

СУМІЩЕНІ АНОДНІ ПРОЦЕСИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ СИНТЕЗІ ПЕРОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

В.С. Дубровський¹, В.В. Іванюченко², Г.Г. Тульський³

¹ *магістрант кафедри технічної електрохімії, НТУ «ХПІ», Харків, Україна*

² *аспірант кафедри технічної електрохімії, НТУ «ХПІ», Харків, Україна*

³ *професор кафедри технічної електрохімії, докт. техн. наук, НТУ «ХПІ», Харків, Україна*

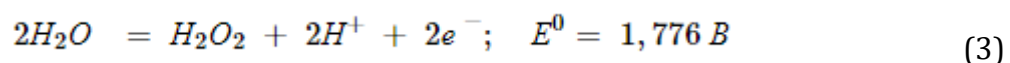
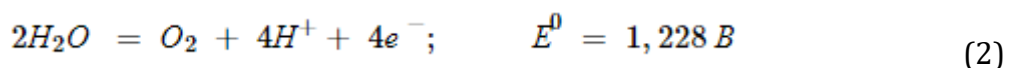
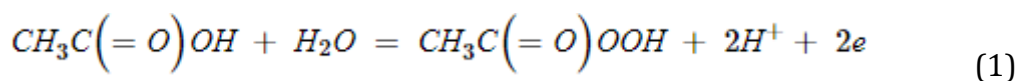
Vladyslav.Dubrovskyi@iht.khpi.edu.ua

Пероксиоцтова кислота (ПООК) – це органічна пероксикислота, яка широко застосовується як дезінфікуючий та стерилізуючий засіб в медицині та харчовій промисловості; як пастеризатор на пивоварнях та винних заводах; як вибілювальний агент в целюлозно-паперовому та текстильному виробництві; в хімічній промисловості для синтезу епоксидних з'єднань [1–3]. Широкому застосуванню ПООК в Україні перешкоджає відсутність виробництва, не тільки водню пероксиду, а і ПООК. На теперішній час в промисловості ПООК одержують хімічним методом при взаємодії концентрованої оцтової кислоти (ОК) з концентрованим водню пероксидом в присутності каталізатору сульфатну або фосфорну кислоту [1, 2].

Метою дослідження є аналіз впливу складу та рН електроліту на технологічні показники у суміщених електродних процесах в електрохімічному синтезі ПООК. Застосування електрохімічного методу одержання ПООК вирішує проблеми використання водню пероксиду та зберігання і транспортування концентрованого розчину ПООК [3, 4].

Електроліти готували з концентрованої оцтової та сульфатної кислот марки «хч». Поляризаційні виміри проводили з використанням потенціостату МТех SPG–500S в електрохімічній комірці при температурі 291...295 К. В якості аноду використовували гладку платину з робочою поверхнею 2,25 см². Робоча поверхня платинового електроду відполірована, а тильна та торцеві сторони ізольовані полімерним покриттям. Платиновий анод мав сформовану оксидну плівку на робочій поверхні. Допоміжний електрод – платина. Електрод порівняння – хлорид-срібний.

При електролізі водних розчинів оцтової кислоти перебігають наступні суміщені процеси:



де (1) – цільовий процес; (2,3) – побічні процеси.

Питання стандартного потенціалу для системи $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH} = \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OOH}$ було розглянуто Zhang, Brown та Hu в роботі [5]. Наведений діапазон охоплює 1,06...1,96 В. У відповідності до результатів термодинамічного розрахунку автори публікації приводять значення стандартного потенціалу 1,748 В для реакції (1). Це значення вказує на конкуренцію при перебігу реакцій утворення ПООК та H_2O_2 . В роботах [3, 4] наведено значення стандартного потенціалу 1,819 В для реакції (1). Таке значення не можна вважати коректним, оскільки за хімічним методом окислення ОК здійснюють

концентрованим розчином H_2O_2 , а значить потенціал окислення ОК повинен бути менше за потенціал H_2O_2 .

