

РЕГЕНЕРАЦІЯ НАФТОПРОДУКТІВ

О.Б. ІГУМЕНЦЕВА, О.О. ЛЕЩЕНКО, К.А. АРХИПЕНКО

Національний авіаційний університет, м. Київ

Описано результати експериментальних досліджень, які показують залежність між величиною граничного дифузійного струму і довжиною вуглеводневого радикалу, а також залежність цих параметрів від зміни концентрації для окремо взятої кислоти.

Результати досліджень дозволяють говорити про можливість вибору оптимальної концентрації карбонових кислот при регенерації олив за допомогою електросинтезу.

Ключові слова: *потенціостат, потенціостатичні криві електродний потенціал, приелектродна концентрація деполяризатора, дифузійний струм, дифузія.*

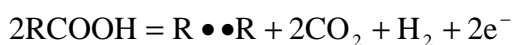
Вступ. Утворення карбонових кислот, як кінцевого продукту окиснення нафтопродуктів, призводить до погіршення їх якості. Так, наприклад, за умовами експлуатації трансформаторних олив їх вибраківка ведеться за значень кислотного числа 0,6 мг КОН на 1г оливи, тоді як кислотне число свіжої оливи за ГОСТ 982 має бути рівний 0,05 мг КОН на 1г оливи.

Органічні кислоти підвищують корозійну активність середовища, його в'язкість, змінюють тепло- та електропровідність, погіршують антифрикційні властивості [1, 2], сприяють нагаро- та смолоутворенню.

Існує багато способів регенерації нафтопродуктів, але всі вони не вирішують повною мірою проблеми регенерації нафтопродуктів. Крім того в ході застосування більшості методів утворюються нові відходи, які вимагають утилізації.

Дана робота присвячена застосуванню, перетворення карбонових кислот у вуглеводні, синтезу Кольбе для електрохімічної регенерації нафтопродуктів.

В даній формулі показана реакція Кольбе в загальному вигляді,



звідки видно утворення нового алкану у результаті димеризації, з відщепленням CO_2 , двох радикалів карбонових кислот. Для проведення електролізу необхідно знати умови, за яких відбувається процес. Зокрема визначити потенціал, який накладається на комірку.

Матеріали і методи досліджень.

Для визначення потенціалу використовувалися поляризаційні платини. У якості робочого електрода анодом виступала платинова пластина площею 1 cm^2 , катод (допоміжний електрод) – платиновий дріт. Електрод порівняння – хлорсрібний електрод. Процес проводили на потенціостаті П 5827м. за постійної температури 20°C , яка підтримувалася термостатом ЕЛМІ Т 203. Точність підтриманої температури до $0,1^\circ \text{C}$.

Процес перебігу електрохімічної реакції відстежували за допомогою поляризаційних кривих.

Результати та їх обговорення.

Перед початком запису поляризаційних кривих необхідно визначити час встановлення стаціонарного потенціалу в системі. Для цього було побудовано залежність потенціалу системи від часу

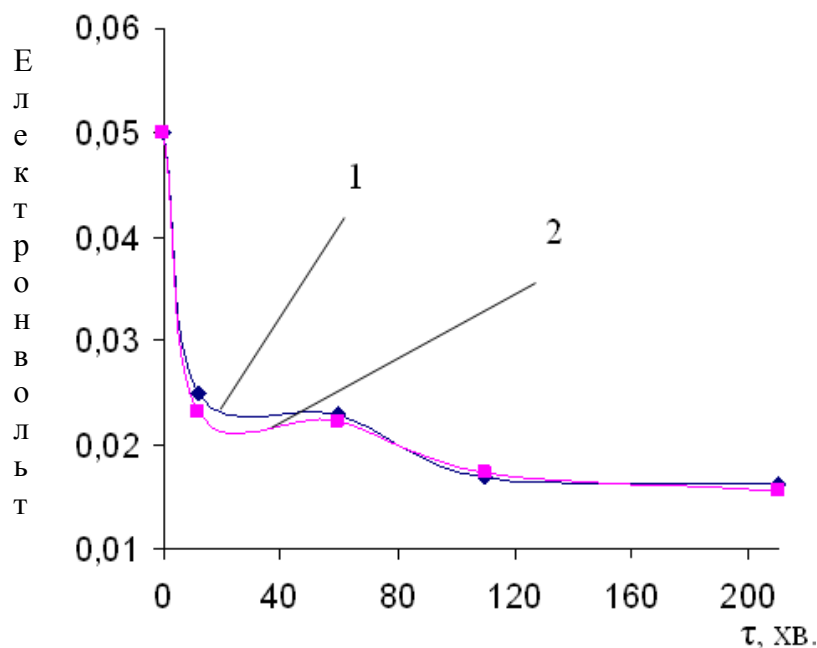


Рис.1. Кінетична крива залежності концентрації вихідної кислоти від часу перебігу електролізу 0,05 моль/л розчину оцтової кислоти ($E_a = 2,4$ В): 1 – за потенціометричним методом; 2 – за фотометричним методом.

