

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI
O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

Qo‘lyozma huquqida

UDK 547.267

ANVAROV TOXIRJON O‘TKIR O‘G‘LI

C₁₅-C₁₆ SPIRTLARNING AMMIK BILAN TA‘SIRLASHISH
REAKSIYA QONUNLARINI GAZOXROMATOGRAFIK USULDA
O‘RGANISH

5A140501- Analitik kimyo

Magistr

akademik darajasini olish uchun yozilgan dissertatsiya

Ish ko‘rib chiqildi va himoyaga qo‘yildi

Ilmiy rahbar:

k.f.n. Q.Muradov

Analitik kimyo

kafedrasi mudiri:

k.f.d., prof. E.Abduraxmonov

“ _____ ” 2018 yil

Samarqand 2018

MUNDARIJA

I.KIRISH	3
II.ADABIYOT SHARHI	8
2.1. Turli xil moddalardan nitrillar sintez kilish.	8
2.2. Oksid katalizatorlari ishtirokida spirt va ammiakdan nitrillarni sintez qilib olish	14
III. TAJRIBAVIY QISM.	28
3.1. Qurilma sxemasini tasvirlash va amaliyotni o`tkazish metodikasi.	28
3.2. Katalizator tayyorlash.	30
3.3. Suyuq moddalarni analiz qilish	35
3.4. Qattiq inert moddalarga suyuqlik fazani o`tkazish	37
3.5. Yuqori molekulyar nitrillarning spirtlardan sintez qilish reaksiyasi termodinamik qonunlarini o`rganish.	41
3.6. Pentadetsil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasini urganish	45
3.7. Ichki diffuzion soha bo`yicha olingan natijalar.	53
3.8. Pentadetsil spirtining sianlash reaksiyasining kinetik qonuniyatlarini o`rganish	57
3.9. Dastlabki mahsulotlar nisbatining ta`siri.	59
IV. XULOSALAR	76
ADABIYOTLAR	77
ILOVALAR	84

I.KIRISH

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Neftni qayta ishlash sanoatning rivojlanishi neft xom ashyosini va undan olinadigan moddalarni kimyoviy jihatdan qayta ishlash kabi vazifalarni qo‘ymoqda. Oxirgi yillarda ilgari qiyinchilik bilan olinadigan moddalar sanoatning ko‘p tonnali maxsulotlariga aylanmoqda. Bunday holat nitrillarga ham taaluqli. Hozirgi vaqtda sanoat miqyosida tarkibida C_1-C_3 tutgan alifatik nitrillar va adipin kislotasining dinitrili ishlab chiqarilmoqda. Ular kimyo sanoatining asosiy mahsulotlariga aylanib, xalq xo‘jaligining turli sohalarida keng qo‘llanilib kelinmoqda. Ularning asosiy qismi polimer moddalar ishlab chiqarish sohasida, ko‘pchilik sanoat miqyosida olib boriladigan jarayonlarda erituvchi sifatida, gerbetsidlar, turli dorivor moddalar ishlab chiqarilishida, moddalarni ajratib olishda ekstragent sifatida qo‘llanib kelinmoqda. O‘zbekistonda “Navoiy azot” ishlab chiqarish korxonasida to‘yinmagan akril kislotasining nitrilidan “nitron” sintetik tolasi ishlab chiqarilmoqda. Nitrillar turli xil karbon kislotalar va ularning hosilalari, farmaseftik va parfumer preparatlar, yuvish vositalari, plastifikatorlar, moylovchi moddalar, ion almashinuvchi smolalar ishlab chiqarishda boshlang‘ich yoki oraliq moddalar sifatida ishlatilib kelinmoqda.

O‘zbekistonda boshqa turdagi nitrillar ishlab chiqarilmaydi, chetdan keladigan ba’zi turlari juda qimmat bo‘lganligi uchun katta valyuta talab etadi. Shuning uchun turli alifatik nitrillarni sintez qilishning yuqori samarali usullarini ishlab chiqarish muhim masala hisoblanadi. Bu borada Samarqand davlat universiteti olimlari tomonidan qator yillar davomida alifatik va aromatik normal va izotuzilishga ega bo‘lgan turli spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyasining mukammal o‘rganilgani katta ahamiyat kasb etadi. Olib borilgan ilmiy-tadqiqot ishlari natijasida $C_{15} - C_{16}$ alifatik nitrillar sintez kilish uchun yuqori samarador katalizatorlar ishlab chiqildi va ular ishtirokida borayotgan jarayonlarning kinetik qonuniyatlari mukammal o‘rganib chiqildi.

Yuqori nitrillarning keng miqyosda ishlatilmasligiga ularni sintez qilishning samarali usullari haligacha mavjud emasligi sabab bo‘lmoqda.

Muammoning o'rganilish darajasi. Spirtlarning ammiak bilan ta'sirlashish reaksiyasi butil spirti misolida birinchi marta 1924 yili Braun va Rayd tomonidan o'rganilgan. Nitrillar katta reaksiya qobiliyatiga ega bo'lganligi uchun oxirgi yillarda rivojlangan mamlakat olimlari tomonidan nitrillar kimyosi jadallik bilan o'rganilmoqda. Bu soxaga John Kallikat Augustine, Umakant B. Patil, Suresh S. Shendage, Jayashree M, Q.Wu, Y. Luo, A.Lei, J.You, J. Am., Hiroyuki Shimojo, Katsuhiko Moriyama, Hideo Togo, Hojat Veisi, Popov M.A., Shuykin N.I., Zokirov N.S., Kryukov YU.B., Bashkirov A.N., Grishin N.A., Korchagova E.X., Abduraxmonov E.A., Murodov K.M.lar o'z salmoqli hissalarini qo'shdilar. Oxirgi yillarda nitrillarni spirtlardan olish texnologiyasiga katta e'tibor berilmoqda. Bunga asosiy sabab qilib ko'pchilik davlatlarda spirtlarning olinish texnologiyasi sanoat miqyosida joriy etilganligi bo'lsa, ikkinchidan spirtlar agressiv tabiatga ega emas.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Samarqand davlat universiteti umumiy gazlar analizi 02.00.02. ilmiy tadqiqot ishlar rejasining loyixa doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi. Tarkibida C_{15} - C_{16} uglerod atomlari tutgan alifatik spirtlarni ammiak bilan sianlash reaksiyasi orqali yuqori molekulyar nitrillarning yuqori samarali sintez qilish texnologiyasini yaratish.

Tadqiqot vazifalari:

- Yuqori molekulyar spirtlarning sianlash reaksiyasining termodinamik qonuniyatlarini o'rganish;
- Turli xil usullarda olingan katalizatorlar faolligini o'rganish;
- Yuqori molekulyar spirtlarning sianlash reaksiyasining makrokinetik qonuniyatlarini o'rganish;
- Yuqori molekulyar spirtlarning sianlash reaksiyasining kinetik qonuniyatlarini o'rganish;
- Olingan mahsulotlarning mass-spektroskopiya, gazoxromatografik usullari yordamida fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish;

- Olingan mahsulotlarning gazoxromatografiyasi usulida taxlil etish metodikasini yaratish;

Tadqiqot ob'ekti va predmeti: Ushbu dissertatsiya, C_{15} - C_{16} spirtlarning ammiak bilan ta'sirlashish reaksiya qonunlarini gazoxromatografik usulda o'rganishga bag'ishlangan.

Tadqiqot usullari: organik kimyoning eksperimental usullari, oqimli katalitik reaktor, YaMR-spektroskopiya, mass-spektroskopiya, xromatografiya (gaz-suyuqlik xromatografiyasi, yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi).

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat :

- Haroratning katta intervali va boshlang'ich moddalarning turli xil nisbatlari uchun C_{15} - C_{16} alifatik spirtlardan kerakli nitrillarni sintez qilish reaksiyasining termodinamik masalalari ko'rib chiqildi;

- C_{15} - C_{16} alifatik spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyasida turli xil usul bilan olingan sanoat va laboratoriya katalizatorlarining katalitik faolligi o'rganildi;

- Olib borilgan tadqiqotlar natijasida yuqori molekulyar nitrillar sintezi uchun yuqori samaradorlikka ega bo'lgan katalizator tanlandi;

- Tanlab olingan katalizator ishtirokida borayotgan jarayonlarning makrokinetik qonunlari o'rganildi va olingan natijalar asosida reaksiyaning kinetik sohada ishlash shart-sharoitlari tanlandi;

- Differensial reaktor sharoitida boshlang'ich va reaksiya mahsulotlari parsial bosimlari o'zgarishi hisobiga turli xil sharoitlarda reaksiyaning kinetik qonunlari o'rganildi;

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

- Termodinamik hisob-kitoblar natijasiga ko'ra sianlash reaksiyasining shart-sharoitlari tanlab olingan;

- Yuqori molekulyar nitrillar sintezi suyuq mahsulotlarining gaz-suyuqlik xromatografiyasi usulida tahlil etish metodikasi yaratilgan;

- Birinchi marotaba yuqori molekulyar spirtlarni sianlash reaksiyasining makrokinetik va kinetik qonuniyatlari o'rganilgan;

- Aniqlangan qonuniyatlar asosida yuqori molekulyar nitrillarni sintez qilishning maqbul shart-sharoitlari taklif etilgan;

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Zamonaviy IQ-, UB-, YaMR-spektroskopiya, mass-spektrometriya, rentgenstrukturaviy analiz, xromatografik (YuQX, YuSSX), kompyuter kimyosi va boshqa tadqiqot usullarida olingan natijalar bilan izohlanadi hamda tajriba natijalarini matematik statistik usullarida qayta ishlash asosida tahlil qilindi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Pentadetsil spirti misolida yuqori molekulyar spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyalarining turli xil sharoitlar uchun termodinamik, makrokinetik va kinetik qonuniyatlari o'rganildi. Van-Krevelen-Chermin usulida sianlash jarayonida ishtirok etishi ehtimoli bo'lgan barcha moddalarning Gibbs energiya qiymatlari haroratning katta intervalida nazariy jihatdan hisoblab chiqildi. Ilmiy adabiyotlardagi qiymatlar va hisoblab chiqilgan qiymatlar orasida farq nihoyatda kamligi aniqlandi.

Sianlash jarayonida borayotgan parallel reaksiyalarning har birining termodinamik borish ehtimolliklari bashorat qilindi. C₁₅-C₁₆ alifatik spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyasida turli xil usul bilan olingan sanoat va laboratoriya katalizatorlarining katalitik faolligi o'rganildi.

O'tkazilgan tadqiqotlar natijasida C₁₅-C₁₆ alifatik spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyasining birinchi marta makrokinetik va kinetik qonuniyatlari o'rganildi. Olingan natijalarga ko'ra ushbu jarayonning qonuniyatlariga mos keluvchi kinetik tenglama taklif etildi va ushbu tenglama asosida jarayonning optimal shart-sharoitlari tanlandi.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi.

Mazkur tadqiqot natija ma'ruza Ўзбекистон Республикаси олий ва ўрта махсус Таълим вазирлиги Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институти. 9-сон 2018 йил 20-21 апрель, XXXV Всероссийский симпозиум Молодых ученых по химической Кинетике Сборник трудов (12-15 марта 2018 г), International journal of engineering sciences & research technology, SamDU.ilmiy axborotnoma

2017-yil, 3-son, Академик А.Ғ.Ғаниевнинг 85 йиллигига Бағишланган аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари республика Илмий-амалий анжумани Термиз 2017-й 26-28 апрел, Кимё, нефт-газни қайта ишлаш ҳамда озиқ-овқат саноатлари инновацион технологияларини долзарб муаммолари Республика илмий-техника анжуманининг Мақолалар тўплами 2017 йил 22-23ноябрь қilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

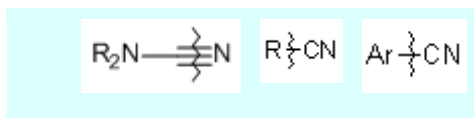
Tadqiqot natijalarining e'lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 6 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 2 ta maqola respublika va 1 ta maqola xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiya tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, ikki bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovadan iborat. Dissertatsiyaning hajm 83 betni tashkil etadi.

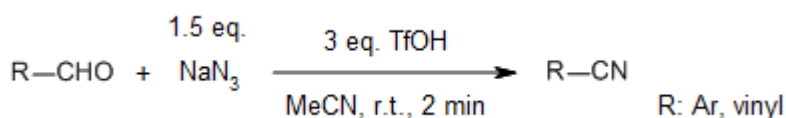
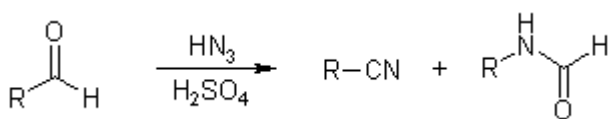
II. ADABIYOT SHARHI

2.1. Turli xil moddalardan nitrillar sintez qilish.

Aldegidlarning NaN_3 , triflin kislota ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) ishtirokidagi Shmidt reaksiyasi natijasida yuqori unum bilan nitrillarni olish mumkin[1]. Boshlang'ich aldegidlar tarkibida elektroakseptor va elektrodonor o'rinbosarlarning mavjudligi reaksiya unumiga ta'sir etmaydi. Shmidt reaksiyasi yuqori unumdorlikka ega.



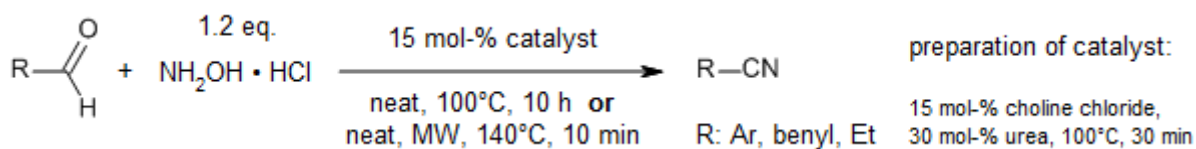
Shmidt reaksiyasi:



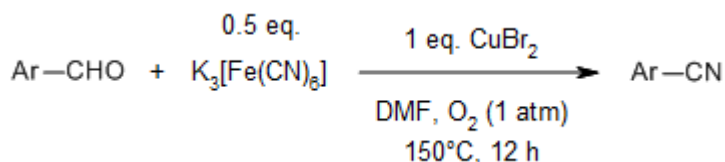
Dimetilsulfoksid (DMSO) erituvchisi ishtirokida [2] aldegidlarning gidroksilamin bilan reaksiyasi natijasida aromatik, geterosiklik va alifatik nitrillarning sintez qilish usullari ishlab chiqilgan. Reaksiya 90°C haroratda olib boriladi. Bu usul ham o'zining yuqori samaradorligi bilan ajralib turadi.



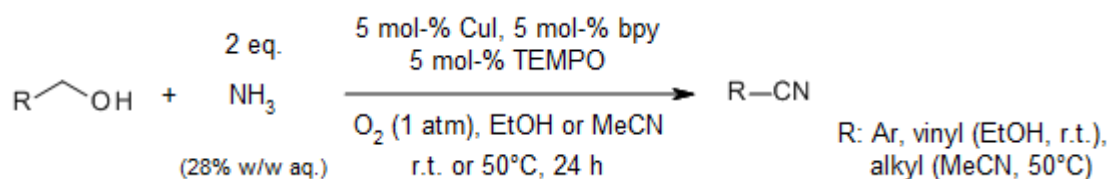
Nitrillarning aldegidlardan olish usullaridan yana biri erituvchi ishtirok etmagan holatda va mikroto'lqinli nurlanish holatida xolin xlorid (2-gidrokso N,N,N-trimetiltanonium xlorid) va mochevinaning (1:2) nisbatida olingan katalizator ishtirokida yaxshi unum bilan nitrillar qilinishi tasdiqlangan[3].



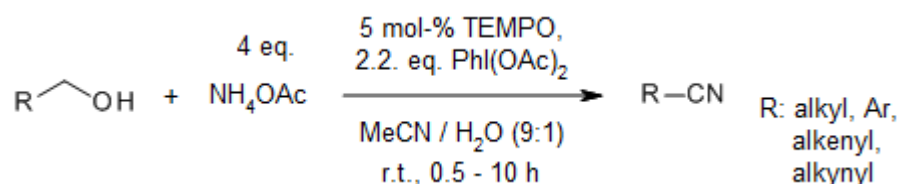
Sian (CN) gruppadagi uch bog'ning mis atomlari yordamida parchalanishi natijasida turli xil aldegidlar tarkibiga azotni kiritish imkonini beradi [5]. Aromatik aldegidlar mis bromidi (CuBr) katalizatori ishtirokida $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bilan reaksiyaga kirishib kerakli nitrillarni hosil qiladi. Reaksiya 150°C haroratda, 12 soat davomida, dimetilformamid (DMF), 1 atm. bosim muhitida molekulyar kislorod yuborish orqali amalga oshiriladi.



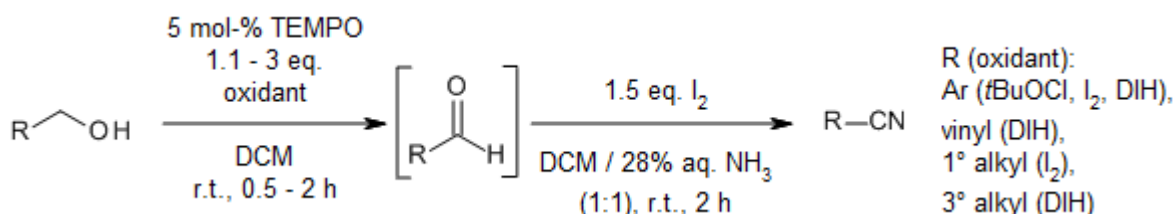
Kerakli spirt va ammiakdan nitrillar sintez qilish mumkin[6]. Reaksiya molekulyar kislorod ishtirokida amalga oshadi. Reaksiyada erituvchi sifatida 5 mol CuI, 5 mol BPY (2,2-bipiridin), 5 mol TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksilom) ishlatilsa aromatik nitril, erituvchi sifatida spirt ishlatilsa vinil nitril, metilnitril ishlatilsa esa alkilnitril xosil bo'ladi



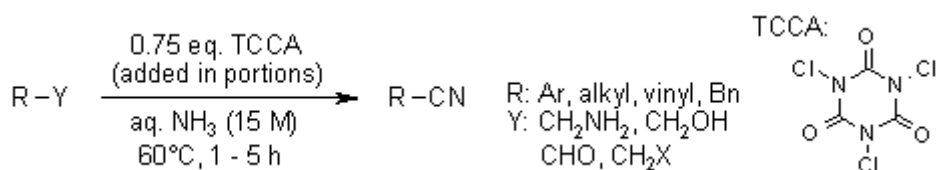
Alifatik, aromatik, geteroaromatik, allil va propargil spirtlarning 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksilom (TEMPO), yodobenzoldiatsetat va ammoniy atsetatlar azot manbai bo'lgan holatda kerakli nitrillarga aylanish reaksiyasi o'rganib chiqilgan[7].



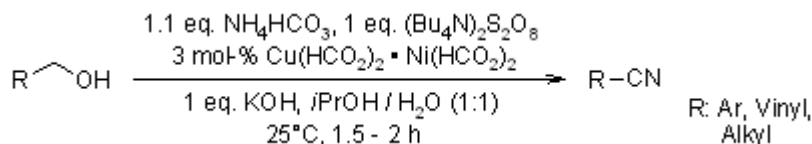
Uchlamchi butilgipoxlorit, diyodin yoki 1,3-diyod 5,5-dimetilgidantoin ishtirokida xona haroratida turli spirtlarning nitrilga aylanish reaksiyasi o'rganilgan[8]. O'rganilgan sharoitlarda reaksiyaning unumi yuqori bo'lgan va reaksiya maxsulotlari xloroform yordamida ekstraktsiya usuli yordamida toza xolda ajratib olingan.



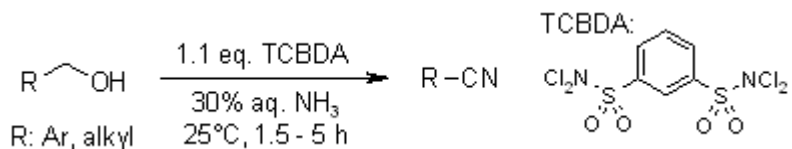
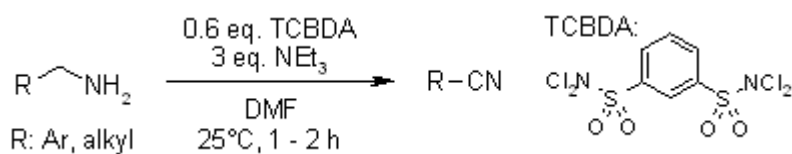
Ammiakning suvli eritmasida oksidlovchi sifatida trixlorisianur kislota (TCCA) ishlatilganda spirtlar, aldegidlar va birlamchi aminlarning nitrilga aylanish reaksiyasi o'rganib chiqilgan[9]. Tanlab olingan sharoitlarda aromatik galogen saqlagan biriikmalar turli xil nitrillarga yuqori unum bilan aylanganligi aniqlangan.



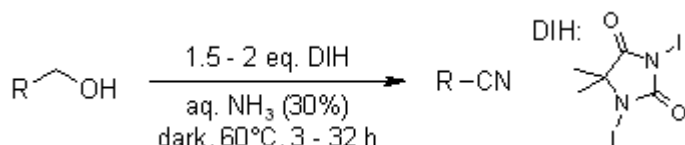
Birlamchi spirtlarning Ni katalizator rolini bajargan sharoitda tetrabutylammoniyning peroksidisulfati ((Bu₄N)₂S₂O₈) yordamida, ammoniy gidrokarbonat ishtirokida kerakli birlamchi spirtlardan alifatik, aromatik va geterosiklik nitrillar olishh reaksiyasi o'rganilgan. Bunda ham reaksiya unumi yuqori ekanligini ko'rishimiz mumkin[10].



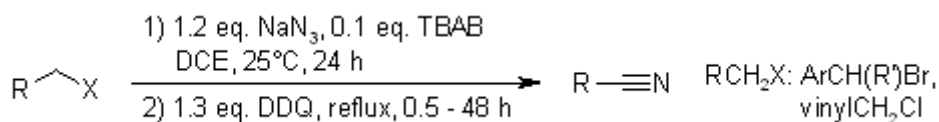
N,N¹-dixlor N-etilbenzol 1,3-disulfonamid (PCBS) va N,N,N¹,N¹-tetraxlorbenzol 1,3-disulfonamidlar birlamchi aminlardan N,N-dixloramin, nitril va aldegidlarni olish imkonini beradi[11-12]. Mualliflar tomonidan spirtlarning ammiakning suvli eritmasi yordamida oksidlanish jarayoni o'rganilgan.



