

© **В.М. Ледовських**
 д-р хім. наук
О.М. Давиденко
 Національний авіаційний університет

Електрохімічна регенерація карбонільних сполук відпрацьованих нафтових олив на алюмінієвому катоді

УДК 621.899(045)

Досліджено відновлення альдегідів та кетонів на алюмінії. Показано, що відносно висока перенапряга водню на алюмінієвому катоді сприяє ефективному перебігу процесів перетворення карбонільних сполук у відповідні вуглеводні. За даними електролізів процеси відбуваються швидко, з високим виходом продуктів, що робить їх перспективними для регенерації окиснених моторних нафтових олив.

Ключові слова: карбонільні сполуки, алюміній, вуглеводні, перенапряга водню, регенерація, оливи, потенціостатичні поляризаційні криві, електроліз, хроматографія.

Исследовано восстановление альдегидов и кетонов на алюминии. Показано, что относительно высокое перенапряжение водорода на алюминиевом катоде способствует эффективному протеканию процессов преобразования карбонильных соединений в соответствующие углеводороды. По данным электролизом процессы происходят быстро с высоким выходом продуктов, что делает их перспективными для регенерации окисленных моторных нефтяных масел.

Ключевые слова: карбонильные соединения, алюминий, углеводороды, перенапряжение водорода, регенерация, масла, потенциостатические поляризационные кривые, электролиз, хроматография.

The reduction of aldehydes and ketones on aluminum has been investigated. It has been shown that a relatively high hydrogen overvoltage in aluminum cathode promotes effectiveness in processes of conversion of carbonyl compounds to the corresponding hydrocarbons. According to the electrolysis data, the processes are fast with high product yield, which makes them promising for regeneration of the oxidized motor petroleum oils.

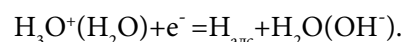
Key words: carbonyl compounds, aluminum, hydrocarbons, hydrogen overvoltage, regeneration, oils, potentiostatic polarization curves, electrolysis, chromatography.

Нафтові оливи, особливо моторні, під час їх застосування зазнають фізико-хімічних перетворень, викликаних процесами окиснення вуглеводнів, що призводить до втрати ними своїх експлуатаційних характеристик та необхідності заміни. [1]. Унаслідок цього утворюються великі об'єми шкідливих відходів – відпрацьованих олив. Разом з цим вони виступають важливим джерелом виробництва свіжих олив шляхом їх регенерації та додавання необхідного пакету присадок. Тому розроблення, вдосконалення та здешевлення процесів регенерації є актуальним завданням [2].

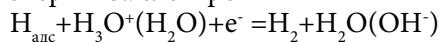
Підвищена температура та кисень повітря, з яким контактує олива, спричиняють окиснення та окиснювальну полімеризацію її молекул. Такі продукти окиснення, як альдегіди, кетони, кислоти, оксикислоти, смоли, знаходяться в оливі у розчиненому стані, що сприяє збільшенню її в'язкості та кислотного числа, а асфальтенові речовини (карбени та карбоїди) утворюють лаки, що призводить до спікання і пригорання поршневих кілець [3].

Однак, незважаючи на глибокі зміни якості оливи під час роботи двигуна, основний його вуглеводневий склад змінюється незначно. Так, якщо із оливи видалити всі механічні домішки і продукти окиснення, загальна кількість яких зазвичай не перевищує 4–6 %, то можна одержати базову основу оливи задовільної якості. Саме на цьому принципі побудовані регенерація відпрацьованих олив та їх повторне використання, що дає можливість зменшити витрати олив та одержати економічний ефект.

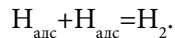
Відомо, що альдегіди і кетони можуть бути електрохімічно відновлені переважно у відповідні спирти в електролізних процесах під час використання як катодних матеріалів металів, які характеризуються високою перенапрягою водню (Pb, Cd, Hg, Zn), так і деяких інших [4–8]. Під час їх катодної поляризації залежно від рН середовища виділення водню на поверхні електродів відбувається унаслідок розряду іонів гідроксонію (у кислих середовищах) або молекул води (у нейтральних і лужних середовищах):



У подальшому адсорбовані атоми водню $H_{\text{адс}}$ видаляються з поверхні за електрохімічним



або рекомбінантним механізмом



Зазначеним металам притаманна низька теплота адсорбції атомів водню, і їх відносять до II групи катодних матеріалів [4, 5].

