

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 620.197.3

В.М. Ледовських, д.х.н., проф.
О.Б. Ільчак, асист.

ВПЛИВ СКЛАДУ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕС ЇХ АНОДНОГО ОКИСНЕННЯ

Національний авіаційний університет

Досліджено залежність граничного дифузійного струму анодного окиснення карбонових кислот за реакцією Кольбе від довжини їх вуглеводневого радикала та концентрації розчинів. Показано, що граничний дифузійний струм закономірно спадає в разі розведення розчинів (лінійно) і збільшення вуглеводневого радикала в молекулі карбонової кислоти, через відповідне зменшення коефіцієнта дифузії речовини.

граничний дифузійний струм, густина струму, деполяризатор, електроокиснення, електросинтез Кольбе, коефіцієнт дифузії, потенціал

Постановка проблеми

Кінцевим продуктом окиснення нафтопродуктів, які зазнають небажаних перетворень під час зберігання та транспортування, є карбонові кислоти, наявність яких призводить до значного погіршення якості нафтопродуктів.

Кислотне число не повинно перевищувати 0,05 мг КОН на 1 г оливи [1; 2].

У роботі розглянуто електросинтез Кольбе [3; 4] – один із методів регенерації окиснених вуглеводнів, зокрема відпрацьованих оливи [5; 6].

Зміст електросинтезу Кольбе полягає в перетворенні карбонових кислот на вуглеводні зі збільшеною молекулярною масою.

Для вибору оптимальних умов проведення електролізу та визначення робочого потенціалу електроду (або густини струму), необхідно знати залежність між струмом і потенціалом електроду, яка виражається у вигляді поляризаційних або вольтамперних кривих.

Якщо стадією, що визначає швидкість анодного процесу, є дифузія деполяризатора до електроду, то на кривих залежності між струмом і потенціалом виникає ділянка граничного дифузійного струму, густина якого контролює загальну швидкість перебігу електродного процесу.

Тому важливим є дослідження залежності зазначеного струму від концентрації деполяризатора та будови його молекули.

Мета роботи – дослідження залежності величини дифузійного струму електроокиснення карбонових кислот від їх концентрації та радикала, які є факторами, що впливають на ефективність перебігу електросинтезу Кольбе.

Крім того, на підставі потенціостатичних вимірювань необхідно визначити значення граничного дифузійного струму, а також робочого анодного потенціалу електросинтезу Кольбе для процесів регенерації оливи.

Теоретичні відомості

Характер поляризаційної кривої деполяризатора на плоскому платиновому електроді можна пояснити так.

У разі достатнього збільшення потенціалу швидкість електрохімічної реакції стає досить високою і приелектродна концентрація деполяризатора падає майже до нуля, тому загальна швидкість електродної реакції починає визначатися швидкістю дифузії речовини до поверхні електроду.

У зв'язку з цим на поляризаційній кривій виникає ділянка граничного струму.

Якщо поверхнева концентрація речовини $c = 0$, у разі її лінійної дифузії рівняння граничного дифузійного струму для плоского електроду має вигляд [3]:

$$I_o = nSFC \sqrt{\frac{D}{\pi t}}, \quad (1)$$

де n – кількість електронів;

S – площа аноду;

F – стала Фарадея;

C – концентрація;

D – коефіцієнт дифузії;

t – час.

Таким чином, величина дифузійного струму для плоского електроду прямолінійно залежить від концентрації речовини у розчині та змінюється обернено пропорційно кореню квадратному з часу електролізу.

Для густини струму

$$i_d = \frac{I_d}{S} \quad (2)$$

дифузії речовин рівняння (2) перетворюється на

$$i_d = nFC\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

Можна вважати, що за незмінних умов густина граничного дифузійного струму прямо пропорційна концентрації деполяризатора.

Експериментальна частина

Для визначення можливості застосування реакції Кольбе для регенерації відпрацьованих олив були досліджені потенціостатичні поляризаційні анодні криві у водних розчинах солей карбонових кислот на гладкому платиновому аноді з використанням установки, що складається з потенціостата П-5827М і триелектродної термостатованої (термостат ЕЛМІ Т2.03) комірки, в якій робочим (пластинка) і допоміжним (дріт) електродами була платина, електродом порівняння – хлоросрібний електрод.

