



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Energiatehnoloogia instituut

**ALIFAATSETE DIKARBOKSÜÜLHAPETE
MÄRGOKSÜDATSIOON: REAKTIIVSUS JA
KINEETIKA ASPEKTID**

**WET OXIDATION OF ALIPHATIC DICARBOXYLIC ACIDS:
REACTIVITY AND KINETIC ASPECTS**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Jennie-Ry Mesi

Üliõpilaskood: 179099

Juhendajad: Kristiina Kaldas, doktorant-
nooremteadur

Inna Kamenev, vanemlektor

Tallinn 2020

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"....." 2020

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele

"....." 2020

Juhendaja:

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetööle esitatud nõuetele

"....." 2020

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....."2020

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Jennie-Ry Mesi (sünnikuupäev: 13.09.1998)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Alifaatsete dikarboksüülhapete märgoksüdatsioon: reaktiivsus ja kineetika aspektid“,

mille juhendajad on Kristiina Kaldas ja Inna Kamenev,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

¹Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.

_____ (allkiri)

_____ (kuupäev)

Energiatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Jennie-Ry Mesi, 179099
Õppekava: EACB17/17, keskkonna-, energia- ja keemiatehnoloogia
Peaeriala: energiatehnoloogia
Juhendaja(d): doktorant-nooremteadur Kristiina Kaldas (95%), 59016625
vanemlektor Inna Kamenev (5%), 56692170

Lõputöö teema:

„Alifaatsete dikarboksüülhapete märgoksüdatsioon: reaktiivsus ja kineetika aspektid“
„Wet oxidation of aliphatic dicarboxylic acids: reactivity and kinetic aspects“

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Valitud dikarboksüülhapete reaktiivsuse määramine märgoksüdatsiooni protsessis.
2. Dikarboksüülhapete kineetiliste parameetrite hindamine märgoksüdatsioonis.
3. Dikarboksüülhapete erinevat lagunemist põhjustavate tegurite leidmine

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Lõputöö teema ja eesmärkide seadmine	01.03.2019
2.	Eksperimentaalsete katsete kavandamine ja läbiviimine	14.10.2019
3.	Andmete analüüsimine ja täiendavate katsete teostamine	13.03.2020
4.	Kirjanduse ülevaate koostamine	08.04.2020
5.	Tulemuste kokkuvõtte ja järelduste tegemine	04.05.2020
6.	Lõputöö pealkirja sõnastamine	06.05.2020
7.	Lõputöö kirjutamine ja vormistamine	29.05.2020

Töö keel: eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: 02.06.2020

Üliõpilane: Jennie-Ry Mesi "....."2020
/allkiri/

Juhendaja: Kristiina Kaldas "....."2020
/allkiri/

Kaasjuhendaja: Inna Kamenev "....."2020
/allkiri/

Programmijuht: Oliver Järvik "....."2020
/allkiri/

SISUKORD

SISSEJUHATUS	6
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	7
1.1. Märgeküütsioon	7
1.2. Dikarboküühapped	9
1.3. Dikarboküühapete märgeküütsioon	10
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	12
2.1. Katsetoodika	12
2.1.1. Materjalid.....	12
2.1.2. Katsete teostamine.....	12
2.1.3. Analüüsimetodid.....	14
2.2. Katsetulemused ja järeldused	14
2.2.1. Dikarboküühapete reaktiivsuse sõltuvus viibimisajast	15
2.2.2. Dikarboküühapete reaktiivsuse sõltuvus temperatuurist.....	17
2.2.3. Dikarboküühapete reaktiivsuse sõltuvus rõhust.....	19
2.3. Reaktsioonikineetika.....	21
2.4. Valitud dikarboküühapete lagunemiskiiruste erinevuste analüüs	23
2.4.1. Dekaanidihappe soolade stabiilsus.....	25
2.4.2. Monokarboküühapete ja nende Na-soolade stabiilsus.....	26
KOKKUVÕTE	29
ABSTRACT	30
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	31

SISSEJUHATUS

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida dikarboksüülhapete reaktiivsust märgoksüdatsiooni protsessis. Töö on teostatud osana Tallinna Tehnikaülikooli tööstuskeemia labori uurimisprojektist „Kerogeeni oksüdeeriv lagundamine dikarboksüülhapeteks“. Käesoleva töö tulemused on rakendatavad nii põhiprojekti raames kui teistes märgoksüdatsiooni protsessides, kus tegeletakse dikarboksüülhapete või nende analoogidega.

Alifaatsed dikarboksüülhapped on olulised lähteained keemiatööstuses näiteks plastitsiidide, määrdeõlide, polüamiidide, polüestrite ning ravimite tootmisel [1], [2]. Pidevalt suureneva tööstusplasti tarbe tõttu kasvab nõudlus dikarboksüülhapete järele. Tulenevalt dikarboksüülhapete tähtsusest on kestev vajadus efektiivsete ja keskkonnasõbralike tootmislahenduste järele, mis väldiksid saastavate kemikaalide kasutust ning mürgiste gaaside emissiooni. Sobivaks alternatiiviks võib pidada polümeersete süsinikmaterjalide näiteks ligniini [3], [4] ja kerogeeni [5], [6], (Tallinna Tehnikaülikooli tööstuskeemia labori avaldamata töö) osalist lagundamist märgoksüdatsiooni protsessis ning dikarboksüülhapete eraldamist saadud segust.

Märgoksüdatsiooni tehnoloogia baseerub orgaaniliste ainete oksüdeerival lõhustumisel vees hapnikuga temperatuuridel 125-320 °C ja rõhkudel 5-200 bar. Sõltuvalt protsessi kestvusest, temperatuurist ja teistest füüsikalise-keemilistest parameetritest on võimalik rakendada nii täielikku kui osalist märgoksüdatsiooni. Protsessi määratletakse keskkonnasõbralikuks, kuna solvendina kasutatakse vett, reagendina (oksüdeerijana) tavaliselt õhuhapnikku ning eralduvateks gaasideks on põhiliselt süsihappegaas ja veeaur. Vähesed teadmised dikarboksüülhapete stabiilsusest ja lagunemiskineetikast märgoksüdatsiooni protsessis aga takistavad meetodi rakendust nende tootmisel.

Töö teoreetilises osas antakse ülevaade märgoksüdatsiooni protsessist, dikarboksüülhapetest ja nende märgoksüdatsioonist. Töö eksperimentaalses osas uuriti butaan-, heksaan-, oktaan- ja dekaandihappe reaktiivsust märgoksüdatsioonil temperatuurivahemikus 155-195 °C ning rõhuvahemikus (ülerõhk) 5-40 bar hapniku osarõhku. Katsed viidi läbi hastelloy C-276 (nikkel-molübdeen-kroom-volfram) sulamist valmistatud perioodilises reaktoris reaktsioonijaga 0,25-5 h. Võrdlusena teostati stabiilsuskatsed sama süsinikuarvuga monokarboksüülhapetega ning mono- ja dikarboksüülhapete sooladega. Saadud tulemustele toetudes toodi välja võimalikud põhjused seletamaks dikarboksüülhapete erinevat lagunemist märgoksüdatsiooni protsessis.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Töö teoreetilises osas on esitatud kirjanduse ülevaade märgoksüdatsioonist, dikarboksüülhapetest ja dikarboksüülhapete märgoksüdatsioonist. Käesoleva töö üheks eesmärgiks oli hinnata butaan-, heksaan-, oktaan- ja dekaandihappe reaktiivsust märgoksüdatsiooni protsessis. Kirjanduse ülevaates pöörati seega suuremat tähelepanu valitud dikarboksüülhapete omadustele, tootmismeetoditele ning varasematele töödele, kus on uuritud nende märgoksüdatsiooni.

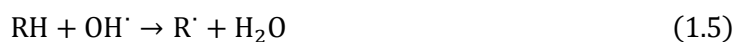
1.1. Märgoksüdatsioon

Märgoksüdatsioon (hüdrotermiline oksüdatsioon) on tehnoloogia, milles vees lahustunud või suspendeerunud orgaanilised ained lagundatakse kõrgetel temperatuuridel (tavaliselt 125-320 °C) ja rõhkudel (tavaliselt 5-200 bar) hapniku sisaldava gaasi (tavaliselt õhu) juuresolekul [7]. Kõrge rõhk on eeskätt vajalik selleks, et hoida vett vedelas olekus ja suurendada hapniku lahustuvust vees [8]. Vesi võib lisaks lahustile käituda ka kui reagent või katalüsaator (põhiliselt oma suurenenud happelisuse tõttu) [9], [10]. Märgoksüdatsiooni protsess on seni laialdaselt industriaalses kasutuses reovete puhastustehnoloogiana. Näiteks kasutab seda Atofina Itaalia metüülmetakrülaati tootev tehas Itaalia linnas Rhos ning munitsipaalreovee puhastusjaam Passaic Valley's New Jersey's.

Märgoksüdatsiooni protsessi eeliseks on asjaolu, et puudub vajadus tervist kahjustavate ja keskkonnale ohtlike keemiliste ainete järele. Lisaks on reagentide kulud madalad, kuna solvendiks kasutatakse vett ning oksüdeerijaks on tavaliselt õhus sisalduv hapnik. Eeliseks võib pidada ka eralduvate gaaside koostist (põhiliselt süsihappegaas ja veeaur), mistõttu lihtsustub edasine süsihappegaasi ringlus. Põhilisteks puudusteks on suured töö- ja kapitalikulud, tulenevalt kõrge temperatuuri ja rõhu rakendamise vajadusest. Lisaks kaasnevad kõrge rõhu all töötava süsteemiga mitmed meetmed ohutuse ja turvalisuse tagamiseks.

Märgoksüdatsiooni protsessi optimeerimiseks on vajalik hinnata, kuidas mõjutavad reaktsiooni kulgu valitud opereerimis- ja reaktori parameetrid. Kuna märgoksüdatsiooni puhul on tegemist heterogeense süsteemiga (vedelik-gaas või tahke-vedelik-gaas), on vajalik lisaks reaktsioonide kineetika ja mehhanismide tundmisele hinnata ka hapniku massiläbikannet. [7] On aga leitud, et segaja kiiruste suurendamine üle 1000 pöörde minutis ei avalda märgatavat mõju reaktsiooni ulatusele (faasidevaheline hapniku massiläbikande takistus on olematu) [11]–[13].

Märgoksüdatsioonil toimuvate reaktsioonide mehhanismide kohta võib kirjandusest leida mitmeid uurimusi ja hüpoteese, kuid üldist arusaama pole tekkinud. Enamasti seletatakse märgoksüdatsioonil aset leidvaid lagunemisreaktsioone läbi radikaalmehhanismi [7]. Arvatakse, et oksüdatsioon koosneb ahelreaktsioonidest, kus hapniku ning orgaanilised peroksüül-, hüdroksüül- või hüdroperoksüülradikaalid initsieerivad orgaaniliste ja anorgaaniliste molekulide oksüdatsiooni (valemid 1.1-1.6) [14]. Reaktsiooni kulgedes muutub mehhanism üha keerulisemaks, kuna hapnik ja reaktsiooni käigus moodustunud radikaalid reageerivad ka oksüdatsiooni käigus tekkinud vaheühenditega, tekitades omakorda uusi radikaale. Seega sõltub mingi komponendi lagunemine selle interaktsioonist mitmete erinevate vaheühendite ja radikaalidega, mõjutades seeläbi üleüldist reaktsiooni kineetikat. [7]



kus R – ükskõik milline orgaaniline molekul, mis on reaktsioonisegus.

