

УДК 621.899 (045)

М.М. Захарчук, студ.
В.М. Ледовських, д.х.н., проф.

КАТОДНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ПРОДУКТІВ ОКИСНЕННЯ ОЛИВ

Розглянуто електрохімічне відновлення карбонільних сполук – одних із основних продуктів окиснення вуглеводнів олив. На основі експериментальних досліджень доведено принципову можливість відновлення кетонів до відповідних спиртів. Розроблено методику кількісного контролю за ходом процесу катодного відновлення, використовуючи метод окисно-відновного потенціометричного титрування.

The article provides the review of electrochemical reduction of carbonic compounds – those that are among main oxidation of oils hydrocarbons products. The principal possibility of ketons to alcohols reduction is proved in practice based on the experimental data. The methodical algorithm of quantitative control of the cathod reduction is developed, which uses the reduction-oxidizing potentiometric titration method.

Вступ

Широке використання паливно-мастильних матеріалів, зокрема мінеральних олив, у всіх галузях народного господарства зумовлює пошук способів відновлення їх якості в контексті експлуатаційних властивостей в умовах обмежених ресурсів нафтової сировини та з урахуванням екологічного аспекту.

У процесі експлуатації олив виникає проблема забезпечення їх стабільності.

Вуглеводні як базова складова оливи можуть піддаватися окисненню під дією таких факторів, як молекулярний кисень, вода, продукти корозії частин оливоохолоджувальних систем.

Унаслідок перебігу таких процесів в оливі відбувається накопичення продуктів окиснення вуглеводнів (альдегідів, кетонів, оксикислот, фенолів, смол та ін.) найчастіше у вигляді осаду, що призводить до погіршення або унеможливлення використання олив [1].

Методи регенерації олив та їх складових мають велике значення в сучасних умовах обмеженості ресурсів. Одним із таких методів є відновлення окиснених вуглеводнів олив.

З метою економічного використання нафтової сировини з урахуванням фактора складності отримання синтетичних олив створюються нові та вдосконалюються існуючі методи відновлення якості мінеральних олив.

Одним із напрямів таких досліджень є електрохімічний підхід вирішення цього питання.

Дослідження і публікації

Загальні принципи електровідновлення конкретних карбонільних сполук було закладено в роботах Й. Тафеля, Г. Шульца, Е. Поппа та ін. [2–4]. Ними запропоновано методики для електровідновлення окремих альдегідів, кетонів, кетоестерів,

можливі механізми процесів катодного відновлення кисневмісних органічних речовин, розглянуто вплив будови хімічної сполуки та умов електролізу на якісний і кількісний склад продуктів їх перетворень у катодних процесах.

Постановка завдання

З урахуванням потреби в розробленні ефективних методів відновлення якості олив було сформульовано такі завдання:

- провести катодне відновлення кетонних складових продуктів окиснення олив;
- розробити методику кількісного контролю за перебігом процесу, використовуючи метод окисно-відновного потенціометричного титрування та густину граничного струму електролізу;
- довести принципову можливість такого відновлення на основі конкретних експериментальних досліджень.

Теоретичні аспекти катодного відновлення продуктів окиснення олив

Карбонільна група має достатньо ясно виражену полярність завдяки зсуву електронів у бік атома кисню. Унаслідок цього зсуву вуглецевий атом карбонільної групи має позитивний заряд, завдяки чому адсорбція сполук, що містять карбонільну групу, у разі негативного заряду поверхні катода відбувається за цим вуглецевим атомом, що визначає характер процесу електровідновлення альдегідів і кетонів [5].

Унаслідок катодного відновлення карбонільних сполук можливе утворення декількох продуктів (рис. 1):

- вуглеводня I;
- спирту II;
- бімолекулярного продукту відновлення – пінаконону III;
- металорганічної сполуки, що виникає за рахунок взаємодії кетону з матеріалом катода.

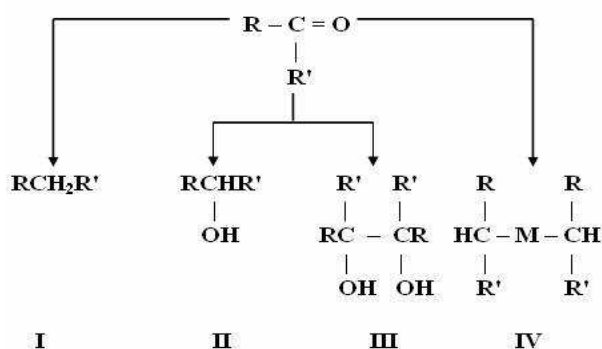


Рис. 1. Продукти катодного відновлення кетону

Переважне утворення того або іншого продукту значною мірою залежить від умов процесу електролізу.