На них сповільненою стадією всього процесу катодного виділення водню є розряд іонів гідроксонію або води. Унаслідок цього заповнення їх поверхонь адсорбованими атомами водню наближається до нуля, і вони є звільненими для адсорбції і відновлення полярних молекул карбонільних сполук. Згідно з цим, диференційна ємність таких електродів близька за величиною до ємності подвійного електричного шару, і значення ємності практично не залежить від потенціалу [8].

Вищесказане дало нам змогу віднести електрохімічні процеси до перспективних методів регенерації відпрацьованих нафтових олив. Разом із цим наведені катодні *d*-метали є токсичними речовинами, що здатні виступати потенціально забруднювачами довкілля. Крім того, основні продукти катодних реакцій електровідновлення карбонільних сполук – це спирти. Це викликало необхідність пошуку і дослідження нових електродних матеріалів, які б не належали до токсичних і одночасно сприяли б перетворенню карбонільних сполук у відповідні вуглеводні, що важливо під час регенерації відпрацьованих олив.

Ми припустили, що як катодний метал для електровідновлення карбонільних сполук відпрацьованих нафтових олив під час їх регенерації може виступати екологічно безпечний алюміній, який у водних розчинах характеризується відносно високою перенапругою водню, хоча й поступається за цим показником типовим металам II електрохімічної групи. У фаховій літературі детальні дослідження цього катодного матеріалу відсутні або вони носять вибіркового характеру. Так, у [6] описано електровідновлення на алюмінії ацетону до суміші ізопропілового спирту і пропану.

Із метою вирішення питань регенерації відпрацьованих нафтових олив із застосу-

ванням електрохімічного методу у нашій роботі основну увагу приділено дослідженню загальних закономірностей перебігу катодних процесів і пошуку умов їх виконання стосовно перетворення карбонільних сполук у насичені вуглеводні, тобто у напрямку, зворотному процесам окиснення олив під час їх застосування.

Вихідні речовини та методи експерименту

Як речовини, що містять карбонільну групу, для проведення експериментальних досліджень було використано ізовалеріановий альдегід (хімічно чистий: $M(CH_3)_2CHCH_2CHO=86,13$ г/моль, $t_{\text{пл}}=-51$ °C, $t_{\text{кип}}=92,5$ °C)

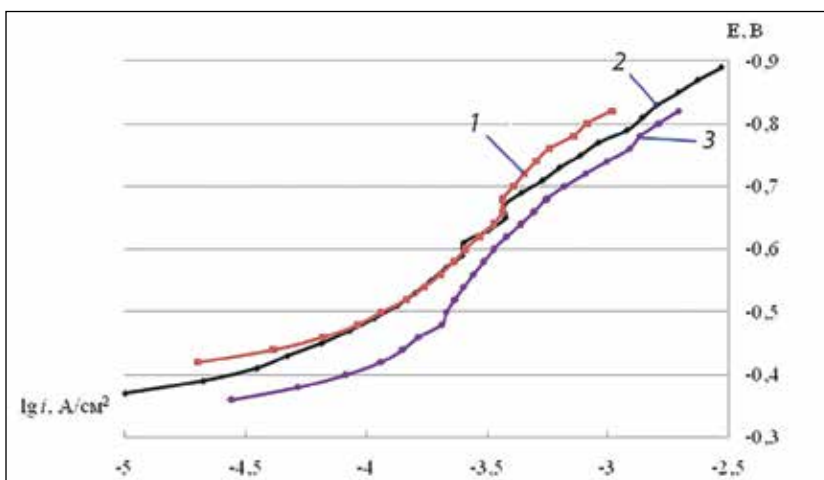


Рис. 1. Потенціостатичні поляризаційні криві алюмінію (25°): 1 – у фоновому сірчанокиислому водно-спиртовому розчині; за наявності 0,5 моль/л: 2 – пентанону-2; 3 – ізовалеріанового альдегіду