Teatud (mitteoptimaalsetel) protsessi tingimustel toimub mittetäielik oksüdatsioon – orgaaniline materjal ei lagune lõplikult, vaid muundatakse vaheproduktideks, mis on tihti vastupidavamad edasisele oksüdatsioonile. Olenevalt protsessi tingimustest, viibimisajast ja toite koostisest on vaheühenditeks enamasti madalmolekulaarsed orgaanilised ühendid nagu mono- ja dikarboksüülhapped ning alkoholid. [7]

Lisaks radikaalmehhanismile võib märgoksüdatsioonil toimuda hüdrolüüs, dekarboksüülimine ja orgaaniliste molekulide oksüdatiivne termiline lagunemine [15]. Seetõttu on märgoksüdatsiooni protsess väga keeruline ning kindlat reaktsioonide järjekorda (eriti just orgaaniliste segude korral) on väga raske määrata ja kontrollida [16].

1.2. Dikarboksüülhapped

Alifaatsed küllastunud dikarboksüülhapped on orgaanilised ühendid, mis sisaldavad kahte ahelate otstes paiknevat karboksüülrühma. Need on toatemperatuuril lõhnatud, värvitud kristallilised ained [1]. Nende üldvalem on toodud valemiga 1.7 ning antud töös kasutatud dikarboksüülhapete omadused on toodud tabelis 1.1. Kõige levinumad meetodid dikarboksüülhapete tootmiseks on tsükliliste ühendite või küllastumata monokarboksüülhapete oksüdatiivne lõhustamine, ω,ω' -dioolide oksüdatsioon ja küllastumata dikarboksüülhapete hüdrogeenimine. Aastane nõudlus alifaatsetele dikarboksüülhapetele on suur, sest need on olulised prekursorid mitmetele keemiatööstuse produktidele – määrdeõlidele, plastidele, ravimitele ja teistele polümeeridele. [1]



kus n – metüleenrühmade arv.

Tabel 1.1. Antud töös kasutatud dikarboksüülhapete omadused

Dikarboksüülhape	Molekulvalem	Molekulmass, g/mol	Sulamis-temperatuur, °C	Keemistemperatuur, °C	Lahustuvus vees 20 °C juures, % (mass)
Butaandihape (merevaikhape)	C ₄ H ₆ O ₄	118,09	188	235,0	5,80
Heksaandihape (adipiinhape)	C ₆ H ₁₀ O ₄	146,14	153	365,5	1,60
Oktaandihape (korkhape)	C ₈ H ₁₄ O ₄	174,19	144	361,2	0,16
Dekaandihape (sebatshape)	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	202,25	131	374,3	0,10

Heksaandihape on kõige enam kasutatav dikarboksüülhape. Aastal 2020 hinnati globaalset heksaandihappe turgu 5,24 miljardi dollariga ja sellele prognoositakse aastani 2026 4,4 % tõusu aastas [17]. Heksaandihapet kasutatakse põhiliselt (80% kogu toodangust) nailon-6,6 polüamiidi tootmiseks [18]. Umbes 95% kogu heksaandihapest toodetakse tsükloheksaanist (oksüdatsioonil õhu ja lämmastikhappes) [19]. Sünteesi käigus tekib kõrvalproduktina ka butaandihape [1]. Protsess põhjustab aga märkimisväärset diämmastikoksiidi teket (0,3 kg N₂O kg heksaandihappe kohta) [18]. On üldlevinud arvamus, et lämmastikoksiidid põhjustavad globaalset soojenemist, osoonikihi hõrenemist, happevihmu jms. Kuna maailmas

suureneb nõudlus tööstusplasti (näiteks auto-, elektroonikatööstuses) järgi, suureneb aga ka nõudlus heksaandihappe järgi. Seega on väga oluline leida viise, kuidas toota heksaandihapet keskkonnasõbralikumalt.

Butaandihappe tootmiseks kasutatakse mitmeid erinevaid meetodeid nagu maleiinhape, selle anhüdrüidi või fumaarhappe katalüütilist hüdrogeenimist ning 1,4-butaandiooli oksüdatsiooni N_2O_4 -ga. Butaandihape on prekursoriks näiteks nailon-2,4 tootmisel. On ka leitud, et butaan- ja heksaandihapet saab efektiivselt toota suhkrute ja nende analoogide biosünteesil [20]. Oktaandihapet, mida kasutatakse nailon-8,8 tootmises, toodetakse põhiliselt tsüklookteeni oksüdatsioonil osoon-hapniku või osoon- H_2O_2 seguga ning tsüklooktanooli-tsüklooktanooni oksüdatsioonil lämmastikhappegaga. [1] Dekaaandihapet kasutatakse näiteks nailon-6,10 tootmises. Enimlevinud meetod dekaandihappe tootmiseks on kastoorõli keemiline lagundamine kõrgel temperatuuril ja tugevalt aluselistes tingimustes [19], [21]. Sünteesi käigus tekib kõrvalproduktina ka oktaandihape [19]. Mitmed nende hapete tootmisprotsessid on energia- ja kemikaalimahukad ning ei ole seetõttu keskkonnasõbralikud. Seega on tähtis välja töötada jätkusuutlikke protsesse ka nende dikarboksüülhapete tootmiseks.

1.3. Dikarboksüülhapete märgoksüdatsioon

Märgoksüdatsiooni protsessi käigus tekkinud dikarboksüülhapete eraldamist reaktsioonisegust võib pidada üheks võimalikuks (keskkonnasõbralikumaks) alternatiiviks seni kasutusel olevatele tootmismeetoditele. Eelkõige võiks meetod sobida pikkade süsinikahelatega hapete (antud töö kontekstis pikemad kui C_6) tootmiseks, kuna lühemate hapete jaoks on olemas mitmeid jätkusuutlikke meetodeid. On leitud, et dikarboksüülhapped tekivad polümeersete orgaaniliste ühendite, näiteks ligniini ja kerogeeni erinevate oksüdatsioonide [19], [22], [23], sealhulgas märgoksüdatsiooni [3]–[6], (Tallinna Tehnikaülikooli tööstuskeemia labori avaldamata töö) käigus. Ligniinist on võimalik saada dikarboksüülhappeid süsinikahela pikkusega kuni C_7 [22], kukersiitsest kerogeenist aga kuni C_{19} [24], [25]. Vähesed teadmised dikarboksüülhapete reaktiivsusest märgoksüdatsiooni protsessis aga takistavad meetodi kasutusele võttu.

Mitmed tootmisprotsesside reoveed sisaldavad dikarboksüülhappeid nende laialdase kasutuse tõttu [8]. Samuti on täheldatud kõrget dikarboksüülhapete sisaldust reovetes, mis pole otseselt seotud dikarboksüülhapete tootmis- või kasutusvoogudega [26]. On näidatud, et mitmete saasteainete (näiteks värvipigemendid [27], [28])

märgoksüdatsioonil on vaheühenditeks madalmolekulaarsed mono- ja dikarboksüülhapped [8], [15].

Olemasolevast kirjandusest võib leida mitmeid uurimistöid, mis on suunatud madalmolekulaarsete dikarboksüülhapete, nagu etaan- ja metaanhape, täielikule lagunemisele [13], [29]. On leitud, et etaanhape on väga vastupidav oksüdatsioonile (300 °C, 60 bar hapniku osarõhu ja aja 3 h juures oli lagunemine 9 %), kuid metaanhape laguneb kergemini (270 °C, 8 bar hapniku rõhu ja 2 h juures 90%) [13]. Samuti on lähemalt uuritud etaan-, butaan-, pentaan- ja heksaandihappe lagunemist märgoksüdatsiooni protsessis. Eelkõige on uurimistööd olnud suunatud kineetiliste parameetrite (reaktsiooni järgu happe ja hapniku järgi ning aktivatsioonienergia) ning mõnedel juhtudel ka oksüdatsiooni mehhanismi leidmiseks. On leitud, et temperatuurivahemikus 240-260 °C laguneb 32-64 % butaandihapest ning temperatuuridel 230-260 °C laguneb 0-87 % heksaandihapest. Samuti määrati aktivatsioonienergia väärtused, mis olid vastavalt 128,1 ja 116,8 kJ/mol ning mõlema happe puhul oli reaktsiooni järk hapniku järgi 0 ja happe järgi 1. [8]

Pikemate ahelatega dikarboksüülhapete oksüdatsiooni ja selle mehhanismide kohta on leida väga vähe materjali. Uuritud on vesinikperoksiidiga oksüdatsiooni mehhanisme [30] ning dikarboksüülhapete segude (C₄-C₁₀) stabiilsust märgoksüdatsioonil [16]. On leitud, et dikarboksüülhapete oksüdatsioon toimub peamiselt α-, β- ja γ-süsiniku positsioonist. Kõige tõenäolisemaks ja sagedamaks peetakse α-oksüdatsiooni, mille kohaselt on protsessi vaheühendiks C_{n-1} dikarboksüülhapped. Teisisõnu, suurema molekulmassiga dikarboksüülhapped oksüdeeruvad madalama molekulmassiga hapeteks. β-oksüdatsioonil arvatakse vaheühenditeks tekkivat okso-karboksüülhappeid. Toimuda võib ka dekarboksüülimine, mille korral on peamisteks vaheühenditeks monokarboksüülhapped. [30], [31] C₄-C₁₀ dikarboksüülhapete segude oksüdatsioonil 175 °C, 20 bar hapniku osarõhu ja 3 h juures lagunes oktaandihape ligikaudu 5 % ning dekaandihape 10 % [16].

Lisaks eelnevale on tehtud ka järgmisi tähelepanekuid: enamikel juhtudel on etaanhape viimaseks vaheühendiks enne üleminekut süshappegaasiks ning oksüdatsiooni kiirused suurenevad koos metüleenrühma arvu suurenemisega. On ka väidetud, et dikarboksüülhapped oksüdeeruvad paremini kui sama süsinikuarvuga monokarboksüülhapped. [8]

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Töö eksperimentaalses osas on esitatud valitud dikarboksüülhapete märgoksüdatsiooni protsessi uurimise tulemused ning saadud tulemuste põhjal tehtud reaktsioonikineetika analüüs. Töö teiseks eesmärgiks oli uurida valitud dikarboksüülhapete erineva lagunemiskiiruse põhjuseid. Täiendavate katsete põhjal on toodud esile oksüdatsiooni-protsessi enim mõjutavad tegurid.