Механізм електровідновлення карбонільних сполук найкраще вивчений для електрохімічного відновлення ароматичних альдегідів і кетонів на ртутному крапельному електроді.

У результаті було запропоновано дві теорії електровідновлення карбонільних сполук, одна з яких розглядає процес відновлення через утворення радикалів і протонованих комплексів, а друга – через утворення хемосорбованого комплексу [5].

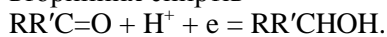
Відновлення альдегідів до первинних спиртів відбувається за схемою

$$-\text{CHO} + 2\text{e} + 2\text{H}^+ = -\text{CH}_2\text{OH}.$$

Заміщені альдегіди, наприклад α -гідроксиізобутаналь, утворюють відповідні спирти, якщо самі замісники не підлягають відновленню. Відновлення замісників може передувати відновленню карбонільної групи або відбуватися одночасно з ним.

Ароматичні альдегіди легко відновлюються до відповідних спиртів але на відміну від аліфатичних альдегідів, більш схильні перетворюватися на гліколі, особливо на катодах з високою перенапругою водню.

Кетони в аналогічних умовах відновлюються до вторинних спиртів



Нездатні до відновлення замісники в молекулі кетону не заважають відновленню карбонільної групи.

Прикладом може бути відновлення 2-гідроксил-3-метилпентанона-2 [3].

Алкілароматичні й ароматичні кетони при відновленні легко утворюють гідродимери, але часто можуть бути кількісно відновлені до спиртів.

У випадку заміщених кетонів може відновлюватись і замісник, а кінцевий продукт може утворюватись у результаті наступних за відновленням реакцій.

Найпоширенішою теорією електровідновлення кетонів є теорія з хемосорбованим комплексом, що була підтверджена в роботах багатьох дослідників [5]. Під час електровідновлення ацетону на свинцевому і кадмієвому електродах утворюється пропан як результат розкладання проміжної металорганічної сполуки. Враховуючи цей факт, схему електровідновлення ацетону можна зобразити у вигляді ланцюга послідовних перетворень (рис. 2).

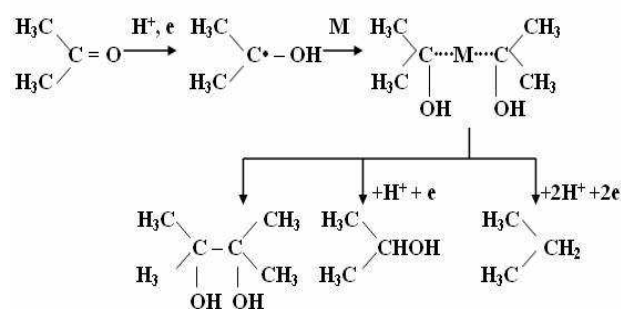


Рис. 2. Схема відновлення ацетону на свинцевому катоді

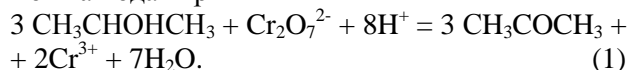
Для кількісного визначення основного продукту відновлення ацетону (ізопропілового спирту) та контролю за перебігом процесу електровідновлення кетону було розроблено методику окисно-відновного потенціометричного титрування.

Для визначення умов електровідновлення кетону, природи граничного струму уповільненої стадії електрохімічної реакції та відстеження процесу електролізу було застосовано метод зняття поляризаційних кривих на робочому свинцевому електроді.

Потенціометричні дослідження

Концентрацію ізопропанолу визначали за результатами його окисно-відновного титрування і вимірювання електродного потенціалу платиного електрода, зануреного в пробу реакційного середовища.

Як окисник (титрант) використовували 0,1 М водний розчин дихромату амонію, а як середовище – розчин сірчаної кислоти з концентрацією 0,5 моль/л, який забезпечував повне розчинення ізопропанолу протягом всього процесу титрування. Реакцію, яка відбувається під час титрування, можна подати рівнянням



Індикаторний потенціал платиного електрода вимірювали проти хлорсрібного електрода порівняння за допомогою високоомного вольтметра потенціостата П-5848.

Інтегральну криву потенціометричного титрування ізопропілового спирту за рівнянням (1) у координатах: потенціал платинового електрода – об'єм титранта (0,1 М розчин $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) зображено на рис. 3.