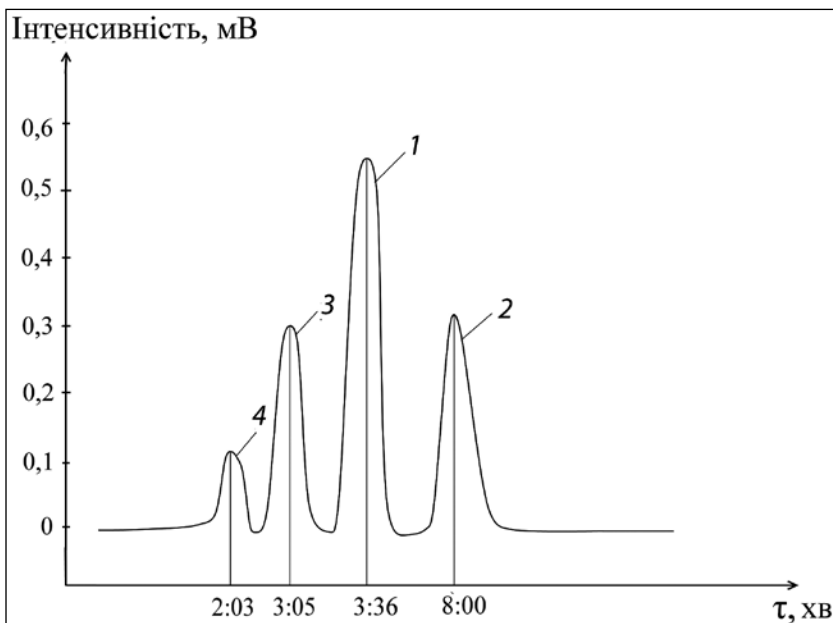


Рис. 2. Хроматограма продуктів електровідновлення ізовалеріанового альдегіду на алюмінієвому катоді із постійним контрольованим потенціалом ($E=-0,70$ В): 1 – ізопропіловий спирт (розчинник); 2 – ізовалеріановий альдегід; 3 – ізопентан; 4 – ізопентен

та аліфатичний кетон – пентанон-2 (хімічно чистий: $M(\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO})=86,13$ г/моль, $t_{\text{пл}}=-86^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}=102^\circ\text{C}$).

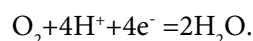
Поляризаційні вимірювання виконували на потенціостаті П-5827М, застосовували триелектродну термостатовану (25°C) комірку з робочим електродом із алюмінію марки СвА99 з чистотою 99,99 % Al, допоміжним електродом слугував платиновий дріт, відокремлений від робочого електрода пористою скляною перегородкою, потенціали вимірювали проти хлорсрібного електрода і перераховували на нормальну водневу шкалу. Фоновий сірчаноокислий водно-спиртовий (ізопропанол) розчин мав склад: 920 мл ізопропілового спирту, 56 мл дистильованої деіонізованої води, 24 мл концентрованої (98 %) сірчаної кислоти ($\text{pH}=2,98$).

Препаративний електроліз розчинів ізовалеріанового альдегіду та пентанону-2 концентраціями 0,5 моль/л виконували при контрольованому потенціалі (потенціостат) алюмінієвого електрода відповідно $E_{\text{роб}}=-0,75$ В та $E_{\text{роб}}=-0,6$ В, струм електрохімічного процесу вимірювали міліамперметром М2020 із ціною поділки 1 мкА.

Для аналізу продуктів електровідновлення альдегіду та кетону каталіт нейтралізували лугом і багаторазово висушували прожареним водовідбирним реагентом CaCl_2 . Після фільтрування розчин продуктів електролізу в ізопропіловому спирті піддавали аналізу за компонентним складом на хроматографі марки ЛХМ-8МД із використанням газу носія азоту високої чистоти (швидкість подачі газу становила 30 мл/хв на вході у прилад), як адсорбент використовували Inerton Super, на який нанесено рідку нерухому фазу 5 % Апіезон L.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено потенціостатичну поляризаційну криву алюмінію у фоновому сірчаноокислому водно-спиртовому розчині. Крива 1 має хвилю граничного дифузійного струму електровідновлення кисню, яка у кислих розчинах відповідає рівнянню:



Густина граничного дифузійного струму кисню у спокійному водно-спиртовому розчині становила