Стаціонарний потенціал – це потенціал, необхідний для перебігу електрохімічної реакції. Стаціонарний потенціал досягається досить швидко протягом 25-30 хвилин. З цього потенціалу ми починали знімати анодну поляризаційну криву, що відповідає електрохімічній реакції відновлення масляної кислоти (рис. 2).

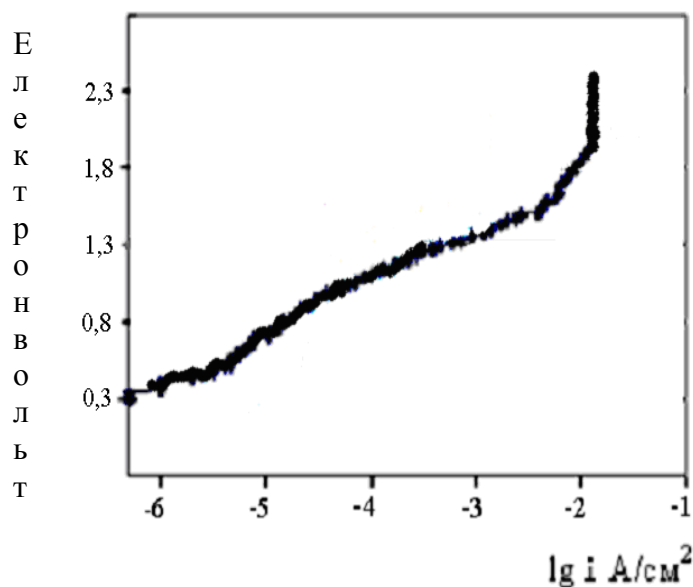


Рис.2. Анодна поляризаційна крива електро-окиснення масляної кислоти

$$\text{Pt/PtO}(\cdot\text{OH}) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- - e \rightarrow \text{Pt/PtO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2$$
 – рівняння відновлення масляної кислоти до пропанолу. На цій поляризаційній кривій (Рис.2.) зображено чітку ділянку дифузійного струму. Ця ділянка відображає процес електро – окиснення карбонової кислоти. Наявність дифузійного струму свідчить про дифузійну природу процесу електроокиснення. При достатньому зрушенні потенціалу електроду від рівноважного значення швидкість електрохімічної реакції стає досить високою, так що майже відразу ж після початку електролізу при цьому потенціалі приелектродна концентрація депольаризатора падає практично до нуля. Спільна швидкість електродного процесу у цьому випадку вже не залежить від потенціалу, а визначається швидкістю доставки депольаризатора до поверхні електроду.

При відсутності перемішування розчину доставка депольаризатора здійснюється лише шляхом дифузії і струм, який при цьому спостерігається, носить назву граничного дифузійного струму.

Дифузійний струм в даному випадку визначається концентрацією депольаризатора біля поверхні електроду.

Для підтвердження дифузійної природи даного процесу ми будували анодні поляризаційні криві для масляної кислоти різних концентрацій.

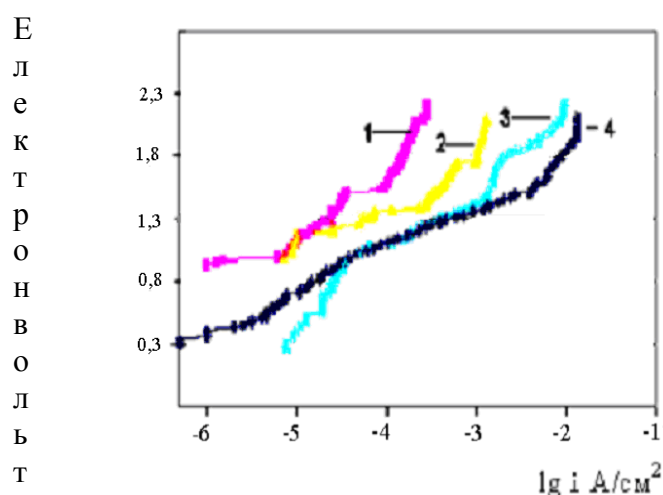


Рис. 3. Потенціостатичні поляризаційні криві платини у розчинах масляної кислоти різних концентрацій: 1 - 0,005; 2 – 0,01; 3-0,03; 4 – 0,05 моль/л