Для визначення параметрів електрохімічного синтезу ПООК необхідно було дослідити вплив складу і рН електроліту на технологічні показники. Стандартні потенціали реакцій (1) і (3) значно перевищують потенціал кисневої реакції (2). Для досягнення потенціалів синтезу ПООК та H_2O_2 обрано анодний матеріал з високою перенапругою виділення кисню – платину. При проведенні досліджень анодні потенціали обмежувалися 2,3...2,5 В для запобігання перебігу реакцій Кольбе, Гофера-Места та процесів заміщення та приєднання [6].

Для вольт-амперних досліджень обрали електроліти з наступним складом (моль/дм³): 1 – 3 ОК; 2 – 3 ОК, 0,5 H_2SO_4 ; 3 – 3 ОК, 0,5 Na_2SO_4 ; 4 – 3 ОК, 0,5 Na_2SO_4 , 0,1 NaOH ; 5 – 3 ОК, 0,5 Na_2SO_4 , 1 NaOH . Розгортку потенціалу здійснювали від рівноважних потенціалів і до потенціалів реакції Кольбе з зворотнім ходом. Досліджувані процеси, при кислих рН (склад 1), показують стрімке зростання струму, в області потенціалів перебігу реакцій (1) і (3). Між прямим і зворотнім ходом вольт-амперних залежностей спостерігається значний гістерезис, що вказує на суттєвий вплив адсорбційних процесів. В цій області поверхня платинового аноду вкрита адсорбованими пероксисполуками.

По мірі зростання рН від складу 3 до складу 5, в електроліті, зменшується доля молекул ОК і збільшується доля ацетат іонів. Що пояснює відсутність гістерезису на циклічних вольт-амперних залежностях при потенціалах, що є позитивними за 2,3 В.

За результатами аналізу встановлено, що завдяки адсорбції ОК на поверхні PtO_2 шару платинового аноду зсув потенціалів появи струму, який відповідає виділенню кисню, складає 350...400 мВ та дозволяє досягти потенціалів утворення пероксисполук. Додавання до розчинів ОК сульфатної кислоти ще більше зсуває потенціал появи струму у позитивну область. Додавання сульфатної кислоти, до розчинів ОК, у кількості 0,5 моль/дм³ дозволяє проводити виділення кисню через анодне утворення H_2O_2 . Показано, що молекула ОК вбудовується в структуру приелектродного шару з спрямованою до поверхні аноду карбоксильною групою.

Обґрунтовано склад електроліту для електрохімічного синтезу ПООК: 3 моль/дм³ ОК; 0,5 моль/дм³ сульфатної кислоти. Анодний потенціал електрохімічного синтезу ПООК лімітується значенням потенціалу реакції Кольбе для обраного електроліту.

Список літератури:

1. Xiu-wei Ao, Jussi Eloranta, Ching-Hua Huang, Domenico Santoro, Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review. // *Water Research*. – 2021.
2. Chen Cheng, Haodong Li, Jinling Wang, Hualin Wang A review of measurement methods for peracetic acid. // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. – 2020.
3. Білоус Т. А., Тульський Г. Г., Тульська А. Г., Муратова О. М. Обґрунтування вибору електродного матеріалу для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти. Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії. // Київ: КНУТД – 2018.
4. Білоус Т. А. Обґрунтування вибору робочих концентрацій оцтової кислоти для електрохімічного синтезу пероксиоцтової кислоти. / Т. А. Білоус, Г. Г. Тульський, А. М. Корогодська, М. О. Подустов. // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 48 (1269). – С. 24 – 28. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.
5. Chiqian Zhang, Pamela J.B. Brown, Zhiqiang Hu Thermodynamic properties of an emerging chemical disinfectant, peracetic acid. // *Science of The Total Environment*. – Vol. 621 – 2018 – pp. 959.
6. Sihang Liu, Nitish Govindarajan, Hector Prats, Karen Chan, Understanding the reaction mechanism of Kolbe electrolysis on Pt anodes. // *Chem Catalysis*. –Vol. 2–2022–pp. 1100-1113.