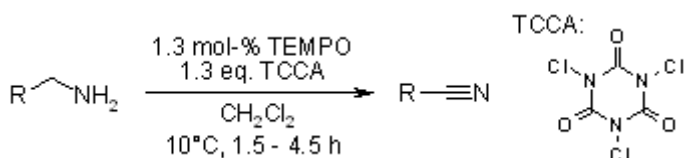
1,3-diyodo 5,5-dimetilgidantoin ammiakning suvli eritmasi, 60°C da turli xil birlamchi spirtlar, birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar yuqori samaradorlik bilan kerakli aminlarga aylanish reaksiyalari o'rganib chiqilgan[13].



Benzol xlorid va allilgalogenidlardan tetrabutilammoniy bromidi yordamida o'rin olish va keying qayta gruppalanish reaksiyasi yordamida aromatic va to'yinmagan alifatik nitrillar sinteziga imkon berdi[14]. Reaksiya oddiy sharoitda ketgani uchun ushbu usulni organik sintezda qo'llash mumkin.

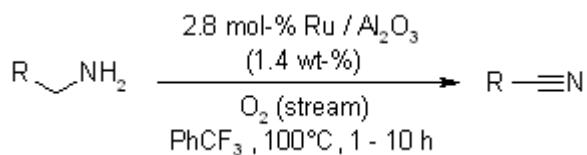


Alifatik, aromatik va geterosiklik nitrillarning yuqori unumdorlik bilan olinishining yangi usuli birlamchi aminlarning trixloruzosianur kislotasining TEMPO (2,2,6,6-tetrometilpiperidin-1-oksilom) katalizatori ishtirokida oksidlanish reaksiyasiga asoslangan. Reaksiya 10°C va dixlormetan(CH₂Cl₂) erituvchisi ichida 1,5-4,5 soat davom etadi[15]

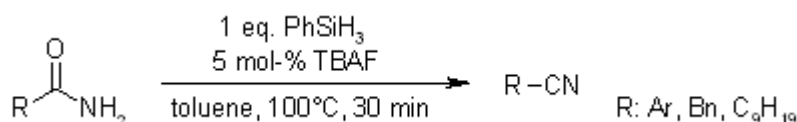


Aminlarning nitrillarga aylanish reaksiyasida samarador katalizator sifatida Al₂O₃ ning yuzasiga shimdirilgan Ru katalizator vazifasini bajaradi[16]. Amin

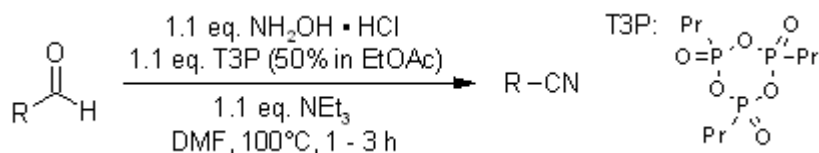
tarkibidagi vodorodni olib ketuvchi agent sifatida havo tarkibidagi kislorod ishtirok etadi.



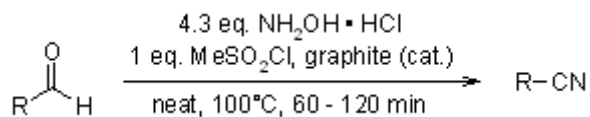
Yumshoq sharoitda aromatik va alifatik nitrillarni yuqori selektivlik bilan sintez qilish uchun kerakli amidlarni florid katalizatorlar ishtirokida silan (SiH_4) bilan ta'sirlanish reaksiyasi ishlab chiqildi. Jarayon 100°C haroratda 30 min davom etadi [18].



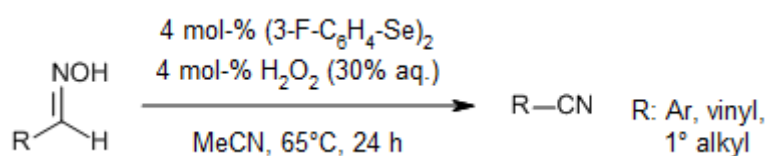
Bu ishda aromatik, geteroaromatik va alifatik aldegidlarni kerakli nitrillarga yuqori unum bilan aylantirish uchun propilfosfat angidridi samarali reagent sifatida tanlandi[19]. Reaksiya dimetilformamid eritmasida 100°C da 1-3 soat davom etadi.



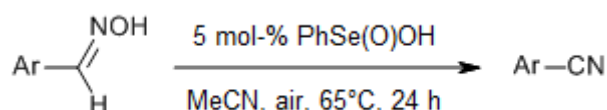
Mualliflar aldegidlarni kerakli nitrillarga aylantirish uchun katalizator sifatida grafitni ishlatishdi[20]. Yuqoridagi va ushbu ishda azotning manbai sifatida gidroksilaminning xlorid tuzlari ishlatildi. Bunda ham reaksiya 100°C da, 1-2 soat davom etadi.



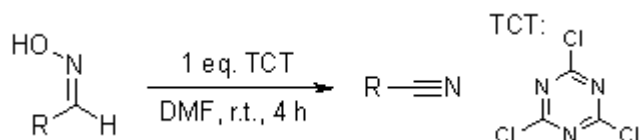
Aldoksimlardan nitrillar olishda katalizator sifatida arenselenli kislotalar ishlatiladi[21]. Ushbu kislotalar diarilselenidlar va vodorod peroksidning ta'sirlashishidan olinadi. Ushbu katalizatorlar aldoksimlardan yengil sharoitlarda organonitrillar olishni ta'minlaydi.



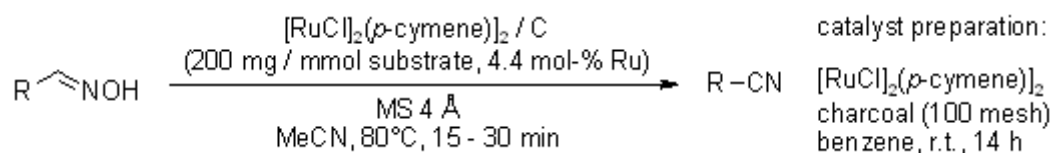
Aromatik aldoksimlardan aromatik nitrillar sintez qilishda fenil seleno atsetaldegid (PhSe(O)OH) yuqoridagi ishda katalizator (arenselenli) katalizatordan ko'ra samaraliroq[22]. Ushbu jarayonda havo kislorodining ishtiroki muxim omil hisoblanadi.



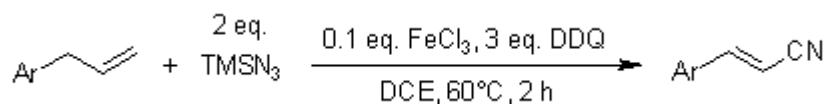
Turli ketonlardan olingan ketoksimlar, Bekman qayta guruhlanishiga uchrab, 2,4,6-trixlor 1,3,5-triazimning N,N-dimetilformamid ishtirokida yuqori unum bilan nitrillar olinadi[23].



Aldoksimlardan nitrillar olishda yuqori unumli katalizator sifatida aktivlangan ko'mirga yuttirilgan RuCl₂ ishlatilishi mumkin[24]



FeCl₃ ishtirokida allil, aren va alkenlardan trimetilsililazid ta'sir ettirib[25], 60⁰C da 2,3-dixlor 5,6-disian 1,4-benzoxinon mixitida alkenilnitrillar sintez qilish imkoni tug'ildi. Tajriba vaqtida 3ta C-H bog'ni uzilishi sodir bo'ladi.



2.2. Oksid katalizatorlari ishtirokida spirt va ammiakdan nitrillarni sintez qilib olish

Oxirgi yillarda ko'pgina davlatlarda nitrillarni olishda har hil effektiv usullari yaratilgan. Bu yaratilgan usullarning hammasini ham sanoatda nitril ishlab chiqarishda qo'llab bo'lmaydi, bunda etarlicha sabablari mavjud.

Sanoatda nitrillarni moy kislotalarini suyuq par fazasida 300-360⁰C temperatura 0,1-0,7 MPa bosim ostida ammonoliz qilib olinadi va bunda kislota:ammiak mol nisbati 1:6 dan 1:20 [26] gacha. Katalizator sifatida aktiv Al₂O₃, silikagel, Sd-Ca fosfat, Mn atsetati yoki naftenali ishlatiladi.

Birinchi bosqichdayoq kislota nitrilga aylanishi 97-99% bo'lsayam jarayonni hosildorligi etarli emas va bu natijalar bugungi kun talabiga javob bermaydi. Undan tashqari hozirgi vaqtda faqat normal tuzilishga ega kislotalarni topish oson.

Bu holatda nitril olish assortimenti kislota sababli kamayadi. Misol uchun: izo tuzilishli nitrillarni olish juda chegaralangan. 50-yillardan boshlab ko'pgina kuzatuvchilarni etiborini nitrillarni spirtlar va ammiakdan olish tortdi, chunki u har tomonlama qulay, arzon va mahsulotni chiqishi yuqori bo'lgani uchun.

Spirtlarni sianlash uchun shu spirtni ammiak bilan katalizator ishtirokida yuqori temperaturada tasirlashtirish bilan amalga oshiriladi. Reaksiyaning ohirgi maxsuloti nitrildir.

Ammiak va spirtni katalizator ishtirokida nitril hosil bo'lishini birinchi bor Braun va Reydni butanol-1 ni ammiak bilan asbestda Na₂O ishtirokida aminlash jarayonini o'rganishda aniqlagan, unda hosil bo'lgan mahsulotga 380-410⁰ C ostida 11 dan 22,3% gacha butironitril aniqlangan.

Ohirgi yillarda chop etilgan ishlar [27-28] asosan sifatli harakterga ega edi va yaqindagina adabiyotlarda sistematik kuzatish chop etildi, unda kerak bo'lgan eng effektiv katalizator, kerakli sharoit yaratish, nitrilni maksimal miqdorda chiqishini ta'minlash va shuningdek spirt va ammiakdan nitril hosil bo'lish mexanizmini o'rganish.

Ammiakni spirt bilan katalizator ishtirokida yuqori temperaturada tasirlashishi natijasi reaksiyasining mahsuloti nitrildir. Reaksiyani suyuq va bug' fazasida o'tkazish mumkin.

Katalizator sifatida bu jarayon uchun qaytarilgan metallar nikel, mis, temir, platina va boshqalar [29-30], metall oksidlari aluminiy, toriy, temir, ruh, xrom [31-32], yoki ularni aralashmalari [33-34], karbonat, har hil fosfatfatlari [35-36]. Mualiflar [37-38-39]lar qaytarilgan nikel Al_2O_3 ga qoplangan katalizatori ishtirokida alifatik va aromatik spirtlarni sianlaganlar.

Buni natijalari I jadvalda keltirilgan. I jadval natijalariga ko'ra benzonitrilni yuqori chiqishi aktiv Al_2O_3 qoplangan 13%, qaytarilgan nikel katalizatori qo'llanilganda bo'lgan. Uning ishtirokida $330^{\circ}C$ da benzonitrilni chiqishi nazariyasi bo'yicha 51,7% ga teng.

Katalizator tarkibidagi nikelni miqdorini oshirsak benzonitrilni chiqishi esa ortadi, bu esa quruq katalizatorni chiqishi 5,6 dan 4,2 % kamaydi.

1-jadval.

Katalizator	Tajribada olingan spirt va ammiak,gr		Quruq katalizator,gr	Benzonitrilning katalizatoridagi miqdori %
3% Ni/ Al_2O_3	6,8	2,2	5,6	69,0
7,5% Ni/ Al_2O_3	6,8	2,2	5,3	51,9
15% Ni/ Al_2O_3	6,8	2,1	4,2	44,7

Bir qancha teskari holat β -feniletanol va γ -fenilpropanolni bu katalizatormaslar ishtirokida sianlashda / 2-jadval/.

β -feniletanolni va γ -fenilpropanolni nikelglinozem katalizator ishtirokida sianlash[8].

Katalizator	Boshlang'ich spirt	Temperatura, °C	Katalizda nitrilning miqdori %
3% Ni/ Al ₂ O ₃	β -feniletanol	300	30,1
7,5% Ni/ Al ₂ O ₃	β -feniletanol	300	46,7
15% Ni/ Al ₂ O ₃	β -feniletanol	300	16,3
3% Ni/ Al ₂ O ₃	γ -fenilpropanol	330	44,8
7,5% Ni/ Al ₂ O ₃	γ -fenilpropanol	330	62,4
15% Ni/ Al ₂ O ₃	γ -fenilpropanol	330	48,0

2-jadvaldan ko'rinib turibdiki β -fenilsirka va γ -fenilpropan kislota nitrillarini chiqishi katalizator tarkibida qaytarilgan Ni miqdori 7,5% bo'lganda ko'p bo'ldi.

Butil spirtini sianlashda effektivligi yuqori bo'lgan, tarkibida 3% qaytarilgan nikel bo'lgan katalizatoridir[5]. Uning ishtirokida 300 °C temperatura ostida mahsulotning chiqishi nazariya bo'yicha 81,5 % ga teng. Bazi bir alifatik qator spirtlarini sianlashda (etanol, propanol-1, pentanol -1 , geksanol-1, nonanol-1) yuqori chiqishi tarkibida 7,5% qaytarilgan Ni [40] bor katalizator qo'llanilganda kuzatildi.

Izo-nitrillarni izo-spirtlar va ammiakdan olish uchun tarkibida kremniy oksidi bo'lib qaytarilgan mis bilan qoplangan katalizatorni qo'llab olganlar[41]. Boshlang'ich moddani 20-50% H₂ bilan suyultirilganda qaytarilgan mis ishtirokida izo-nitrilni chiqishi 91,8% ni tashkil qiladi.

Hozirgi vaqtda spirt va temir bilan birikkan ammiakdan nitril olish uchun katalizator tanlab olish uchun etarlicha adabiyotlar bor [42-43-44]. [45] muallifi tomonidan geksan va ammiakdan 88% chiqish bilan napronitril olingan, unda qo'llanilgan katalizator temir va uni oksidlaridan iborat va u keramik massadagi aktivlangan ishqoriy metall oksidlariga yoki mis ustiga qoplangan.

Kislorodli birikmalarni sianlanishini yanada yahshiroq o'rganish uchun qo'yilgan temir katalizatorlari [46-47] qo'llaganlar [48] ishda muallif n-butanolni sianlashda temir katalizatorini reaksiyaga ta'sirini o'rganganlar. Bu ishlardan shu narsa aniq bo'ldiki qo'yilgan qaytarilgan temir katalizatori promatlangan va promatlanmagan Al_2O_3 , vanadiy oksidi va xrom oksididir. Nitrillarni sintez qilishda katta aktivlikga ega ishqoriy qo'shimchalar qo'shish natijasida temir katalizatorini unumdorligini tushirib yuboradi.

Alifatik nitrillarni spirt va ammiakdan olishda yaxshi natijalar [49] temir guruhi asosli katalizator qo'llanilganda olingan n-butanolni sianlashda cho'ktirilgan katalizator tarkibida temir miqdorining tasiri.

A.G.Grishin, Yu.B.Kryukov, F.I.Navok va A.N.Boshkirov tomonidan o'rganilgan va uni natijalari 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadvaldan ko'rinib turibdiki n-butil spirt butironitrilga aylanishi maksimal natijasi 88% tashkil qiladi, unda qo'llanilgan katalizator tarkibida 1,8 % temir mavjud. Bu katalizator o'zining hususiyatini 50 soatgacha yo'qotmaydi, undan keyin esa nitrilni chiqishi kamayadi 82 dan 78,1 % gacha.

G.A.Grishin, S.B.Mitin, Yu.B.Kryukov, F.I.Navok va A.N. Bashkirov tomonidan olib borilgan n-butil spirtni sianlash reaksiyasini cho'ktirilgan katalizator bilan o'rganishlar shuni ko'rsatdiki har hil metalli katalizatorlar qo'llanilganda ularni aktivligi quyidagicha, temir, kobalt, nikel qatoriga o'sib boradi.

Solishtirilganda spirtni ammiak bilan katalizator ishtirokida sianlab nitril olishda, ruh oksidli katalizator qo'llanilganda nitrilning chiqishi yuqori bo'ladi [50-51]. Toza ruh oksididan iborat katalizatorini qo'llab butil spirt va ammiakdan [52] 80% chiqish bilan butironitril olishdilar.

M.A.Papov va N.Shiykin shuni aniqladilarki toza ruh oksidi izo-tuzilishli nitrillar olish uchun ham juda effektivdir. Ruh oksidi ishtirokida 390°C temperaturada izo-moy kislota nitrili 76% chiqish bilan va izo-valerian kislota nitrili 71,4% chiqish bilan olingan[53].

3-jadval.

Katalizatoridagi temirning miqdori , %	Sintez qilish temperaturasi $^{\circ}\text{C}$	Spirtning aylanish darajasi, %	Spirtni aylanish darajasi			
			nitril	amin	aldegid	Ikkilamchi mahsulot, chiqindi
0,7	450	92,5	55,7	4,8	6,2	32,3
1,8	380	98,6	82,0	4,8	6,2	18,0
2,5	380	98,5	81,5	4,8	6,2	18,8
4,5	380	96,7	77,0	4,8	6,2	23,0
7,0	350	98,6	80,5	4,8	6,2	19,5
14,5	350	96,2	77,8	4,8	6,2	19,8
25,6	350	99,8	78,0	4,8	6,2	22,0

Ye.N.Karchagova tomonidan amalga oshirilgan optimal diapazonda temperatura 380°C - 420°C , hajm tezligi 240 soat^{-1} spirt:ammiak molyar nisbati 1:4, jarayon yuqori butironitril /93-95%/ chiqish selektivligi bilan harakterlanadi va boshlang'ich mahsulot to'liq konvertsiyalanadi. [54] ishning mualliflining maqsadi, ruh oksidini aktiv komponenti miqdorini kamaytirishi katalizator ta'sirlashish mehanizmini soddalashtirish makrokinetik faktorlar tasirini kamaytirish edi. Shu narsa aniqlandiki $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ga qoplangan ruh oksidi juda yuqori aktivlikka ega, lekin butironitrilni hosildorligi 56 %gacha, bu esa aktivligi kam, tablitlangan holatiga nisbatan. Qo'yilgan maqsadga esa elektrokorund ruh oksidini xrom birikmalari, toriy va titan birikmalari bilan modifikasiyalab erishilgan. Modifikasiyalangan katalizatorlar yuqoridagi qo'shimchalar bilan aktivligi bo'yicha ancha farq qiladi. Eng aktivlikka, kattalikka, hosildorlikka ega katalizatorlar bu Zn-Cr, Zn-Te oksidlari 420°C da ZnO ni katalizatori promatlansa n-butironitrilni chiqishi 5-20% gacha ortadi, unga yana yirik ko'pikli korund qoplangan [1-rasm].

Shunga ko'ra , Cr^{3+} birikmalari bilan modifikatsiyalangan ruh oksidi katalizatorlari yuqori aktivlikka ega, n- va izo-spirtlarini ammonolizida

hosildorligi yuqori, [55] ishning muallifi tomonidan Zn-Cr kontaktlari tartibli reaksiyalarni sanoatda qo'llanishi mumkinligi aytilgan. Kuzatish uchun metanol sintezida yuqori temperaturali katalizator /SMS-4/ qo'llanilgan. Bunda shu narsa aniqlanganki Zn-Cr qaytarilgan shakli, n-butil spirtini ammanolizini reaksiyasiga solishtirilganda selektivlik pastdir. 340°C temperaturada spirt:ammiakni nisbati 1:4 hajmiy tezligi 240 soat^{-1} hosildorligi 65% dan oshmaydi, yani toza ruh katalizator hosildorligiga nisbatan 30% ga kam. Biroq huddi shunday sharoitlarda n-butil spirtini ammonolizida, ochiq havoda, sanoatda ishlab chiqarilgan Zn-Cr katalizatori ishtirokida n-butironitrilni hosildorligi 123 g/l ishlab chiqarishda 90% ga teng, yani SMS-4 katalizatorini oksidlangan formasi uning qaytarilgan formasiga nisbatan n-butironitrilni chiqishi 25%ga ortadi. Shu singari havoda aktivlangan SMS-4 izo-butironitril sintezi uchun ham qulaydir.

Ruh oksidni toriy bilan promatlantirib izo-butil spirtni [56] ammonoliz qilish uchun qo'llaniladi . Bu katalizator ishtirokida $360-440^{\circ}\text{C}$ da jarayonni ishlab chiqarishi 2090 g/l soatga yetadi, nitrilning selektivligi esa 86-95% ga teng.

Aromatik va alifatik nitrillarning tarkibi 3-20 uglerod atomidan iborat nitril olish uchun ammiakdan ularga tegishli bo'lgan spirtlarni o'tkazish orqali / propanol-1, propanol-2 , butanol-1, dekanol-1, oktadekanol-1, benzil spirt va boshqalar/ Zn va Cr oksidi katalizatorlar orqali o'tkazib olinadi. Yuqorida ko'rsatilgan katalizator ishtirokida $380-450^{\circ}\text{C}$ temperaturada, hajm tezligi 0,6-1,2 kg/kat.soat suyuq spirt bo'yicha va spirt:ammiak nisbati 1:2-6 nitrilni chiqishi 90%ga etadi. [58] ish muallifi tomonidan butil spirti va ammiakdan butironitril olishi toza xrom oksidi ishtirokida olish mumkin.

$420-450^{\circ}\text{C}$ temperaturada, hajm tezligi 0,8-1,2 kg/l soat suyuq spirt bo'yicha va spirt:ammiak nisbati 1:3 ga teng jarayonni ishlab chiqarishi 0,94-0,97 kg/l kat.soat, bunda nitrilni chiqishi 83-93 % tashkil qiladi. Bu yerga shuni aytish kerakki boshlang'ich suyuqlikni suyultiradilar, u modda ammiakga nisbatan inert bo'lishi kerak. Odatda H_2 qo'llaniladi.

Al_2O_3 molibden oksidi bilan qo'llanilganda nitrilni [59] chiqishi yuqori bo'lmaydi. 320-490⁰C temperaturada uning ishtirokida etanolni va izo-pentanolni nitrilga aylanishi faqatgina 20% ni tashkil qiladi.