2.1. Katsete meetodika

2.1.1. Materjalid

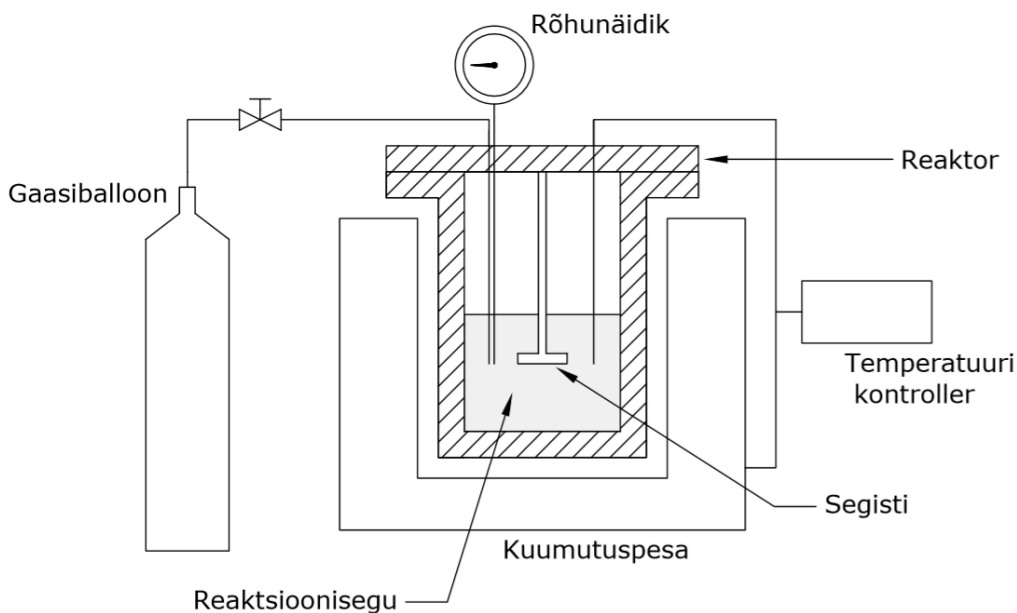
Butaandihape (puhtus >99,5%) osteti Fisher Chemicals'ist. Heksaandihape (puhtus 99%) saadi Sigma-Aldrich'ist. Oktaandihape (puhtus 99%) ja dekaandihape (puhtus 98%) osteti Acros Organics'ist.

Standarditena kasutatud dimetüülestrid – dimetüülbutaandiaat (puhtus 98%), dimetüülheksaandiaat (puhtus >98%), dimetüülloktaandiaat (puhtus 99%) ja dimetüüldekaandiaat (puhtus >98%) osteti vastavalt Sigma-Aldrich'ist, Acros Organics'ist, Alfa Aesar'ist ja Tokyo Chemical Industry Co. Ltd'st.

Kõik teised substraadid ja reagentid osteti kõrgeima analüütilise puhtusega kaubandusliku produkti tarnijatelt ja neid kasutati ilma edasise puhastuseta.

2.1.2. Katsete teostamine

Märgoksüdatsiooni eksperimendid viidi läbi 100 mL hastelloy C-276 (nikkel-molübdeen-kroom-volfram) sulamist valmistatud perioodilises reaktoris (4566C, Parr Instrument Company, Moline, IL, USA). Antud töös kasutatud reaktorit illustreeriv skeem on toodud joonisel 2.1. Katsed teostati temperatuuridel 155-195 °C ning ülerõhul 10-40 bar, kasutades 50% hapniku ja lämmastiku segu või 100% hapnikku. Reaktsiooniaega varieeriti vahemikus 0,25 kuni 5 h.



Joonis 2.1. Katseseade

100 mg dikarboksüülhapet koos 50 mL destilleeritud veega kaaluti reaktorisse. Seejärel täideti reaktor gaasiga valitud ülerõhuni, sättides samal ajal segaja kiiruse 1000 pöördeni minutis. Kui tahetud rõhk ja segaja kiirus olid saavutatud, kuumutati reaktorit soovitud temperatuurini. Reaktsiooniaega hakati arvestama, kui reaktori temperatuur oli täpselt 5 °C madalam seatud temperatuurist, kuna viimase 5 °C tõus toimus aeglaselt. Reaktsiooni vältel täheldati rõhu muutust reaktoris tulenevalt vee aururõhust rakendatud temperatuuril.

Pärast oksüdatsiooni protsessi jahutati reaktor toatemperatuurile, võeti gaasiproov, langetati reaktori rõhk atmosfäärirõhuni ning dikarboksüülhapete lahus eemaldati reaktorist. Antud töös kasutatud kontsentratsioonil (toatemperatuuril) vees lahustuvate hapete puhul (tabel 1, C₄ ja C₆) kasutati reaktsioonisegu reaktorist kolbi ülekandmiseks destilleeritud vett. Madala lahustuvusega hapete puhul (tabel 1, C₈ ja C₁₀) kasutati ülekandmiseks lisaks destilleeritud veele ka 0,1 M kaaliumhüdrosiidi lahust. Seejärel hapustati reaktsioonisegu vajadusel minimaalse koguse vesinikkloriidhappega (dikarboksüülhappe vabastamine) ning segu kontsentreeriti rotatsiooniaurustil.

Dikarboksüülhapete kontsentratsiooni määramiseks reaktsioonisegus kasutati gaaskromatograafi. Hapete lenduvuse tõstmiseks derivatiseeriti dikarboksüülhapped vastavateks dimetülestrideks (valem 2.1), kasutades selleks metanooli ja kloroformi 2:1 segu ning katalüsaatorina kontsentreeritud väävelhapet Dean-Starki aparatuuris.



2.1.3. Analüüsimeetodid

Dikarboksüülhapete reaktsioonijärgset kogust analüüsiti kvalitatiivselt ja kvantitatiivselt Shimadzu GC-2010 leekionisatsioon detektoriga gaaskromatograafia (Zebron ZB-5HT Inferno (0.25 µm) kapillaar kolonn). Gaaskromatograafia mass-spektromeetria analüüs tehti Shimadzu GC-MS QP2010 gaas kromatograaf mass-spektromeetriga (Zebron ZB-5 (0.50 µm) kapillaarkolonn, kandegaasiks oli heelium). Gaasianalüüs teostati Shimadzu GC2014 soojusjuhtivus detektoriga gaaskromatograafia, mis võimaldas huvipakkuvaid gaase analüüsida ühest proovist samaaegselt.

Dikarboksüülhapete määramiseks veest kasutati Agilent 7100 kapillaarelektroforeesi instrumenti koos diodriivi UV-Vis detektoriga. Analüüs viidi läbi kasutades kvartskapillaari pikkusega 70 cm (sisediameeter 50 µm, välisdiameeter 350 µm). Taustelektrolüüt koosnes 15 mM maleiinhapest, ja 0,002 % HDMB-st (heksadetsüültrimetüülammoonium bromiid) ning selle pH reguleeriti 11-ni. Proovid süstiti hüdrodünaamiliselt rakendades 8 sekundit 50 mbar rõhku. Rakendatav pinge analüüsiks oli -25 kV. Kõik analüüsid teostati koostöös Tallinna Tehnikaülikooli tööstuskeemia laboriga.

2.2. Katsetulemused ja järeldused

Antud töös uuriti butaan-, heksaan-, oktaan- ja dekaandihappe reaktiivsust märgoksüdatsiooni protsessis. Eelmainitud dikarboksüülhapped valiti nii, et oleks esindatud nii lühema kui pikema ahelaga happed. Lisaks tehti täiendavad katsed sama süsinikuarvuga monokarboksüülhapetega ning dekaandihappe sooladega.

Temperatuurivahemik (155-195 °C) valiti lähtuvalt kerogeeni (põlevkivis sisalduva orgaanilise materjali) efektiivsest lagunemisest märgoksüdatsiooni protsessis, mida on uuritud Tallinna Tehnikaülikooli tööstuskeemia laboris. On teada, et märgoksüdatsioonil on kerogeeni degradatsioon ulatuslik, kui rakendada rõhku 40 bar ja temperatuuri 175 °C (Tallinna Tehnikaülikooli tööstuskeemia labori avaldamata töö). Sellest lähtuvalt valiti käesolevas töös ülerõhuvahemikuks 10-40 bar. Segaja kiirusena kasutati 1000 pööret minutis, sest on tõestatud, et kiiruse edasine suurendamine ei mõjuta reaktsiooni ulatust (peatükk 1.1). Valitud temperatuuri- ja rõhuvahemikud langevad kokku ka mitmete teiste kasutusel olevate märgoksüdatsiooni rakendustega polümeersetele materjalidele ja reovetele [15], [32].

2.2.1. Dikarboksüülhapete reaktiivsuse sõltuvus viibimisajast

Eesmärgiga hinnata valitud dikarboksüülhapete reaktiivsust ja aktivatsioonienergiat varieeriti katsete viibimisaega vahemikus 0,25-5 h. Katsed teostati temperatuuridel 175 ja 185 °C ning ülerõhul 40 bar (kasutades 50 % hapniku ja 50 % lämmastiku segu). Hapniku osarõhu (kontsentratsiooni) mõju hindamiseks viidi oktaandihappega katse läbi ka 100 % hapnikuga rõhul 40 bar. Tallinna Tehnikaülikooli tööstuskeemia laboris oli eelnevalt kontrollitud, et selliste temperatuuride ja rõhkude korral valitud dikarboksüülhapete termilist lagunemist ei toimunud.

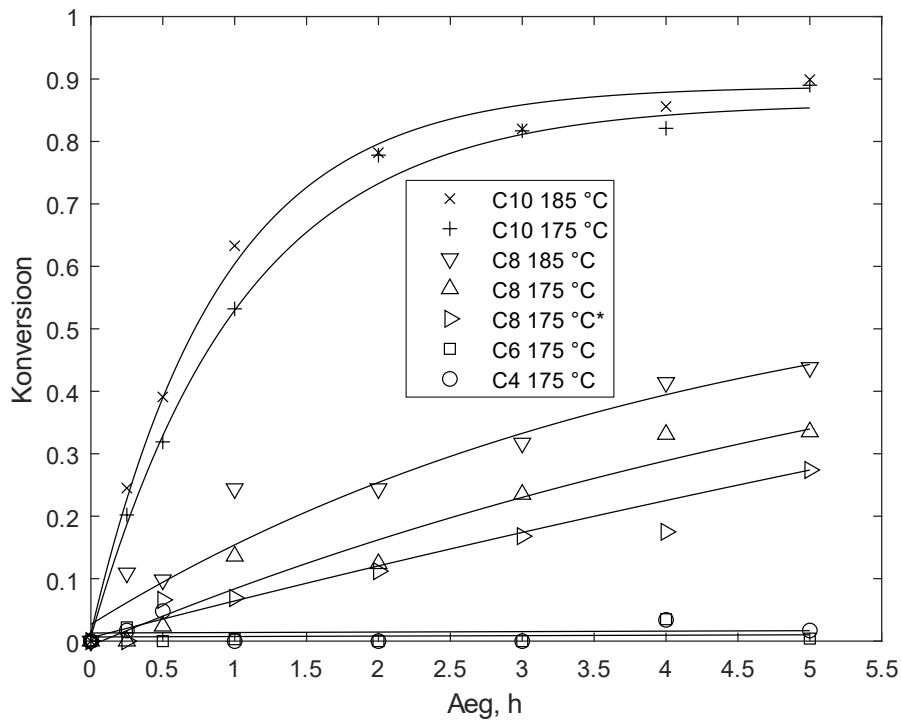
Leiti, et oktaan- ja dekaandihape lagunevad kasutatud märgoksüdatsiooni tingimustel ning seetõttu viidi nende hapetega katsed läbi kahel temperatuuril. Butaan- ja heksaandihappe konversioon (valem 2.2) ajas ei muutunud. Joonistelt 2.2 ja 2.3 on näha, et reaktsiooni aeg mõjutab oluliselt dekaandihappe konversiooni. Reaktsioon on kiireim vahemikus 0,25 kuni 2 h, saavutades nii 175 kui ka 185 °C katse puhul konversiooni 0,78. Edaspidi on lagunemine aeglasem – 5 h-ga oli mõlema eksperimendi puhul dekaandihappe konversioon ~0,9. Viibimisaja mõju oktaandihappe lagunemisele on mõõdukas – 5 h möödudes oli konversioon võrreldes dekaandihappega 0,4-0,5 võrra väiksem. Lisaks mõjutas 10 °C temperatuuri tõus oktaandihappe konversiooni rohkem kui dekaandihappe oma – oktaandihappe puhul suurenes konversioon iga katse korral ~0,1 võrra ning dekaandihappe puhul ~0,05 võrra. 100 % hapnikuga tehtud katsete puhul ei täheldatud märgatavaid konversiooni erinevusi võrreldes 50 % hapniku ja lämmastiku seguga. See näitab, et hapniku liig oli ka väiksema osarõhu puhul piisavalt suur ning ei muutnud reaktsiooni ulatust. Konversiooni kõikumised võivad tulla ülestöötuse ja analüüsi protsessi ebatäpsustest.

