



## Động học hình thành $\text{CH}_3\text{COOOH}$ từ phản ứng $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ trong sự có mặt của ion $\text{H}^+$

Nguyễn Thị Kim Giang<sup>1,2</sup>, Trần Thị Hải Yên<sup>1</sup>, Nguyễn Hữu Thọ<sup>1</sup>,  
Nguyễn Thị Hiền<sup>1</sup>, Cao Thế Hà<sup>3</sup>, Lê Văn Chiều<sup>4</sup>, Vũ Ngọc Duy<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

<sup>3</sup>Trung Tâm Nghiên Cứu Công Nghệ Môi Trường và Phát Triển Bền Vững,  
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

<sup>4</sup>Ban quản lý các dự án, ĐHQGHN, 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 15 tháng 5 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 12 tháng 6 năm 2018; Chấp nhận đăng ngày 12 tháng 6 năm 2018

**Tóm tắt:** Động học hình thành axit peraxetic từ phản ứng giữa axit axetic và hidro peroxit đã được khảo sát trong nghiên cứu này. Các thí nghiệm được thực hiện theo mẻ có thể tích 50 mL với nồng độ axit axetic và hidro peroxit tương ứng là 10,5 M và 4,2 M, ở nhiệt độ  $25 \pm 1$  °C. Ảnh hưởng của ion  $\text{H}^+$  đến tốc độ phản ứng được khảo sát trong khoảng nồng độ từ 0,036 đến 0,72 M. Sự hình thành axit peraxetic được theo dõi bằng phương pháp chuẩn độ iot - thiosunphat với chỉ thị hồ tinh bột. Các số liệu biến thiên nồng độ theo thời gian được xử lý theo mô hình động học phản ứng thuận nghịch bậc một. Kết quả xử lý cho thấy  $\text{H}^+$  có vai trò xúc tác với bậc phản ứng riêng bằng 1.

**Từ khóa:** Axit peraxetic, axit axetic, hidro peroxit, động học, xúc tác.

### 1. Tổng quan

Axit peraxetic (PAA) là một chất có tính ôxi hóa mạnh với thế ôxi hóa khử dương là +1,81 (V). Nhờ có tính chất này mà PAA được sử dụng trong sát khuẩn thực phẩm và công nghiệp tẩy trắng [1,2]. Đến những năm 1980s, PAA được sử dụng để sát trùng nước cấp và nước thải [3]. Một trong những ưu điểm của

hợp chất này khi sử dụng là không tạo ra các sản phẩm phụ độc hại như clo hay ozon [4]. Hơn nữa khi ra môi trường, PAA dễ dàng phân hủy để tạo ra các chất an toàn như  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{O}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$ . Do đó, PAA được coi là tác nhân rất thân thiện với môi trường và ngày càng được ưu tiên sử dụng để thay thế các chất ôxi hóa mạnh khác. Tuy nhiên, việc ứng dụng PAA trong xử lý nước thải chưa có nhiều tài liệu đề cập đến, đặc biệt ở Việt Nam.

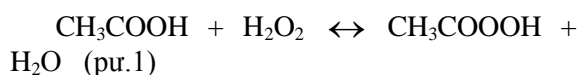
Bên cạnh những ưu điểm nổi bật như đã nêu, PAA có nhược điểm là dễ bị phân hủy. Do

\*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-936187622.

Email: [duyk44ahoahoc@yahoo.com](mailto:duyk44ahoahoc@yahoo.com)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4746>

vậy, vấn đề bảo quản và vận chuyển sẽ gặp nhiều khó khăn. Một trong những giải pháp để khắc phục điều này là điều chế PAA tại địa điểm sử dụng. Theo phương pháp truyền thống, PAA được điều chế từ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  và  $\text{H}_2\text{O}_2$  [2]:

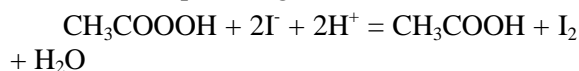


Các thông tin về động học cũng như cân bằng của phản ứng này chưa được bất kì nhóm tác giả nào ở Việt Nam nghiên cứu. Gần đây, một số nghiên cứu trên thế giới đã công bố hằng số động học và hiệu ứng nhiệt quá trình hình thành PAA từ phản ứng giữa axit axetic và hidro peroxit [5-7]. Cơ chế của phản ứng cũng được đưa ra thảo luận nhưng chỉ là các giả thiết chứ chưa có bằng chứng thực nghiệm. Tuy nhiên, để tìm hằng số tốc độ phản ứng, các công bố đều mặc định bậc riêng của từng chất là bậc một mà không chứng minh. Nhằm khẳng định bậc phản ứng riêng của các chất (đến nay chưa nghiên cứu nào trên thế giới công bố), đồng thời có các thông tin về hằng số tốc độ hình thành PAA để sử dụng trong xử lý nước thải ở Việt Nam, nghiên cứu này khảo sát động học hình thành PAA trong môi trường axit.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu này, PAA được điều chế từ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (100 %) và  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) với tỉ lệ thể tích là 1,5 : 1. Sau khi trộn đều bắt đầu phản ứng, hỗn hợp với tổng thể tích 50 mL được giữ kín trong bóng tối ở nhiệt độ phòng  $25 \pm 1$  °C. Khả năng hình thành PAA được khảo sát bằng cách lấy mẫu theo thời gian và xác định nồng độ PAA bằng phương pháp chuẩn độ iot - thiosunphat. Nguyên lý xác định như sau:

Bước 1 - PAA phản ứng định lượng với  $\text{I}^-$  sinh ra  $\text{I}_2$  theo phản ứng:



Bước 2 -  $\text{I}_2$  sinh ra được chuẩn độ trực tiếp bằng thiosunphat với chỉ thị là hồ tinh bột.

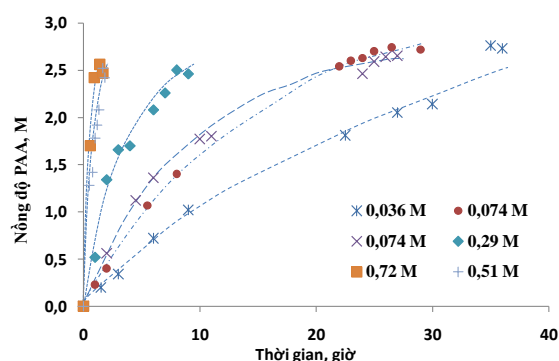
Để loại trừ ảnh hưởng của  $\text{H}_2\text{O}_2$  đến kết quả, quá trình chuẩn độ thực hiện ở -15 °C. Các

kết quả đánh giá cho thấy sự có mặt của  $\text{H}_2\text{O}_2$  gần như không ảnh hưởng đến việc xác định nồng độ PAA (sai số dương nhỏ hơn 2 %) ở nhiệt độ -15 °C. Ảnh hưởng của  $\text{H}^+$  đến tốc độ hình thành PAA được khảo sát trong khoảng nồng độ 0,036 đến 0,72 M bằng cách sử dụng  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Các chất sử dụng trong thí nghiệm đều là hóa chất tinh khiết của Trung Quốc.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Sự hình thành PAA

Nghiên cứu đã đánh giá tốc độ hình thành PAA tại 5 nồng độ  $\text{H}^+$  trong khoảng 0,036 đến 0,72 M. Nồng độ hình thành PAA theo thời gian được biểu diễn trên hình 1.



Hình 1. Nồng độ PAA hình thành theo thời gian ở các nồng độ axit khác nhau; thí nghiệm với  $[\text{H}^+] = 0,074\text{M}$  được lặp lại 2 lần.

Kết quả cho thấy, tốc độ hình thành PAA trong phản ứng tăng dần khi tăng nồng độ axit. Trong các thí nghiệm, nồng độ PAA đều đạt đến giá trị cân bằng là 2,6 M. Nồng độ này rất gần với nồng độ cân bằng đạt được từ nhóm nghiên cứu của F. Ebrahimi là 2,5 M [7]. Điều này đã khẳng định lại phản ứng (pư.1) là phản ứng thuận nghịch. Thời gian đạt cân bằng khoảng 36 giờ nếu sử dụng  $\text{H}^+$  ở nồng độ 0,036 M và rút ngắn xuống còn 2 giờ khi tăng nồng độ  $\text{H}^+$  lên 0,72 M. Đây là thông số rất quan trọng cho quá trình điều chế PAA tại chỗ. Từ nồng độ PAA và nồng độ các chất phản ứng cân

bằng, hằng số cân bằng ( $K$ ) được tính toán theo công thức:

$$K = \frac{[CH_3COOOH][H_2O]}{[CH_3COOH][H_2O_2]} \quad (\text{pt.1})$$

Trong biểu thức này, nồng độ  $CH_3COOH$  và  $H_2O_2$  cân bằng được tính bằng cách lấy nồng độ ban đầu trừ nồng độ mất đi do phản ứng, nồng độ  $H_2O$  được tính từ nồng độ nước ban đầu trong dung dịch  $H_2O_2$  và nước sinh ra theo (pt.1). Các kết quả được trình bày trong bảng 1.

