# КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА ГЕПТАДЕКАНА И СМЕСИ ГЕПТАДЕКАНА С ЕГО ОКСИДАТНЫМ ОСТАТКОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА*

**Огултувак Халлыева,**
*преподаватель кафедры органической химии Туркменского государственного университета им. Махтумкули,кандидат химических наук*

## Аннотация

*Определены кинетические константы скоростей образования одноосновных карбоновых кислот и сложных эфиров в результате реакций окисления гептадекана и смеси гептадекана с его оксидатным остатком с кислородом воздуха в присутствии катализатора.*

*Кинетический анализ показал, что скорость образования одноосновных карбоновых кислот при окислении кислородом воздуха смеси гептадекана с его оксидатным остатком (массовое соотношение 1:1) в 2,8 раза выше, чем у гептадекана.*

**Ключевые слова:** порядок проведения реакции, молекулярность реакции, скорость реакции, дифференциальный метод Вант-Гоффа, окисление, стеарат кобальта, гомогенный катализ, кинетические кривые.

Концентраты н-парафиновых углеводородов, необходимые для получения одноосновных карбоновых кислот, служащие промежуточным сырьем для производства поверхностно-активных веществ, необходимых для различных отраслей промышленности нашей страны, таких, как пластичные, антизадирные присадки к смазочным маслам, повышающие устойчивость на истирание, обогащающие вещества для местного минерального сырья, особенно, нефтеобезвоживающие вещества, антикоррозийные присадки для нефтепроводов, пластификаторы и стабилизаторы синтетических полимеров, образуются как побочный продукт производства смазочных масел, получаемых из туркменской нефти. Это, в свою очередь, создает условия для разработки научных основ технологии производства одноосновных карбоновых кислот из доступного и дешевого местного сырья. В связи с этим важной научной задачей является изучение состава местного сырья и исследование возможности получения одноосновных карбоновых кислот путем окисления в присутствии катализатора, а также разработка способа их получения.

На примере н-парафиновых углеводородов установлены оптимальные условия окисления гептадекана кислородом воздуха в присутствии катализатора и изучена возможность получения одноосновных карбоновых кислот из концентрата н-парафиновых углеводородов масляной фракции нефти (O. Hallyýewa, K. Poladow, 2015). Углубленное изучение кинетики окисления способствует разработке научных основ эффективного управления процессом. Кинетические анализы проводили по величинам изменения ($\omega=\Delta C/\Delta\tau$) концентрации образующихся продуктов (C) в зависимости от продолжительности взаимодействия ($\tau$) (Я.Д. Самуилов, Е.Н. Черезова, 2003).

Кинетические константы (k) скорости реакций превращений определяли графически. Порядок каталитической реакции (**n**) углеводородов с кислородом определяли преобразованием уравнения $\lg\omega=\lg k+n\cdot\lg C$ по дифференциальному методу Ванта-Гоффа.

### Кинетика окисления гептадекана

В таблице №1 представлены кинетические константы ($k_k$) скорости образования одноосновных карбоновых кислот в результате окисления гептадекана, рассчитанные в зависимости от продолжительности взаимодействия ($\tau$).

* Халлыева О.К. e-mail: ohalliyeva@mail.ru

Исследуемый процесс протекает по 3 разным этапам, характеризующиеся различными величинами скоростей.

*Таблица 1*

**Значение кинетической константы ($k_k$) скорости образования карбоновых кислот при окислении гептадекана в различные интервалы времени (τ)**

| τ, время | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 1 | | 0 | | | | | | | | | |
| $k_k$·10-3 | 23,10 | 23,14 | 21,84 | 21,66 | | | | | | 20,0 | 16,66 | 13,33 |
| Ед.изм. | [$min^{-1}$] | | [$mol·l^{-1}·min^{-1}$] | | | | | | | | | |
| $kk·10^{-3}_{ср.}$ | 23,12 | | 21.84 | 20,83 | | | | | | | 15,0 | |

**Первая стадия** длится 2 часа от начала реакции и образование карбоновых кислот происходит по правилам реакции 1-го порядка. На этом этапе среднее значение кинетической константы его скорости составляет $23,12·10^{-3}$ $мин^{-1}$.

На **второй стадии** в течение 3-го часа после начала реакции окисления скорость реакции начинает снижаться ($k_k$=$21,84·10^{-3}$ $мин^{-1}$). На протяжении 4-10-ти часов реакции образование карбоновых кислот в результате превращений осуществляется согласно правилам реакции 0-го порядка. На этом этапе величина кинетической константы скорости реакции постоянна в течение каждого часа и составляет в среднем $20,83·10^{-3}$ $моль·л^{-1}·мин^{-1}$.

На **третьей стадии**, то есть в течение 11-12-ти часов взаимодействия, скорость реакции сильно снижается и среднее значение кинетической константы скорости реакции составляет $15,0·10^{-3}$ $моль·л^{-1}·мин^{-1}$.

В целом, к концу реакции кинетические константы скорости образования карбоновых кислот от $23,12·10^{-3}$ $мин^{-1}$ постепенно уменьшаются до $15,0·10^{-3}$ $моль·л^{-1}$ $мин^{-1}$.

В процессе окисления гептадекана параллельно идет образование сложных эфиров в три последовательные стадии (табл. 2).