Alohida aytish kerakki katalizator sifatida ammiak va spirtidan nitril sintez qilib olish uchun metal sulfidlarini qo'llash mumkin [61]. Misol uchun cho'ktirilgan ruh oksidini 210-260⁰C temperaturada geptanol va ammiakdan 60 % [60] cho'kish bilan enantonitril olganlar. Yuqori chiqishi bilan temir sulfidi asosli katalizator qo'llanilganda nitrilning chiqishi (88%)ni tashkil qildi

Uzluksiz uzoq davom etgan [100 soat] ish butil spirti va ammiakdan butironitril olishda bu katalizator o'zini kuchini va hosildorligini deyarli yo'qotmadi va nitrilni chiqishi 84-87 % tashkil qildi.

Ko'rib o'tilgan ishlardan shunday hulosa qilsa bo'ladiki, ammiak va spirtidan nitril sintez qilib olish uchun Cr, Zn oksidi va qaytarilgan Cu shuningdek FeS eng unumdor katalizatorlar hisoblanadi. Boshqa katalizatorlardan ular yuqori aktivligi bilan farq qiladi va sianlash reaksiyasida ko'zlangan mahsulot nitril yuqori 87-91%chiqish bilan chiqadi. Nitrilni chiqishi va ikkilamchi moddalarni chiqishi

katalizator tarkibidan tashqari tanlab olingan va jarayon o'tkaziladigan sharoitga, temperaturaga, spirt:ammiak nisbatiga , hajm tezligiga va yana boshqa faktorlarga ham bog'liq.

Temperatura sianlash jarayoniga spirtlarni sezilarli tasir ko'rsatadi, bunda qo'llaniladigan temperatura katalizatorni tabiatiga qarab aniqlanadi. Spirt va ammiakni har hil katalizatorlar ishtirokida o'rganish aniqlandiki bir hil qonuniyatlilik kuzatiladi. Temperatura ortgan sari nitrilni chiqishi ham ortadi. Agar temperatura yanada orttirilsa nitril chiqishi kamayib boradi va ikkilamchi mahsulot chiqishi ortadi. Nikel glinozel katalizatori uchun bu qonuniyatlarni M.A.Papov va N.Shuykin tomonidan fenilperanilliy spirtni ammiak bilan sianlashda olingan natijalarni (4-jadval) dan kelib chiqib aytish mumkin[61].

4-jadval.

γ -fenilpropilspirtini sianlashda temperaturani tasiri (katalizator 7,5% Ni ni Al_2O_3 oksidiga qoplangan)

Temperaturasi, $^{\circ}C$	Tajriba uchun olingan, g spirt ammiak	Qurtilgan katalizatorni chiqishi	Nitrilni miqdori va katalizatorida %
300	6,6 1,8	5,3	58,8
330	6,6 1,6	5,2	62,4
360	6,6 1,8	6,1	45,8
390	6,6 1,8	5,2	33,8

4-jadvaldan ko'rinib turibdiki nitrilni maksimal miqdori katalizatorida 64%ni tashkil qiladi. U $330^{\circ}C$ temperaturada olingan . Temperaturani pasayishi spirtni nitrilga aylantirilishiga sezilarli tasir qilib uni kamayganini ko'rsatadi.

N.S.Zokirov tomonidan erigan temir ishtirokida spirtni sianlash jarayonida temperaturani tasiri yahshi o'rganilgan . Olingan natijalar 5-jadvalda keltirilgan[62].

5-jadvaldan ko'rinib turibdiki $320^{\circ}C$ da maksimum bilan tajribaviy harakterga ega. Yuqori temperaturalarga ega spirt gazsimon uglevodorodlarga aylana boshlaydi. Temperatura optimal normadan kamaya boshlasa mahsulot aminga to'yinadi.

Temperatura intervali spirt va ammmiak tasirlashuvi uchun kerak bo'lgan qo'llanilgan katalizator usuli bilan aniqlanadi , unda optimal temperatura ohirgi moddalarga bog'liq . Misol uchun platina bilan qoplangan silikagel butil sbilan sianlanishida optimal temperatura $400^{\circ}C$ [63] teng edi, ruh oksidi ishtirokida esa u $420^{\circ}C$ [64] teng bo'ldi, qo'yilgan temir katalizatoriga esa u $(100 Fe_3O_4 - 2 Al_2O_3)$ $320^{\circ}C$ [65] va cho'ktirilgan temir katalizatorida esa (10% Fe magniy silikatiga qoplangan) $390^{\circ}C$ [64] teng edi.

Shuni aytish kerakki hozirgi vaqtgacha bironta adabiyotda boshlang'ich spirtidagi uglerod zanjirini uzunligi sianlanish jarayoni temperaturasi tasiri haqida gapirilmagan. $\text{Al}_2\text{O}_3+7,5\%\text{Ni}$ katalizatori ishtirokida alifatik spirlarni sianlashda temperaturani jarayonga tasiri haqida shu narsa aniqlanganki , har bir spirtni o'zini optimal temperaturasi mavjud , bunda nitrilni chiqishi maksimal darajada bo'ladi. Etanol va propanol-1 uchun 380°C , geksanol-1 uchun 300°C va propanol-1 uchun 270°C optimal temperatura hisoblanadi.

Boshqa bir holat temir sulfidli katalizatori ishtirokida alifatik spirlarni ammiak bilan tasirlashuvida kuzatiladi [65] va shuningdek temir oksidi [66] ham ishtirok etadi. E.Abdurahmonov tomonidan olingan natijalar temir sulfidi ishtirokida 6-jadvalda keltirilgan.6-jadval mahsulotlariga ko'ra yaratilgan sharoitga ko'ra boshlang'ich moddalarni reaksiyadan keyingi chiqindisi 90-95%ni tashkil qiladi, nitril bo'yicha selektivligi esa 82-89%ga teng[67].

5-jadval.

Temperaturani n-butanol-1ni sianlanishida mahsulot tarkibiga va chiqishga tasiri (spirt:ammiak nisbati 1:3 ga teng $v=400\text{r}^{-1}$,katalizator $100\text{Fe}_2\text{O}_3+ 2\text{Al}_2\text{O}_3$) [10].

Sintez temperaturasi, $^\circ\text{C}$.	Katalizator tarkibi.%		Spirtni aylanish darjasi, %		
	nitril	amin	nitrilda	aminda	Yig'indisi
200	8,2	11,4	8,7	11,4	20,2
250	26,0	24,5	25,4	22,6	48,0
260	29,3	22,5	31,1	22,6	53,7
280	37,0	25,2	39,2	25,2	64,4
300	69,3	11,8	73,5	11,8	86,3
320	79,8	4,7	84,7	4,7	89,4
330	76,5	2,6	54,1	1,6	55,8
340	87,5	1,7	58,7	1,0	59,7

Shunday qilib nitrilni hosil bo'lishi deyarli molekula massasiga va boshlang'ich spirtni uglerod zanjirini skletiga bog'liq emas. Qiziqish uyg'otadigan narsa bu normal tuzilishga ega alifatik spirtlar aralashmasini sianlanishi tug'diradi. Bu malumotlardan ko'rinib turibdiki keltirilgan spirtlardan qayta ishlanib kerakli nitril olish mumkinligini, ko'rsatkichlar esa deyarli bir hil bo'ladi, individual spirtnikiday. Bu yana shuni takidalaydiki spirtlarni sianlashda ko'rsatilgan katalizator ishtioqida boshlang'ich spirtni molekulyar massasi optimal temperaturaga tasiri yo'q.

Adabiyotalrda mavjud analizlardan foydalanib [68] shunday hulosa qilsa bo'ladi, har hil katalizatorlar ishtirokida spirtni ammiak bilan tasirlanishida, spirt molekulasini uzunligiga tasiri haqida ma'lum bir ma'lumot yo'q.

Birinchi bor boshlang'ich spirt zanjirini uzunligi uni ammiak bilan tasirida Al_2O_3 ga Ni 7,5% katalizator ishtirokida borligini N.Shuykin aniqlagan. U tomonidan olingan natijalar 2-rasmda keltirilgan . 2-rasmdan ko'rinib turganidek spirt molekulasida birinchi spirt molekulasida ortgan sari nitrilni chiqishi ham ortadi. Bunda nitrilni maksimal chiqishi pentanol-1 ni sianlashday bo'ladi.

Keyin ma'lum bo'ldiki chop etilgan ishlarda [69] mualliflarni aytishicha har hil molekulyar massali spirtlar sianlanish qobiliyatiga ega. Yuqorida aytilgan gaplarni N.S.Zokirovni olgan ma'lumotlari isbotlaydi. 9-jadvalda zanjir uzunligi C_2 dan C_{10} gacha bo'lgan normal alifatik birlamchi spirtlarni sianlashda solishtirish sikli keltirilgan[70]. Jarayon 320°C ostida boradi va katta bo'lmagan hajmiy tezlik 2 % Al_2O_3 erigan temir katalizatorlariga promatlangan va promatlanmagan katalizatorlar ishtirokida boradi.

Ba'zi alifatik spirtlarni sianlashda temir sulfidi ($T=445^{\circ}\text{C}$ etkazilish tezligi $5,5 \text{ mol/kg}$ kat.soat $P_{\text{ROH}}=0,02 \text{ atm}$. $P_{\text{NH}_3}=0,98 \text{ atm}$) [32], ishtirokida optimal sharoitlari aniqlangan.

Boshlang'ich spirt	Spirtni aylanish darajasi, %	Spirtni aylanish darajasi %	
		nitrida	Ikkilamchi mahsulotda
Etanol-1	94	86	8
Propanol-1	93	87	6
Butanol-1	93	89	5
Pentanol-1	92	86	6
Geksanol-1	95	89	6
Geptanol-1	94	89	5
Oktanol-1	93	87	6
Nonanol-1	94	89	5
Dekanol-1	93	87	6
Undekanol-1	92	87	5
3-metilbutanol-1	92	84	8
2,2 dimetilbutanol-1	92	86	5
	92	83	9
Dodekanol-1	94	88	6

Hamma kuzatilgan spirtlar hajm tezligi bir hil bo'lsa ularni ammiak bilan sianlanishi deyarli bir hil bo'ladi. 7-jadvalda ko'rsatilgan etanol-1 va propanol-1 uchun bu ko'rsatkichlar biroz farq qiladi, undan tashqari optimal bo'lmagan sabablar boshlang'ich aralashmada spirt:ammiak nisbat

**Har hil uzunlikdagi normal tuzilishli birlamchi alifatik spirtlarni
qo'yilgan temir katalizatori ishtirokida sianlash.**

($T=320^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{ROH}}=0,25 \text{ atm}$, $P_{\text{NH}_3}=0,75\text{atm}$) [12]

Boshlang'ich spirt	Spirtni hajmiy tezligi mol/kg.soat.	Ammiak:spirt nisbati	Spirtni aylanish miqdori %	
			Nitrilga	aminga
Etanol-1	6,9	1:2	66,2	-
Propanol-1	5,3	1:2,5	76,5	-
Butanol-1	2,2	1:3	85,3	-
Butanol-1	4,3	1:3	81,0	2,1
Butanol-1	4,3	1:3	80,0	-
Pentanol-1	3,6	1:4,3	79,5	1,6
Pentanol-1	4,3	1:3	79,0	-
Geksanol-1	1,6	1:3	83,6	-
Geksanol-1	3,1	1:4,6	76,8	1,4
Geksanol-1	4,3	1:3	77,3	-
Geksanol-1	5,5	1:3	70,0	-
Geptanol-1	2,7	1:5	73,0	1,7
Geptanol-1	3,9	1:3	79,4	-
Oktanol-1	2,4	1:5,7	74,6	1,6
Nonalol-1	2,2	1:6,2	67,1	1,5
Nonanol-1	3,9	1:3	75,7	1,0
Nonanol-1	7,9	1:3	66,3	-
Dekanol-1	2,0	1:6,7	67,2	1,2
Dekanol-1	4,1	1:3	82,5	1,0

Sianlash reaksiyasini borishida molekulyar massadan tashqari skletni tuzilishi va gidroksil gruppani spirt molekulasida joylashishiga ham bog'liq. Bunda 8-jadvaldagi ma'lumotlar isbot bo'ladi.

8-jadvalda ko'rsatilganidek tarmoqlangan uglerod zanjiri nitrilni miqdorini kamaytiradi.

M.A.Papov va N.Shuykin 2-metil propanol-1 va 3-metil butanol-1 ruh ishtirokida sianladilar, maqsad esa boshlang'ich spirtni skletini nitrilni chiqishiga tasirini aniqlash edi. Natijada shu narsa aniqlandiki, 2-metil propanol-1 ammiak bilan tasirlashib 76,6 % chiqish bilan izo-moy kislota hosil qiladi. 3-metil butanol-1 dan shu sharoitda 71,4% chiqish bilan izo-valerian kislota hosil qiladi.

Adabiyotdagi ma'lum analizlarga ko'ra ammiakni sianlashda spirt bilan boshlang'ich moddalarni gazli aralashmasini tasirini kuzatadi, bu borada hozirgi vaqtda 2ta fikr bor. Ko'pgina ishlar [71] bir hil faktorli nitrilni sintez qilib olish eksperimentlari shuni ko'rsatadiki , nitrilni eng yuqori chiqishi spirt ammiakni nisbati 1:3 bolganda . Shunday misol uchun Ya.M.Paushkin, A.V.Osinova, N.Hershkebich tomonidan ruh katalizatori ishtirokida izo-pentanol va ammiakdan , ammiak:spirt nisbati 1:3 nisbat bilan izo-valerian kislota nitrilini oldilar. ishni mualllifidan qo'yilgan katalizator ishtirokida , butironitrilni sintez qilib olishini o'rganib[72], shuni aniqladiki nitrilni chiqishi qo'llanilgan 2ta katalizatorlar spirt:ammiak 1:3 dan 1:9 gacha bo'lgan nisbatlarda bo'radi.

Katta nisbatlarda reaksiyalarda reaksiyani borishi borgan sari kamayadi. Biroq, temir sulfid ishtirokida geptanolni sianlash mehanizmini va kinetikasini [73] yahshi o'rganish natijasida shuni ko'rsatadiki , spirtni portsial bosimi orttirilgan sari nitrilni chiqishi kamayadi, bunda nitrilni chiqishi portsial bosimga nisbatan ekstremal harakterga ega. Ammiakni miqdorini o'zgartirish nitrilni chiqishiga tasir qilmaydi. Olingan kinetik qonuniyatlarni geptanol-1 va ammiakdan enantonitril olish uchun FeS ishtirokida oldilar [74]. Ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki katalizatorni ishlab chiqaruvchanligi boshlang'ich spirtni bosimi 0,005-0,001 atm.bo'lganda yuqoridir.

Spirtni miqdorini kamaytirish ham belgilangan meyordan jarayonni effektivligini o'rganishini kamayadi. Bu o'rganish temperatura ortgan sari yaqqol ko'rina boshlaydi. Bunda sianlanish reaksiyasi amalga oshadi.

Butil spirtni ammiak bilan sianlash.

Sintez temperaturasi	Boshlang'ich spirt	katalizator	Ammiakning spirtga nisbati	Nitrilning chiqishi, %
350	n-butil		1,05	26,5
400	__//__//__//__		1,65	26,5
450	__//__//__//__	I	4,92	27,9
400	__//__//__//__		2,79	1,3
300	Ikkilamchi butil	I	3,43	17,8
350	__//__//__//__	I	3,28	3,3
350	__//__//__//__	II	3,98	2,9
400	__//__//__//__	II	3,75	7,6
350	Izo- butil	I	2,81	8,8
400	__//__//__//__	I	3,07	7,1
400	__//__//__//__	II	2,97	1,3
450	__//__//__//__	II	2,83	2,5
330	Uchlamchi butil	I	2,96	-
360	__//__//__//__	I	3,36	-
400	__//__//__//__	II	2,92	-

III. TAJRIBAVIY QISM.

3.1. Qurilma sxemasini tasvirlash va amaliyotni o'tkazish metodikasi.

Boshlang'ich spirtlarni ammiak bilan sianlashni gaz fazasida, atmosfera bosimi ostida oqova qurilmada bajarilgan va 4-rasmda tasvirlangan. Bu qurilma shisha reaktordan (2) joylashgan va u elektr quvur pechidan (1) iborat. Reaktorni yuqori va pastki qismida "reaksiya zonasida" katalizator joylashtirilgan, kvarts shishasi bilan (1:1) nisbatda aralashtirilgan. Reaktorni yuqori qismi qizdiruvchi va bug'lantiruvchi bo'lib xizmat qiladi. Temperaturani esa romel termapor bilan o'lchanadi (5) potensiometr bilan biriktirilgan (6) va termaregulyator bilan boshqariladi (7) uni aniqligi $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ga teng. Spirtni yetkazib beruvchi (8) tibbiyot shpirtsidan iborat. U porshen D.S.P-2P elektrodvigatel yordamida va shestrnalar yordamida harakatlanadi (u spirtni reaktorga yetkazib berib turishini boshqaradi). Qabul qiluvchi (9) va tuzoq (10) shishadan tayyorlangan shuningdek suv ko'ylakchalari bilan qoplangan gaz qurilmasini asosiy tugunlari : ammiak balloni (10), kiritiladigan gazni tezligini o'lchaydigan reometr (11), gazsimon reaksiya maxsulotlarini yig'ish uchun gazometr (12).

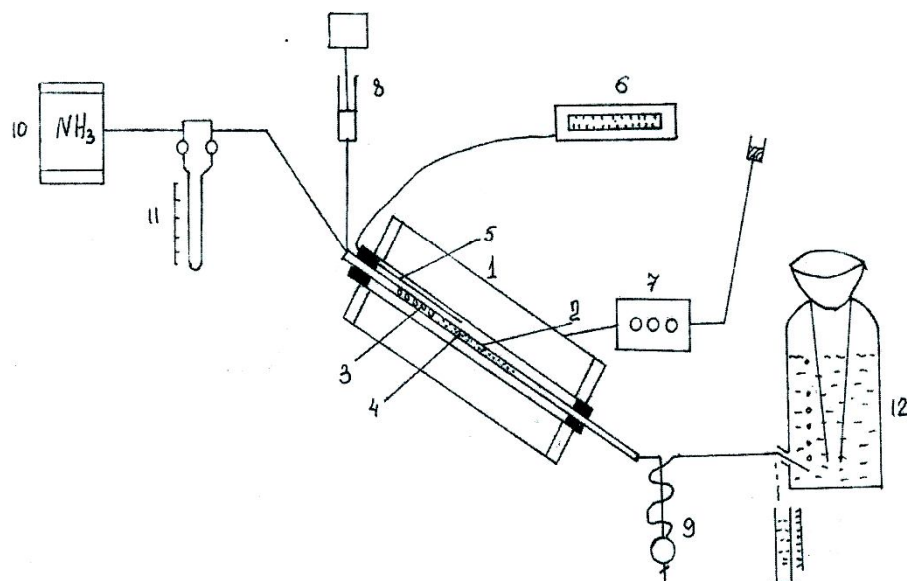
Tajribani o'tkazish uchun ammiak (10) reometr orqali (11) va qurituvchi orqali reaktorni yuqori qismiga o'tadi, u yerda esa bir vaqtning o'zida belgilangan tezlikda boshlang'ich modda spirt ham dozator yordamida yetkazib beriladi. Bug'lantirilgan va qizdirilgan gomogen aralashma katalizator qatlami orqali o'tadi, reaktordan chiqqan parlar kondensatsiyalanadi va qabul qiluvchi bilan tuzoqqa yig'iladi. Qurilmadan chiqqan gaz 20% H_2SO_4 (14) bilan yuviladi va keyin ahamiyatiga ko'ra bu gazlar gazometrda yig'iladi va atmosferaga chiqarib yuboriladi. Neft kimyosi jarayonlarida ishlatiladigan reaktorlarning bunday turiga quvvurli va tarelkali turlari kiradi. Umuman bunday reaktorlarda modda zarrachalari aniq yo'nalish bo'ylab harakatlanadi. Har bir zarracha oldinda va keyinda harakatlanayotgan zarracha bilan aralashmasdan o'zidan oqimdagi avvalgi zarrachani siqib chiqarib, o'rnini egallab boradi. Zarrachalarning reaktorda bo'lish vaqti hammasi uchun bir xil bo'lib:

$$\tau' = \tau = v / V_c \quad (2.1)$$

bu yerda:

τ' - elementar oqim hajmining reaktorda bo'lish vaqti,

τ - reaktorda zarrachaning mavjud bo'lishini o'rtacha vaqti,



1-rasm. Nitril sintez qilish qurilmasi: 1-reaktor, 2-shisha trubka, 3-shisha maydalari, 4-katalizator 5-termopara, 6-potensiometr, 7-termoregulyator, 8-dozator, 9-qabul qiluvchi, 10-ammiak baloni, 11-reometr, 12-gazometr

v – hajm,

V_s – vaqt birligiga to'g'ri keluvchi modda miqdori; m^3/s .

O'rganilayotgan reaktorlarda ularning uzunligi bo'yicha reaksiyaga kirishuvchi modda konsentrasiyasi bir maromda o'zgarib borishi tufayli reaksiya tezligi ham o'zgarib boradi.

Siqib chiqarish rejimida ishlovchi reaktorlar qatoriga gaz fazali katalizatorli, polkali (ravoqchali), filtrlash qatlamli kontakt apparatlari, konvertor va shaxtali pechlarni ham kiritish mumkin.

Sintezni borishini kontrol qilish reaksiya maxsulotini chiqishidan aniqlanadi va berilgan xromatografik analiz orqali aniqlanadi. Hamma tajribalar qayta

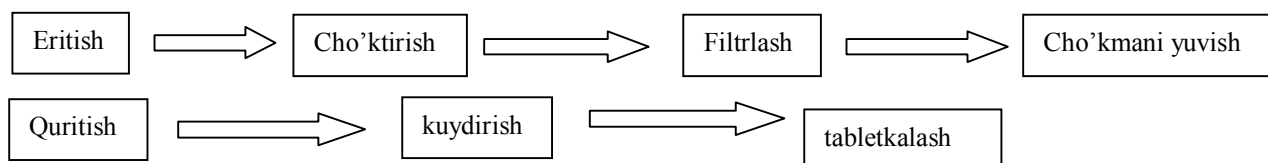
qilingan va natijalar ishni tajribaviy qismida keltirilgan, u tajribalar faktor bajarilgan ishlarni o'rtachasidir.

