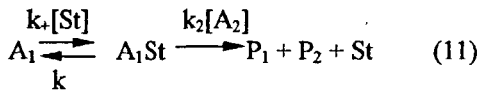
Таблица 2.

Расчетные значения k_1 и k_2 с использованием модели обратимой реакции второго порядка на начальных стадиях процесса.

N п/п	Концентрации, моль/л			$k_1 \cdot 10^5$ л/ (мин·моль)	$k_2 \cdot 10^5$ л/ (мин·моль)
	[УК] ₀	[H ₂ O ₂] ₀	[H ₂ O ₂]*		
1	2,5	10,29	8,0	3,24	2,50
2	2,5	13,24	10,4	2,20	1,70
3	2,5	16,18	13,46	3,63	2,80
4	2,5	19,12	15,85	3,63	2,80

Как видно из приведенных в таблице 2 данных, значения k_1 и k_2 , рассчитанные по экспериментальным данным с использованием модели обратимой реакции второго порядка, имеют близкие значения для всей серии кинетических исследований (среднее значение этих констант оказались равными: $k_1^{cp} = 3,175$ л/(мин моль) и $k_2^{cp} = 2,45$ л/(мин моль)), что говорит о правильности выбора кинетической модели для описания процесса образования пероксоуксусной кислоты.

Реакция образования пероксоуксусной кислоты характеризуется следующим набором уравнений:



где A_1 и A_2 исходные реагенты (уксусная кислота и пероксид водорода), P_1 и P_2 – продукты реакции (надуксусная кислота и вода).

$$\frac{d[A_1]}{d\tau} = -k_+[A_1][Sr] + k_-[A_1Sr] \quad (12)$$

$$\frac{d[A_1Sr]}{d\tau} = k_+[A_1][Sr] - (k_- + k_2[A_2])[A_1Sr] \quad (13)$$

$$\frac{d[A_2]}{d\tau} = -k_2[A_2][A_1Sr] \quad (14)$$

$$\frac{d[P_1]}{d\tau} = k_2[A_2][A_1Sr] \quad (15)$$

Окончательное уравнение для скорости процесса с учетом прилагаемого механизма имеет вид:

$$\omega = \frac{d[P_1]}{d\tau} = -\frac{d[A_1]}{d\tau} = \frac{k_+k_2[A_2]}{k_- + k_2[A_2]} \frac{[Sr]_0[A_1]}{1 + \frac{k_+}{k_- + k_2[A_2]}[A_1]} = \frac{k_+k_2[A_2][Sr]_0[A_1]}{k_- + k_2[A_2] + k_+[A_1]} \quad (16)$$

Уравнение (16) может быть преобразовано:

$$\omega = \frac{k_2[A_2][Sr]_0[A_1]}{k'_M + [A_1]} \quad (17), \text{ где}$$

$$k'_M = \frac{k_- + k_2[A_2]}{k_+}$$

так называемая “функция Михаэлиса”.

Уравнение (17) легко интегрируется. Результатом интегрирования является уравнение:

$$\frac{\ln \frac{[A_1]_0}{[A_1]}}{\tau} = (k'_M)^{-1} k_2 [Sr]_0 [A_2]_0 + (k'_M)^{-1} \frac{([A_1]_0 - [A_1])}{\tau} \quad (18)$$

равнение (18) с учетом того, что $([A_1]_0 - [A_1]) = [P_1]$, в координатах

$$\frac{\ln \frac{[A_1]_0}{[A_1]}}{\tau} \approx \frac{[P_1]}{\tau}$$

представляет собой прямую линию с наклоном равным $(k'_m)^{-1}$.

Результаты обработки экспериментальных данных по уравнению (18) приведены на рис.3 и в таблице 3.

Таблица 3

Результаты кинетического эксперимента для процесса жидкофазного окисления уксусной кислоты пероксидом водорода. $[УК]_0 = 2,625$ моль/л.