Потенціали задавалися ступенево шагом 10 мВ, і їх значення перераховувалися на нормальну водневу шкалу.

Для вимірювання сили струму застосовували міліамперметр М2020 зі змінними шкалами, причому на першому діапазоні одна мала поділка відповідала 1 мкА.

Катодний і анодний простір у комірці розділені скляною пористою перегородкою. Робоча температура становила 20°C, рН = 8,20–8,24, без перемішування [6].

Для зняття потенціостатичних поляризаційних кривих використовували розчини масляної кислоти концентрацією 0,005, 0,01, 0,03, 0,05 моль/л, нейтралізованої гідроксидом натрію (рН-метр «рН 150МА»), і вимірювали стаціонарний потенціал, який встановлюється з часом (рис. 1).

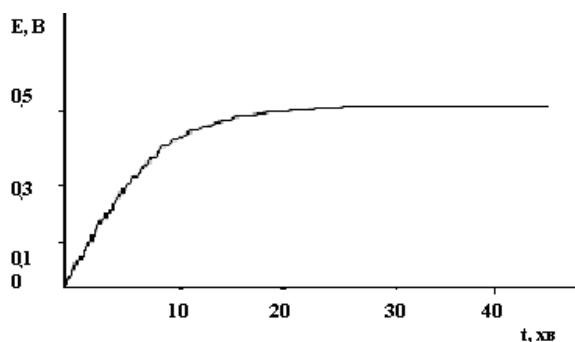


Рис. 1. Типовий графік встановлення стаціонарного потенціалу платинового електрода в розчинах з часом t

Як видно з рис. 1, стаціонарний потенціал платинового електрода у досліджуваних розчинах встановлюється досить швидко впродовж 25–30 хв.

Із цього потенціалу починали знімати анодну поляризаційну криву.

Анодну поляризаційну криву, зняту починаючи від стаціонарного потенціалу для 0,05 н розчину масляної кислоти, показано на рис. 2.

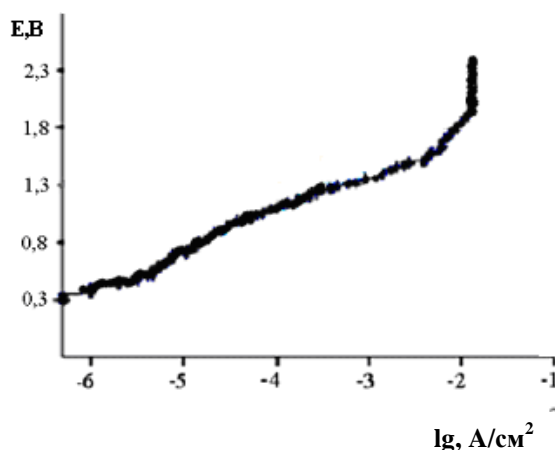


Рис. 2. Потенціостатична поляризаційна крива платини у розчині 0,05 моль/л масляної кислоти (рН 8,20)

На кривій видно чітку ділянку граничного дифузійного струму. Вона відповідає процесу електроокиснення карбонової кислоти до відповідного вуглеводня і свідчить про дифузійну природу процесу.

Дифузійна природа процесів електроокиснення речовин підтверджується поляризаційними кривими для розчинів масляної кислоти різних концентрацій (рис. 3).

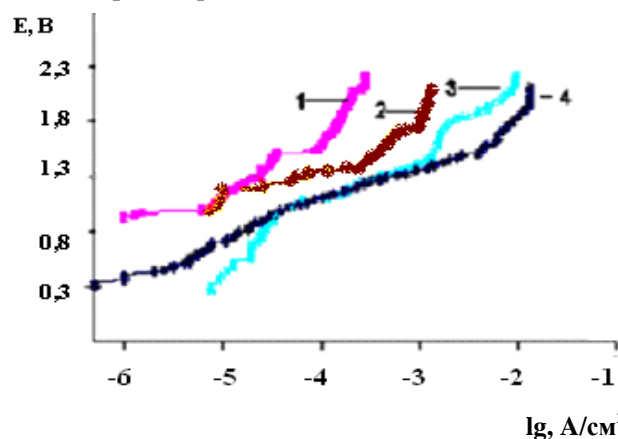


Рис. 3. Потенціостатичні поляризаційні криві платини у розчинах масляної кислоти різних концентрацій:
1 – 0,005 моль/л;
2 – 0,01 моль/л;
3 – 0,03 моль/л;
4 – 0,05 моль/л

Під час виконання зазначених операцій з використанням стандартних розчинів солі масляної карбонової кислоти з відомими її концентраціями отримали залежності граничного дифузійного струму від концентрації розчину (рис. 4).