3.2. Katalizator tayyorlash.

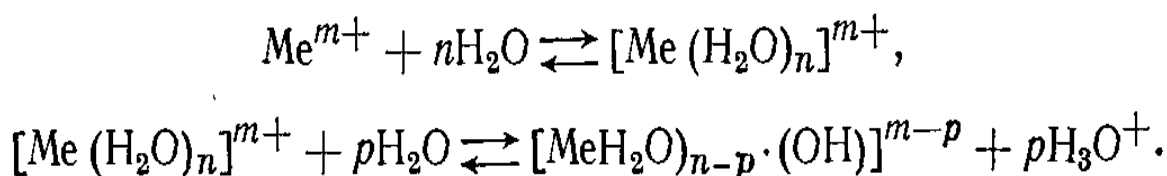
Bizga malumki kimyo sanoatida olinadigan maxsulotlarning 90% katalizator ishtirokida olip boriladi. Spirtning NH_3 bilan sianlanish reaksiyasi gaz muhitida olib boriladi shuning uchun bizlar asosan qattiq agregat holatga ega bo'lgan katalizatorlar olish bilan shug'ullandik. Bizga malumki sanoatda olinadigan katalizatorlar olish turli hil usullarda amalga oshiriladi. Bularga asosiylari

1. Cho'ktirish usuli bilan ;
2. Shimdirish usuli bilan ;
3. Boshlang'ich moddalarni mexanik aralashtirish bilan ;

Pentadetsil (C_{15}) – spirtini NH_3 bilan ta'sirlashish reaksiyasi cho'ktirish usulida olingan katlar ishtirokida o'rganiladi . sanoatda cho'ktirish usuli bilan olinadigan katalizatorlar umumiy quyidagi jarayonlar ketma-ketligidan so'ng hosil qilinadi



Cho'ktirish jarayonida ishlatiladigan eritmalarni tayyorlashda asosan nitratlar, metallarning suvda eriydigan nitratlari, astatlari oksalatlari ishlatiladi. Tuzlarning suv bilan ta'sirlashuv natijasida gidratlangan kation hosil bo'ladi.



Gidroliz mahsuloti $[\text{Me}(\text{OH})_m]_n^{p+}$ Shunday tarkibga ega bo'lgan tarkibda polimerlanadi. Formuladagi n – ning qiymati gidroliz shart sharoitiga va

metallning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Boshlang'ich eritmaning tarkibi gidroliz vaqtiga, kationning tabiatiga, eritmaning muhitiga eritma konsentratsiyasi va boshqalarga bog'liq bo'ladi.

Gidroliz jarayonining unumi hosil bo'layotgan cho'kmalarning fizikaviy xossalriga hamda ulardan olinadigan katalizatorlarning faolligiga kuchli ta'sir etadi.

Shuning uchun eritma tayyorlash kuchli aralashtirish yo'li bilan amalga oshirish kerak.

Cho'ktirish – bu boshlang'ich eritmalarining o'zaro kimyoviy ta'sirlashuvi natijasida qattiq fazaning hosil bo'lish jarayonidir. Eritmaning cho'kmaga o'tish jarayoni 2 bosqichdan iborat.

1. Cho'kma kurtaklarining paydo bo'lishi
2. Kristallarning o'sishi

Cho'kma kurtaklarining hosil bo'lish tezligiga eritmaning mexanik aralashishi katta ta'sir etadi. Aralashtirish kurtaklarning keying o'sishiga yordam beradi. Katalizatorlar olish texnologiyasida cho'ktirish va filtrlash jarayonining tezligi cho'kmaning namligiga (zarrachalar o'lchami qancha kichik bo'lsa hosil bo'lgan cho'kmaning namligi katta bo'ladi) cho'kmaning hajmiy yuzasiga hamda zichligiga bog'liq.

Katalizator olish texnologiyasida kristall cho'kmalarning ahamiyati past. Chunki tartib bilan joylashgan kristall panjarada atomlarda ortiqcha energiya bo'lmaydi. Shu sababli kristall cho'kmalarda olingan katalizatorlarning kimyoviy aktivligi yuqori emas. Shuning uchun kimyo sanoatida amorf tuzilishga ega bo'lgan ko'pchilik moddalar katalizator sifatida ishlatiladi. Olinadigan katalizatorning xususiyatiga qarab cho'ktirish jarayoniga ma'lum bir talablar qo'yiladi..... choktirish, to'liq cho'kish, selektivlik, qattiq fazaning bir xilligi, cho'kmani xarakterliligi, boshlang'ich eritmalarining har xilligi, cho'ktiruvchining narxi va boshqalar. Hosil bo'ladigan cho'kmaning xossalari (dispersligi, g'ovakligi, zarrachaning formasi) cho'ktirish haroratiga, eritmaning pH qiymatiga, boshlang'ich moddaning tarkibi va konsentratsiyasiga, aralashtirish tezligiga va

cho'ktiruvchining shart sharoitiga bog'liq, muhitning har xil qiymatda olingan cho'kmalar odatda toliq gidrolizga uchramagan mahsulotlardan iborat bo'ladi va o'z navbatida cho'kma yuzasining kamayishiga olip keladi.cho'ktiruvchi doimiy ravishda qo'shilip turgan paytda bir xil tarkibli kation olish mumkin.

Kislatali tuzlarni ishqor eritmasi bilan cho'ktirish davomida pH qiymati kichik bo'lgan cho'kma cho'kmaga tushadi.cho'ktirish qiymati bir biriga yaqin bo'lgan gidro'ksidlar birga cho'kadi va buga birgalaship cho'kich deyiladi.birgalaship cho'kish jarayoni aralash kristallar xosil bo'lishiga olip keladi buning natijasida bitta kiristal ikkinchisining ichiga joylashadi.

Sanoatda ishlatiladigan 80% katalizatorlar ana shu usul bilan olinadi .Bu usulning qulaylik tomoni shundaki katalizator komponentlari nisbatlarini hohlagan nisbatda o'zgartirish mumkin.Biz bu katalizatorlardan 6 xilini tayyorladik.Buning uchun biz mis nitrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rux nitrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, xrom (III) nitrat $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, alyuminiy nitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dan 10% eritmasidan tayyorlab olamiz ularni har xil nisbatda aralashtiramiz.

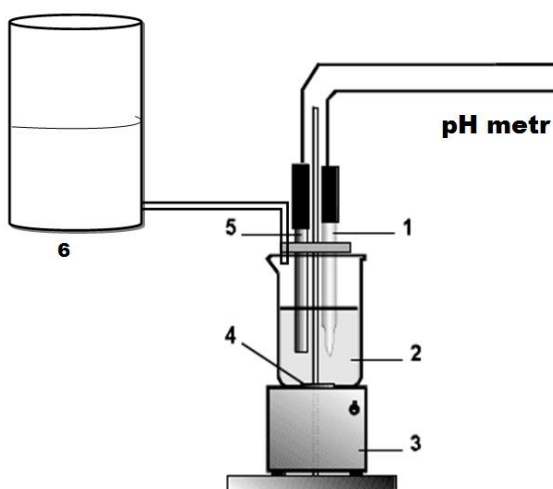
9-Jadval.

Katalizator tayirlashda boshlang'ich eritmalarining xajmiy nisbatlari

№	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
1	10	10	5	5
2	10	5	10	5
3	10	5	5	10
4	5	10	10	5
5	5	5	10	10
6	10	5	5	10

Biz katalizatorlar tayyorlash jarayonida boshlang'ich tuzlar nisbatlarini turli xil nisbatlarda olib 6 xil katalizator tayyorladik.

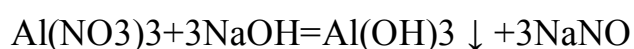
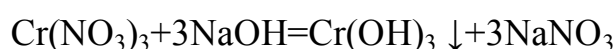
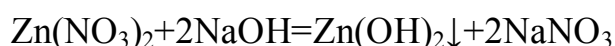
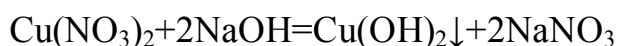
Ma'lum bir nisbada aralashtirilgan boshlang'ich eritmalaridan tayyorlangan eritma ($V=300\text{ml}$) 2-rasmda keltirilgan stakanga solinadi. Ushbu aralashmaga tomchilatib (40 tomchi/min) 10%li ishqor eritmasi qo'shiladi. Bu vaqtda magnitli aralashtirgich yordamida cho'ktirish jarayoni aralashmani intensiv tezligida olib boriladi. Ishqor eritmasining qo'shish davomiyligi eritma pH qiymati $\text{pH}=5,2$ qiymatgacha davom ettiriladi. Eritmaning pH qiymati esa aralashmaga tushirilgan shishali vodorod elektrod, xlor kumushli taqqoslash elektrodi bilan nazorat qilinadi.



2-rasm. Cho'ktirish jarayonini amalga oshirish qurilmasi.

1-taqqoslash elektrodi, 2- nitrat tuzlari aralashmasi, 3 – magnit aralashtirgich, 4- magnitli propeller, 5-shishali vodorod elektrodi, 6 - ishqor eritmasining manbai

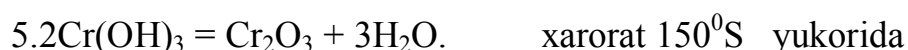
Tayyorlab olingan eritmalarini, Ularni $\text{pH } 5,2$ dan oshirmagan holda NaOH ning 10% eritmasi bilan cho'ktirib olamiz.



Ularni filtrlaymiz ,filtrlash jarayoni tugaganidan keyin ularni yuvamiz, yuvib bo'lganimizdan keyin quritamiz .quritish jarayoni tugaganidan keyin esa mufel

pechida yaxshilab kuydiramiz bunda tarkibidagi OH^- va NO_3^- ionlaridan tozalab olamiz va ularni tabletkalab katalizatorni tayyorlaymiz.

Gidroksidlarning kizdirilishi natijasida ular oksidlar shakliga o'tadi.

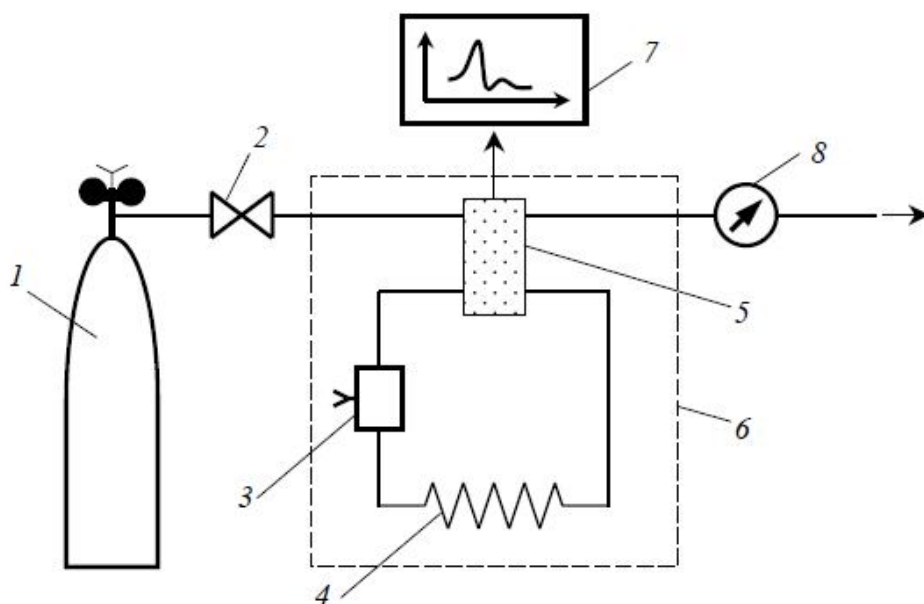


Endi bizga kerakli bo'gan har xil nisbatdagi CuO , ZnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 dan iborat katalizatorni tayorladik. Bundan tashkari yukorida keltirilgan usul bilan aloxida olingan tuzlardan tayorlangan sof xoldagi oksid katalizatorlar xam sintez kilib olindi.

3.3. Suyuq moddalarni analiz qilish.

Gaz xromatografiyasi gaz adsorbsion (xarakatsiz faza adsorbent-kattik moda) gaz suyuqlik xromatografiyasi (xarakatsiz faza –suyuqlik) variantlariga bulinadi. Xar kaday gaz xromatografi asosiy kuyidagi kislardan tashkil topgan

(1-rasm)



3-rasm. Gaz xromatografining asosiy qismlari.

1- xarakatli faza manbai, 2- gaz okimi tezligini boshkaruvchi kurilma, 3- dozator,

2-

4 – xromatografik kolonka, 5-detektor, 6- termostat, 7 –potensiometr.

Gaz xromatografiyasi usullarida isitilgan gaz oqimiga tekshiriluvchi moddalar aralashmasi yuboriladi. Agar aralashma suyuqlik bo'lsa, u termostatda yuqori xarorat ta'sirida gaz xolga aylanadi, so'ng qo'zg'olmas faza bilan to'ldirilgan xromatografik kolonkaga o'tadi. Xromatografik kolonkada tekshiriluvchi moddalar qo'zg'olmas faza va gaz fazalari orasida bir necha bor adsorbsiya va desorbsiya prosesslariga uchraydi va bir-biridan

ajraladi. Moddalarning bir-biridan ajralish samaradorligi ularning taqsimlanish koeffisientiga bog'liqdir.

1. Xromatografik kolonkalarining o'lchamlari 1000 x 0,3 sm.
2. Qo'zg'olmas fazani ushlab turuvchi qattiq faza, natriy ishqori va alkilsulfatlarning natriyli tuzlari (0,3 g dan) bilan ishlangan Xezasorb-W (0,25-0,5 mm).
3. Qo'zg'olmas faza-o'rganilgan suyuq fazalar, qattiq fazaga nisbatan 1:5 nisbatda olinadi.
4. Xromatografik kolonka va detektor blokining xarorati 175⁰ S,
5. Qo'zg'aluvchi faza (gaz) - azot.
6. Gazning tezligi - 50-60 ml-daqiqa.
7. Detektor toki - 60-100 MA
8. Xromatografning yozish masshtabi 1:1.
9. Xromatografik qog'oz lentasining yurish tezligi 720 mm/soat.

Suyuq reaksiya maxsulotlarini taxlili tekshiruvchi diagramma lentasini yurgizish bilan boshlanadi. Bunda xromatografga xavo namunasi yuborib ko'rilgandan so'ng, unga quyidagi usulda olingan aralashma yuboriladi: Bunda aralashmaning yuborilgan vaqti, xromatografiyaning egri chiziqlarining eng baland nuqtalarining yozilish vaqtlari (yoki masofasi) belgilanadi.

Kuzatuvlar LXM -8mD xromatografida o'tkazilgan, issiqlik o'tkazuvchan – katarometr detektori ishtirokida suyuq fazani tanlab olish hozirgi vaqtdagi emperik usuli bilan amalga oshiriladi .

Gaz suyuqlik xromatografiyasi (GSX) xromatografiya usullaridan biri bo'lib, hozirgi vaqtda keng tarqalgan usullardan hisoblanadi. GSX da sorbent quruq inert moddalardan iborat – suyuq fazani ushlovchi sifatida (nositelb) sifatida foydalaniladi. Ushbu nert moddalar usuli turli elastomerlar qo'zg'olmas faza sifatida shimdiriladi, bularga quyidagilar misol bo'ladi. XE-30, XE-60, OV- 101 va xokozolar. Elastomerlar inert moddalarga turli miqdorda shimdirilgan bo'ladi. 5% ZE-30, 3%-XE 60.

GSX da moddalarni tarkibiy qismlarga ajralishi qo'zg'aluvchi gaz bilan qo'zg'almas suyuq faza o'rtasida beto'xtov amalga oshadi. Qo'zg'olmas suyuq faza qattiq moddaga shimdirilgan bo'lishi yoki kolonka ichi to'ldirilgan bo'lishi mumkin. Bunda qo'zg'olmas suyuq faza katta yuzaga ega bo'lishi hamda gaz fazasi bilan yaxshi tegishini ta'minlanishi kerak.

Suyuq fazani ushlovchi modda ya'ni sorbent kimyoviy jihatdan inert, yaxshi xo'llanishi, sirt yuzasi 0,05 dan 10m²/g bo'lishi va yuqori xaroratda parchalanmaligi lozim. Qo'zg'olmas suyuq faza quyidagi talabalarga ega bo'lishi kerak:

1. Qo'llaniladigan xaroratda kam bug'lanadigan
2. Ajratiladigan aralashma tarkibiy qismlarini tarkiblarga yaxshi ajrata olishi
3. Termik jixatdan turg'un va inert bo'lmog'i, kolonka ishing 2-3 oy mobaynida to'xtovsiz ta'minlashi lozim.
4. Ishchi xaroratda ichki massa almashinuvida juda kam bug' zichligiga ega bo'lishi kerak.
5. Qattiq modda yuzasini va kapillyar kolonka ichki devorlarini yaxshi xo'llashi va shuning bilan birga kolonkani samaradarligini oshirishi.
6. Nisbatan keng qo'llaniladigan erituvchilarda yaxshi erishi lozim.

3.4. Qattiq inert moddalarga suyuqlik fazani o'tkazish

Bu jarayon qattiq sorbent ustiga suyuq fazani bir xilda qoplanishini ta'minlashi lozim. Suyuq qatlamning bir xilligi kolonkalarining ajratish samaradorligiga kuchli ta'sir qiladi.

Suyuq fazani sorbent yuzasiga o'tkazishdan avval uning mos keluvchi erituvchida (spirt, aseton, benzol, xloroform, dixloretn, uglerodto'rtxlorid, metanol, dietil efiri, petroleyn efiri va b), eritmasi tayyorlab olinadi. Shundan so'ng u sorbent bilan aralashtiriladi. Suyuq fazani sorbentning yuzasiga o'tkazishning qulay va keng tarqalgan usuli bu erituvchini bug'latish yo'li bilan tayyorlash. Buning uchun tagi yumaloq kolbaga suyuq faza eritmasidan quyiladi va qattiq sorbent solinadi.

Suyuq faza eritmasini qattiq sorbent xajmiga nisbatan 5-10% miqdorida ko'proq olinadi. Toki eritma sorbentni to'la qoplasin.

Kolbani tez-tez chayqatib turiladi va bu jarayon ko'p soat davot etadi. Keyin kolbani suv hammomiga tushiriladi yoki vakuum-nasosga ulab, organik erituvchi bug'latiladi. Hosil bo'lgan sorbentni quritish javonida erituvchi uchish xaroratdian 10-500S yuqori xaroratda qizdiriladi.

Xozirgi vaqtda sanoat miqyosida suyuq faza bilan qoplangan tayyor sorbentlar chiqarilmoqda. Bu xromatografik kolonkalarini tayyorlash jarayonini ancha yengillashtiradi.

Qattiq sorbent –xezasorb AW (zarrachalar o'lchami 0,2-0,3mm) quritish javonida 20-500S xaroratda 3 soat mobaynda quritiladi. Chinni tavoqcha 40-50ml erituvchi va 1g tayerlanishi lozim bulgan xarakatsiz suyuq faza solinib, to xarakatsiz suyuq faza eriguncha aralashtiriladi. Unga 10g xezasorb AW qo'shib aralashtiriladi. Keyin suv hammomiga qo'yiladi. Tovoqcha ichidagi moddalar vaqti-vaqti bilan aralashtiriladi. Qizdirish erituvchi to'liq uchib ketguncha qadar davot ettiriladi.

Chinni tovoqchaga 80ml erituvchi solinib, unga 1,4g xarakatsiz suyuq faza qo'shiladi. Xarakatsiz suyuq faza to'liq erib ketguncha aralashtiriladi. So'ng 28g xezasorb AW qo'shiladi va yaxshilab aralashtiriladi. Aralashma suv hammomida erituvchi butunlay uchib ketguncha qizdiriladi. 1m uzunlikdagi kolonkani to'ldirish uchun tayyorlangan sorbentdan taxminan 9,6g sarf bo'ladi. 2m li kolonkani to'ldirish uchun sorbentdan taxminan 28-29g sarf bo'ladi.

Sorbentlar kolonkaga shisha yoki qog'oz voronka orqali solinadi va bu vaqtda sorbent bir meyorda to'lishi uchun yog'och yoki rezinka tayoqcha bilan kolonkaga urib turiladi.

Shundan kelib chiqib katalizator yordamida spirtning ammiak bilan tasirlashidan hosil bo'lgan suyuq mahsulot biz tomondan kuzatilgan , uni tarkibida nitril gruppalar : 1,2,3-uch (β -sianetoksi) propan, 1,2,3,4,5,6-geksakis (β –sianetaksi) geksan, 1,1,1- uch (β -sianoksi) atsitofenol OV-225 va XE-30 bor.

Ko'rsatilgan fazalar undan tashqari analizni ancha yuqori temperaturalarda o'tkazishni ta'minlaydi.

Fazalarni tanlash bir xil sharoitlarda amalga oshirilgan : kolonkalarda temperatura 1800C, gaz tashuvchining tezligi 40ml/min, kolonkaning uzunligi -1m, ichki diametrik -3mm.

Harakatlanmaydigan suyuq faza ma'lum metodika bo'yicha tashuvchiga qaraganda 20% bo'lishi kerak. Qattiq tashuvchi sifatida N-AW xezasorb qo'llagan, uning zarrachalarining o'lchami 0,250-0,315 mm ga teng, tahminan qayta ishlangan etanolli KOH 5% eritmasi.

Tajribada shu narsa aniqlandiki OV-225 fazasida analiz qilinadigan aralashmani komponentlari aniq ajraladi. Effektivligi OV-225 ga yaqin bo'lgan yana XE-60 ham mavjud. Shunday qilib effektiv faza bu OV-225, shuning uchun hamma analizlar unda o'tkaziladi.