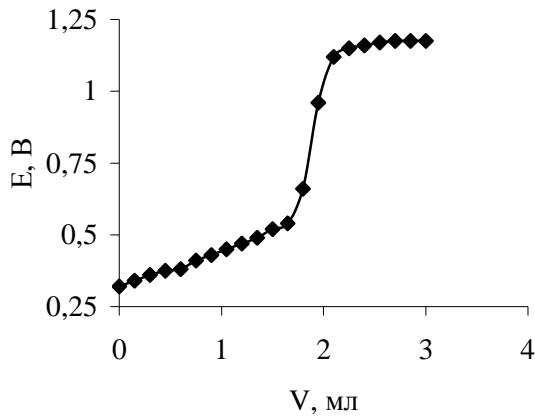


Рис. 3. Окисно-відновне потенціометричне титрування сульфатно-кислого розчину ізопропанолу

Значення потенціалів виміряно проти хлорсрібного електрода й перераховано на нормальну водневу шкалу.

Визначена стехіометрія реагентів, яка спостерігалася під час титрування, близька до стехіометрії, що надається рівнянням (1).

Диференціальну криву потенціометричного титрування ізопропанолу у координатах відношення зміни потенціалу платинового електрода до зміни об'єму титранта – об'єм титранта (0,1 М розчин $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) зображено на рис. 4.

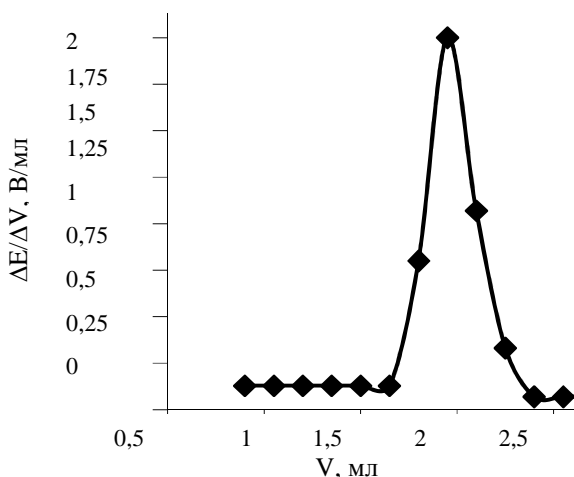


Рис. 4. Диференціальна крива окисно-відновного потенціометричного титрування сульфатно-кислого розчину ізопропанолу

Потенціали виміряно проти хлорсрібного електрода й перераховано на нормальну водневу шкалу. Обчислення вмісту ізопропанолу виконують за формулою

$$m_{\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3} = \frac{3Ve_{(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7} C_{M(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7} M_{\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3}}{1000},$$

де

$m_{\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3}$ – вміст домішки, г;

$Ve_{(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – еквівалентний об'єм титранта, мл;

$C_{M(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ – молярна концентрація титранта, моль/л;

$M_{\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3}$ – молярна маса домішки, г/моль.

Для експерименту, результати якого відображені на рис. 3, 4 було взято ізопропанол масою $m_0 = 0,0362$ г.

Вміст ізопропанолу у розчині, що аналізувався, становить:

$$m_{\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3} = \frac{3 \cdot 1,95 \cdot 0,1 \cdot 60}{1000} = 0,0351 \text{ г.}$$

Абсолютна і відносна похибки такі:

$\Delta = m_0$ (ізопропанолу) – m (ізопропанолу);

$\Delta = 0,0009$ г;

$\delta = (\Delta \cdot 100\%) / m_0$ (ізопропанолу);

$\delta = (0,0009 \cdot 100) / 0,0362 = 2,49 \%$.

Отже, цей метод ефективний для аналізу.

Поляризаційні дослідження

Характер поляризаційної кривої відновлення ацетону на твердому свинцевому електроді можна пояснити так.

За невеликої сили струму поверхнєве зменшення ацетону поповнюється за рахунок дифузії його молекул з інших, віддаленіших від поверхні катода, частин розчину. Тому спочатку зі збільшенням потенціалу струм відновлення зростає. Однак у подальшому відновлення ацетону йде так швидко, що процес дифузії не забезпечує підходу до поверхні катода достатньої кількості молекул. Тому попри подальше збільшення потенціалу, значення струму залишається без змін. Наявність на поляризаційній кривій граничного струму свідчить про дифузійний контроль процесу відновлення кетону.

Електроліз

Електроліз сульфатно-кислого розчину ацетону проводили, контролюючи потенціал, який визначали за допомогою поляризаційних досліджень (рис. 5).

