

ВИБІР СТАДІЙНОСТІ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ СИНТЕЗИ ПЕРОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Т.А. БІЛОУС^{1*}, Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ²

¹ аспірант кафедри Технічної електрохімії, НТУ «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

² завідуючий кафедри Технічної електрохімії, докт. техн. наук, НТУ «ХПІ», Харків, УКРАЇНА

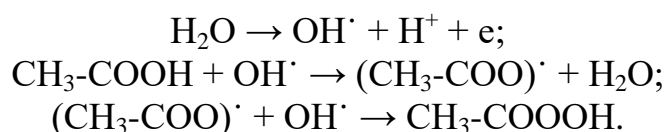
* email: beloustany@ukr.net

Пероксиоцтова кислота (ПООК) відноситься до групи сильних окиснювачів. Використовується як протимікробний, дезінфікуючий, вибілювальний засіб, як пастеризатор на пивоварних та винних заводах, в промисловості для синтезу епоксидів і т.п. Окислювальний потенціал ПООК складає 1,06 В [1]. Широкому розповсюдженню перешкоджає її висока вартість та нетривалий термін зберігання. ПООК отримують хімічним синтезом змішуючи концентрований пероксид водню та льодяну оцтову кислоту в присутності кислотного каталізатору.

На основі вище сказаного виникає інтерес в створенні електрохімічної технології отримання ПООК на місцях використання, таким чином усуваються витрати пов'язані з транспортуванням та зберіганням кінцевого продукту, в якості електроліту використовуються розбавлені розчини оцтової кислоти.

Мета даної роботи: побудова діаграми Е-рН системи $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ для обґрунтування можливих механізмів електрохімічного утворення ПООК.

Для розрахунку стандартного електродного потенціалу був проведений термодинамічний розрахунок енергії Гіббса для приведеного механізму [2]:



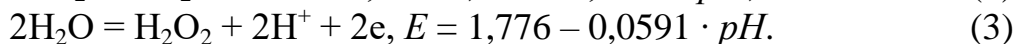
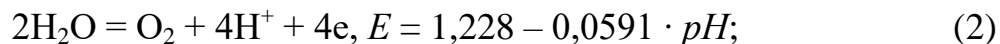
Стандартний електродний потенціал системи $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COOOH}$:

$$\begin{aligned} E &= (-\Delta G) / (n \cdot F); \\ \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{OH}^\cdot &\overset{2F}{\rightleftharpoons} \text{CH}_3\text{COOOH} + \text{H}_2\text{O}, \Delta G = -191,6 \text{ кДж/моль}; \quad (1) \\ E_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOOH}}^0 &= 191,6 / (2 \cdot 96,5) = 0,9927 \text{ В}. \end{aligned}$$

Рівноважний потенціал відповідає рівнянню:

$$E_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOOH}} = E_{\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOOH}}^0 - 0,0591 \cdot \text{pH}.$$

В водному розчині оцтової кислоти окрім цільового процесу (утворення ПООК) протікають наступні реакції [3]:



На рис. 1 представлено діаграму E-pH системи $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOOH}-\text{H}_2\text{O}_2$: лінія 1 відповідає процесу утворення ПООК по механізму (1); лінія а – виділення кисню по механізму (2); лінія 2 – утворення пероксиду водню по механізму (3).

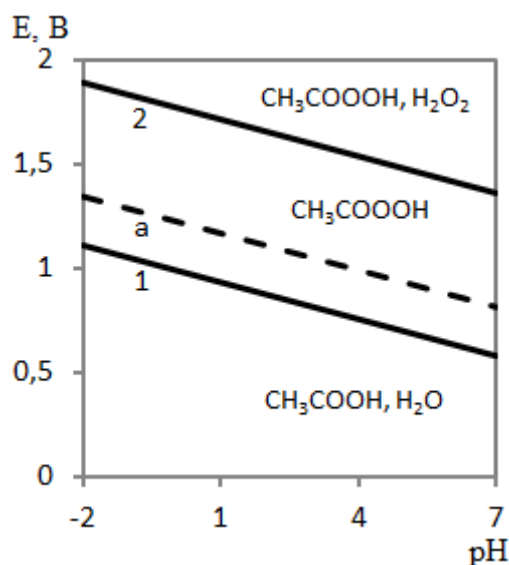


Рис. 1 – Діаграма E-pH системи $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOOH}-\text{H}_2\text{O}_2$

З аналізу побудованої діаграми видно, що утворення ПООК по механізму (1) можливо при менших потенціалах анодної поляризації ніж виділення кисню, проте при потенціалах 1,55...1,8 В утворюється H_2O_2 і як наслідок CH_3COOOH ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOOH} + \text{H}_2\text{O}$). Тобто цільовий продукт утворюється в результаті перебігу двох паралельних реакцій. Доцільно проводити електрохімічний синтез ПООК при потенціалах $> 1,55...1,8$ В для максимального ВС і використовувати інгібітори виділення кисню (роданіди, хлориди, йодиди, фториди).

Список літератури:

1. Zhao X. Preparation of Peracetic Acid from Hydrogen Peroxide Part I: Kinetics for Peracetic Acid Synthesis and Hydrolysis / X. Zhao, T. Zhang, Y. Zhou, D. Liu // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. - №271. – P. 246 – 252.
2. Moraleda I. Integration of anodic and cathodic processes for the synergistic electrochemical production of peracetic acid / I. Moraleda, J. Llanos, C. Sáez, M.A. Rodrigo, P. Cañizares // J. Electrochemistry Communications. – 2016. – №73. – P. 1 – 4.
3. Bilous T.A. Kinetics of anodic processes in acetic acid solutions / T.A. Bilous, G.G. Tulsky // Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: Monograph – Kyiv.: KNUTD. - 2016. – P. 244 - 248.