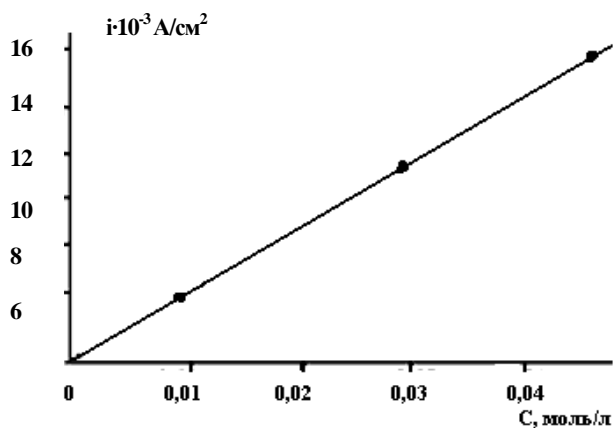


Рис. 4. Залежність граничного дифузійного струму процесу електроокиснення масляної кислоти від концентрації розчинів (рН–8, 20–8,24)

Із рис. 3, 4 видно, що зі збільшенням концентрації кислоти величина граничного струму дифузії збільшується. Це збільшення відповідає рівнянню граничного струму (1) на плоскому електроді.

У рівнянні (1) граничний дифузійний струм залежить від концентрації.

Інші величини для даної системи можна вважати постійними.

Тоді залежність граничного струму від концентрації має бути лінійною і виходити з початку координат, що спостерігається на практиці (рис. 4).

Результати дослідження залежності граничного дифузійного струму від довжини вуглеводневого радикала показано на рис. 5.

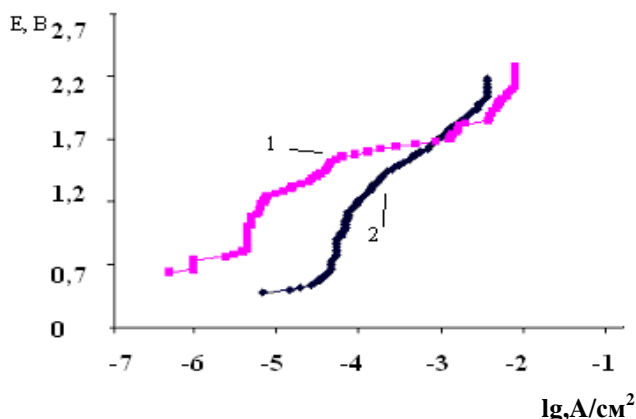
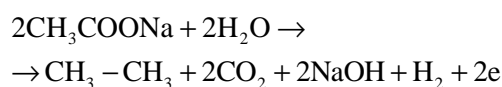


Рис. 5. Порівняння потенціостатичних поляризаційних кривих платини у розчинах 0,01 моль/л рН– 8,20 – 8,24: 1 – оцтової; 2 – масляної кислоти

Поляризаційні криві ілюструють залежність дифузійного струму електроокиснення від молекулярної маси карбонової кислоти.

Кінетику процесу електролізу водного розчину солі карбонової кислоти контролювали за величиною граничного дифузійного струму фотометричним та потенціометричним методами [5; 6].

Під час проведення електролізу граничний дифузійний струм електроокиснення речовин й оптична густина розчинів знижувалися, що свідчить про перетворення вихідної солі органічної кислоти в продукти її окиснення за реакцією Кольбе:



Концентрація розчину закономірно знижується, а вихід перетворення вихідної речовини досягає 60–70 % [6].

Висновки

1. Процес електрохімічного анодного окиснення водних розчинів карбонових кислот контролюється стадією дифузії вихідних речовин до електрода. Про це свідчить наявність ділянки граничного струму на анодних поляризаційних кривих.

2. Дифузійний механізм підтверджується прямою залежністю граничного струму електроокиснення карбонових розчинів від концентрації.