$$X_{DKH} = \frac{C_{DKH,0} - C_{DKH}}{C_{DKH,0}} \quad (2.2)$$

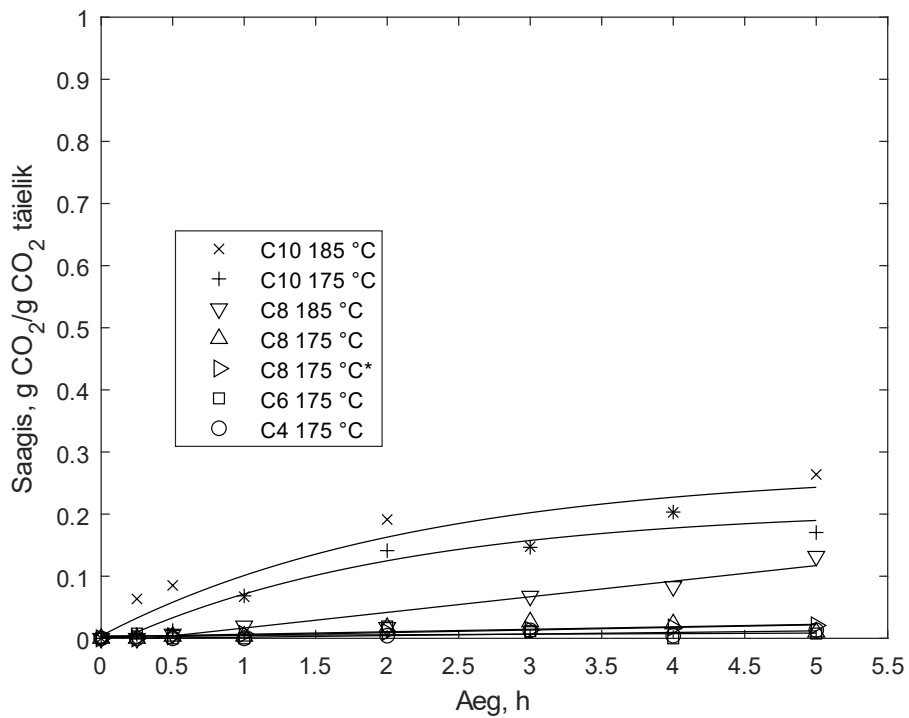
kus X_{DKH} – dikarboksüülhappe konversioon,

C_{DKH} – dikarboksüülhappe kontsentratsioon ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),

$C_{DKH,0}$ – dikarboksüülhappe kontsentratsioon ajahetkel 0 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

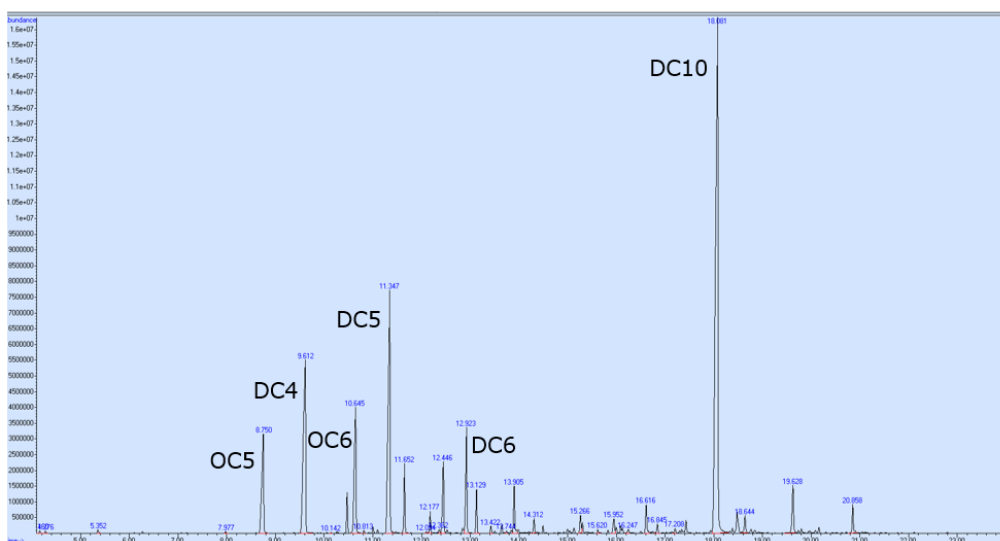


Joonis 2.2. Dikarboksüülhapete konversiooni sõltuvus ajast: 40 bar 50 % O₂ 50 % N₂, *40 bar 100 % O₂, algkontsentratsioon 2 g·L⁻¹



Joonis 2.3. Reaktsioonil tekkinud süsihappegaasi ja täielikul lagunemisel tekkiva teoreetilise süsihappegaasi suhte sõltuvus ajast: 40 bar 50% O₂ 50% N₂, *40 bar 100 % O₂, algkontsentratsioon 2 g·L⁻¹

Gaasi analüüsi tulemused (joonis 2.3) kinnitavad konversiooni tulemusi (joonis 2.2). On näha, et reaktsiooniaja pikenedes suureneb ka tekkinud süsihappegaasi hulk. Oluline on aga mainida, et tekkinud CO₂ hulk erineb märkimisväärselt teoreetilisest CO₂ hulgast, mis tekiks iga dikarboksüülhappe täielikul lagunemisel (näiteks dekaandihappe puhul 217,60 mg). Kirjandusest on teada, et orgaaniliste ainete oksüdatsioonil võib tekkida mitmeid vaheühendeid, mis on oksüdatsioonile resistentsemad kui algühend (näiteks etaanhape) [7], [12]. Antud töös kasutatud tingimustel butaan- ja heksaandihape ei lagunenud ning seega ei tuvastatud ka vaheühendeid. Oktaan- ja dekaandihappe puhul tuvastati GC-MS-ga mitmeid vaheühendeid, näiteks C₄-C₆ dikarboksüülhappeid ning okso-karboksüülhappeid (joonis 2.4), mis põhjendab madalat CO₂ hulka gaasifaasis. Lisaks eelnevale tuleb mainida, et gaasiproovi analüüsi piigid olid võrreldes kasutatud standarditega küllaltki väikesed, mis võib põhjustada saadud süsihappegaasi kõverate ebatäpsust.

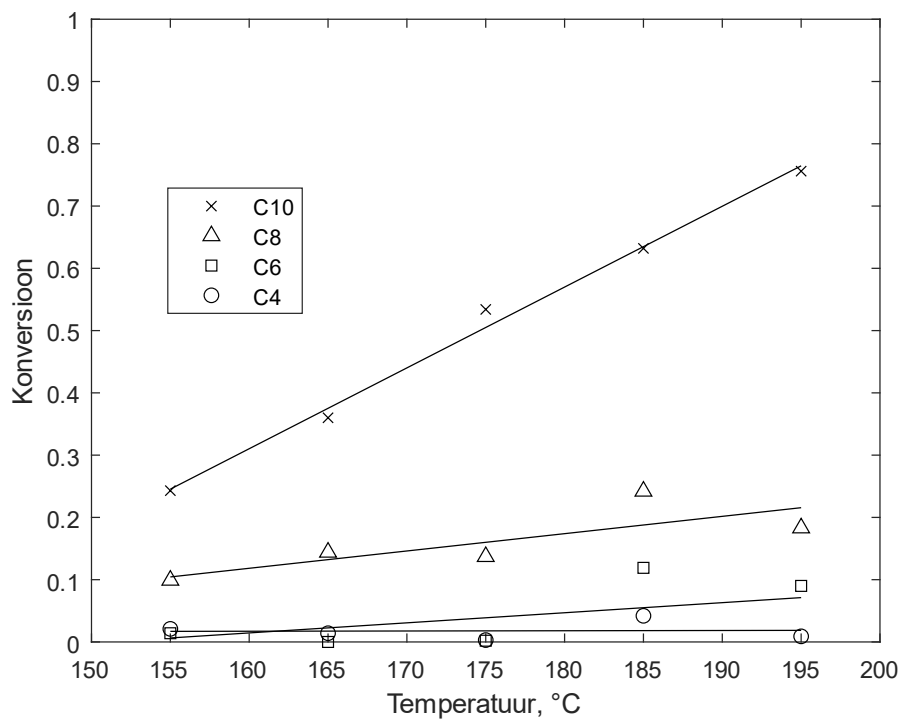


Joonis 2.4. Dekaanidihappe märgoksüdatsioonil tuvastatud vaheühendid, DC – dikarboksüülhape, OC – okso-karboksüülhape

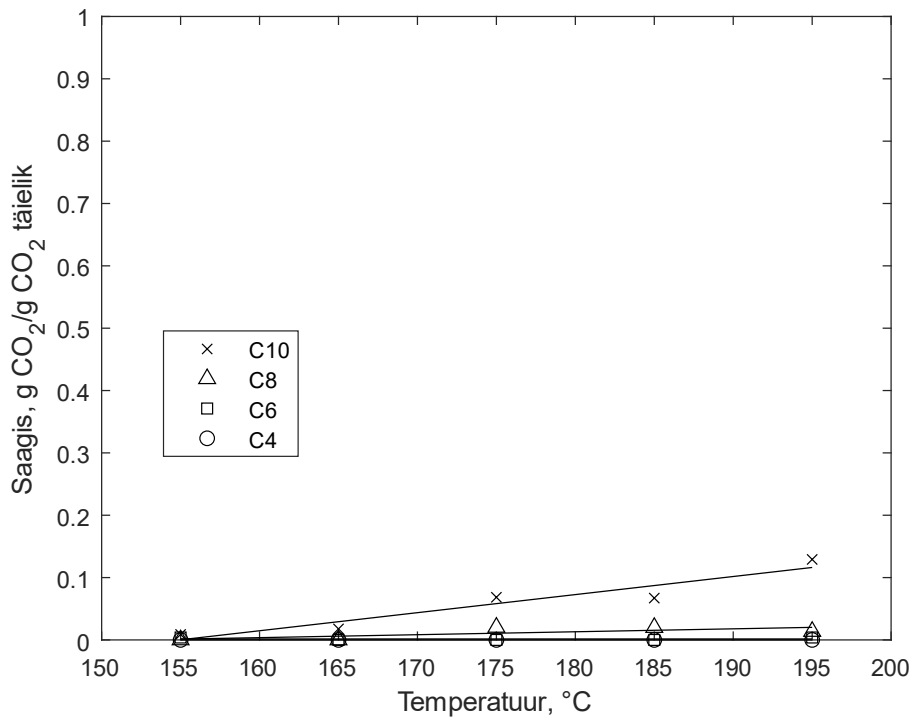
2.2.2. Dikarboksüülhapete reaktiivsuse sõltuvus temperatuurist

Temperatuuri mõju hindamiseks valitud dikarboksüülhapete lagunemisele märgoksüdatsiooni protsessis teostati katsed temperatuuridel 155-195 °C, ülerõhul 40 bar (50% hapniku ja 50% lämmastiku segu) ning ajaga 1 h. Joonistelt 2.5 ja 2.6 on näha, et protsessi temperatuur mõjutab dekaandihappe konversiooni oluliselt. Näiteks 155 °C juures on happe konversioon 0,24 ning 195 °C juures 0,76. Oktaanidihappe oksüdatsioonil mängis temperatuur aga väiksemat rolli – konversioon muutus vahemikus 0,10-0,24. Kuigi heksaandihape oli ajasõltuvuse katsetes stabiilne, siis temperatuuridel 185 ja 195 °C oli märgata väikest kadu (konversioon ~ 0,1).