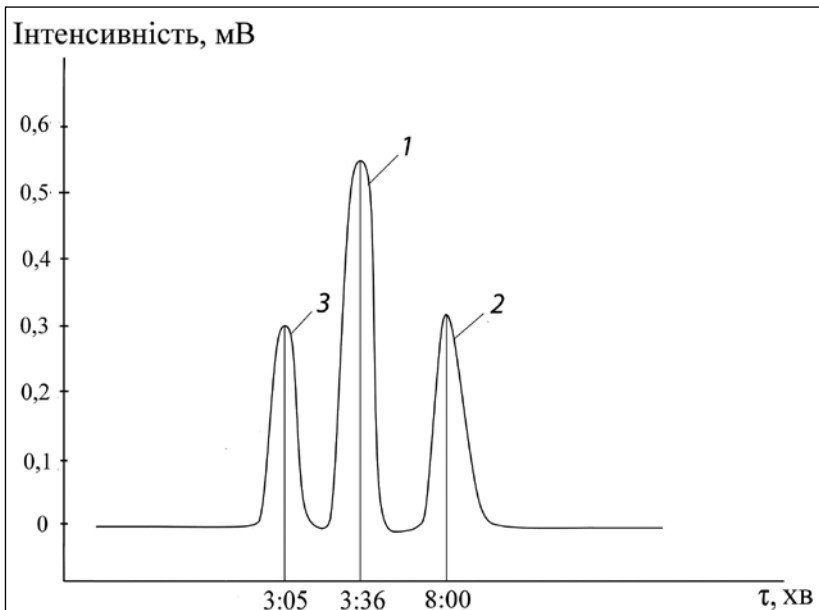


Рис. 3. Хроматограма продуктів електровідновлення ізовалеріанового альдегіду на алюмінієвому катоді із постійним контрольованим потенціалом ($E=-0,75$ В): 1 – ізопропіловий спирт (розчинник); 2 – ізовалеріановий альдегід; 3 – ізопентан

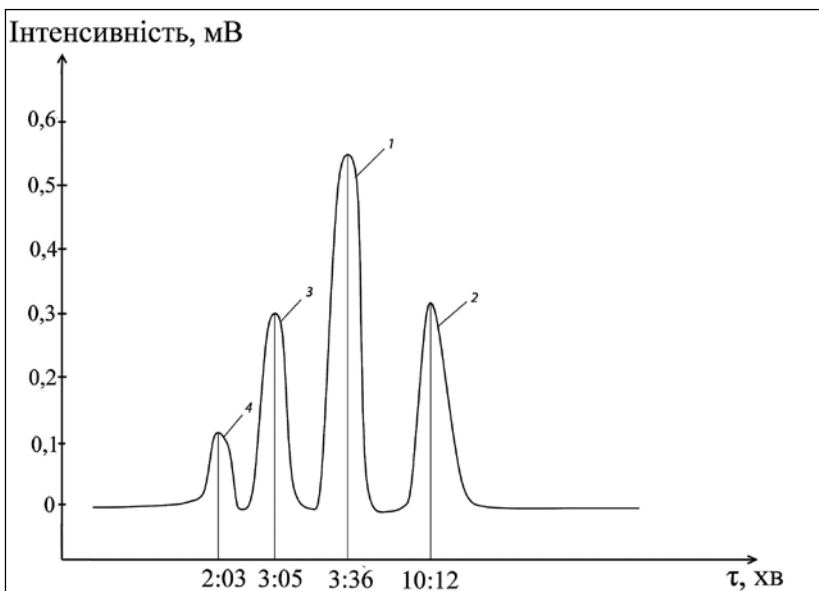


Рис. 4. Хроматограма продуктів електровідновлення петанону-2 у сірчаноокислому водно-спиртовому розчині із постійним контрольованим потенціалом ($E=-0,6$ В): 1 – ізопропіловий спирт (розчинник); 2 – петанон-2, 3 – петан; 4 – пентен

$\text{O}_2 \dot{i}_d = 3,6 \cdot 10^{-4}$ А/см², що значно перевищує її величину для водних розчинів, де $\text{O}_2 \dot{i}_d \approx 5 \cdot 10^{-5}$ А/см². Це пояснюється великим зростанням розчинності молекулярного кисню у водно-спиртових розчинах. Хід катодної кривої свідчить про досить високу перенапругу водню.