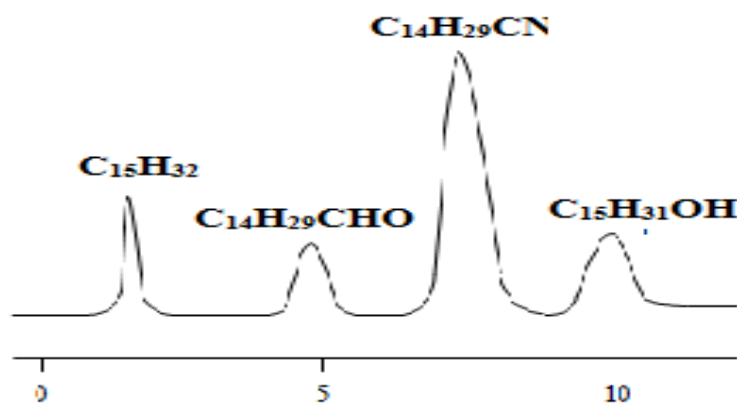
Optimal sharoitni tanlash uchun analizga harakatlanmaydigan suyuq fazani tasir qiladigan miqdori, kolonkalar temperaturali , gaz tashuvchi tezligi va boshqa narsalar suyuq mahsulot xromatografik ajratish jarayonida biz tomonidan o'rganilgan . Yuqorida keltirilgan faktorlarni tasirini o'rganishda gaz tashuvchini tezligi 30 dan 60 ml/min gacha bo'ladi. Harakatlanmaydigan fazani miqdori 5 dan 20% gacha , kolonkalar temperaturasi 100 dan 180 0C gacha va kolonkani uzunligi 1m dan to 3 m gacha . Bunda biz katalizator komponentlarini analizda to'liq ajratib ham olamiz. Shu narsa aniqlanganki kolonka temperaturalari taqsimlashda va gaz tashuvchining tezligi kerakli miqdorga etkazish uchun analiz qilinadigan moddani molekulyar massasi orttirilishi kerak.

Analiz o'tkazish uchun optimal sharoit tanlashni oxirgi natijalari 29-jadvalda keltirilgan.

**XE-30 fazasida spirt va ammiakni katalizator ishtirokida
ta'sirlashishidan olingan maxsulotlarni ajratish uchun keltirilgan optimal
sharoitlar.**

N	Tahlil etish sharoitlari	Spirtni sianlash maxsulotlari	
		C ₁₅	C ₁₆
1.	Kolonka uzunligi , m	1	1
2.	Kolonka diametri mm	3	3
3.	Kolonka harorati , °C, Haroratni programmalash Haroratni ko'tarilish tezligi	100-240 20°C/min	120-240 20°C/min
4.	Azotning oqim tezligi, ml/min.	45	45
5.	Detektor toki, mA	90	90

Yuqorida keltirilgan sharoitlarda C₁₅ spirtining sianlash reaksiyasida olingan suyuq moddalar tahlili 6-rasmda keltirilgan.



4–rasm. Pentadetsilonitrilning sintez maxsulotlarini xromatogrammasi.

Xromatogrammani sifat va miqdoriy interpretatsiyasi.

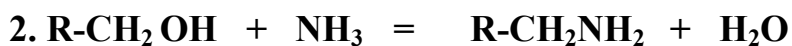
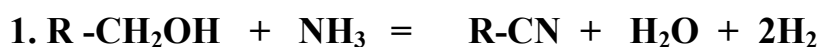
Xromatografik sifat analizini o'tkazishda asosan moddalarning nisbiy ushlanish vaqti yoki nisbiy ushlanish hajmi asosiy kattalik qilib olingan.

Sifat analizi uchun bir tomondan qo'llanilgan boshqa variantini mazmuni shundaki, kuzatiladigan aralashmaga etalon aralashmasi solinadi. Cho'qqini

balandligini orttirish (xromatogrammadagi etalon qo`shilguncha bo`lgan cho`qqi bilan solishtirib, kengaytirilmay) analiz qilinadigan aralashmada bizni komponent borligini ko`rsatuvchi bo`lib xizmat qildi. Xromatogrammani miqdoriy interpretatsiyasini ichki standart bo`yicha amalga oshirildi, u uchun atsetofenon qo`llanildi.

3.5. Yukori molekulyar nitrillarning spirtlardan sintez qilish reaksiyasi termodinamik qonunlarini o`rganish.

Pentadetsil spirtining sianlash reaksiyasida quyidagi parallel boradigan reaksiyalar borishi mumkin.



SHuni alohida ko`rsatish kerakki, yuqorida keltirilgan moddalarning organik moddalar sinfiga mansub bo`lganlarining ko`pchiligining Gibbs energiyasi ma`lum emas. Reaksiyalarning muvozanat konstantasini hisoblash uchun esa aynan Gibbs energiyasi kerak bo`ladi. Gibbs energiyasi qiymati mavjud bo`lmagan organik moddalar uchun uning qiymati Van – Krevelen va Chermin taklif qilgan usul bilan hisoblandi (1).

11-jadvalda pentadetsil spirtining hisoblangan va ilmiy adabiyotlarda mavjud bo`lgan qiymatlari keltirilgan. Jadvaldagi qiymatlarini bir – biriga taqqoslasak ularning qiymatlari bir-biriga juda yaqin mos kelishini ko`rishimiz mumkin. Bundan shunday xulosa qilishimiz mumkinki, ilmiy adabiyotlarda Gibbs energiyasining qiymati noma`lum bo`lgan pentadetsil spirti, pentadetsilamin, pentadetsinal moddalarining Gibbs energiyasini Van – Krevilin va CHermin usuli bilan hisoblashimiz mumkin. Pentadetsil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasida boradigan parallel reaksiyalarda ishtirok etadigan moddalarning

11-jadval

Pentadetsil spirti uchun Gibbs energiyasining hisoblangan qiymatini adabiyotdagi qiymatlari bilan taqqoslash.

$T-ra, ^\circ K$	Gibbs energiyasini qiymati	
	xisoblangan	adabiyotdagi (2)
298	-15,96	-14,69
300	-15,218	-14,04
400	22,29	22,38
500	59,81	60,01
600	97,32	98,42
700	136,58	137,37
800	175,85	176,58
900	215,12	216,03
1000	254,38	255,58

.xaroratning 300-1000 $^\circ K$ oraligidagi muvozanat konstanta kiymatlari (barcha organik moddalar uchun xisoblab chikilgan) 12- jadvalda keltirilgan.

12-jadval

Barcha moddalar uchun muvozanat konstantasi qiymatlari

N^o	$T-ra$ $^\circ K$	R- CH ₂ OH	R-CN	RNH ₂	RCO	R-CH ₃	NH ₃	H ₂ O	CO
1	300	+11,08	-40,22	-25,29	+3,55	-13,56	2,78	39,79	23,39
2	400	-12,18	-49,10	-40,65	-16,24	-29,39	0,75	29,25	19,13
3	500	-26,14	-54,43	-49,60	-28,12	-39,42	-0,52	22,89	16,25
4	600	-35,45	-54,83	-54,83	-36,02	-46,39	-1,39	18,64	14,33
5	700	-42,64	-57,88	-60,15	-42,21	-51,53	-2,04	15,58	12,96
6	800	-48,04	-60,16	-64,13	-46,87	-55,46	-2,54	13,29	11,93
7	900	-52,24	-61,94	-67,2	-50,48	-58,58	-2,93	11,50	11,13
8	1000	-55,60	-63,36	-69,71	-53,39	-60,93	-3,25	10,06	10,48

12-jadvalda keltirilgan qiymatlardan foydalanib pentadetsil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasida boradigan barcha reaksiyalar uchun muvozanat konstantalari qiymatlari hisoblab topildi. Olingan natijalar 13-jadvalda keltirilgan.

13-jadval

Parallel boruvchi reaksiyalarning turli xaroratdagi muvozanat konstantalari

Reaksiya	300 ⁰ K	400 ⁰ K	500 ⁰ K	600 ⁰ K	700 ⁰ K	800 ⁰ K
$R-CH_2OH + NH_3 = R-CN + H_2O + 2N_2$	-1,9 10^{14}	-2,5 10^8	- $7,510^4$	4,46	$2,3910^2$	$5,110^3$
$R-CH_2OH + NH_3 = R-CH_2NH_2 + H_2O$	4,5	0,1	-1,1	-1,3	-2,5	-3,1
$R-CH_2OH + O_2 = R-CHO + H_2O$	-3,4 10^7	- $1,110^4$	- $9,510^1$	-3,7	2,7	14,8
$R-CH_2OH + H_2 = R-CH_3 + H_2O$	$1,410^{15}$	$1,110^{12}$	$4,010^9$	$5,110^7$	$4,810^6$	$7,410^5$
$2NH_3 = N_2 + 3H_2$	- $3,610^5$	- $3,010^1$	$1,110^1$	$6,810^2$	$1,210^4$	$1,210^5$

13-jadvalda keltirilgan qiymatlardan foydalanib pentadetsil spirtini ammiak bilan sianlash reaksiyasining termodinamik hisoblashlari turli haroratlar uchun va boshlang'ich aralashmadagi spirt ammiakning turli hajmiy nisbatlari uchun hisoblandi. Boshlang'ich aralashmada spirt : ammiak nisbati 1:1 bo'lsa, hisoblashlar quyidagi tenglama orqali amalga oshirildi.

$$K_{\text{muv.}} = x^4 P / (1-x)^2 (1+x)^2 \quad (1.1)$$

bu erda $K_{\text{muv.}}$ – muvozanat konstantasi

P – tajriba vaqtidagi bosim

x - spirtning nitrilga aylanish darajasi.

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, sianlash reaksiyasini iloji boricha past bosimda o'tkazish kerak.

Boshlang'ich aralashmada spirt : ammiak nisbati 1:3 bo'lsa, hisoblashlar quyidagi tenglama orqali amalga oshirildi.

$$K_{\text{muv.}} = x^4 P / (2-x)^2 (1-x)(3-x) \quad (1.2)$$

1,1 va 1,2 tenglamalarni echimini topishda tanlash qoidasidan foydalandik.

X ning o'rniga 0-1 oralig'ida sonlar berilib, Km ning qiymatlari hisoblandi.

Hisoblab topilgan qiymatlar 4-5 jadvallarda keltirilgan.

14- jadval

Pentadetsil spirtini ammiak bilan sianlash reaksiyasining termodinamik hisoblashlari. spirt : ammiak nisbati 1:1

X	ROH	NH ₃	RCN	H ₂ O	H ₂	
0,1	40,909	40,909	4,545	4,545	9,091	100
0,2	33,333	33,333	8,333	8,333	16,667	100
0,3	26,923	26,923	11,538	11,538	23,077	100
0,4	21,429	21,429	14,286	14,286	28,571	100
0,5	16,667	16,667	16,667	16,667	33,333	100
0,6	12,500	12,500	18,750	18,750	37,500	100
0,7	8,824	8,824	20,588	20,588	41,176	100
0,8	5,556	5,556	22,222	22,222	44,444	100
0,9	2,632	2,632	23,684	23,684	47,368	100
0,95	1,282	1,282	24,359	24,359	48,718	100
0,98	0,505	0,505	24,747	24,747	49,495	100

Yuqorida keltirilgan hisoblash qiymatlari shuni ko'rsatadiki, pentadetsil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasi termodinamik jixatdan 600⁰K dan keyin boshlanadi, sababi aynan ana shu haroratda termodinamik jixatdan hisoblangan muvozanat konstantasining qiymati manfiy qiymatga ega.

Aminlarning hosil bo'lishi boshqacharoq qonuniyatlarga ega. Termodinamik hisoblashlarga ko'ra, haroratning ko'tarilishi bilan aminlarning hosil bo'lish ehtimoliyati pasayib boraveradi. O'rganilgan haroratlar oralig'ida aldegidlarning hosil bo'lish ehtimoliyati yuqori emas

**Pentadetsil spirtini ammiak bilan sianlash reaksiyasining termodinamik
hisoblashlari. spirt : ammiak nisbati 1:3**

X	ROH	NH₃	RCN	H₂O	H₂	
0,2	18,182	63,636	4,545	4,545	9,091	100
0,3	15,217	58,696	6,522	6,522	13,043	100
0,4	12,500	54,167	8,333	8,333	16,667	100
0,5	10,000	50,000	10,000	10,000	20,000	100
0,6	7,692	46,154	11,538	11,538	23,077	100
0,7	5,556	42,593	12,963	12,963	25,926	100
0,8	3,571	39,286	14,286	14,286	28,571	100
0,9	1,724	36,207	15,517	15,517	31,034	100
0,95	0,847	34,746	16,102	16,102	32,203	100
0,98	0,336	33,893	16,443	16,443	32,886	100

Shu narsaga e'tibor berish kerakki, spirtlarning alkanlarga aylanish reaksiyasining muvozanat konstantasi qiymati juda katta qiymatga ega. Xuddi shunday qonuniyatlar aromatik spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyasida ham kuzatilgan edi. . Spirtlarning sianlash reaksiyasi suyuq maxsulotlari tarkibida uglevodorodlarning miqdori juda past edi. Demak uglevodorodlarning hosil bo'lish reaksiyalari qonuniyatlari termodinamik hisoblarga mos kelmaydi. Haroratning yuqorilab borishi natijasida boshlang'ich moddalardan biri bo'lgan ammiakning vodorod va azotga parchalanish reaksiyasi tezlashadi. Bundan shunday xulosa qilish mumkinki, spirtlarning ammiak bilan reaksiyasini ammiakning stexiometriyaga nisbatan kattaroq mol qiymatlarida tajribalarni olib borish tavsiya etiladi.

3.6. Pentadetsil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasini o'rganish.

Cho'ktirish usuli bilan olingan turli tarkibga ega bulgan katalizatorlarning katalitik faolligini aniqlash maksadidagi barcha tajribalar diametri 10 mm va

uzunligi 60 mm bulgan kvars reaktorda olib borildi. Reaksiyaning suyuq maxsulotlari gaz-suyuklik xromatografiyasi usulida taxlil kilindi. Tajribalarda katalizator sifatida ishlatilgan moddalar sof xoldagi metal oksidlari yeki ma'lum massa nisbatida olingan aralashmasi ishlatildi. Moddalarning katalitik xossalarini aniklash maksadida xarorat 350°S , boshlangich moddalar bug-gaz aralashmasining xajmiy tezligi 1000 gram m/ ml.kat. soat va spirt:ammiaklarning xajmiy nisbatlari 1:3 bulgan sharoitda maxsus tajribalar utkazildi. Tajribalarda olingan kiymatlar jadvalda keltirilgan.

16- jadval.

Pentadesil spirtning ammiak bilan sianlash reaksiyasi (xarorat 350°S , boshlangich moddalar bug-gaz aralashmasining xajmiy tezligi 1000 gram m/ ml.kat. soat va spirt:ammiaklarning xajmiy nisbatlari 1:3)

№	Katalizator tarkibi, %	Spirtning maxsulotlarga aylanish darajasi, %		Umumiy, %
		Nitrilga	qushimchaga	
1.	CuO	17,5	11,0	28,5
2.	Cr ₂ O ₃	21,5	15,5	37,0
3.	ZnO	25,6	18,5	44,1
4.	Al ₂ O ₃	10,8	12,5	23,3
5.	1- katalizator	59,0	21,0	80,0
6.	2- katalizator	66,5	20,5	87,0
7.	3- katalizator	55,0	20,0	75,0
8.	4- katalizator	50,0	20,0	70,0
9.	5- katalizator	47,4	25,5	72,9
10.	6-katalizator	56,5	12,5	69,0

Jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, yukori spirtlarning sianlash reaksiyasida moddalarning katalitik faolligi turlicha. Eng past natija alyuminiy oksidida (10,8%) olingan. Jadvallardagi qiymatlardan kurinib turibdiki,

barcha oksidlar sof xolda yukori katalitik faollikni namoyon etmaydi. Lekin ularning aralashmasi esa ushbu reaksiyada nisbatan yukori katalitik faollikni namoyon etadi. Tarkibida rux, xrom va mis oksidlar bo'lgan katalizatorlar esa yukori katalitik faollikni namoyon etdi. 2 katalizator ishtirokida boshlangich spirtlarning nitrillarga aylanish darajasi eng yukori (66,5%) qiymatga ega bo'ldi. Yuqorida keltirilgan nitijalar ko'zlangan maqsadga erishishga imkon bermadi. Shuning uchn bizlar keyingi tajribalarda Chirchik shaxridagi «Elektroximprom» ishlab chikarish korxonasida ishlab chiqarilgan oltita sanoat katalizatori ishtirokidagi sianlash reaksiyasini o'rgandik.

17 - jadval

Pentadesil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasi (harorat 350°C, boshlang'ich moddalar bug'-gaz aralashmasining hajmiy tezligi 1000 gram m/ ml.kat. soat va spirt:ammiaklarning hajmiy nisbatlari 1:3)

№	Katalizator tarkibi, %	Spirtning mahsulotlarga aylanish darajasi,%		Umumiy, %
		Nitrilga	Qo'shimchaga	
1.	GIAP-8	17,5	11,0	28,5
2.	GIAP-14	21,5	15,5	37,0
3.	TO-2	45,6	18,5	64,1
4.	OXK-02	10,8	12,5	23,3
5.	NTK-4	78,5	8,0	86,5
6.	SA-S	20,0	7,5	27,0

Jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, yuqori spirtlarning sianlash reaksiyasida ishlatilgan katalizatorlarning katalitik faolligi turlicha. Barcha katalizatorlar ishtirokida yukori molekulyar nitrillar xosil buladi. Eng past natija OXK-02 katalizatori ishtirokida (10,8%) olingan. Eng yukori natija NTK-4 katalizatori ishtirokida olingan. Spirtning nitrilga aylanish darajasi 78,5 % ni tashkil etdi.

NTK-4 katalizatorining xossalari jadvalda keltirilgan.

KATALIZATOR "NTK-4"



Ko'rsatkichlar	
Tashqi ko'rinishi	Silindr shaklidagi qora rangli tabletka
O'lchamlari, <i>mm</i>	
- diametri	6,0±1,0
- balandligi	5,0±1,0
Solishtirma zichligi, <i>kg/dm³</i>	1,60±0,15
Mexanik mustahkamligi: kamida <i>MPa</i>	3,0
- o'rta	1,5
- minimal	
900 °C ga qizdirilganda kamayishning massa ulushi, %, kam emas	13,0
Mis(II)oksid (CuO) tarkibidagi misning massa ulushi, %	54,0±3,0
Xrom(III)oksid (Cr ₂ O ₃) tarkibidagi xromning massa ulushi, %	14,0±1,5
Rux oksid (ZnO) tarkibidagi ruxning massa ulushi, %	11,0±1,5
Alyuminiy oksidning (Al ₂ O ₃) massa ulushi, %	19,5±2,0

Ilmiy adabiyotlardan ma'lumki spirtlarning ammiak bilan geterogen reaksiyalarining makrokinetik qonuniyatlari C_2 - C_{12} alifatik spirtlar va benzil spirti misolida o'rganilgan. Yuqori molekulyar spirtlarning (C_{15} - C_{16}) ammiak bilan ta'sirlashish reaksiyasining makrokinetik qonuniyatlari o'rganilgan emas. Shu munosabat bilan oksid katalizator ishtirokida pentadetsil spirti misolida, yuqori molekulyar spirtlarning ammiak bilan ta'sirlashish reaksiyasining makrokinetik qonuniyatlari o'rganildi.

Tajribalar atmosfera bosimi (0,1 mPa) boshlang'ich spirtning parsial bosimi 0,14 mPa va ammiakniki 0,086 mPa sharoitda, 250-300 °C harorat o'rtasida o'rganilgan.

Boshlang'ich aralashma gaz oqimining ta'siri.

Boshlang'ich gaz oqimining tezligini 1,3- 5,2 sm/sek qiymat orasida o'rganildi. Bunda boshlang'ich spirtning solishtirma hajmiy tezligi 15-38 mol/ kg.kat.s qiymatga ega bo'ldi.

Boshlang'ich gaz aralashmasining tezligi reaksiyaga yuboriladigan spirt - ammiak aralashmasining miqdori o'zgartirilishi bilan amalga oshiriladi.

Aralashmani solishtirma hajmiy tezligining doimiy qiymati ushbu tajribalarda reaktorga solinadigan katalizator miqdorini o'zgartirish yo'li bilan amalga oshiriladi.

Gaz oqimini tezligining pentadetsil spirtini sianlash reaksiyasiga ta'siri bo'yicha qilingan tajribalar natijalari 18-23 - jadval va 1-2- darajalash grafiklarida keltirilgan.