N п/п	$[H_2O_2]_0$ моль/л	$[H_2O_2]_0$ % масс	$(k'_m)^{-1}$ л/моль	k'_m моль/л	R_2 коэффициент корреляции
1	10,29	35	0,38547	2,5942	0,9958
2	13,24	45	0,37935	2,6361	0,9996
3	16,18	55	0,37986	2,6325	0,9959
4	19,12	65	0,35173	2,8431	0,9783

Как видно из рис.3, приведенная зависимость практически не зависит начальной концентрации $[H_2O_2]$.

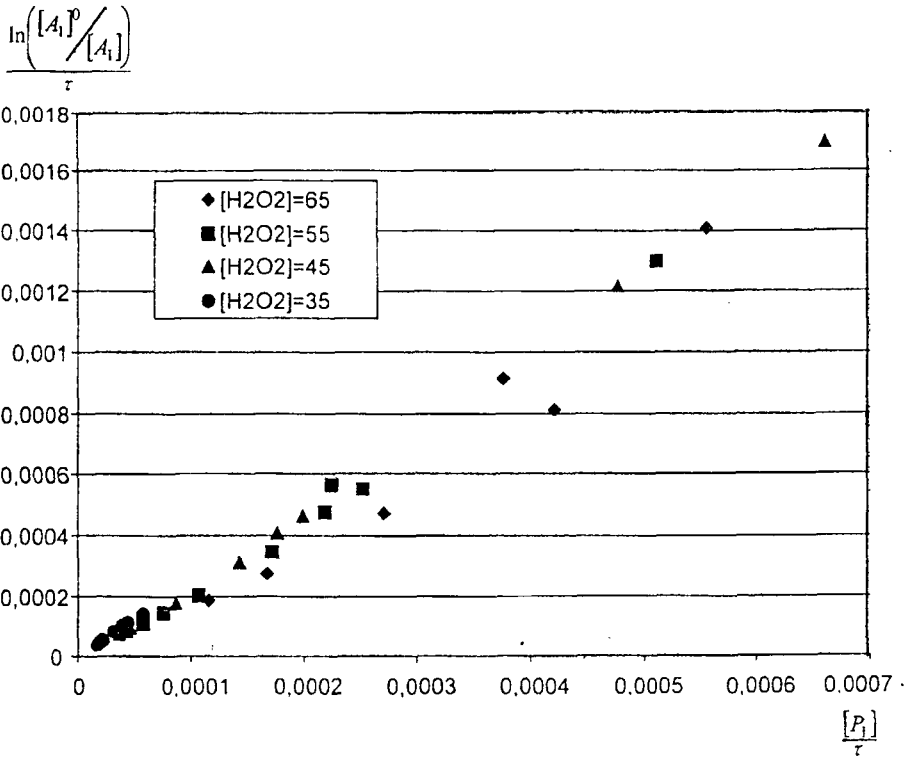
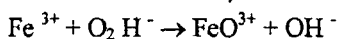
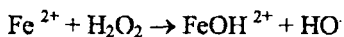


Рис.3. Результаты кинетического эксперимента для процесса образования пероксоуксусной кислоты.

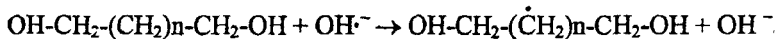
В отсутствие стабилизаторов в системе: $H_2O_2 - CH_3COOH - H_2O$ не достигается равновесие. Поэтому, мы полагаем, что смесь ПЭГ+ $C_2H_5OH+P_2O_5$, которая добавлялась в раствор, обладает как каталитическим, так и стабилизирующим действием, так как в состав смеси входят ультрафосфорные кислоты, действующие как катализаторы образования пероксоуксусной кислоты и цепные молекулы ПЭГ, стабилизирующие пероксидные группы. На этом предположении основана модель, которая была использована нами для кинетических расчетов.