На кривій 2 (див. рис. 1) наявні вже 2 хвили граничного дифузійного струму, друга з яких зумовлена відновленням кисню, а перша відповідає

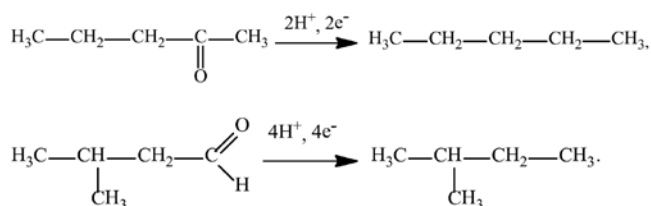
хвилі граничного дифузійного струму електровідновлення пентанону-2. Можна бачити, що максимальна швидкість відновлення кетону у спокійному середовищі спостерігається тоді, коли потенціал досягає -0,6 В (НВЕ).

Подібний характер має крива відновлення ізовалеріанового альдегіду на алюмінієвому катоді у сірчано-кислотному водно-спиртовому розчині, що наведена на рис. 1 (крива 3). Тут наявні дві хвилі граничного дифузійного струму, одна з яких відповідає відновленню кисню, а друга – ізовалеріанового альдегіду за потенціалу -0,75 В (НВЕ).

Контроль перебігу електролізу за величиною граничного струму відновлення карбонільних сполук показує, що процеси перебігають швидко, із високим виходом.

Хроматографічний аналіз реакційних мас після електролізу показав, що основним продуктом відновлення як альдегіду, так і кетону на алюмінієвому катоді у кислотному середовищі є відповідний вуглеводень, і тільки зі зниженням від'ємних потенціалів спостерігається додаткове утворення деякої кількості ненасиченого вуглеводню (рис. 2–4).

Реакції перетворення карбонільних сполук на алюмінієвому електроді до утворення відповідних насичених вуглеводнів можна подати у вигляді схем:



Висновки

Отже, отримані результати показали можливість застосування алюмінію як безпечного, з екологічної точки зору, електродного матеріалу для процесів катодного відновлення карбонільних сполук до відповідних вуглеводнів у процесах регенерації відпрацьованих нафтових оливо.

Показано, що, на відміну від типових металів із високою перенапрягою водню (Hg, Cd, Pb, Zn), де під час відновлення утворюються суміші відповідних вуглеводнів, спиртів та гідродимерів (сполук пінакового типу), на алюмінії відновлення перебігає до утворення переважно цінних насичених вуглеводнів, тобто відбувається повна регенерація продуктів окиснення назад у вуглеводні, з яких складаються нафтові оливи.

Список використаних джерел

1. **Венцель С.В.** Применение смазочных масел в двигателях внутреннего сгорания / С.В. Венцель. – М.: Химия, 1979. – 240 с.
2. **Шашкин П.И.** Регенерация отработанных нефтяных масел / П.И. Шашкин, И.В. Брай. – М.: Химия, 1970. – 303 с.
3. **Грузе Вильям.** Технология переработки нефти: теоретические основы / В.А. Грузе, Д.Р. Стивенс; под ред. И.Я. Фингрута. – Л.: Химия, 1964. – 606 с.
4. **Антропов Л.И.** Теоретична електрохімія / Л. І. Антропов. – К.: Либідь, 1993. – 542 с.
5. **Электрохимия органических соединений** / А.П. Томилов, С.Г. Майрановський, М.Я. Фиошин, В.А. Смирнов. – Л.: Химия, 1968. – 592 с.
6. **Органическая электрохимия:** в двух книгах: кн. 1. /Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. – Пер. с англ. /Под ред. В.А. Петросяна и Л.Г. Феоктистова. – М.: Химия, 1988. – 469 с.
7. **Lund H., Hammerich O.** (eds.). 2001. Organic Electrochemistry. – 4th ed., rev. and exp. Dekker. – 1406 p.
8. **Дамаскин Б.Б.** Адсорбция органических соединений на электродах / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, В.В. Батраков. – М.: Наука, 1968. – 334 с.

Автори статті

Ледовських Володимир Михайлович



Професор кафедри хімії і хімічної технології Національного авіаційного університету, доктор хімічних наук, професор. Закінчив Київський політехнічний інститут. Працює в галузі розроблення та впровадження досліджень захисту металів від корозії, підвищення виходу світлих нафтопродуктів під час первинної переробки нафти та регенерації відпрацьованих вуглеводневих середовищ.

Давиденко Олександр Миколайович

Аспірант кафедри і хімічної технології Національного авіаційного університету. Закінчив Національний авіаційний університет. Працює в галузі розроблення та впровадження досліджень з регенерації відпрацьованих вуглеводневих середовищ.