Butaandihape ei lagunenu ka kõrgematel temperatuuridel. Seega võib järeldada, et rakendades märgoksüdatsiooni süsinikmaterjalidele eesmärgiga eraldada dikarboksüülhappeid, ei ole otstarbekas kasutada kõrgemaid temperatuure kui 175 °C.



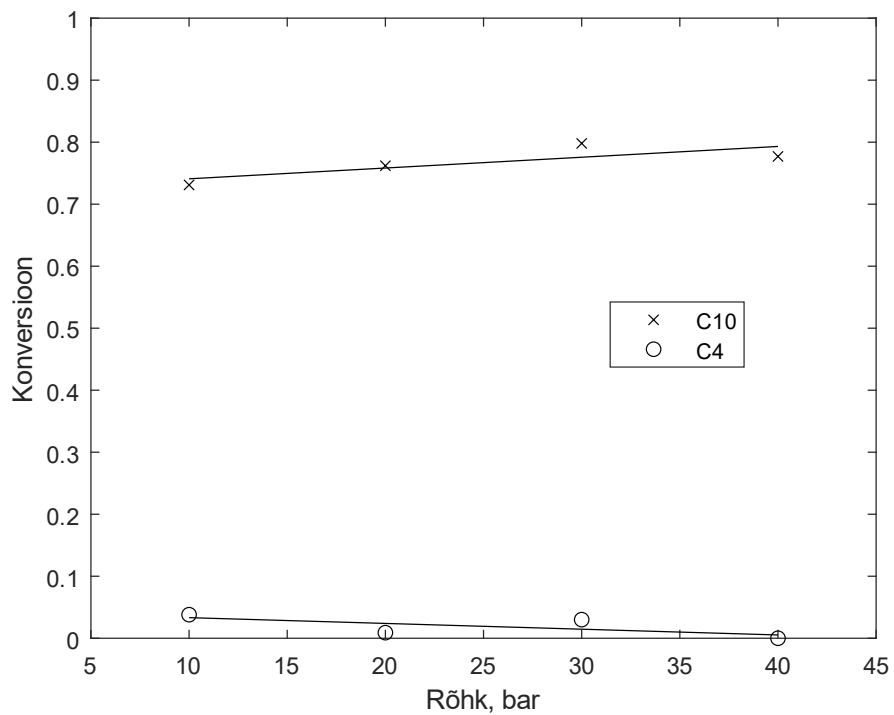
Joonis 2.5. Dikarboksüülhapete konversiooni sõltuvus temperatuurist: 40 bar 50% O₂ 50% N₂, 1 h, algkontsentratsioon 2 g·L⁻¹



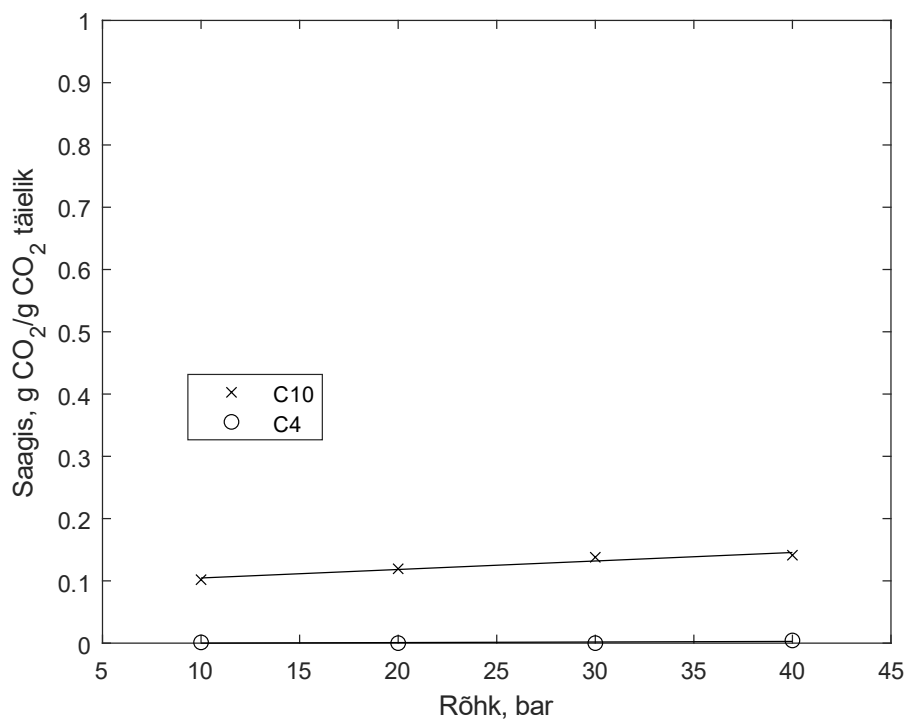
Joonis 2.6. Reaktsioonil tekkinud süsihappegaasi ja täielikul lagunemisel tekkiva teoreetilise süsihappegaasi suhte sõltuvus ajast: 40 bar 50% O₂ 50% N₂, 1 h, algkontsentratsioon 2 g·L⁻¹

2.2.3. Dikarboksüülhapete reaktiivsuse sõltuvus rõhust

Hapniku osarõhu (kontsentratsiooni) mõju hindamiseks dikarboksüülhapete lagunemisele märgoksüdatsiooni protsessis viidi läbi katsed rõhkudel 10-40 bar. Kasutatavateks hapeteks valiti dekaan- ja butaandihape kui antud töös kõige suurema ja kõige väiksema süsinikuarvuga dikarboksüülhapped. Kõik rõhusõltuvuse katsed teostati temperatuuril 175 °C ja ajaga 2 h. Leiti, et hapniku kontsentratsioon mõjutab puhaste ainete oksüdatsiooni võrreldes aja ja temperatuuriga vähe. Joonistelt 2.7 ja 2.8 on näha, et butaandihappe oli sõltumata rõhust stabiilne. Rakendades rõhku 10 bar (50% hapniku ja 50% lämmastiku segu) oli oksüdeerija hulk aga piisav põhjustamaks dekaandihappe lagunemist 70 % ulatuses. Antud tulemus kehtib aga temperatuuri 175 °C korral ning võib arvata, et 155 °C ja rõhu 10 bar korral oleks dekaandihappe konversioon tunduvalt väiksem.



Joonis 2.7. Dikarboksüülhapete konversiooni sõltuvus rõhust: 175 °C, 2 h, algkontsentratsioon 2 g·L⁻¹



Joonis 2.8. Reaktsioonil tekkinud süsihappegaasi ja täielikul lagunemisel tekkiva teoreetilise süsihappegaasi suhte sõltuvus ajast: 175 °C, 2 h, algkontsentratsioon 2 g·L⁻¹

2.3. Reaktsioonikineetika

Võttes aluseks eespool kirjeldatud diakarboksüülhapete konversiooni tulemused viidi läbi reaktsioonikineetika analüüs. Kirjanduses leidub mitmeid uurimusi erinevate karboksüülhapete kineetiliste parameetrite määramisest märgoksüdatsiooni tingimustes, kuid andmed oktaan- ja dekaandihappe kineetika kohta puuduvad. Lisaks on mitmetes seni avaldatud uurimistöodes [11], [12] võetud kineetika analüüsi aluseks orgaanilise süsiniku kogusisaldus või keemiline hapniku tarve, kuna märgoksüdatsiooni eesmärgiks on olnud orgaanilise materjali täielik lagundamine (reovete puhastamine). Seega puuduvad võrreldavad andmed ja ollakse siinkohal esimesed hindamaks oktaan- ja dekaandihappe reaktsioonikineetikat märgoksüdatsiooni tingimustes.

Dikarboksüülhappe ja hapniku vahel toimuva mittekatalüütilise reaktsiooni kiiruse võrrand on järgmine:

$$-\frac{dC_{DKH}}{dt} = k C_{DKH}^m C_{O_2}^n \quad (2.3)$$

kus C_{DKH} – dikarboksüülhappe kontsentratsioon ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),

t – reaktsiooni aeg (s),

k – reaktsiooni kiiruskonstant ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$),

m – reaktsiooni järk dikarboksüülhappe järgi,

n – reaktsiooni järk hapniku järgi,

C_{O_2} – hapniku kontsentratsioon ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Tehtud katsete põhjal leiti, et uuritav reaktsioon on hapniku järgi 0-järku. Samale järeldusele on jõutud ka mitmetes teistes töodes, kus on uuritud karboksüülhapete lagunemist märgoksüdatsiooni protsessis [8], [11], [33]. Seega võib hapniku kontsentratsiooni teguri valemist 2.3 välja jätta ning selle valemi lineariseerimisel saab järgmise võrrandi

$$\ln\left(-\frac{dC_{DKH}}{dt}\right) = \ln k + m \cdot \ln C_{DKH} \quad (2.4)$$

Valemist 2.4 järeldub, et kandes graafiku y-teljele naturaallogaritmide kontsentratsiooni tuletistest valitud ajahetkedel ning x-teljele dikarboksüülhappe kontsentratsiooni naturaallogaritmide samadel ajahetkedel, määrab kõvera tõus reaktsiooni järgu ning graafiku algordinaadi eksponent reaktsiooni kiiruskonstandi.