*Таблица 2*

**Значение кинетической константы ($к_e$) скорости образования сложных эфиров при окислении гептадекана в различные интервалы времени (τ)**

| τ, время | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 1 | | | | | | | | | | | | 2 |
| $k_e·10^{-3}$ | 23,1 | 3,31 | 2,76 | 2,60 | 2,43 | 2,61 | 2,60 | 2,55 | 2,46 | 2,28 | 2,28 | 2,27 | 2,63 |
| Ед.изм. | [$min^{-1}$] | | | | | | | | | | | | $mol^{-1}·min^{-1}$ |
| $k_e·10^{-3}_{ср.}$ | 23,1 | 2,56 | | | | | | | | | | | 2,63 |

Превращения, происходящие в течении 12-ти часов от начала реакции, осуществляются в соответствии правилам реакции 1-го порядка. На этой стадии величина кинетической константы скорости образования сложных эфиров в 1-й час взаимодействия равна $23,1·10^{-3}$ $мин^{-1}$. Среднее значение кинетической константы скорости образования эфиров в течение 2-12-ти часов от начала реакции составило $2,56·10^{-3}$ $мин^{-1}$. После этого, то есть на 13-м часу реакции, превращение происходит по правилам реакции 2-го порядка, а величина кинетической константы его скорости возрастает до $2,63·10^{-3}$ $моль^{-1}·$ $мин^{-1}$.

**Кинетика окисления смеси гептадекана с его оксидатным остатком**

Образование одноосновных карбоновых кислот в данном образце в течение 12-ти часов процесса окисления протекает в 2 стадии, характеризующиеся различной скоростью (табл. 3).

*Таблица 3*

**Значение кинетической константы ($k_k$) скорости образования карбоновых кислот при окислении смеси гептадекана с его оксидатным остатком в различные интервалы времени (τ)**

| τ, время | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 1 | 0 | | | | | | | | | | |
| $k_k \cdot 10^{-3}$ | 23,12 | 75,0 | 71,6 | 68,3 | 66,6 | 65,0 | 63,3 | 61,6 | 58,3 | 53,3 | 51,6 | 48,3 |
| Ед.изм. | [$min^{-1}$] | [$mol \cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$] | | | | | | | | | | |
| $k_k \cdot 10^{-3}_{ср.}$ | 23,12 | 60,83 | | | | | | | | | | |

**Первая стадия** длится 1 час от начала реакции и образование карбоновых кислот осуществляется по правилам реакции 1-го порядка. На этом этапе кинетическая константа его скорости составляет $23{,}12 \cdot 10^{-3}$ $мин^{-1}$.

На **второй стадии** образование карбоновых кислот происходит по правилу реакции 0-го порядка, скорость которых постепенно снижается с увеличением продолжительности реакции, то есть со 2-го по 12-й часы уменьшается соответственно с $75{,}0 \cdot 10^{-3}$ $моль \cdot l^{-1}$ $мин^{-1}$ до $48{,}3 \cdot 10^{-3}$ $моль \cdot л^{-1} \cdot мин^{-1}$. За этот период средняя кинетическая константа скорости реакции составляет $60{,}83 \cdot 10^{-3}$ $моль \cdot л^{-1} \cdot мин^{-1}$.

Превращения, связанные с образованием сложных эфиров в результате окисления данного образца, протекают по правилам реакции 1-го порядка и проходят в две последовательные стадии (табл. 4).

**Первая стадия** длится 1 час от начала реакции и кинетическая константа скорости образования сложных эфиров составляет $28{,}1 \cdot 10^{-3}$ $мин^{-1}$.

На **второй стадии**, т. е. в течение 2-12-ти часов взаимодействия, кинетические константы скорости образования эфиров постепенно уменьшаются почти в 2 раза соответственно от $2{,}72 \cdot 10^{-3}$ $мин^{-1}$ до $1{,}30 \cdot 10^{-3}$ $мин^{-1}$, а среднее значение кинетической константы взаимодействия составило $1{,}59 \cdot 10^{-3}$ $мин^{-1}$.

*Таблица 4*

**Значение кинетической константы ($к_e$) скорости образования сложных эфиров при окислении смеси гептадекана с его оксидатным остатком в различные интервалы времени (τ)**

| τ, время | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n | 1 | | | | | | | | | | | |
| $k_e \cdot 10^{-3}$ | 28,1 | 2,72 | 2,24 | 1,42 | 1,46 | 1,40 | 1,42 | 1,42 | 1,42 | 1,38 | 1,35 | 1,30 |
| Ед.изм. | [$min^{-1}$] | | | | | | | | | | | |
| $k_e 10^{-3}_{ср.}$ | 28,1 | 1,59 | | | | | | | | | | |

Таким образом, показано, что по сравнению с окислением гептадекана при окислении смеси гептадекана с его оксидатным остатком кинетическая константа скорости образования одноосновных карбоновых кислот повышается в 2,8 раза, а кинетическая константа образования сложных эфиров понижается в 1,6 раз.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hallyýewa O., Poladow K. Geptadekany howadaky kislorod bilen okislendirmegiň amatly şertlerini derňemek. //Türkmenistanda ylym we tehnika. – A.: Ylym, 2015. № 6 . – S.101-106.
2. Самуилов Я.Д., Черезова Е.Н. Реакционная способность органических соединений. – Казань, 2003. – Стр. 13.