3. Граничний струм залежить від складу карбонової кислоти. Він зменшується за збільшенням молекулярної маси кислоти, що можна пояснити зменшенням у такій самій послідовності коефіцієнта дифузії.

4. Процес електрохімічної регенерації окиснених вуглеводневих середовищ зумовлений переведенням органічних кислот назад у вуглеводні, перебігає швидко з високим ступенем перетворення 60–70%.

Література

- ГОСТ 5985-79 (СТ СЭВ 3963-83). Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа. – М. : Госстандарт, 1979.
- Шашкин П.И. Регенерация отработанных нефтяных масел / П.И. Шашкин, И.В. Брай. – М.: Химия, 1970. – 303 с.
- Электрохимия органических соединений / А.П. Томилов, С.Г. Майрановский, М.Я. Фиошин, В.А. Смирнов. – Л.: Химия, 1968. – 600 с.
- Электрохимия органических соединений. – М.: Мир, 1976. – 371 с.

5. *Ільчак О.Б.* Електрохімічні методи регенерації моторних олів / О.Б. Ільчак, В.М. Ледовських // *Матеріали І Міжнар. наук.-техн. конф. «Проблеми хімотології»*. – 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*. – 2008. – №4. – С. 132–136.

Стаття надійшла до редакції 07.12.09

В.М. Ледовських, Е.Б. Ільчак

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАРБОНОВИХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ИХ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Национальный авиационный университет

деполяризатор, коэффициент диффузии, плотность тока, потенциал, предельный диффузионный ток, электроокисление, электросинтез Кольбе

Статья посвящена разработке электрохимического метода регенерации масел для регенерации продуктов окисления масел, которые образуются в процессе хранения, транспортировки и эксплуатации. Рассмотрен процесс анодного окисления карбоновых кислот и обоснована последовательность его протекания. В частности, с помощью поляризационных кривых показано, что процесс электрохимического анодного окисления контролируется стадией диффузии исходных веществ к электроду. Диффузионный механизм подтверждается прямой зависимостью предельного диффузионного тока электроокисления карбоновых кислот от концентрации растворов. С увеличением молекулярной массы уменьшается предельный ток, что объясняется уменьшением в такой же последовательности коэффициента диффузии. Процесс электрохимической регенерации окисленных углеводородных сред, обусловленный переводением органических кислот назад в углеводороды, происходит быстро с высокой степенью преобразования 60–70%. Рекомендации по регенерации масел приведены для процессов электрохимического окисления карбоксильных соединений и количественного контроля за данным процессом. Экспериментальные результаты, приведенные в виде графиков, свидетельствуют об эффективности метода физико-химического анализа.

Vladimir M. Ledovskyh, Elena B. Ilchak

THE INFLUENCE OF STRUCTURE OF CARBONIC ACIDS ON THE PROCESS OF ITS ANODIC OXIDATION

National Aviation University

density of current, depolarization, diffusion coefficient, electrooxidation, electrosynthesis by Kolbe, limiting diffusive current, potential

The article deals with a development of electrochemical method of regeneration of oils in order of its application for the regeneration of products, which forms at storage, transporting and usage of cooling-lubricant oils. The authors of this work have considered the process of anodic oxidation of carbonic acids and made an effort to ground the sequence of its proceeding. In particular, using the polarization curves obtained, it was shown, that process of electrochemical anodic oxidation is controlled by the stage of diffusion of initial materials to the electrode. Also the diffusive mechanism is confirmed by direct dependence of maximum diffusive current of electro-oxidation of carbonic acids as a function of concentration of solutions. The authors of the article explored dependence of the maximum current as a function of molecular mass of acid and have shown, that with the growth of molecular mass the maximum current decreases, the phenomena is explained by reduction in the same sequence the diffusion coefficient. The process of electrochemical regeneration of hydrocarbon mediums at oxidation is determined by the transition of organic acids backwards into hydrocarbons and takes place quickly with a high degree of transformation - 60-70%. Conclusions done by O.B. Ilchak and professor V.M. Ledovskih give rise to possibility to offer some recommendations concerning regeneration of cooling lubricant oils and enrich scientific information in the field of processes of electrochemical oxidation of carboxylic compounds and quantitative control over the given process. Experimental results presented in the articles such as the graphs testify in favor of efficiency of the method of physical- chemical analysis for the achievement of the given task.