З наведеного рис. 3. видно, що при зниженні концентрації величина граничного струму дифузії знижується. Це зниження цілком відповідає рівнянню для граничного струму на плоскому електроді. Граничний дифузійний струм залежить від концентрації, інші величини для даної кислоти можна вважати постійними. Тоді залежність граничного струму від концентрації повинна бути лінійною і виходити з початку координат.

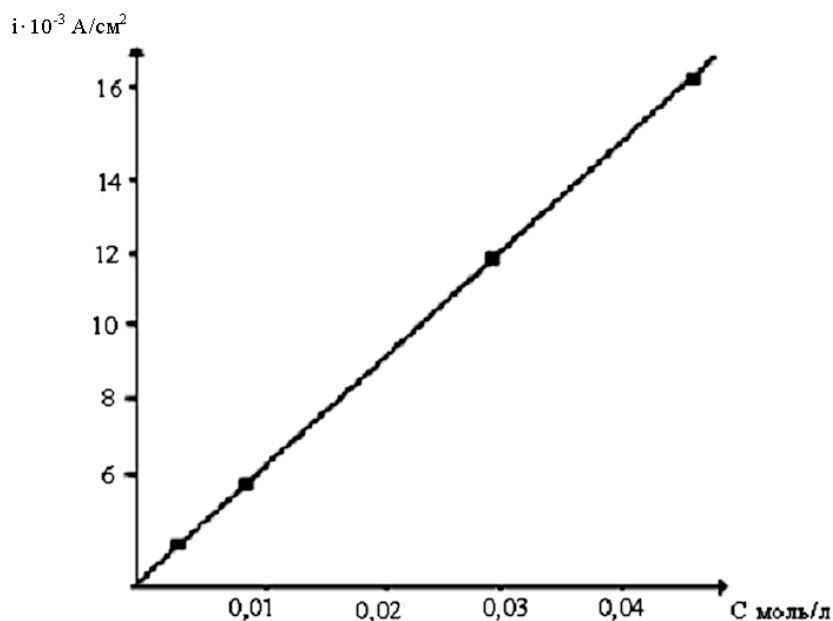


Рис.4. Залежність граничного дифузійного струму від концентрації

Дійсно, як можна бачити з рис. 4 залежність граничного струму від концентрації має лінійний характер, що підтверджує наші припущення про дифузійну природу процесу електроокиснення.

Можна припустити, що граничний дифузійний струм також повинен залежати від довжини радикалу кислоти, оскільки коефіцієнт дифузії завжди знижується при збільшенні молекулярної маси.

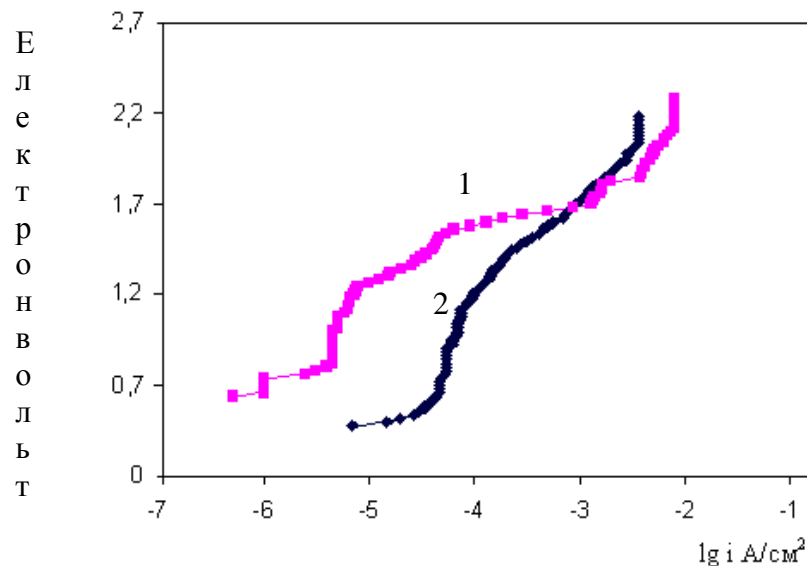


Рис. 5. Окислення масляної(1) та оцтової(2) кислоти. рН=8,20-8,24, t=20С⁰

Дійсно як показали поляризаційні вимірювання, приведені на рис. 5., при інших рівних умовах граничний струм і швидкість електроокиснення закономірно знижується при переході від оцтової кислоти до масляної

Приведена кінематична залежність електро-окиснення оцтової кислоти до вуглеводню при потенціалі, який відповідає граничного струму окиснення (приблизно 1,8-2,1В).