18 -jadval:

Pentadetsil spirtning nitrilga aylanish darajasiga gaz – oqimi tezligi ta'sirini o'rganish. (V= 15,3 mol / l . min .) T= 240

№	Gaz oqimi tezligi . (ml / min)	Spirtning umumiy aylanish darajasi	Spirtning aylanish darajasi	
			Nitrilga	Boshqa moddaga
1	1,3	40	30	10
2	2,7	48	40	8
3	3,6	51	41	10
4	4,4	48	39	9
5	5,2	50	38	12

19-jadval:

Pentadetsil spirtning nitrilga aylanish darajasiga gaz – oqimi tezligi ta'sirini o'rganish. (V= 15,3 mol / l . min .) T= 260

№	Gaz oqimi tezligi . (ml / min)	Spirtning umumiy aylanish darajasi	Spirtning aylanish darajasi	
			Nitrilga	Boshqa moddaga
1	1,3	44,2	34,0	10,2
2	2,7	55,8	43,0	12,8
3	3,6	56,1	44,3	11,8
4	4,4	55,9	45,1	10,8
5	5,2	55,2	43,8	11,4

20 -jadval:

Pentadetsil spirtning nitrilga aylanish darajasiga gaz – oqimi tezligi ta'sirini o'rganish. (V= 15,3 mol / l . min .) T= 280

№	Gaz oqimi tezligi . (ml / min)	Spirtning umumiy aylanish darajasi %	Spirtning aylanish darajasi	
			Nitrilga	Boshqa moddaga
1	1,3	50,5	38,0	12,5
2	2,7	64,2	48,6	15,6
3	3,6	65,6	49,5	16,1
4	4,4	63,4	47,9	15,8
5	5,2	63,6	48,3	15,3

21-jadval:

Pentadetsil spirtning nitrilga aylanish darajasiga gaz – oqimi tezligi ta'sirini o'rganish. (V= 30,8 mol / l . min .) T= 240

№	Gaz oqimi tezligi . (ml / min)	Spirtning umumiy aylanish darajasi	Spirtning aylanish darajasi	
			Nitrilga	Boshqa moddaga
1	1,3	26,3	22,4	3,9
2	2,7	34,8	29,3	5,5
3	3,6	35,6	30,7	4,9
4	4,4	33,9	29,7	4,2
5	5,2	34,3	31,3	3,0

22-jadval:

Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga gaz – oqimi tezligi ta'sirini o'rganish. (V= 30,8 mol / l . min .) T= 260

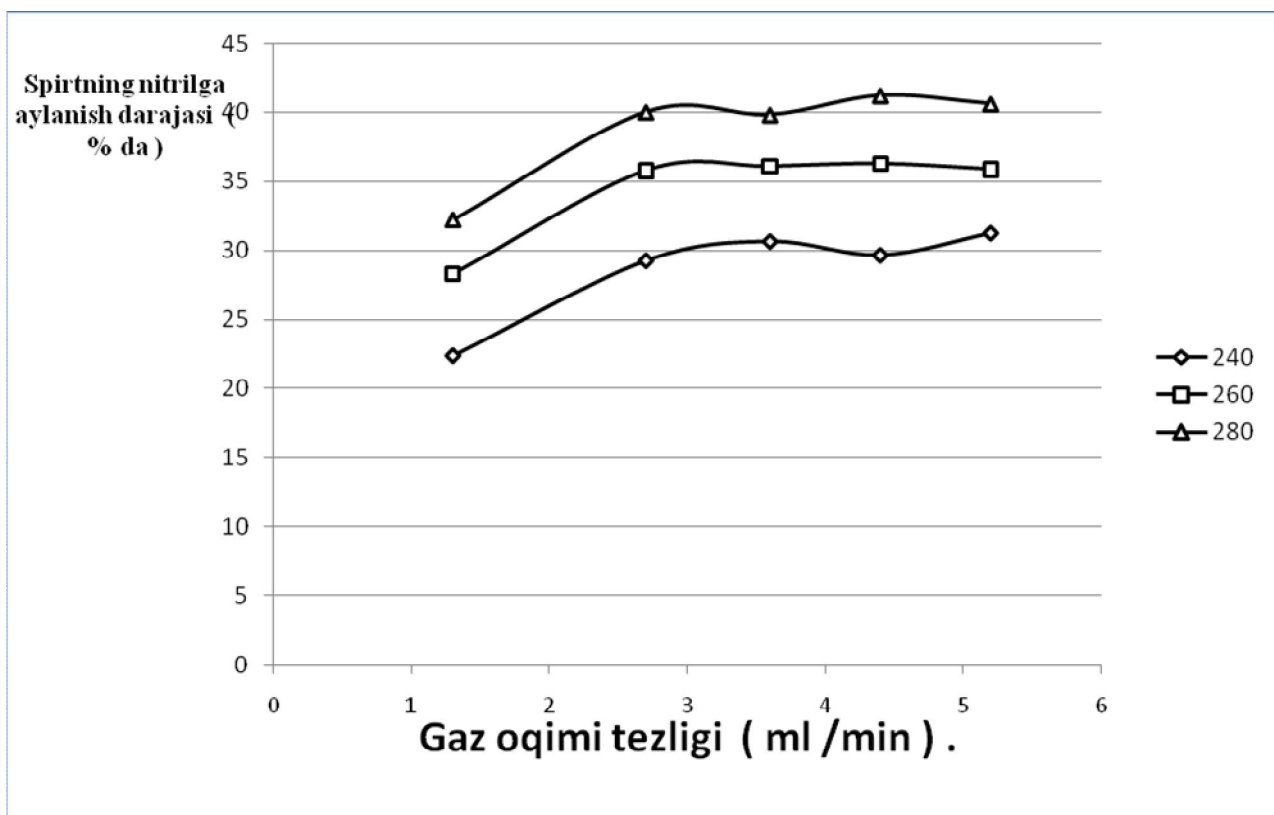
№	Gaz oqimi tezligi . (ml / min)	Spirtning umumiy aylanish darajasi	Spirtning aylanish darajasi	
			Nitrilga	Boshqa moddaga
1	1,3	33,4	28,3	5,1
2	2,7	44,4	35,8	8,6
3	3,6	43,3	36,1	7,2
4	4,4	44,9	36,3	8,6
5	5,2	43,2	35,9	7,3

23-jadval:

Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga gaz – oqimi tezligi ta'sirini o'rganish. (V= 30,8 mol / l . min .) T= 280

№	Gaz oqimi tezligi . (ml / min)	Spirtning umumiy aylanish darajasi	Spirtning aylanish darajasi	
			Nitrilga	Boshqa moddaga
1	1,3	41,3	32,2	9,1
2	2,7	52,3	40,0	12,3
3	3,6	50,7	39,8	11,9
4	4,4	53,0	41,2	11,8
5	5,2	52,7	40,6	12,1

Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga gaz – oqimi tezligi ta'sirini o'rganish. ($V = 15,3 \text{ mol / l. min.}$) $T = 240 - 260 - 280 ^\circ\text{C}$ dagi diagrammasi.



5-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga gaz – oqimi tezligi ta'sirini o'rganish. ($V = 30,8 \text{ mol / l. min.}$) $T = 240 - 260 - 280 ^\circ\text{C}$ dagi jadvali.

Yuqorida keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, gaz oqimining tezligi 1,3 – 2,5 sm/ sek gacha bo'lgan oraliqda boshlang'ich spirtning nitrilga aylanish darajasi keskin ortib boradi. Demak, ushbu sharoitlarda reaksiyaning tezligi moddalarning katalizator yuzasiga yetib borish tezligidan kichik.

3.7. Ichki diffuzion soha bo'yicha olingan natijalar.

G'ovak tuzilishga ega bo'lgan katalizatorning ichki g'ovak yuzasi katalizator umumiy yuzasining 99% igacha yetishi mumkin. Katalizator ichki aktiv markazlarga yetib borishi uchun, oqimdagi molekulalar katalizator g'ovaklari ichiga harakatlanishi lozim. Agar molekulalarning g'ovak ichidagi diffuziya tezligi katalizator yuzasida borayotgan reaksiya tezligidan kichik bo'lsa bu holatda

harorat va konsentratsiyaning katalizator yuzasiga bog'liq bo'lgan gradiyenti yuzaga keladi. Bu ichki diffuzion sohani tashkil etadi.

Ichki diffuz ta'sir kriteriyalari.

Maxsus ichki diffuz tormozlanish keyingi eksperimental ma'lumotlar uchun isbot bo'lishi mumkin.

1. Katalizator kristallari o'lchamining o'zgarishi jarayon tezligiga ta'siri.
2. Kristall markazida va uning tashqi yuzasida konsentratsiya farqlanishi.
3. Katalizator g'ovakligining o'zgarishiga ta'siri.
4. Katalizator aktiv komponenti bo'laklarining o'zgarishining tashuvchilarga ta'siri.
5. Arrenius grafigidagi maxsus egriliklar.

Ko'pincha tarqalgani 1-kiteriya, ba'zida granula (kristall) o'lchami kinetik hududga ta'sir etmasligini isbotlaydi.

Bidispers strukturadagi katalizatorlarda, tormozlanish ingichka yuzada, maydalanish bo'lmaganda diffuz ta'sir bo'lmaganday ko'rinadi.

Nima bo'lishidan qat'iy nazar, qayta ishlash usuli turli xil bo'lganda, turli xil o'lchamdagi kristallarning katalizator aktivligining identik chiqishi haqida fikr yuritish mumkin.

Shuning uchun, qulay holatlarda turli xil hisoblash kriteriyalaridan foydalaniladi.

$$\eta = \frac{\tau h}{h} \quad (6.1)$$

Peterson ta'kidlashicha, og'irlik kriteriysi ayrim holatlarda masalan maxsulotlarni tormozlash reaksiyasida turg'un emas va u omilini tadbiq qildi.

Peterson

$$h = L \sqrt{\frac{2r}{D^* c}} \quad (6.2)$$

Xedjins kinetik tengligiga bog'liq bo'lmagan holda katalizatorni izometrik granularlarini diffuziyaga ta'sirini tadbiq qildi.

$$rD_r^2/cD < r/c(6r/6c)$$

Bu tenglikni bajarish vaqti granulani yuzasi va markazi (r) 5% dan oshmasligi kerak. Bu tenglikni doimiy turg'un bo'lmagan kinetik tengliklarda o'tkazish maqsadga muvofiq.

$$\eta=1-[-R_r^2/15 \sum v_{j/Dj} (\partial r/\partial c_j) R_r] \quad (6.3)$$

Kriteriyalar kinetik tenglamalarni natijasini bilish va buni boshqa usullarni tekshirish va xulosa chiqarish uchun xizmat qiladi.

Issiqlik uzatish kriteriyalari.

Izotermik bo'lmagan granulalarni imkoniyatlarni aniqlash uchun Anderson jarayonning tezlashish darajasi 5% dan oshmasligi kriteriyasini ishlab chiqdi.

Pentadetsil spirtning ammiak bilan sianlash reaksiyasida tashqi diffuzion sohani ta'sirini o'rganish maqsadida, boshlang'ich spirtning nitrilga aylanish darajasining katalizator diametriga bog'liqligi o'rganilib chiqildi. Tajribalar atmosfera bosimi (0,1 mPa) boshlang'ich spirtning parsial bosimi 0,14 mPa va ammiakniki 0,086 mPa sharoitda, 240-280 C harorat o'rtasida o'rganilgan.

Olingan natijalar quyidagi jadvallarda keltirilgan (29-31-jadvall

24 -jadval:

Pentadetsil spirtning nitrilga aylanish darajasiga katalizator diametri ta'sirini o'rganish. (V= 15,3 mol/ l. min), (V= 30,8 mol / l . min), T = 240 °C .

№	Sirtning hajmiy tezligi mol / kg. kat.soat	Katalizator diametri. mm.	Sirtning umumiy aylanish darajasi	Sirtning aylanish darajasi	
				Nitrilga	Boshqa moddaga
1	15,3	0,5 – 1	51,0	41,0	10
2	15,3	1 – 2	49,0	39,0	10
3	15,3	2 – 3	50	38,0	12
1	30,8	0,5 – 1	35,2	30,7	4,5
2	30,8	1 – 2	33,9	29,8	4,1
3	30,8	2 – 3	34,3	31,2	3,1

25 –jadval:

Pentadetsil spirtning nitrilga aylanish darajasiga katalizator diametri ta'sirini o'rganish. ($V = 15,3 \text{ mol/l} \cdot \text{min}$), ($V = 30,8 \text{ mol/l} \cdot \text{min}$), $T = 260^\circ\text{C}$.

№	Spirtning hajmiy tezligi mol / kg. kat.soat	Katalizator diametri. mm.	Spirtning umumiy aylanish darajasi	Spirtning aylanish darajasi	
				Nitrilga	Boshqa moddaga
1	15,3	0,5 – 1	56,1	44,2	11,9
2	15,3	1 – 2	55,8	45,0	10,8
3	15,3	2 – 3	55,0	43,8	11,2
1	30,8	0,5 – 1	43,2	36,1	7,3
2	30,8	1 – 2	44,8	36,2	8,6
3	30,8	2 – 3	43,2	36,0	7,2

26 -jadval:

Pentadetsil spirtning nitrilga aylanish darajasiga katalizator diametri ta'sirini o'rganish. ($V = 15,3 \text{ mol/l} \cdot \text{min}$), ($V = 30,8 \text{ mol/l} \cdot \text{min}$), $T = 280^\circ\text{C}$.

№	Spirtning hajmiy tezligi mol / kg. kat.soat	Katalizator diametri. mm.	Spirtning umumiy aylanish darajasi	Spirtning aylanish darajasi	
				Nitrilga	Boshqa moddaga
1	15,3	0,5 – 1	65,4	49,3	16,1
2	15,3	1 – 2	63,1	47,7	15,4
3	15,3	2 – 3	63,6	48,3	15,3
1	30,8	0,5 – 1	50,7	39,8	11,9
2	30,8	1 – 2	53,0	41,2	11,8
3	30,8	2 – 3	52,7	40,6	12,1

Yuqorida keltirilgan qiymatlardan ko`rinib turibdiki, barcha o`rganilgan haroratlarda katalizatorning dimetri 0,5-3 mm oralig`ida spirtning nitrilga aylanish darajasi katalizator dimetriga bog`liq emas. Bundan shunday xulosa qilish mumkinki, borayotgan jarayonga ichki diffuzion sohaning ta`siri yo`q ya`ni, reaksiya kinetik sohada olib borilmoqda.

3.8. Pentadetsil spirtning sianlash reaksiyasining kinetik qonuniyatlarini o`rganish.

Kimyo sanoatida ishlab chiqarilgan maxsulotning miqdori hamda shu maxsulot ishlab chiqarilayotgan apparatning unumdorligi, avvalo shu yerda sodir bo`layotgan kimyoviy reaksiyaning tezligiga bog`liq. Katta hajmdagi hamda qimmat va murakkab apparatlar, mashinalar qo`llaniladigan hozirgi zamon kimyo sanoatida kimyoviy reaksiyalarning tezligini oshirish katta ahamiyatga ega. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi bu reaksiyalarning ishlab chiqarishdagi tanlangan sharoitga, texnologik sxemalarga va konstruksion apparatlarga, aktiv ta`sir ko`rsatadigan qator faktorlarga (harorat, bosim, reagentlar konsentrasiyasiga, katalizatorlar va hokazolarga) bog`liq.

Temperatura spirtlarning ammiak bilan turli xil katalizatorlar ishtirokida sianlanishiga ta`sir qiladi. Ishlatiladigan katalizator tarkibidan tashqari nitrillarning chiqishi har xil temperaturalarga bog`liq. Spirtlarni sianlashning optimal temperaturasi ko`pchilik hollarda 450<sup>0</sup>C, bu temperaturada nitrilning eng yuqori chiqishi temir sulfid va qaytarilgan temir katalizatorlar ishlatilganda kuzatiladi. Ishlab chiqarish katalizatori NTK-4 ishtirokida temperatura 280-320<sup>0</sup>C intervalida nitrillarning chiqishi yuqori bo`ladi.

Pentadetsil spirtni ishlab chiqarish katalizatori NTK-4 ishtirokida sianlash reaksiyasiga temperaturaning ta`sirini o`rganish maqsadga muvofiqdir. Bu yerda asosiy kattalik sifatida nitrillarning umumiy chiqishi olindi.

Temperaturaning ta`sirini o`rganish uchun pentadetsil spirtni sianlashni temperaturaning 250-450⁰C intervalida, har 50⁰C intervalda, spirt ammiak hajmiy

nisbati 1:3 va hajmiy oqim tezligi soat⁻¹ da o'tkazildi. Olingan natijalar 32-jadvalda keltirilgan.

Bu jadvaldan ko'rinadiki, temperatura pentadetsil spirtni ammiak bilan sianlash reaksiyasi katalizatori NTK-4 ning aktivligi va selektivligiga ta'sir qiladi. 200⁰C temperaturada nitrilning chiqishi bor yo'g'i 30 % ni tashkil qiladi. Adabiyotlar shuni ko'rsatadiki, bu temperaturada temir katalizatorlari ishtirokida mavjud spirt va ammiakdan nitrillar sintezi umuman amalga oshmaydi. Ishlab chiqarish katalizatori NTK-4 ishtirokida 230⁰C temperaturada, pentadetsil spirt va ammiakdan pentadetsilonitrilning chiqishi 74,5%. Bu ko'rsatkich boshqa katalizatorlar bilan solishtirilganda juda katta natija, buni katalizator tarkibida mis oksidi (CuO 55-60% ni tashkil qiladi) borligi bilan tushintiramiz.

27-jadval:

Pentadetsil spirtni ammiak bilan NTK-4 katalizator ishtirokida sianlashda temperaturaning ta'siri. (pentadetsil spirt va ammiak nisbati 1:3).

№	Sintez temperaturasi ⁰ S	Pentadetsil spirtning aylanish darajasi, %		
		Nitrilga	Qo'shimcha maxsulotlarga	Umumiy
1	200	30,0	10,0	40,0
2	250	65,0	11,4	76,4
3	300	74,5	10,0	84,5
4	350	78,5	8,0	86,5
5	400	70,5	25,5	96
6	450	66,8	33,2	100

Biz bilamizki, ishlab chiqarishda spirtlarning oksidlanishi mis oksidi ishtirokida oson amalga oshadi (spirtning aldegidga oksidlanishi). Bu jarayon 250-300⁰Cda amalga oshadi. Nitril hosil bo'lish jarayoni aldegid yo'li orqali amalga oshadi. Dastlab spirt tegishli aldegidga aylanadi, so'ng esa nitrilga o'tadi. Bu mexanizmni jarayonda qo'shimcha ravishda oz miqdorda aldegid ham hosil bo'lishi bilan tushintirishimiz mumkin.

Temperaturaning ko'tarilishi doimo katalizator aktivligining ortishiga olib keladi. Ammo nitrilning chiqish selektivligi maksimum orqali o'tadi (350⁰Cda nitrilning chiqishi 78,5% ga yetadi). Temperaturaning ortishi bilan gaz moddalarning chiqishi ortadi. Bunda ishlatiladigan spirtlarning destruktiviyasi sodir bo'ladi. Sianlash reaksiyasi bilan parallel ravishda dekarboksillash, degidrogenlash va degidratlash reaksiyalari sodir bo'ladi. Temperaturaning ortishi spirtlarni sianlash reaksiyasiga nisbatan qo'shimcha reaksiyalarning tezliklari ortadi. Bu nitrillar chiqishining kamayishiga olib keladi.

3.9. Dastlabki mahsulotlar nisbatining ta'siri.

Geterogen katalizator ishtirokida spirtlarni sianlash selektivligiga ma'lum darajada dastlabki mahsulotlar nisbati ta'sir etadi. Dastlabki mahsulotlar nisbati o'zgarishlari komponentlarning parsial bosimi o'zgarishiga olib keladi. Kinetik qonuniyatlardan kelib chiqib (o'tayotgan jarayon tezligi moddalar parsial bosimiga bog'liq) va ishlatilayotgan katalizatorlar xarakteriga qarab bu bog'liqlik turlicha bo'lishi mumkin.

Adabiyotlardan ko'rinadiki, individual nitrillarning chiqishi tegishli spirt va ammiak molyar nisbatlari 1:3 (spirt:ammiak) bo'lganda turli xil katalizatorlarda maksimal darajada bo'ladi.

Tajribalar ishlab chiqarish katalizatori NTK-4 ishtirokida pentadetsil spirt va ammiak nisbati 1:1-1:6 intervalida olib borildi. Olingan natijalar 33-jadvalda keltirilgan.

Jadvaldan ko'rinadiki, tarkibiy qismlarning hajmiy nisbati katalizatorning aktivligi va selektivligiga ta'sir qiladi. Tarkibiy qismlarning

stexiometrik nisbatida nitrilning chiqish atiga 29% ni tashkil qiladi. Bu ammiakning asosiy qismi vodorod va azotga parchalanish bilan tushuntiriladi. Bu ammiak parsial bosiming kamayishiga olib keladi, bu nitrilni chiqishini kamayishiga olib keladi. Ammiak parsial bosiming oshirilishi nitril chiqishining ortishiga olib keldi. Hajmiy nisbat 1:3 dan oshgandan so'ng nitril chiqishi sezilarli o'zgarmaydi.

28-jadval.

Pentadetsil spirtni ammiak bilan sianlash reaksiyasida nitrillar chiqishining dastlabki maxsulotlar nisbatiga bog'liqligi. (temperatura 350°S , hajmiy tezlik soat^{-1}).

№	Pentadetsil spirt va ammiak hajmiy nisbati	Pentadetsil spirtning aylanish darajasi		
		Nitrilga	Qo'shimcha mahsulotlarga	Umumiy
1	1 : 1	29,0	29,0	58,0
2	1 : 2	56,0	20,0	76,0
3	1 : 3	78,5	8,0	86,5
4	1 : 4	79,0	8,0	87,0
5	1 : 5	77,5	9,0	86,5
6	1 : 6	79,0	10,0	89,0

Bosimni ta'siri. Bosim o'zgarishi bilan katalitik reaksiyalarni unumi, umuman, Le-Shatelye prinsipiga bo'ysunadi. Lekin geterogen katalitik reaksiyalarda jarayonni birinchi bosqichi adsorbsiyalanish bo'lganligi uchun bosim

o'zgarishi bilan reaksiya tezligi, binobarin, katalizatorning aktivligi ham o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Geterogen katalitik reaksiyalar effektiv konsentrasiya gaz muhitdagi gazlarni parsial bosimiga emas, balki ularni katalizatorlarga adsorbsiyalangan konsentrasiyasiga teng bo'lgani va adsorbsiyalanish to'yinguncha bu konsentrasiya oshib borgani sababli, to'yinish bosimigacha bosim oshishi bilan reaksiyani tezligi ham osha boradi. Shuning uchun bosimni o'zgarishi faqat molekulalar sonini o'zgarishi bilan boradigan reaksiyani (masalan, $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ reaksiyani) tezligini emas, hatto molekulalar soni o'zgarmasdan boradigan reaksiyalarni tezligini ham o'zgartiradi. Adsorbsiyalanish to'yinish bosimidan so'ng yuzadagi konsentrasiya o'zgarmasligi uchun yuqori bosimda bosim o'zgarishi reaksiya tezligini o'zgartirmaydi.

Bosim o'zgarishi bilan reaksiya tezligi o'zgarishini xarakteri turlicha bo'lishi mumkin, ba'zan to'g'ri chiziq qonuni asosida, lekin, ko'pincha o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Ba'zan bosimni o'zgarishi reaksiyani yo'nalishini ham o'zgartirishi mumkin. Vodorod bilan uglerod (II) oksid orasida boradigan reaksiya bunga misol bo'ladi. Normal bosimda reaksiyani asosiy maxsul metan bo'ladi. Reaksiya oksid katalizator ishtirokida yuqori bosimda olib borilsa, metil spirt, juda yuqori bosimda esa yuqori molekulyar spirtlar hosil bo'ladi.

Katalizatorning maydalanganlik darajasi ta'siri. Ma'lum miqdorda katalizator donachalarini o'lchami kichraygan sari uni yuzasi ortib boradi, natijada uni aktivligi ham ortadi. Ikkinchi tomonidan donachalar kichiklashtirilgan sari reagentlarni diffuziyalanishi kamaya boradi, bu esa katalizator aktivligini kamayishiga olib keladi. Kolloid holida katalizatorlar bu jixatdan olganda optimal maydalangan bo'ladi.

Sanoat va laboratoriya miqyosida katalitik geterogen jarayonlar oqimli uskunalarda olib boriladi. Buning asosiy sababi xozirgi zamon texnika texnologiyalarni qo'llab reaksiyalarining kinetika mexanizmlarni o'rganish imkonini beradi oqimli uskunalarda reaksiyani boshlang'ich maxsulotlarni

aylanish darajasini 100 % ga yaqinlashtirgan paytda katalizator bo'ylab moddalarning gradienti hosil bo'ladi. Bunday holatlarda tadbqiq etiladigan kinetik tenglamalar integrallanadi. Integrallangan kinetik tenglamalarning qiymatlarini topish uchun yuqori malakali dasturchilar va yuqori saviyadagi kibirnetik usullar talab etiladi. Bunday hisob - kitoblar ko'pchilik qiyinchiliklarga olib keladi.