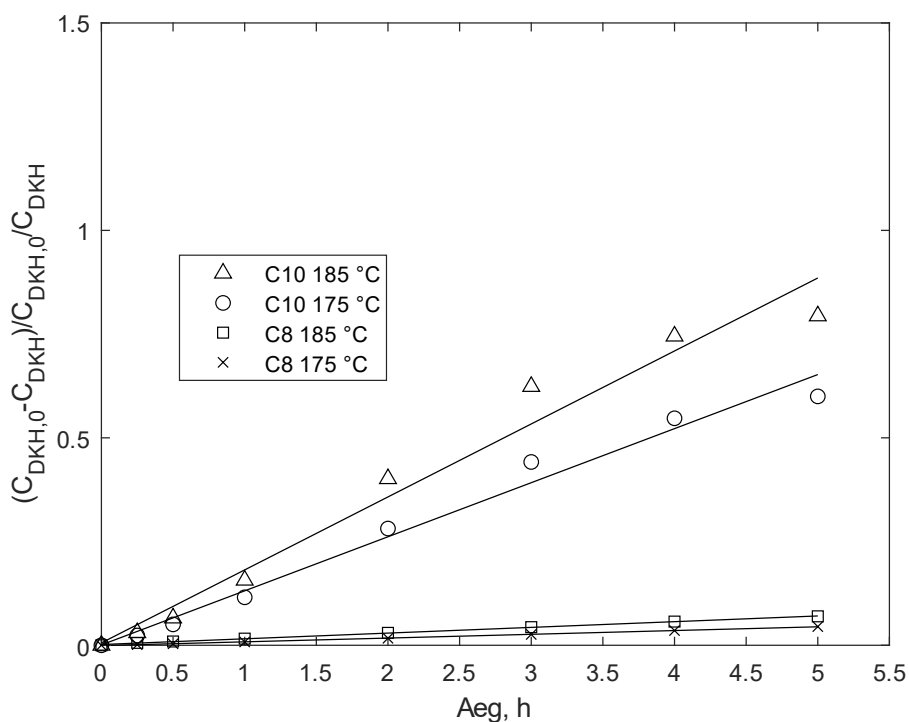
Antud töös leiti rakendatud märgoksüdatsiooni tingimustes oktaan- ja dekaandihappe reaktsiooni järguks 2. Tulemus on mõnevõrra üllatav, kuna varasemates uurimistöodes madalmolekulaarsete orgaaniliste ühendite oksüdatsiooni kohta analoogses protsessis on reaktsiooni järguks määratud enamasti 1 [8], [12] (vt ka peatükk 1.3). Kõrgemaid reaktsioonijärke on täheldatud näiteks propeenihappe märgoksüdatsioonil (reaktsiooni järk 1,7), mida põhjendati paralleelse oksüdatsiooni reaktsiooniga mitmes reaktsioonitsentris [11]. Seega võib ka oktaan- ja dekaandihappe puhul järeldada, et leitud järk 2 on summaarne, kuna samaaegselt toimub hapniku liitumine dikarboksüülhappe ahela eri otstest ja paigust [31] (vt ka peatükk 1.3). Järeldust toetab ka tuvastatud vaheühendite rohkus (joonis 2.4).

Võrrandit 2.3 integreerides, saab 2-järku reaktsiooni jaoks järgmise valemi

$$\frac{C_{DKH,0} - C_{DKH}}{C_{DKH,0} \cdot C_{DKH}} = kt \quad (2.5)$$

kus $C_{DKH,0}$ – dikarboksüülhappe kontsentratsioon ajahetkel 0 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Valemist 2.5 on näha, et koostades oktaan- ja dekaandihappele vastavad kineetika sõltuvused, on sirgete tõusud reaktsiooni kiiruskonstandid. Oktaan- ja dekaandihappe teist järku reaktsiooni kineetika sõltuvused on toodud joonisel 2.9.



Joonis 2.9. Teist järku reaktsiooni kineetika sõltuvused oktaan- ja dekaandihappele

Eeldades Arrheniuse sõltuvust, saab reaktsiooni kiiruskonstandi jaoks kirjutada võrrandi

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.6)$$

kus A – eksponendieelne tegur ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$),

E_a – aktivatsioonienergia ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$),

R – universaalne gaasikonstant ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),

T – temperatuur (K).

Eeldades, et A on kasutatud tingimustel konstantne, võib Arrheniuse sõltuvuse esitada järgmiselt

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.7)$$

kus k_1 ja k_2 – reaktsiooni kiiruskonstandid erinevatel temperatuuridel ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$),

T_1 ja T_2 – vastavad temperatuurid (K).

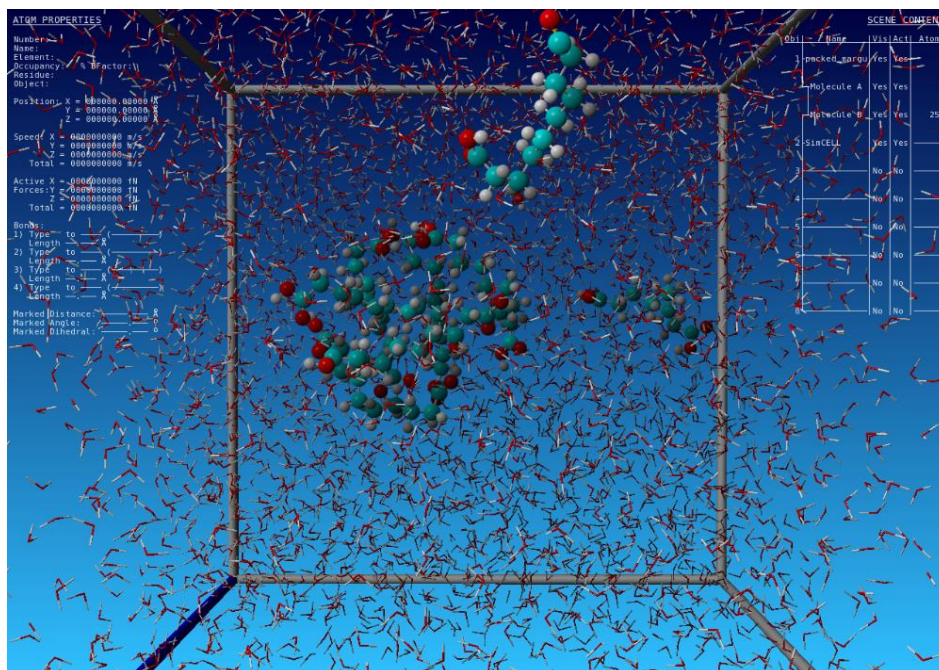
Aktivatsioonienergiat butaan- ja heksaandihappele leida ei saanud, kuna happed olid antud töö tingimustel stabiilsed. Leiti, et oktaan- ning dekaandihappe märgoksüdatsiooni aktivatsioonienergiad on vastavalt $81,75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ja $52,41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mis näitavad, et nende hapete märgoksüdatsiooni reaktsiooni kiirused on oluliselt mõjutatud temperatuurist. Oluline on aga mainida, et leitud järgud ning aktivatsioonienergiad on vaid hinnangulised ning kehtivad ainult antud töös kasutatud tingimustel (temperatuurid ja rõhud, reaktori materjal), millest võimalikud reaktsioonimehhanismid on tugevasti mõjutatud.

2.4. Valitud dikarboksüülhapete lagunemiskiiruste erinevuste analüüs

Erinevus oktaan- ja dekaandihappe reaktiivsuses ja aktivatsioonienergias märgoksüdatsiooni protsessis on märkimisväärne, kuigi ühendid erinevad ainult kahe metüleenrühma võrra. Erinevusi dikarboksüülhapete oksüdatsiooniulatuses sõltuvalt alifaatse ahela pikkusest on täheldatud varemgi. Näiteks on kirjeldatud, et temperatuuril $248 \text{ }^\circ\text{C}$ ja 10 bar hapniku rõhul laguneb butaandihape ligi 50% kiiremini kui heksaandihape [34].

Põhjuseid, miks pikema ahelaga dikarboksüülhapped lagunevad kiiremini kui lühema ahelaga dikarboksüülhapped, võib olla mitmeid. Nagu eespool mainitud võib esimese põhjusena välja tuua suurema reaktsioonitsentrite arvu pikkade süsinikahelatega karboksüülhapetel. F. Jin ja tema uurimisgrupp on kirjeldanud, kuidas hapnik liitub dikarboksüülhappe ahela eri otstest, nii α -, β - kui γ -süsinikule samaaegselt [30], [31]. Suurem reaktiivsete tsentrite arv võib lisaks tekitada rohkem reaktiivseid vaheühendeid ning viia ka seeläbi kiirema lagunemiseni [26].

Teise põhjusena on kirjanduses esile toodud asjaolu, et mida pikem on dikarboksüülhappe alifaatne osa, seda suurem on ahela kokkupõrke tõenäosus oksüdeerijaga [35]. On leitud, et dikarboksüülhapete puhul mõjutab alifaatse ahela pikkus oluliselt happe kolmedimensioonilist struktuuri ja peagruppide orientatsiooni [36], [37]. Lisaks ahela pikkusele on dikarboksüülhapete omadused seotud nende võimega moodustada vesiniksidemeid ja seeläbi dimeere, mil molekuli suurus kahekordistub (see põhjustab ka näiteks kõrgemaid keemistemperatuure) [38]. Antud töö edasiarendusena uuriti arvutuslikul meetodil (Tallinna Tehnikaülikooli vanemteadur A. Metsala poolt) valitud dikarboksüülhapete võimet moodustada klastreid. Leiti, et oktaan- ja dekaandihape võivad moodustada suuremaid klastreid kui dimeere, mis tõusevad paralleelselt pinnaga vee piirikihti. Seega mida pikema ahelaga on dikarboksüülhappe, seda suurem tõenäosus on sellel moodustada di- ja trimeere ning tõusta vee piirpinnale. Näide klatri moodustumisest on toodud joonisel 2.10.



Joonis 2.10. Klatri tekkimine dekaandihappe puhul (ümbrissetud vee molekulidest). Arvutused on läbi viidud vanemteadur A. Metsala poolt

Kolmanda põhjusena võib välja tuua, et dikarboksüülhapete lahustuvused vees (tabel 1.1) ja pindaktiivused (tabel 2.1) erinevad oluliselt. Mida pikem on dikarboksüülhappe alifaatne ahel, seda madalam on tema lahustuvus vees [1]. Näiteks butaan-, heksaan- ja oktaandihape lahustuvad töös kasutatud kontsentratsioonil juba toatemperatuuril, kuid dekaandihape on toatempeatuuril vees peaaegu lahustumatu. Temperatuuri tõustes aga lahustuvus paraneb [39]. Võib eeldada, et C₄, C₆ ja C₈ olid reaktsiooni alguspunktis (enne kuumutamist) vedelfaasis lahustunud, kuid C₁₀ esines sademena.

Selleks, et kirjeldada aine üleüldist kontsentratsiooni vedeliku pinna juures võib kasutada pindpinevuse mõistet [40], [41]. Nagu teada [40], [42], siis mida väiksem on vesilahuse pindpinevus, seda enam tõuseb pindaktiivne aine vedeliku piirikihti ja mõjutab vedeliku pindpinevust. Dikarboksüülhapete vesilahuste pindpinevust on varem mõõdetud mitmete autorite poolt [41], [43], [44]. Tabelisse 2.1 on toodud butaan-, heksaan- ja nonaandihappe vesilahuste pindpinevused kontsentratsioonidel, mis on lähedased antud töös kasutatutele (töö autorile teadaolevalt ei ole oktaan- ja dekaandihappele erinevatel kontsentratsioonidel varem pindpinevust mõõdetud). Antud uurimisprojekti raames on tehtud pindpinevuse mõõtmised C₄, C₆, C₈ ja C₁₀ vesilahustele, kuid tulemused on täiendamisel ja pole seega käesolevas töös kajastatud.

Tabelist 2.1 on näha, et pikemate ahelatega dikarboksüülhapete mõju vee pindpinevusele on oluliselt suurem kui lühemate ahelatega dikarboksüülhapete puhul. Seega võib püstitada hüpoteesi, mille kohaselt on pikkade süsinikahelatega dikarboksüülhapete lagunemine märgoksüdatsiooni protsessis kiire, kuna neil on sama kontsentratsiooni juures parem kokkupuude hapnikuga vee piirikihis.