Процес протікає швидко і з достатньо великим виходом.

ВИСНОВКИ

1. Процес електрохімічного анодного окиснення контролюється стадією дифузії вихідних речовин до електроду. Про це свідчить наявність ділянки граничного струму на анодних поляризаційних кривих.

2. Дифузійний механізм підтверджується прямою залежністю граничного струму від концентрації.

3. Граничний струм залежить від складу карбонової кислоти і зменшується при збільшенні молекулярної маси кислоти, що можна пояснити зменшенням у такій самій послідовності коефіцієнту дифузії.

4. Процес електроокиснювальної регенерації, зумовлений перетворенням органічних кислот назад у вуглеводні, перебігає швидко з великим виходом 60-70 %.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Нафтопродукти. Метод визначення кислотності і кислотного числа. – ГОСТ 5985- 79 (СТ СЭВ 3963-83). – [Діючий з 1980-01-01]. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 9 с.

2. Шашкин П.И. Регенерация отработанных нефтяных олив / П.И. Шашкин, И.В. Брай. – М.: Химия, 1970. – 303 с.

3. Электрохимия органических соединений / [Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А.]. – Л.: Химия, 1968. – 600 с.

4. Электрохимия органических соединений. – М.: Мир, 1976. – 371 с.

5. Ільчак О.Б. Електрохімічні методи регенерації моторних олив / Ільчак О.Б., Ледовських В.М. // Матеріали І Міжнародної науково-технічної конференції “Проблеми хіммотології”. – К.: НАУ, 2006. – С. 121–124.

6. Ільчак О.Б. Анодне окиснення солей органічних кислот / О.Б. Ільчак, С.О. Зубенко, В.М. Ледовських // Вісник НАУ. – К.: НАУ, 2008. – С. 132–136.

7. Гуреев А.А. Химмотология / А.А. Гуреев, И.Г. Фукс, В.Л. Лашхи. – М.: Химия, 1986. – 368 с.

8. Шашкин П.И. Регенерация отработанных нефтяных олив / П.И. Шашкин, И.В. Брай. – М.: Химия, 1970. – 303 с.

9. Изгарышев Н.А. Электрохимия и ее техническое применение / Н.А. Изгарышев. – Л.: Науч хим–техн. изд. Всехимпром ВСНХ СССР, 1930. – 466 с.

10. Уидон Б. Электрохимическая реакция по Кольбе / Б. Уидон // Сб. Успехи органической химии. Т. 1. – М., 1963. – С. 250.

11. Манн Ч. Электрохимические реакции в неводных системах / Ч. Манн, К. Барнес. – М.: Химия, 1974. – 479 с.

РЕГЕНЕРАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

О.Б. ИГУМЕНЦЕВА, О.А. ЛЕЩЕНКО, К.А. АРХИПЕНКО

Национальный авиационный университет, г. Киев

Описаны результаты экспериментальных исследований, которые показывают зависимость между величиной предельного диффузионного тока и длиной углеводородного радикала, а также зависимость этих параметров от изменения концентрации для отдельно взятой кислоты.

Результаты исследований позволяют говорить о возможности выбора оптимальной концентрации карбоновых кислот при регенерации масел с помощью электросинтеза.

Ключевые слова: *потенциостат, потенциостатические кривые, электродный потенциал, приэлектродная концентрация деполаризатора, диффузионный ток, диффузия.*

REGENERATION OF PETROLEUM PRODUCTS

O.B. IGUMENTSEVA, O.O. LESCHENKO, K.A. ARCHIPENKO

National Aviation University, Kiev

This paper describes experimental results that show the relationship between the magnitude of the limiting diffusion current and the length of the hydrocarbon radical, and the dependence of these parameters on changes in concentration for a single acid.

Research results suggest the possibility of choosing the optimal concentration of carboxylic acids in oils by regeneration electrosynthesis.

Key words: *potentiostat, potentiostatic curves electrode potential, near-electrode concentration of depolarizer, the diffusion current diffusion.*