Haugen va Uotson tajribalarni qalinligi juda ham kichik bo'lgan katalizator qatlamida olib borishni taklif etadi. Ushbu holatda katalizator bo'ylab moddalarning konsentratsiyasi juda kam o'zgaradi. Bu usulning ahamiyati shundaki, taklif etiladigan kinetik tenglamalarning kattaliklari tajriba vaqtida olingan qiymatlar asosida to'g'ridan to'g'ri aniqlanadi. Ushbu sharoitda differensial reaktor sharoiti amalga oshadi. Shu munosabat bilan sianlash reaksiyasida defferensial sharoitini aniqlash maqsadida maxsus tajribalar o'tkazildi. Bizlar tajribalarning shunday sharoitini tanlashga harakat qildikki boshlang'ich spirtning kerakli nitrilga aylantirish bog'liqligining hajmiy oqim tezligiga nisbatan chiziqli bog'langan sohasi o'rganildi, tajribalar haroratning 240 °C ,260°C , 280°C sharoitlarda olib borildi. Tajribalar diametri 8 ml bo'lgan shisha reaktivda olib borildi, tajribalar ichki diffuzion sohaning ta'sirini yo'qotish maqsadida katalizator diametri o'lchami 1-1,5 mm bo'lgan sharoitda olib borildi. Katalizator sifatida tarkibida 60 % CuO, 25% ZnO, 5% Cr₂O₃, 2% Al₂O₃ bo'lgan katalizatoridan foydalanildi. Reaksiya natijasida ajralib chiqayotgan issiqlikning ta'sirini kamaytirish maqsadida tajribalarda ishlatiladigan katalizatorlar maydalangan shisha bilan hajmiy jihatdan 1 : 1 nisbatda aralashtirib ishlatiladi. Ushbu metodika reaksiyalarning izotermik ketishini taminlaydi.

Jarayonning defferensial sohasini reaktor sohasini aniqlash maqsadida olib borilgan tajriba natijalari jadvalda va rasmda keltirilgan.

Jadval va rasmda keltirilgan ma'lumotlarda ko'rinadiki spirtning 1/V-x koordinatasida spirtning hajmiy tezligi 130-416 mol/kg katalizator/soat oralig'ida oqimda deffirensial reaktor sharoiti mavjud bo'ladi.

Yuqorida keltirilgan sharoitlarda pentadetsil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasining kinetik qonuniyatlarini o'rganish maqsadida boshlang'ich

moddalar (pentadetsil spirti ammiak) parsial bosimlarda spirtning nitrilga aylanish darajasi ta'siri o'rganildi. Tajribalar 240-260-280⁰ C da olib borildi. Moddalarning parsial bosimi ta'siri o'rganilganda 1 faktorli tajriba usuli qo'llanildi ya'ni faqatgina bir komponent parsial bosimi o'zgartirildi. Boshqa moddalar parsial bosimi tajriba davrida o'zgarmasligi uchun boshlang'ich moddalarga kerakli vaqtda kerakli miqdorda inert gaz He qo'shildi, tajribalar boshlang'ich spirtning 0,007, 0,014, 0,019 qiymatlarda olib boriladi. Barcha tajribalar boshlang'ich aralashmalardagi ammiakning parsial bosimi 0,078 mg P qiymatda ushlab turiladi.

Boshlang'ich spirtning hajmiy tezligini o'zgartirish reaktorga solinadigan katalizatorning hajmini (massasini) o'zgartirish bilan amalga oshiriladi. Pentadetsil spirtining NH₃ bilan ta'sirlashish reasiyasi tezligiga boshlang'ich spirtning hajmiy tezligini ta'sirini o'rganish paytida olingan tajribaviy qiymatlar jadvalda keltirilgan qiymatlar asosida olingan natijalar chizma holatida quyidagi 8-16-rasmlarda keltirilgan.

Jadvalda keltirilgan qiymatda ko'rinib turibdiki, boshlang'ich aralashma tarkibidagi spirtning parsial bosimi 0,07 dan 0,019 mPa ga oshganda o'rganilgan harorat va hajmiy tezliklar qiymatlarda spirtning parsial bosimining oshishi uni nitrilga aylanish tezligini pasaytiradi. Shu munosabat bilan boshlang'ich spirtning parsial bosimining ta'siri diapazonda o'rganildi. Bu tajribalar pentadetsil spirtning 0,002- 0,09 mPa intervalida haroratning 240 ⁰C, 260 ⁰C, 280 ⁰C qiymatlarda olib borildi. Tajribalar asosida olingan qiymatlar rasmda keltirilgan.

**Turli haroratlarda sianlash reaksiyasiga spirtning hajmiy tezligi ta'sirini
o'rganish.**

Spitrning hajmiy tezligi.mol/kg. kat.soat.	Harorat, °C	Spirtning nitrilga aylanish darajasi, %	Umumiy aylanish darajasi, %
416	230	-	-
326	230	3,5	11,4
217	230	6,0	13,0
163	230	7,5	12,2
130	230	9,0	11,7
416	250	6,0	25,0
326	250	7,0	22,8
217	250	10,5	22,9
163	250	14,0	22,8
416	270	9,0	37,4
326	270	11,5	37,5
217	270	1,5	38,0

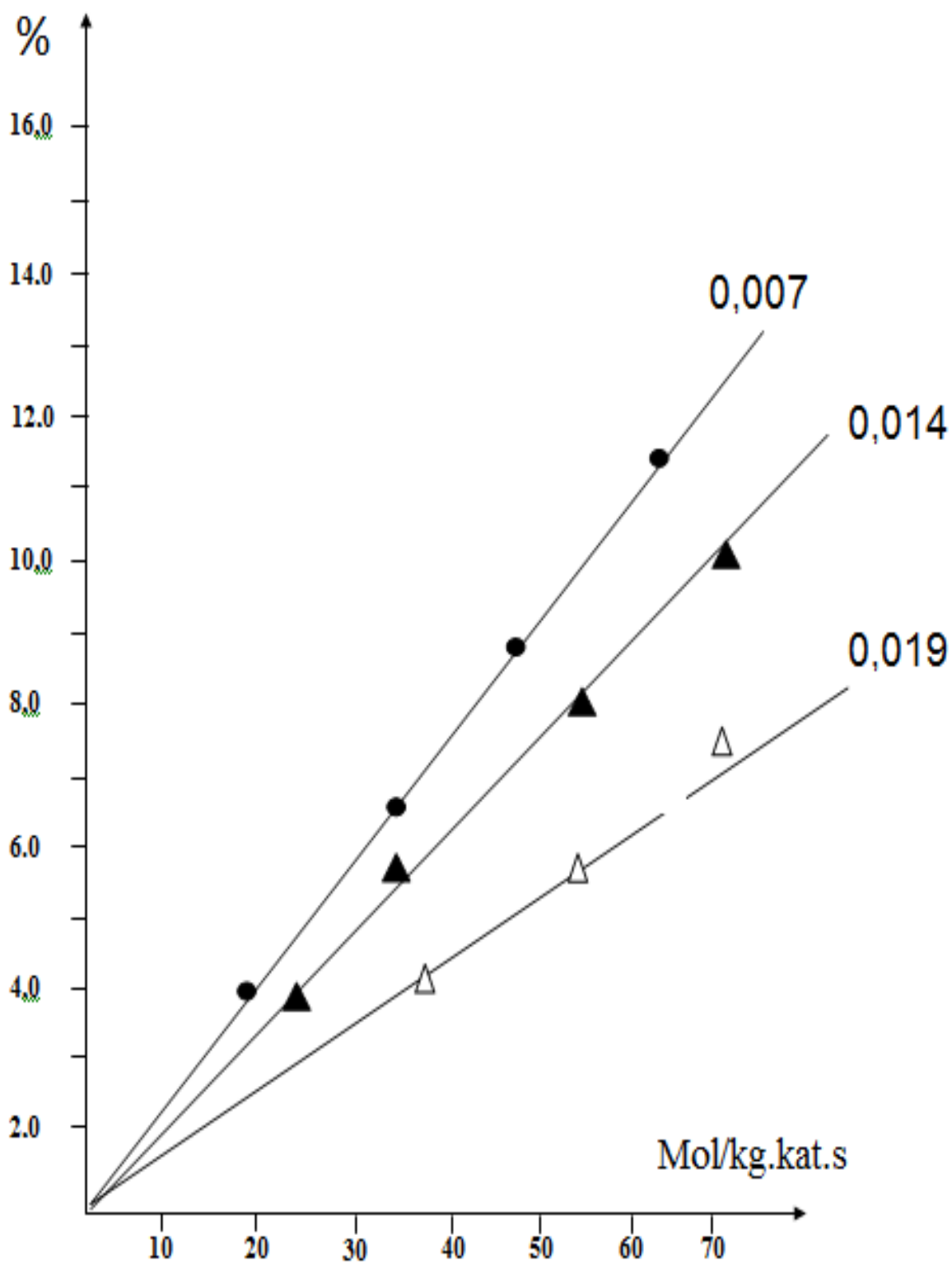
Hajmiy tezlik va haroratning turli qiymatlarida pentadetsil spirtning ammiak bilan sianlash reaksiyasiga spirning parsial bosimi ta'siri. ($P_{ummiy} = 0,1 \text{ MPa}$, $P_{ammiak} = 0,078 \text{ MPa}$).

Spirtning hajmiy tezligi mol/k.g.kat.soat	suvning parsial bosimi MPa	Spirning sianga aylanish darajasi, %					
		V=30,8 mol/k.g.kat.soat			V=15.3 mol/k.g.kat.soat		
		T=230 °C	T=250°C	T=270°C	T=230°C	T=250°C	T=270°C
416	0,007	-	6,5	10,0	-	27,0	42,0
326	0,007	4,5	9,0	12,5	14,7	29,3	40,8
217	0,007	6,5	12,5	-	14,1	27,1	-
163	0,007	9,5	-	-	15,5	-	-
130	0,007	11,0	-	-	14,3	-	-
416	0,014	-	6,0	9,0	-	25,0	37,4
326	0,014	3,5	7,0	11,5	11,4	22,8	37,5
217	0,014	6,0	10,5	17,5	13,0	22,9	38,0
163	0,014	7,5	14,0	-	12,2	22,8	-
416	0,019	-	4,5	7,5	-	18,6	31,2
326	0,019	-	6,0	10,0	-	19,6	32,6
217	0,019	4,5	8,0	14,5	9,8	20,6	31,5
163	0,019	6,0	11,5	-	9,8	18,8	-
130	0,019	8,0	-	-	10,4	-	-

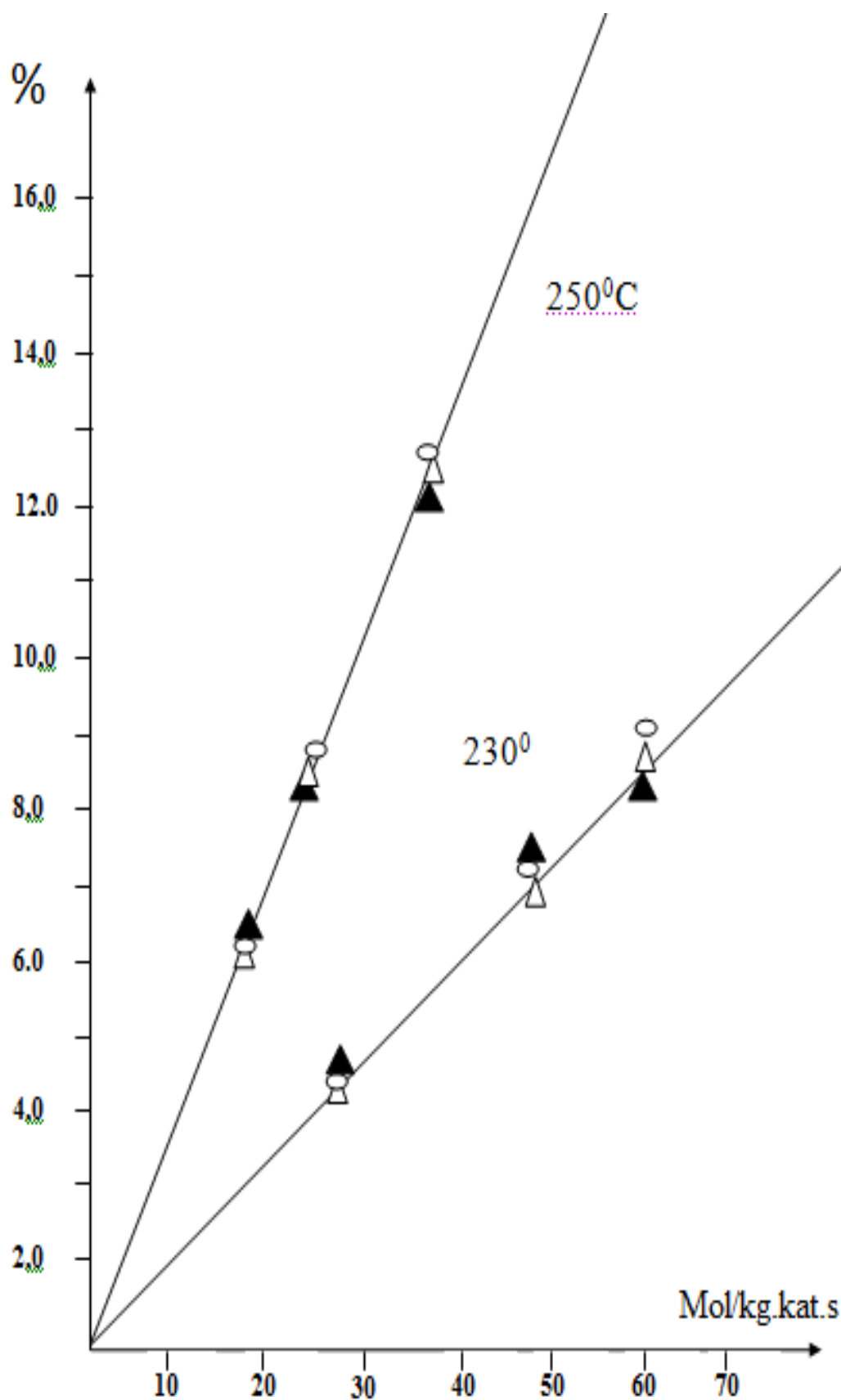
31-jadval

Hajmiy tezlik va haroratning turli qiymatlarida pentadetsil spirtning ammiak bilan sianlash reaksiyasiga suvning parsial bosimi ta`siri. ($P_{ummiy} = 0,1 \text{ MPa}$, $P_{ammiak} = 0,078 \text{ MPa}$).

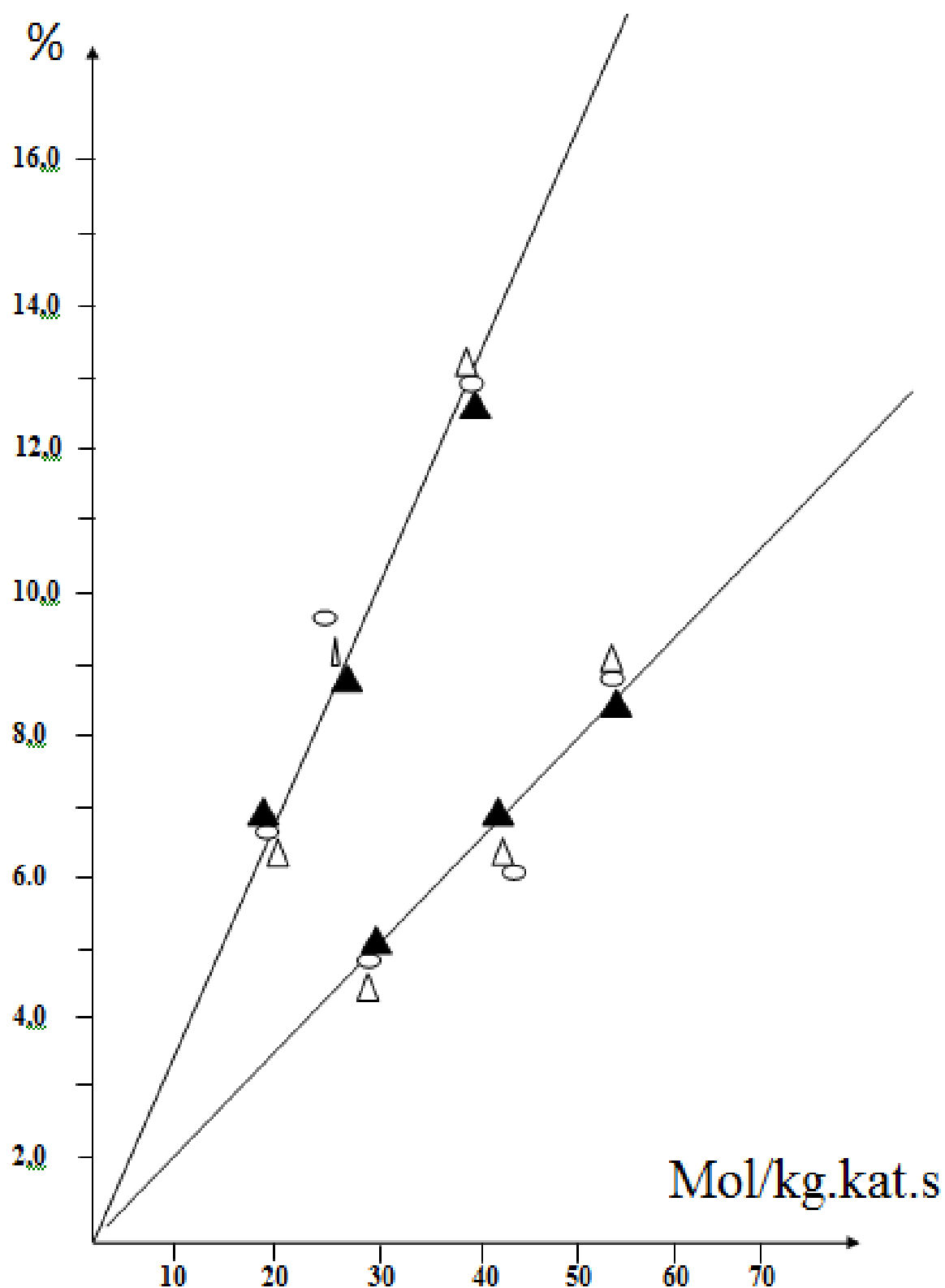
Spirtning hajmiy tezligi mol/k.g.kat.soat	suvning parsial bosimi MPa	Spirning sianga aylanish darajasi, %					
		V=30,8 mol/k.g.kat.soat			V=15.3 mol/k.g.kat.soat		
		T=230 ⁰ C	T=250 ⁰ C	T=270 ⁰ C	T=230 ⁰ C	T=250 ⁰ C	T=270 ⁰ C
416	0,002	-	4,5	9,0	-	18,7	37,4
326	0,002	-	6,0	10,5	-	19,5	34,2
217	0,002	4,5	9,0	15,5	9,8	19,5	33,6
163	0,002	6,0	12,0	-	9,6	19,5	-
130	0,002	7,5	15,0	-	9,8	19,3	-
416	0,004	-	-	6,0	-	-	24,9
326	0,004	-	4,5	7,5	-	14,7	24,4
217	0,004	-	7,0	11,5	-	15,2	24,9
163	0,004	4,5	10,0	15,0	7,3	16,3	24,5
130	0,004	6,0	12,5	-	7,5	15,9	-
416	0,006	-	-	4,0	-	-	16,6
326	0,006	-	3,5	6,0	-	11,4	19,7
217	0,006	-	6,0	9,5	-	13,0	20,6
163	0,006	3,5	7,0	12,5	5,7	11,4	20,3
130	0,006	5,0	10,0	15,5	6,5	13,0	20,1



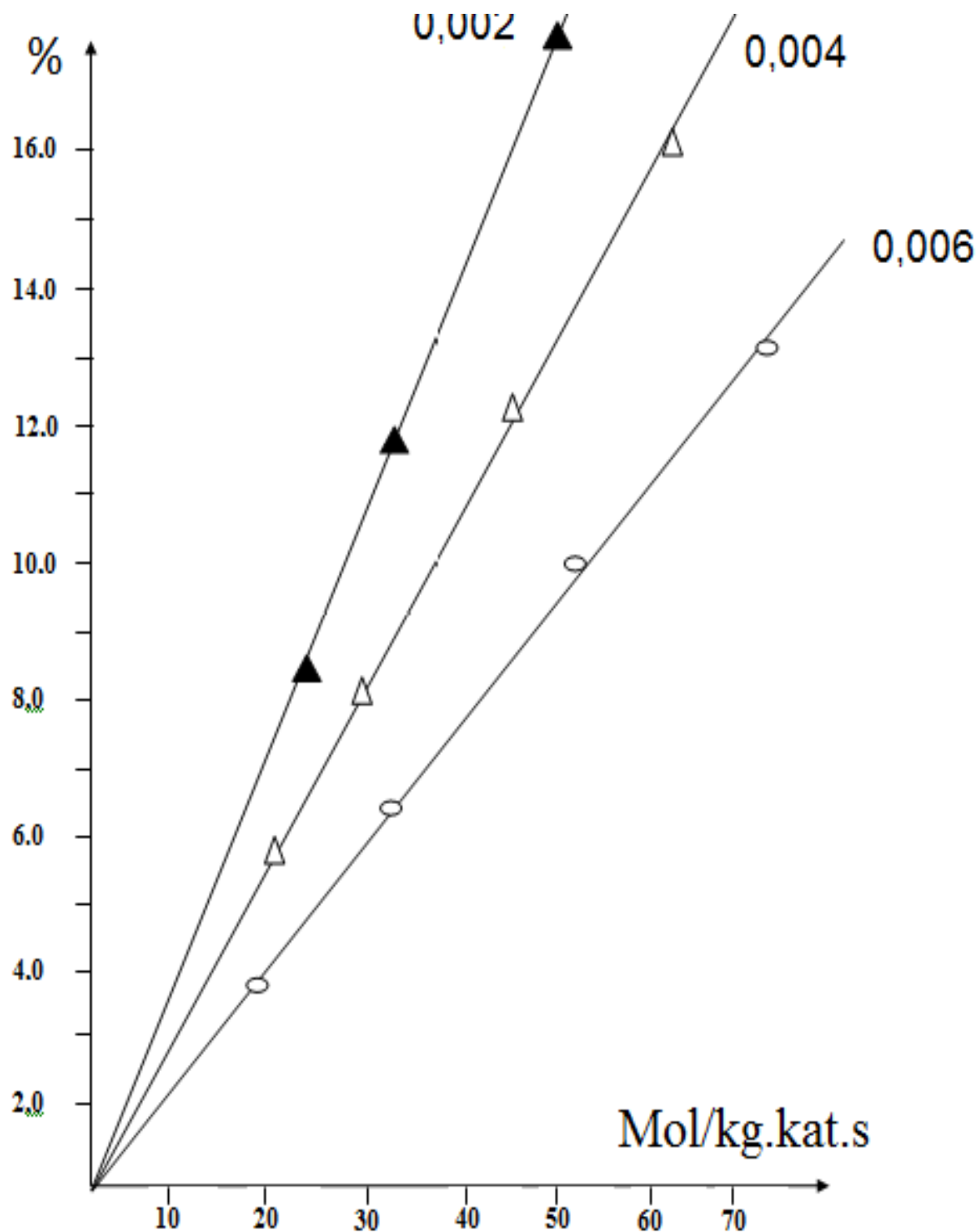
6-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga pentdetsil spirtining parsial bosimining ta'siri. $T = 230^{\circ}\text{C}$. $P_{\text{umumiy}} = 0,1 \text{ MPa}$ $P_{\text{ammiak}} = 0,078 \text{ MPa}$.