Tabel 2.1. Dikarboksüülhapete pindpinevus (25 °C, atmosfäärirõhk) [41], [43], [44]

Aine	Kontsentratsioon, mol·L ⁻¹	Pindpinevus, mN·m ⁻¹
Butaandihape	0,02	71,7
Heksaandihape	0,015	70,7
Nonaandihape	0,01	61,2

2.4.1. Dekaaandihappe soolade stabiilsus

On teada, et karboksüülhapete soolad lahustuvad vees paremini ja on vähem pindaktiivsed kui karboksüülhapped ise [45]. Sama täheldati C₄, C₆, C₈ ja C₁₀

dikarboksüülhapete soola lahuste täiendavate pindpinevuse mõõtmistega (tulemused on täiendamisel ja pole seega antud töös kajastatud). Seetõttu püstitati hüpotees, et dekaandihappe konversioon märgoksüdatsioonis aluste ekvivalentidega võiks olla märgatavalt väiksem kui puhta ainega teostatud katse puhul. Selle tõestamiseks viidi läbi katsed dekaandihappe sooladega.

Vastavate eksperimentide läbiviimiseks lisati reaktsioonisegule 2 ekvivalenti (ekv) KOH, 2 ekv NaOH või 1 ekv Ca(OH)_2 hoides ülejäänud reaktsioonitingimused konstantsena (175 °C, 40 bar 50% lämmastiku ja 50% hapniku segu, 1 h). Kasutatud aluse hulk valiti vastavalt metalliaatomi oksüdatsiooniastmele selliselt, et dikarboksüülhappe mõlemad karboksüülhappe rühmad oleks dissotsieerunud kujul ning moodustaksid karboksülaadi. Välditi aluste lisamist liias, sest eelnevalt on teada, et aluse liig võib initsieerida orgaanilise hapete lagunemist läbi teiste (ioonsete) reaktsioonimehhanismide [15], [16].

Tabelist 2.2 on näha, et dekaandihappe lagunes tunduvalt vähem, kui lahustele olid eelnevalt lisatud aluste ekvivalendid (konversioonide erinevus oli ~ 0,4), mis toetab eelnevalt püstitatud hüpoteesi. Kõige väiksemat dekaandihappe konversiooni täheldati Ca(OH)_2 ekvivalendiga. Kuna dekaandihappe Ca-sool lahustub vees võrreldes Na- ja K-sooladega halvemini, vajub sade põhja (puhas dekaandihape tõuseb aga vee piirikihti) ning omab seetõttu veel halvemat kokkupuudet hapnikuga.

Tabel 2.2. Dekaaandihappe ja selle soolade stabiilsus märgoksüdatsioonis: 175 °C, 40 bar 50% N_2 ja 50% O_2 , 1 h, algkontsentratsioon 2 g/L

Lahus	Konversioon
Dekaandihape	0,53
Dekaandihape + KOH 2 ekv	0,14
Dekaandihape + NaOH 2 ekv	0,12
Dekaandihape + Ca(OH)_2 1 ekv	0,06

2.4.2. Monokarboksüülhapete ja nende Na-soolade stabiilsus

Veendumaks eespool tehtud järeldustes viidi stabiilsuse katsed läbi ka monokarboksüülhapetega kui dikarboksüülhapete analoogidega. On teada, et

monokarboksüülhapped on samuti pindaktiivsed ained [46], kuid nende alküülahelad ei asetse paralleelselt vedeliku pinnaga, vaid on suunatud pinnaga risti [41], [42], [47]. Pole aga selge, kuidas selline ahela asetus mõjutab oksüdatsiooniulatust. Näiteks oktaanhappe puhul on leitud, et 200 °C ja 15 bar õhu rõhu juures oksüdeerus 20 minutiga rohkem kui 70 % happest. Leiti, et vaheühenditena puudusid C₅-C₇ karboksüülhapped ning järeldati, et need küll tekivad, kuid lagunevad väga kiiresti [12]. Lisaks on täheldatud, et butaanhape vajab märgoksüdatsiooni protsessis lagunemiseks väga kõrgeid temperatuure (et saavutada 80 % lagunemist, tuleb kasutada temperatuure üle 300 °C ja viibimisaegu üle 1,5 h) [33].

Katsed valitud monokarboksüülhapetega teostati samal temperatuuril (175 °C) ja rõhul (40 bar 50% lämmastiku ja 50% hapniku segu), mida kasutati dikarboksüülhapete puhul. Reaktsiooniajaks valiti 1 h. Eksperimentideks monokarboksüülhapete sooladega lisati lahusesse 2 ekvivalenti NaOH-d.

Tabelist 2.3 on näha, et oktaan- ja dekaanhappe konversioon on kõrgem heksaan- ja butaanhappe konversioonist, mis peegeldab nende kiiremat lagunemist. Kui dikarboksüülhapete puhul (joonis 2.2) jäid butaan- ja heksaandihape stabiilseks, siis monokarboksüülhapete puhul täheldati butaan- ja heksaanhappe lagunemist. Ka oktaanhappe lagunes 1 h jooksul paremini kui oktaandihape (konversioon erines ~0,15 võrra). Monokarboksüülhapete sooladega on märgata sama trendi, mis dikarboksüülhapete soolade puhul – happed lagunesid vähem, kui lahusele oli eelnevalt lisatud aluse ekvivalent. Sellest võib järeldada, et pindaktiivsus mõjutab oluliselt orgaaniliste ühendite märgoksüdatsiooni konversioone.

Tabel 2.3. Monokarboksüülhapete ja nende Na-soolade konversioon: 175 °C, 40 bar 50% O₂ 50% N₂, 1 h, algkontsentratsioon 2 g·L⁻¹

Lahus	Konversioon
Dekaanhape	0,55
Dekaanhape + NaOH 1 ekv	0,08
Oktaanhape	0,30
Oktaanhape + NaOH 1 ekv	0,05
Heksaanhape	0,18
Heksaanhape + NaOH 1 ekv	0,08
Butaanhape	0,05
Butaanhape + NaOH 1 ekv	0,02

KOKKUVÕTE

Antud töö eesmärgiks oli uurida butaan-, heksaan-, oktaan- ja dekaandihappe reaktiivsust märgoksüdatsiooni protsessis. Butaan- ja heksaandihape kasutatud tingimustel ei lagunenu. Saavutamaks oktaandihappe lagunemist 20 % ulatuses oli tarvis rakendada vähemalt 175 °C temperatuuri ja aega 3 h. Dekaaandihappe konversioon temperatuuri 175 °C ja aja 2 h korral oli 0,78, mis näitab happe märgatavalt väiksemat vastupanu oksüdatsioonile.

Leiti, et oktaan- ja dekaandihappe reaktsiooni järk on 2. Hinnangulisteks aktivatsioonienergiateks saadi vastavalt 81,75 kJ/mol ja 52,41 kJ/mol, millest võib järeldada, et oktaan- ja dekaandihappe reaktsioonikiirused märgoksüdatsiooni protsessis on oluliselt mõjutatud temperatuurist.

Oktaan- ja dekaandihape reaktiivsus märgoksüdatsiooni protsessis erines märkimisväärselt. Töö käigus püstitati mitmeid hüpoteese seletamiseks pikemate süsinikahelatega dikarboksüülhapete erinevat lagunemiskiirust märgoksüdatsioonil. Oletati, et pikkade ahelatega dikarboksüülhapped lagunevad protsessis kiiremini, kuna neil on suurem võimalike reaktiivsete tsentrite arv. Lisaks eeldati, et pikkade ahelatega dikarboksüülhapete geomeetria ja dimeeride esinemine võib suurendada tõenäosust hapnik-happe kokkupuutele. Oletati, et erinevused võivad olla tingitud ka dikarboksüülhapete pindaktiivsusest, mistõttu on pikkade ahelatega dikarboksüülhapped enam koondunud lahuse piirikihti ja võivad omada seeläbi paremat kokkupuudet hapnikuga.

Täiendavateks uuringuteks teostati katsed sama süsinikuarvuga monokarboksüülhapetega ning mono- ja dikarboksüülhapete sooladega. Eksperimendid dekaandihappe sooladega näitasid 40 % madalamat konversiooni võrreldes puhta happe oksüdatsiooniga. Võrdluseks teostatud monokarboksüülhapete ja nende Na-soolade katsete puhul oli märgata sarnast trendi. Samuti täheldati, et monokarboksüülhapped lagunevad märgoksüdatsiooni protsessis samadel tingimustel paremini kui dikarboksüülhapped. Saadud tulemused on korrelatsioonis eelnevalt püstitatud hüpoteesiga, et pikemad dikarboksüülhapped võivad märgoksüdatsiooni protsessis laguneda paremini, kuna neil on sama kontsentratsiooni juures parem kokkupuude hapnikuga vee piirikihis.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the wet oxidation reactivity of butane-, hexane-, octane- and decanedioic acids. Butane- and hexanedioic acid showed no reactivity in the condition range studied. It is necessary to operate at temperatures of at least 175 °C and reaction times of 3 h to achieve a 20 % degradation of octanedioic acid. The conversion of decanedioic acid was 0,78 at 175 °C and 2 h, showing significantly lower resistance to oxidation.

The reaction was found to be of second order for octane- and decanedioic acid. The activation energies obtained were 81,75 kJ/mol and 52,41 kJ/mol respectively, showing high temperature dependence of the wet oxidation of these acids in the conditions studied.

The degradation of octane- and decanedioic acid was substantially different in the wet oxidation process and several assumptions were made to explain that phenomenon. It was hypothesized that these differences could be attributed to the number of reactive sites (functional groups) and reactivity of intermediates formed. In addition, it was suggested that the geometry and formation of dimers of long-chain dicarboxylic acids could enhance the probability of oxygen-acid attack. Furthermore, it was assumed that the differences could arise from the surface activity of the chosen dicarboxylic acids, allowing them to have better contact with oxygen in the interfacial layer of water.

Further experiments with the chosen dicarboxylic acids' monobasic counterparts and mono- and dicarboxylic acids' salts were carried out. Experiments with the salts of decanedioic acid had a 40 % lower conversion as opposed to the oxidation of pure acid. A similar trend was noted with the wet oxidation reactions of monocarboxylic acids and their sodium-salts. It was observed, that monocarboxylic acids oxidized more easily compared to dicarboxylic acids when the same conditions were applied. The obtained results correlate well with the aforementioned hypothesis, that long-chain dicarboxylic acids could degrade faster due to them having better contact with oxygen in the interfacial layer of water.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] B. Cornils and P. Lappe, "Dicarboxylic Acids, Aliphatic," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, vol. Wiley-VCH, pp. 1–19, 2005, doi: 10.1002/14356007.a08_523.
- [2] G. Mingrone, L. Castagneto-Gissey, and K. Macé, "Use of dicarboxylic acids in type 2 diabetes," *Br. J. Clin. Pharmacol.*, vol. 75, no. 3, pp. 671–676, 2013, doi: 10.1111/j.1365-2125.2012.04177.x.
- [3] A. G. Demesa, A. Laari, I. Turunen, and M. Sillanpa, "Alkaline Partial Wet Oxidation of Lignin for the Production of Carboxylic Acids," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 38, no. 12, pp. 2270–2278, 2015, doi: 10.1002/ceat.201400660.
- [4] S. Irmak, J. Kang, and M. Wilkins, "Depolymerization of lignin by wet air oxidation," *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 9, no. December 2019, p. 100377, 2020, doi: 10.1016/j.biteb.2019.100377.
- [5] Z. V. Proskurjakov, V. A.; Soloveichik, "Окисление Горючих Сланцев Кислородом Воздуха. Окисление Водно-Щелочной Суспензии Гдовского Сланца в Автоклаве (Oxidation of Oil Shale by Atmospheric Oxygen. Oxidation of an Aqueous-Alkaline Suspension of Gdowski Shale in an Autoclave)," *Tr. Vsesoj. N.I.Instituta po Pererab. i Issl. Topl*, vol. 10, pp. 64–80, 1961.
- [6] Z. V. Proskurjakov, V. A.; Soloveichik, "Окисление Горючих Сланцев Кислородом Воздуха. Окисление Гдовских Сланцев При Непрерывной Подаче Воздуха. (Oxidation of Oil Shale by Atmospheric Oxygen. Oxidation of Gdov Shales with Continuous Air Supply.)," *Tr. Vsesoj. N.I.Instituta po Pererab. i Issl. Topl*, vol. 10, pp. 81–90, 1961.
- [7] S. T. Kolaczowski, P. Plucinski, F. J. Beltran, F. J. Rivas, and D. B. McLurgh, "Wet air oxidation: A review of process technologies and aspects in reactor design," *Chem. Eng. J.*, vol. 73, no. 2, pp. 143–160, 1999, doi: 10.1016/S1385-8947(99)00022-4.
- [8] V. S. Mishra, V. V. Mahajani, and J. B. Joshi, "Wet Air Oxidation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 2–48, 1995, doi: 10.1021/ie00040a001.
- [9] L. Zhou, H. Cao, C. Descorme, and Y. Xie, "Phenolic compounds removal by wet air oxidation based processes," *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–20, 2018, doi: 10.1007/s11783-017-0970-2.