Kết quả tính toán cho giá trị trung bình  $K = 4,04$  cao hơn gần gấp đôi so với kết quả thực nghiệm của nhóm L. V. Dul'neva ( $K = 2,1$ )[5]. Sự khác biệt này có thể là do điều kiện thực nghiệm, nghiên cứu này sử dụng nồng độ đậm đặc hơn nhiều so với các nghiên cứu trước. Kết quả này sẽ giúp chúng ta tính toán nồng độ PAA cân bằng khi sử dụng các chất phản ứng có nồng độ khác nhau.

Bảng 1. Nồng độ cân bằng của các chất và kết quả tính K

TN	1	2	3	4	5	6
[PAA], M	2,7	2,59	2,72	2,5	2,52	2,56
[CH <sub>3</sub> COOH], M	7,8	7,91	7,78	8	7,98	7,94
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], M	1,5	1,61	1,48	1,7	1,68	1,64
[H <sub>2</sub> O], M	19,7	19,59	19,72	19,5	19,52	19,56
K	4,5	4,0	4,7	3,6	3,7	3,8

### 3.2. Mô hình động học phản ứng

#### 3.3.1. Bậc phản ứng của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Trong trường hợp tổng quát, phương trình tốc độ ( $v_1$ ) của phản ứng hình thành PAA từ  $CH_3COOH$  và  $H_2O_2$  với sự có mặt của  $H^+$  làm xúc tác có thể được viết ở dạng tổng quát như sau:

$$v_1 = k_1[CH_3COOH]^{n1}[H_2O_2]^{n2}[H^+]^{n3} \quad (\text{pt.2})$$

Trong đó:  $k_1$  là hằng số tốc độ phản ứng;  $n1$ ,  $n2$ ,  $n3$  là bậc phản ứng của  $CH_3COOH$ ,  $H_2O_2$ , và  $H^+$ .

$CH_3COOH$  trong hỗn hợp có nồng độ 10,5 M nên rất dư so với lượng PAA tạo thành (hay lượng  $H_2O_2$  chuyển hóa). Vì vậy, nồng độ  $CH_3COOH$  trong biểu thức tốc độ không đổi trong quá trình phản ứng và (pt.2) có thể được viết thành:

$$v_1 = k_1'[H_2O_2]^{n2} \quad (\text{pt.3a})$$

$$\text{với: } k_1' = k[CH_3COOH]^{n1}[H^+]^{n3} \quad (\text{pt.3b})$$

Ngoài phản ứng hình thành còn có phản ứng phân hủy PAA theo chiều nghịch của phản ứng (pt.1). Tốc độ của phản ứng nghịch ( $v_{-1}$ ) chỉ phụ thuộc vào nồng độ PAA do nồng độ nước không đổi:

$$v_{-1} = k_{-1}'[CH_3COOOH]^{n4} \quad (\text{pt.4})$$

$$\text{hay } v_{-1} = k_{-1}'([H_2O_2]_o - [H_2O_2])^{n4} \quad (\text{pt.5})$$

Giả thiết, phản ứng thuận là bậc 1 theo  $H_2O_2$  ( $n3 = 1$ ) và phản ứng nghịch là bậc 1 theo PAA ( $n4 = 1$ ), Khi đó tốc độ biến thiên nồng độ của  $H_2O_2$  (bao gồm mất đi và hình thành) là hiệu của phương trình (pt.3a) và (pt.5):

$$v = v_1 - v_{-1} = k_1'[H_2O_2] - k_{-1}'([H_2O_2]_o - [H_2O_2]) = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} \quad (\text{pt.6})$$

Kí hiệu  $[H_2O_2]$  là  $C$ , lấy tích phân và biểu diễn theo nồng độ  $H_2O_2$  cân bằng ( $C_{cb}$ ) thu được:

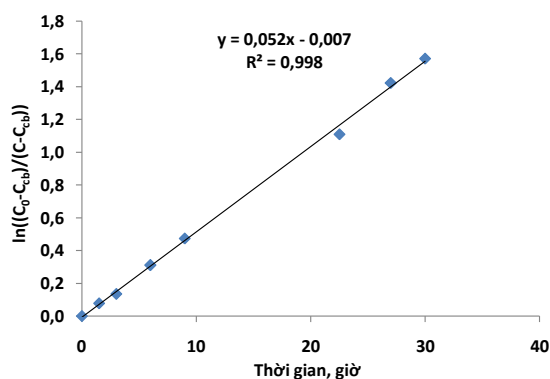
$$C - C_{cb} = (C_o - C_{cb})e^{-(k_1'+k_{-1}')t} \quad (\text{pt.7})$$

$$\text{hay } \ln\left(\frac{C_o - C_{cb}}{C - C_{cb}}\right) = (k_1' + k_{-1}')t \quad (\text{pt.8})$$

Từ phương trình (pt.8) thấy rằng nếu sự phụ thuộc của  $\ln(C_o - C_{cb})/(C - C_{cb})$  theo thời gian ( $t$ ) là tuyến tính thì giả thiết bậc  $n3 = n4 = 1$  là đúng.

Các kết quả xử lý số liệu và vẽ đồ thị cho thấy các đồ thị biểu diễn

$\ln(C_o - C_{cb})/(C - C_{cb})$  theo  $t$  đều cho đường thẳng và như vậy  $n_3 = n_4 = 1$ , đồng thời từ độ dốc của các đường thẳng này, ta xác định được tổng ( $k_1' + k_{-1}'$ ) cho từng nồng độ axit (bảng 1). Hình 2 trình bày đường biểu diễn  $\ln(C_o - C_{cb})/(C - C_{cb})$  theo thời gian ( $t$ ) cho trường hợp có mặt của  $[H^+] = 0,036$  M.



Hình 2. Sự phụ thuộc  $\ln(C_o - C_{cb})/(C - C_{cb})$  theo  $t$  với  $[H^+] = 0,036$  M

Bảng 2. Giá trị tính toán các hằng số động học  $k_1' + k_{-1}'$

TN	$[H^+]$ , M	$k_1' + k_{-1}'$ , $\text{giờ}^{-1}$	$k_1'$ , $\text{giờ}^{-1}$
1	0,036	0,05	0,04
2	0,074	0,13	0,10
3*	0,074	0,10	0,08
4	0,292	0,26	0,21
5	0,508	1,08	0,87
6	0,722	2,15	1,72

\* thí nghiệm với  $[H^+] = 0,074$ M được lặp lại

Hằng số cân bằng  $K$  (tính được ở 3.1) chính là tỉ lệ  $k_1'/k_{-1}'$ , trên cơ sở đó ta tính được hằng số tốc độ của phản ứng thuận  $k_1'$  ứng với nồng độ  $H_2O_2$  là 4,2 M ở nhiệt độ  $25 \pm 1$  °C. Các giá trị tính toán được liệt kê trong cột 4 bảng 2. Các giá trị  $k_1'$  này rất phù hợp với các giá trị mà Xuebing Zhao và cộng sự [6] thu được khi quy về cùng đơn vị.

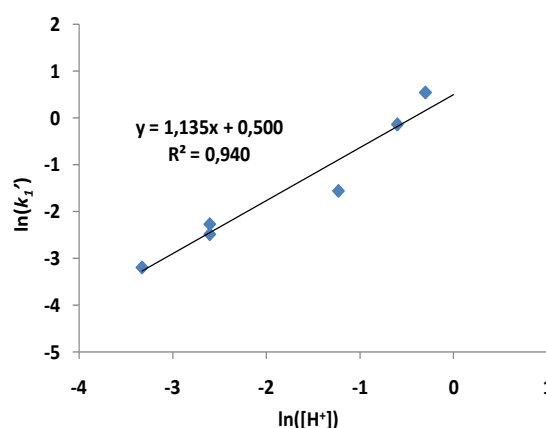
### 3.2.2. Bậc phản ứng của $H^+$

Khi tiến hành phản ứng ở nồng độ  $CH_3COOH$  không đổi, phương trình (pt.3a) được biến đổi thành:

$$\begin{aligned} \ln(k_1') &= \ln(k[CH_3COOH]^n) + n_3 \ln([H^+]) \\ &= A + n_3 \ln([H^+]) \end{aligned} \quad (\text{pt.9})$$

với  $A$  là hằng số.

$n_3$  chính là độ dốc của phương trình đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc  $\ln(k_1')$  theo  $\ln([H^+])$ .