Образование пероксоуксусной кислоты протекает по S_N2 механизму, подобному реакции этерификации через образование промежуточного карбокатиона ультрафосфорной кислоты и уксусной кислоты. Эта стадия процесса является лимитирующей и ей соответствует константа скорости $k_1 \text{ ср} = 3,175 \text{ л/(мин моль)}$. Далее следует реакция карбокатиона с пероксидом водорода, которой соответствует $k_2 \text{ ср} = 2,45 \text{ л/(мин моль)}$.

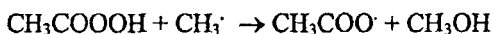
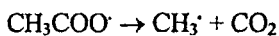
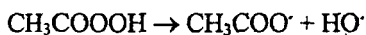
Наряду с обратимым процессом разложения пероксоуксусной кислоты по схеме (10), пероксиды в растворе подвержены и необратимому процессу разложения, который протекает по ион-радикальному механизму и ускоряется по мере накопления радикалов. Процессу разложения пероксидов способствуют ионы переходных металлов, которые катализируют процесс накопления радикалов в соответствии с механизмом Хабера-Вайса (разложение перекиси водорода в присутствии солей Fe (II)):



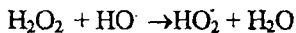
В исследованной системе подавлялось действие как переходных металлов, так и радикалов. Содержание переходных металлов в растворе снижалось благодаря образованию комплексов с ультрафосфорными кислотами. Цепные молекулы ПЭГ действовали как ловушки для радикалов:



Ион-радикальный механизм распада можно представить следующей схемой:



Радикалы далее реагируют с пероксидом водорода в растворе:



ВЫВОДЫ

1. Исследовано образование пероксоуксусной кислоты в присутствии стабилизаторов на основе P_2O_5 и полиэтиленгликоля различной молекулярной массы и показано, что эти стабилизаторы одновременно являются катализаторами образования надуксусной кислоты.

2. Механизм стабилизации предусматривает как комплексообразование стабилизатора с катионами d-металлов, так и перевод пероксидных соединений, находящихся в реакции, в менее активную неассоциированную форму. Найдено, что на характер стабилизации существенное влияние оказывает молекулярная масса используемых стабилизаторов. Увеличение молекулярной массы полиэтиленгликоля приводит к увеличению стабилизирующего эффекта. Найдены условия, при которых наблюдается устойчивое накопление пероксоуксусной кислоты.

3. Показано, что реакция образования пероксоуксусной кислоты при взаимодействии уксусной кислоты с пероксидом водорода является обратимой реакцией второго порядка с константами скорости $k_{1\text{ ср}} = 3,175 \text{ л/(\мин моль)}$ и $k_{2\text{ ср}} = 2,45 \text{ л/(\мин моль)}$.

4. Равновесие в системе $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ достигается за счет обратимых процессов образования и распада пероксоуксусной кислоты. Константа равновесия равна ($K_{\text{ср}} = 2,295 \pm 0,03$).

5. Падение концентрации пероксоуксусной кислоты после достижения равновесия в системе может быть связано как с ее радикальным распадом, так и с разложением перекиси водорода в растворе по ион-радикальному механизму.

6. В процессе исследований синтезированы новые дезинфицирующие препараты и найден способ их стабилизации в течение более полугода при температуре 35° С.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах.

1. *Догузова И.А., Ипполитов Е.Г., Артемов А.В.* Стабилизация надуксусной кислоты. // Научные труды МПГУ. Серия: естественные науки.-М.: “Прометей”, 1999, с.198-201.
2. *Артемов А.В., Ипполитов Е.Г., Трипольская Т.А., Догузова И.А.* Новые дезинфицирующие и окислительные препараты на основе пероксидных соединений. // Экология и промышленность России.-М., апрель, 1999, с.12-14.
3. *Догузова И.А., Ипполитов Е.Г., Артемов А.В.* Современные подходы к стабилизации пероксидных соединений. // Тезисы XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.-М. 1998, с.79.