- [10] T. P. Silverstein and S. T. Heller, "PKa Values in the Undergraduate Curriculum: What Is the Real pKa of Water?," *J. Chem. Educ.*, vol. 94, no. 6, pp. 690–695, 2017, doi: 10.1021/acs.jchemed.6b00623.
- [11] R. V. Shende and J. Levec, "Subcritical aqueous-phase oxidation kinetics of acrylic, maleic, fumaric, and muconic acids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 1, pp. 40–47, 2000, doi: 10.1021/ie990385y.
- [12] J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, E. Nebot, and E. J. Martínez-de-la-Ossa, "Wet air oxidation of long-chain carboxylic acids," *Chem. Eng. J.*, vol. 100, no. 1–3, pp. 43–50, 2004, doi: 10.1016/j.cej.2003.11.027.
- [13] R. V. Shende and J. Levec, "Wet oxidation kinetics of refractory low molecular mass carboxylic acids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 10, pp. 3830–3837, 1999, doi: 10.1021/ie9902028.
- [14] F. J. Rivas, S. T. Kolaczowski, F. J. Beltran, and D. B. McLurgh, "Hydrogen peroxide promoted wet air oxidation of phenol: Influence of operating conditions and homogeneous metal catalysts," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 74, no. 5, pp. 390–398, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199905)74:5<390::AID-JCTB64>3.0.CO;2-G.
- [15] S. K. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad, K. Föger, D. B. Akolekar, and S. C. Grocott, "Wet oxidation and catalytic wet oxidation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 4, pp. 1221–1258, 2006, doi: 10.1021/ie051059n.
- [16] K. Kaldas, G. Preegel, K. Muldma, and M. Lopp, "Reactivity of Aliphatic Dicarboxylic Acids in Wet Air Oxidation Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, pp. 10855–10863, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b01643.
- [17] "Adipic Acid Market 2020," 2020. [Online]. Available: <https://www.marketwatch.com/press-release/adipic-acid-market-2020-top-countries-data-global-analysis-size-growth-defination-opportunities-and-forecast-to-2026-2020-02-05>.
- [18] I. Q. Peñate, G. Lesage, P. Cognet, and M. Poux, "Clean synthesis of adipic acid from cyclohexene in microemulsions with stearyl dimethyl benzyl ammonium chloride as surfactant: From the laboratory to bench scale," vol. 200–202, no. August 2012, pp. 357–364, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.06.041.
- [19] R. Veski and S. Veski, "ALIPHATIC DICARBOXYLIC ACIDS FROM OIL SHALE

- ORGANIC MATTER – HISTORIC REVIEW," *Oil Shale*, vol. 36, no. 1, pp. 76–95, 2019, doi: 10.3176/oil.2019.1.06.
- [20] G. Li *et al.*, "Advances in microbial production of medium-chain dicarboxylic acids for nylon materials," *React. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 221–238, 2020, doi: 10.1039/c9re00338j.
- [21] M. Takeuchi *et al.*, "Production of dicarboxylic acids from novel unsaturated fatty acids by laccase-catalyzed oxidative cleavage," *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, vol. 80, no. 11, pp. 2132–2137, 2016, doi: 10.1080/09168451.2016.1200457.
- [22] J. Kang, S. Irmak, and M. Wilkins, "Conversion of lignin into renewable carboxylic acid compounds by advanced oxidation processes," *Renew. Energy*, vol. 135, pp. 951–962, 2019, doi: 10.1016/j.renene.2018.12.076.
- [23] D. J. Cronin, X. Zhang, J. Bartley, and W. O. S. Doherty, "Lignin Depolymerization to Dicarboxylic Acids with Sodium Percarbonate," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 7, pp. 6253–6260, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b01208.
- [24] P. Blokker, P. Van Bergen, R. Pancost, M. E. Collinson, J. W. De Leeuw, and J. S. Sinninghe Damste, "The chemical structure of gloeocapsomorpha prisca microfossils: Implications for their origin," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 65, no. 6, pp. 885–900, 2001, doi: 10.1016/S0016-7037(00)00582-2.
- [25] S. Bajc, A. Amblès, C. Largeau, S. Derenne, and D. Vitorović, "Precursor biostructures in kerogen matrix revealed by oxidative degradation: Oxidation of kerogen from estonian kukersite," *Org. Geochem.*, vol. 32, no. 6, pp. 773–784, 2001, doi: 10.1016/S0146-6380(01)00042-0.
- [26] J. Tardio, S. K. Bhargava, S. Eyer, and D. B. Akolekar, "Low-Temperature Wet Oxidation of Sodium Salts of Low Molecular Weight Mono- and Dicarboxylic Acids in Synthetic Bayer Liquor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 3, pp. 669–674, 2004, doi: 10.1021/ie030196m.
- [27] S. Imamura, "Catalytic and noncatalytic wet oxidation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 5, pp. 1743–1753, 1999, doi: 10.1021/ie980576l.
- [28] G. Chen, L. Lei, and P. L. Yue, "Wet oxidation of high-concentration reactive dyes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 5, pp. 1837–1843, 1999, doi:

10.1021/ie980617d.

- [29] R. V. Shende and V. V. Mahajani, "Kinetics of Wet Oxidation of Formic Acid and Acetic Acid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 11, pp. 4809–4814, 1997, doi: 10.1021/ie970048u.
- [30] F. Jin, J. Cao, H. Enomoto, and T. Moriya, "Identification of oxidation products and oxidation pathways of high molecular weight dicarboxylic acids under hydrothermal condition," vol. 39, pp. 80–88, 2006, doi: 10.1016/j.supflu.2006.01.015.
- [31] F. Jin, J. Cao, A. Kishita, H. Enomoto, and T. Moriya, "Oxidation reaction of high molecular weight dicarboxylic acids in sub- and supercritical water," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 44, no. 3, pp. 331–340, 2008, doi: 10.1016/j.supflu.2007.09.004.
- [32] A. Tungler, E. Szabados, and A. M. Hosseini, "Wet Air Oxidation of Aqueous Wastes," *Wastewater Treat. Eng.*, 2015, doi: 10.5772/60935.
- [33] J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, E. Nebot, and E. J. Martínez-de-la-Ossa, "Kinetics and mechanism of wet air oxidation of butyric acid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 12, pp. 4117–4122, 2006, doi: 10.1021/ie060103b.
- [34] N. Imamura, Sei-ichiro; Kinunaka, Hiroshi ; Kawabata, "The Wet Oxidation of Organic Compounds Catalyzed by Co-Bi Complex Oxide," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 55, no. 11, pp. 3679–3680, 1982, doi: 10.1246/bcsj.55.3679.
- [35] O. V. Nepotchatykh and P. A. Ariya, "Degradation of dicarboxylic acids (C2-C9) upon liquid-phase reactions with O₃ and its atmospheric implications," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 15, pp. 3265–3269, 2002, doi: 10.1021/es0114310.
- [36] C. D. Cappa, E. R. Lovejoy, and A. R. Ravishankara, "Determination of Evaporation Rates and Vapor Pressures of Very Low Volatility Compounds : A Study of the C 4 - C 10 and C 12 Dicarboxylic Acids," *J. Phys. Chem.*, vol. 111, no. 16, pp. 3099–3109, 2007, doi: 10.1021/jp068686q.
- [37] V. R. Thalladi, M. Nüsse, and R. Boese, "The Melting Point Alternation in α , ω - Alkanedicarboxylic Acids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 4, pp. 9227–9236, 2000, doi: 10.1021/ja0011459.
- [38] G. Di Nicola, G. Coccia, and M. Pierantozzi, "A new equation for the surface tension of carboxylic acids," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 417, pp. 229–236, 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2016.03.001.

- [39] E. C. Attané and T. F. Doumani, "Solubilities of Aliphatic Dicarboxylic Acids in Water," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 41, no. 9, pp. 2015–2017, 1949, doi: 10.1021/ie50477a043.
- [40] S. Badban, "Adsorption and Ionization of Carboxylic Acids at the Air/Water Interface," Curtin University, 2017.
- [41] N. A. Valley, P. G. Blower, S. R. Wood, K. L. Plath, L. E. McWilliams, and G. L. Richmond, "Doubling down: Delving into the details of diacid adsorption at aqueous surfaces," *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 26, pp. 4778–4789, 2014, doi: 10.1021/jp501498h.
- [42] P. G. Blower, S. T. Ota, N. A. Valley, S. R. Wood, and G. L. Richmond, "Sink or Surf: Atmospheric Implications for Succinic Acid at Aqueous Surfaces," *J Phys Chem A*, vol. 117, no. 33, pp. 7887–7903, 2013, doi: 10.1021/jp405067y.
- [43] E. Aumann, L. M. Hildemann, and A. Tabazadeh, "Measuring and modeling the composition and temperature-dependence of surface tension for organic solutions," *Atmos. Environ.*, vol. 44, no. 3, pp. 329–337, 2010, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.10.033.
- [44] H. Vanhanen, J., Hyvärinen, A.-P., Anttila, T., Raatikainen, T., Viisanen, Y., and Lihavainen, "Ternary solution of sodium chloride, succinic acid and water; surface tension and its influence on cloud droplet activation," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 4595–4604, 2008, doi: 10.5194/acp-8-4595-2008.
- [45] N. M. Kovalchuk and D. Vollhardt, "Auto-oscillation of surface tension: Effect of pH on fatty acid systems," *Langmuir*, vol. 26, no. 18, pp. 14624–14627, 2010, doi: 10.1021/la1023778.
- [46] S. Enami, M. R. Hoffmann, and A. J. Colussi, "In situ mass spectrometric detection of interfacial intermediates in the oxidation of RCOOH(aq) by gas-phase OH-radicals," *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 23, pp. 4130–4137, 2014, doi: 10.1021/jp503387e.
- [47] S. Enami, M. R. Hoffmann, and A. J. Colussi, "Stepwise oxidation of aqueous dicarboxylic acids by gas-phase OH radicals," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 527–534, 2015, doi: 10.1021/jz502432j.