Hình 3. Sự phụ thuộc  $\ln(k_1')$  theo  $\ln([H^+])$

Kết quả từ hình 3 cho thấy  $n_3 = 1,135$  nên có thể kết luận bậc phản ứng của ion  $H^+$  là 1.

Trong nghiên cứu này chúng tôi không tìm bậc phản ứng riêng của  $CH_3COOH$  vì hóa chất này thường được cung cấp ở dạng tinh khiết gần 100 % nên tốc độ phản ứng chỉ còn phụ thuộc vào nồng độ  $H_2O_2$  và axit làm xúc tác.

## 4. Kết luận

Tốc độ hình thành axit peraxetic từ phản ứng giữa axit axetic và hidro peroxit đã được nghiên cứu trong sự có mặt của ion  $H^+$  với các nồng độ khác nhau ở nhiệt độ  $25 \pm 1$  °C. Các kết quả cho thấy rằng  $H^+$  có vai trò tăng tốc phản ứng. Phản ứng xảy ra thuận nghịch với thời gian đạt cân bằng giảm từ 36 giờ xuống 2

giờ khi tăng nồng độ  $H^+$  từ 0,036 lên 0,72 M. Giá trị hằng số cân bằng tính được là  $K = 4,04$ . Trong điều kiện tiến hành thí nghiệm, tốc độ phản ứng tuân theo quy luật động học bậc 1 theo  $H_2O_2$  và  $H^+$ . Các kết quả thu được trong nghiên cứu góp phần cung cấp thông tin cho việc điều chế axit peracetic trong thực tiễn ứng dụng.

### Tài liệu tham khảo

- [1] Mehmet Kitis, Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review, Environment International, 30 (2004) 47.
- [2] Polonca Preša and Petra Forte Tavčer, Low Water and Energy Saving Process for Cotton Pretreatment, Textile Research Journal, 79 (1) (2009) 76.
- [3] V, Lazarova, M, L, Janex, L, Fiksdal, C, Oberg, I, Barcina, M, Pommepuy, Disinfection technologies: short and long term efficiency, Wat, Sci, Tech, 38 (12) (1998) 109.
- [4] Silvano Monarca, Donatella Feretti, Carlo Collivignarelli, Licia Guzzella, Iaria Zerbini, Giorgio Bertanza, Roberta Pedrazzani, The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater, Wat, Res, 34 (17) (2000) 4261.
- [5] L. V. Dul'neva, A. V. Moskvin, Kinetics of Formation of Peroxyacetic Acid, Russian Journal of General Chemistry, 75 (7) (2005) 1125.
- [6] Xuebing Zhao, Ting Zhang, Yujie Zhou, Dehua Liu, Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 271 (2007) 246.
- [7] F. Ebrahimi, E. Kolehmainen, P. Oinas, V. Hietapelto, I. Turunen, Production of unstable percarboxylic acids in a microstructured reactor, Chemical Engineering Journal 167 (2011) 713.

## Kinetics of $CH_3COOOH$ Formation from $CH_3COOH + H_2O_2$ Reaction in the Presence of $H^+$ Ion

Nguyen Thi Kim Giang<sup>1,2</sup>, Tran Thi Hai Yen<sup>1</sup>, Nguyen Huu Tho<sup>1</sup>,  
Nguyen Thi Hien<sup>1</sup>, Cao The Ha<sup>3</sup>, Le Van Chieu<sup>4</sup>, Vu Ngoc Duy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Hanoi University of Education, 136 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

<sup>3</sup>Research Center for Environmental Technology and Sustainable Development,  
VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

<sup>4</sup>VNU Project Management Department, 114 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

**Abstract:** Kinetics of peracetic acid formation in the reaction between acetic acid and hydro peroxide was investigated in this study. Experiments were conducted in a batch-reactor with a solution volume of 50 mL at  $25 \pm 1$  °C. Concentrations of acetic acid and hydro peroxide are 10.5 M and 4.2 M, respectively. The effect of  $H^+$  ion on the reaction was evaluated in the range from 0.036 to 0.72 M. The formation of peracetic acid was followed by iod - thiosulfate titration with starch indicator. Experimental data were analyzed using reversible first - order rate law to get reaction orders of  $H^+$  and  $H_2O_2$  to be 1.

**Keywords:** Peracetic acid, acetic acid, hydro peroxide, kinetics, catalyst.