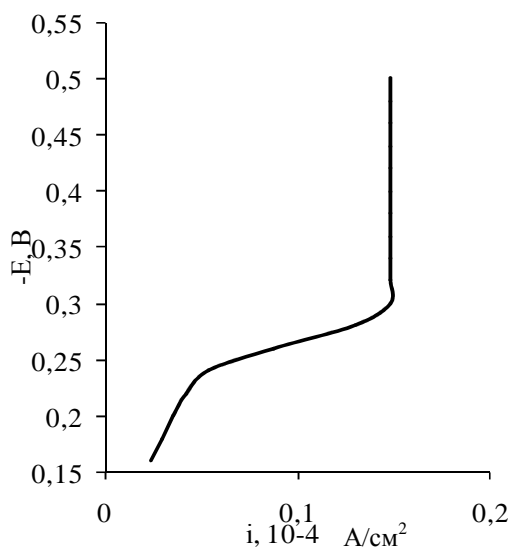


Рис. 5. Поляризаційна крива відновлення ацетону в кислому розчині на свинцевому електроді

Через певні проміжки часу відбирали проби для аналізу на вміст утвореного продукту – ізопропанолу. Результат електролізу показав залежність граничного струму відновлення кетону від часу (рис. 6) – зменшення його, а відповідно і концентрації ацетону з часом.

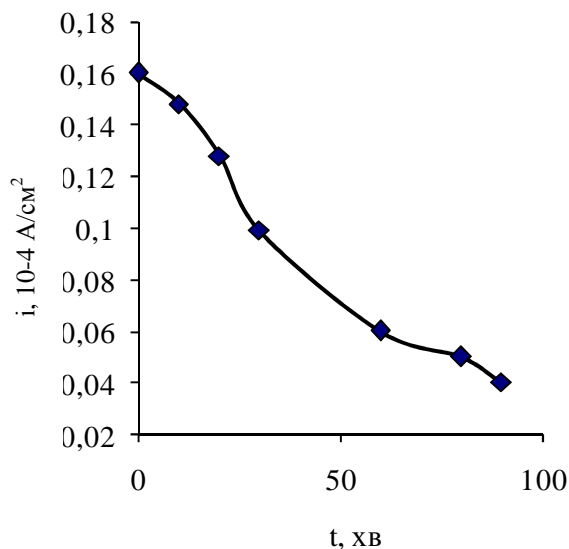


Рис. 6. Залежність граничного струму відновлення ацетону від часу електролізу

Аналіз проб

Для аналізу розчину ацетону, що відновлюється, на вміст утвореного ізопропанолу через фіксовані проміжки часу було відібрано сім проб.

За допомогою розробленої методики потенціометричного титрування визначали вміст ізопропілового спирту в кожній пробі.

Як видно з рис. 7, вихід ацетону сягає 89 % у разі проведення процесу електролізу протягом 83 хв.

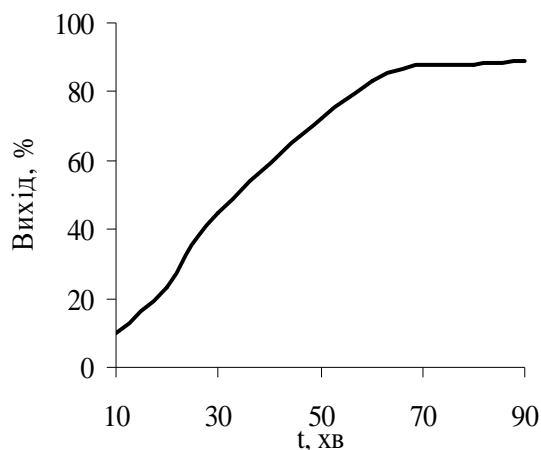


Рис. 7. Кінетична залежність виходу ізопропанолу у процесі катодного відновлення ацетону

Висновки

Органічні карбонільні сполуки здатні відновлюватися в кислих середовищах на свинцевому катоді до відповідних спиртів з високим виходом. Лімітуючою стадією процесу є дифузія вихідної речовини до поверхні електрода (дифузійна кінетика). Розроблено метод кількісного контролю за перебігом процесу катодного відновлення кетону за визначенням утвореного спирту потенціометричним окисно-відновним титруванням.

Доведено принципову можливість відновлення карбонільних сполук (на прикладі кетонів) до відповідних спиртів, які здатні покращувати експлуатаційні характеристики олив.

Література

1. Черножуков Н.И., Крэйл С.Э. Окисляемость минеральных масел. – М.: Гостоптехиздат, 1955. – 372 с.
2. Tafel J. Elektrolytische Reduktion von Isoamyl-methyl-keton zu Isoheptan. Berichte der Deutsche der Chemie/ H № 42, 3146. – 1909. – 623 s.
3. Tafel J. Eine Anomalie bei der Acetessigester-reduktion. Berichte der Deutsche der Chemie/ H № 45, 437. – 1912. – 758 s.
4. Popp E., Schultz H. Kethones and aldehydes reaction // Chemical Review. – 1962. – 62. (27).
5. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. – М.: Химия, 1968. – 580 с.