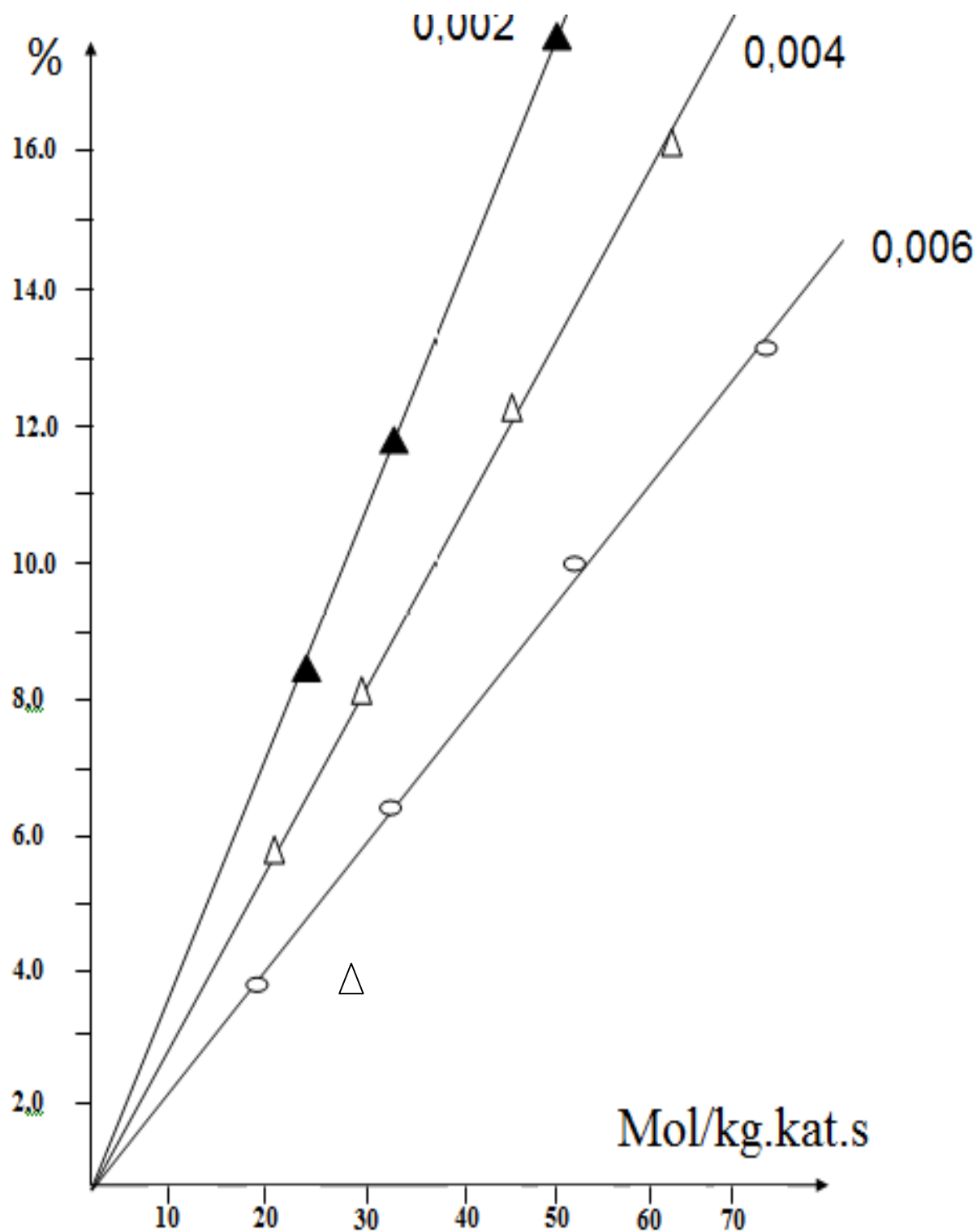
7-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga ammiakning parsial bosimining ta'siri. . $P_{\text{umumiy}} - 0,1 \text{ MPa}$, $P_{\text{R-CH}_2\text{OH}} - 0,007 \text{ MPa}$,



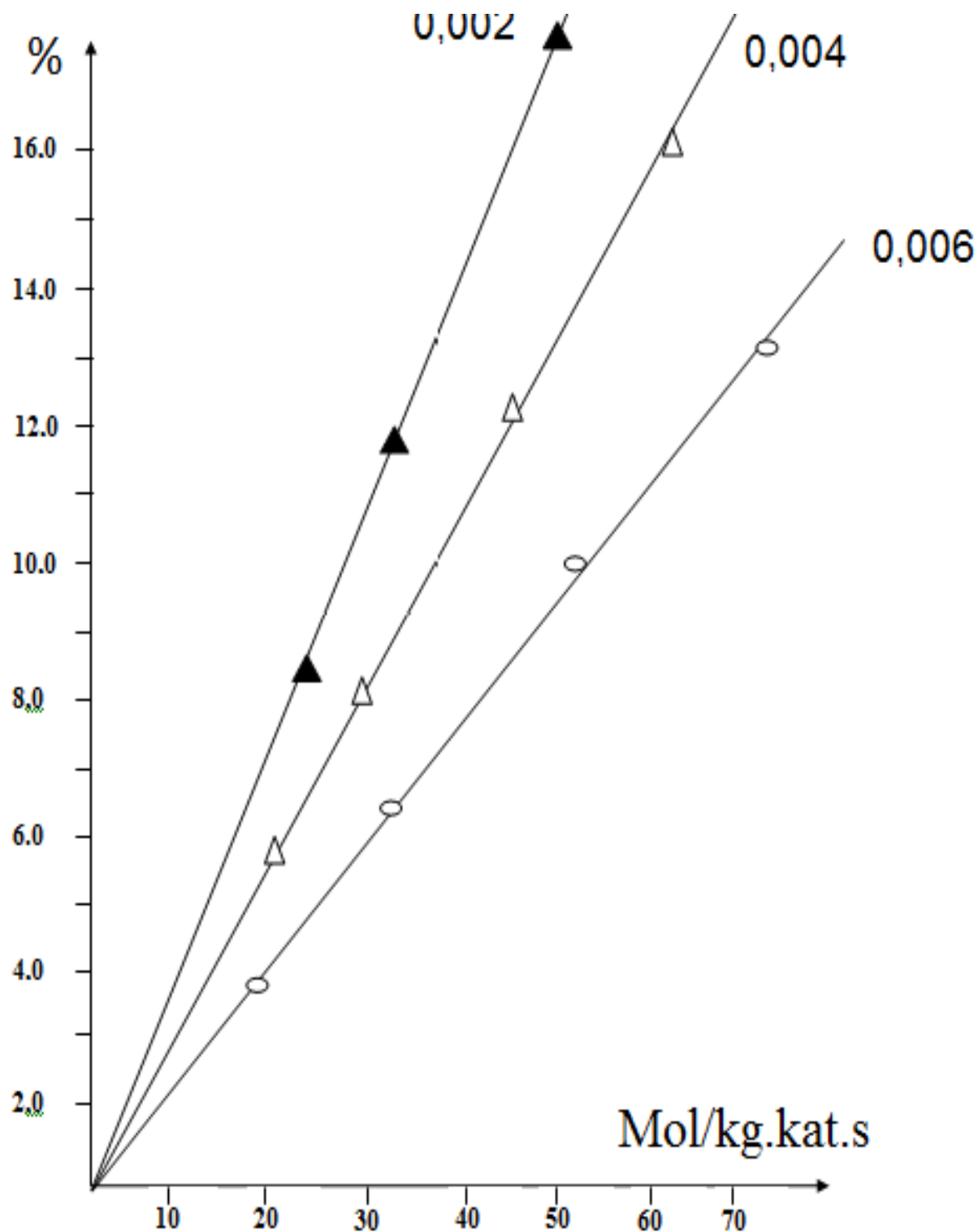
8-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga alkanning parsial bosimining ta'siri. . $T = 250^{\circ} \text{C}$ $P_{\text{umumiy}} - 0,1 \text{ MPa}$, $P_{\text{R-CH}_2\text{OH}} - 0,007 \text{ MPa}$, $P_{\text{ammiak}} - 0,078 \text{ MPa}$



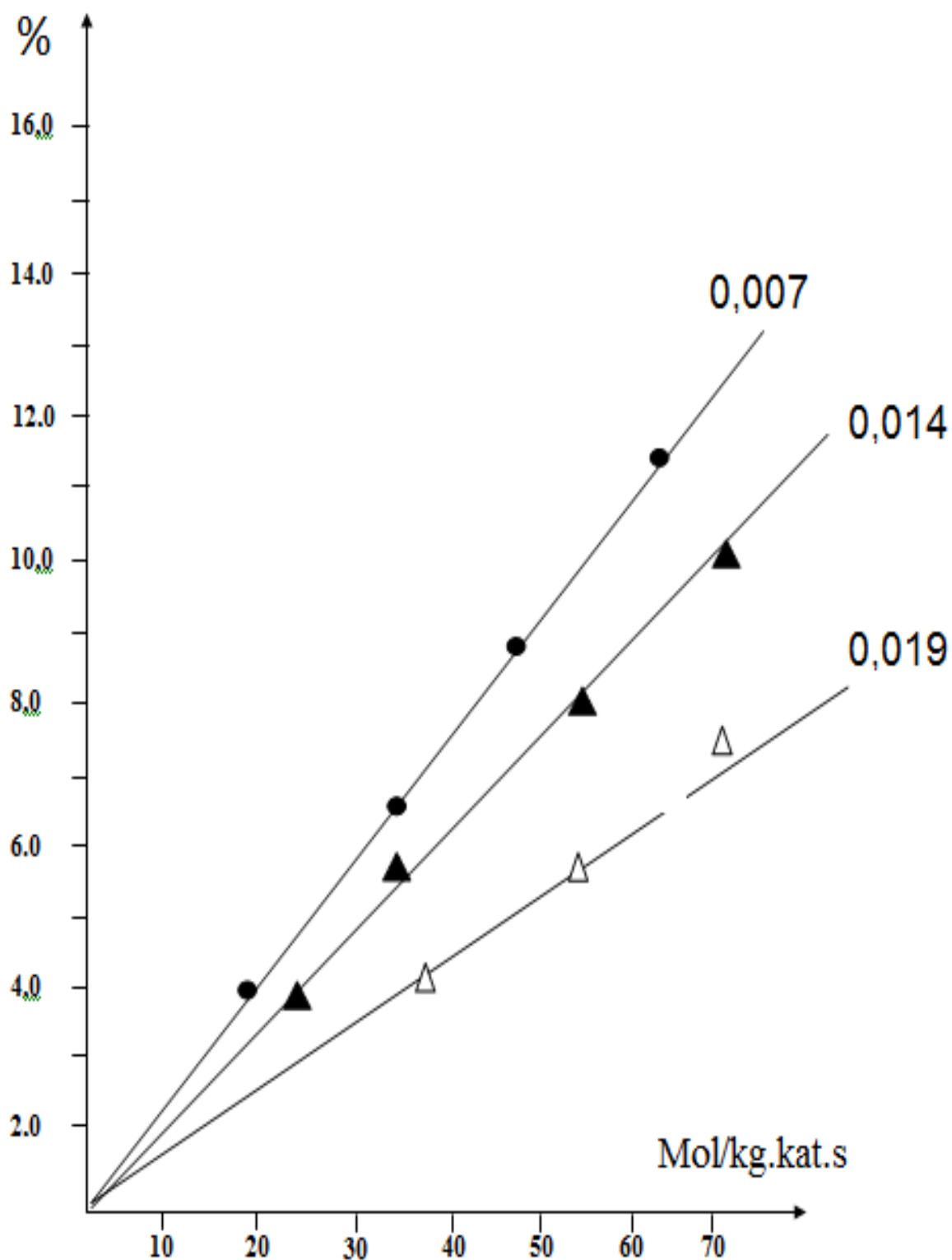
9-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga suvning parsial bosimining ta'siri. $T=270^{\circ}\text{C}$. $P_{\text{umumiy}}=0,1\text{ MPa}$, $P_{\text{R-CH}_2\text{OH}}=0,007\text{ MPa}$, $P_{\text{ammiak}}=0,078\text{ MPa}$.



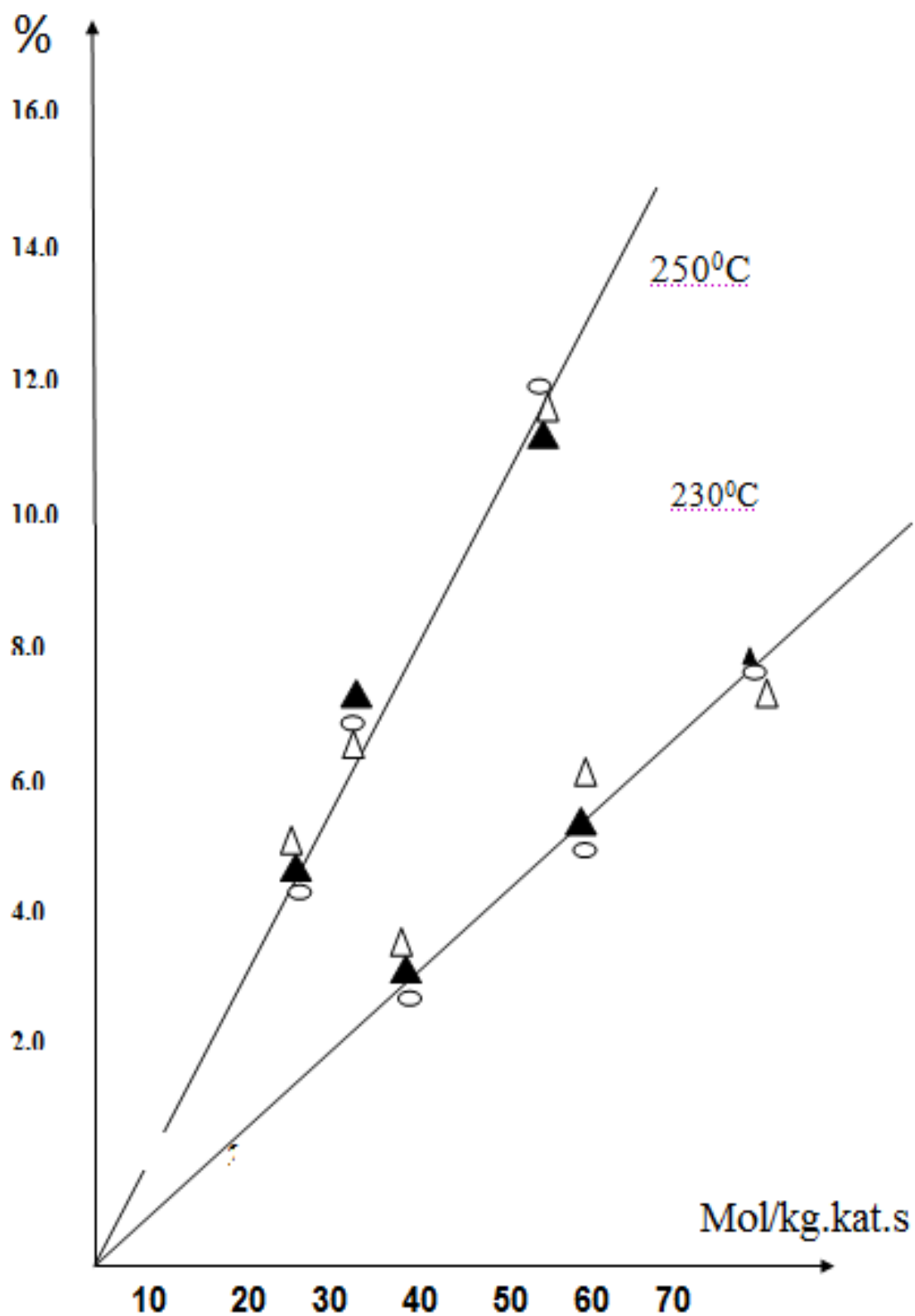
10-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga suvning parsial bosimining ta'siri. $T = 250^{\circ}C$ $P_{umumiy} = 0,1 \text{ MPa}$, $P_{R-CH_2OH} = 0,007 \text{ MPa}$, $P_{ammiak} = 0,078 \text{ MPa}$.



11-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga suvning parsial bosimining ta'siri. $T = 230^{\circ} \text{C}$ $P_{\text{umumiy}} = 0,1 \text{ MPa}$, $P_{\text{R-CH}_2\text{OH}} = 0,007 \text{ MPa}$, $P_{\text{ammiak}} = 0,078 \text{ MPa}$.



12-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga pentdetsilonitrilning parsial bosimining ta'siri. $P_{\text{umumiy}} - 0,1$ MPa , $P_{\text{ammiak}} - 0,078$ MPa .



13-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga vodorodning parsial bosimining ta'siri. $P_{\text{umumiy}} - 0,1 \text{ MPa}$, $P_{\text{R-CH}_2\text{OH}} - 0,007 \text{ MPa}$, $P_{\text{ammiak}} - 0,078 \text{ MPa}$

Yuqorida bajarilgan tajribalar asosida quyidagi xulosalarga kelish mumkin: Pentadesil spirti misolida yuqori molekulyar spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyalarining turli xil sharoitlar uchun termodinamik qonuniyatlari o'rganildi. Van-Krevelen-Chermin usulida sianlash jarayonida ishtirok etishi ehtimoli bo'lgan barcha moddalarning Gibbs energiya qiymatlari haroratning katta intervalida nazariy jixatdan hisoblab chiqildi. Ilmiy adabiyotlardagi qiymatlar va hisoblab chiqilgan qiymatlar orasida farq nixoyatda kamligi aniqlandi. Sianlash jarayonida borayotgan parallel reaksiyalarning har birining termodinamik borish ehtimolliklari bashorat qilindi. Pentadetsil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasining makrokinetik qonunlari oksidli katalizatorlar ishtirokida atmosfera bosimi va haroratning $240-280^{\circ}\text{C}$ oralig'ida o'rganildi. Tashqi diffuzion sohani aniqlash maqsadida boshlang'ich spirtning nitrilga aylanish darajasining gaz oqimi tezligiga bo'lgan bog'liqligi o'rganildi. Tajribalar natijasiga ko'ra, gaz oqimining qiymati $2,5\text{ sm/sek}$ dan katta bo'lganda kinetik soha sharoiti amalga oshadi. Ichki diffuzion sohani aniqlash maqsadida boshlang'ich spirtning nitrilga aylanish darajasining katalizator diametriga bo'lgan bog'liqligi o'rganildi. Tajribalardan aniqlandiki, katalizator diametri $0,3$ dan 3 mm gacha o'zgartirilganda ichki diffuzion sohaning ta'siri yo'qligi aniqlandi. Pentadetsil spirti misolida yuqori molekulyar spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyasining kinetik qonuniyatlari o'rganildi. Haroratning $230-250$ qiymatlarida boradigan jarayonlarga boshlang'ich moddalar va reaksiya maxsulotlarining ta'siri o'rganildi. Tajribaviy yo'l bilan shu narsa aniqlandiki, boshlang'ich aralashma tarkibidagi spirtning parsial bosimi $0,07$ dan $0,019\text{ mPa}$ ga oshganda o'rganilgan harorat va hajmiy tezliklar qiymatlarida spirtning parsial bosimining oshishi uni nitrilga aylanish tezligini pasaytirdi.

IV. XULOSA

1. Pentadesil spirti misolida yuqori molekulyar spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyalarining turli xil sharoitlar uchun termodinamik qonuniyatlari o'rganildi. Van-Krevelen-Chermin usulida sianlash jarayonida ishtirok etishi ehtimoli bo'lgan barcha moddalarning Gibbs energiya qiymatlari haroratning katta intervalida nazariy jihatdan hisoblab chiqildi. Ilmiy adabiyotlardagi qiymatlar va hisoblab chiqilgan qiymatlar orasida farq nixoyatda kamligi aniqlandi. Sianlash jarayonida borayotgan parallel reaksiyalarning har birining termodinamik borish ehtimolliklari bashorat qilindi.

2. Pentadetsil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasida cho'ktish usulida labarotorya sharoitida olingan oksidli va sanoat miqyosida ishlab chiqarilgan katalizatorlarning katalitik faoligi aniqlandi. Ushbu jaroyonda eng yuqori faolikni NTK-4 sanoat katalizatori namoyon etdi.

3. NTK-4 sanoat katalizatori ishtirokida pentadetsil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasining makrokinetik qonunlari atmosfera bosimi va haroratning 240-280⁰ C oralig'ida o'rganildi. Tashqi diffuzion sohani aniqlash maqsadida boshlang'ich spirtning nitrilga aylanish darajasining gaz oqimi tezligiga bo'lgan bog'liqligi o'rganildi. Tajribalar natijasiga ko'ra, gaz oqimining qiymati 2,5 sm/sek dan katta bo'lganda kinetik soha sharoiti amalga oshadi. Ichki diffuzion sohani aniqlash maqsadida boshlang'ich spirtning nitrilga aylanish darajasining katalizator diametriga bo'lgan bog'liqligi o'rganildi. Tajribalardan aniqlandiki, katalizator diametri 0,3 dan 3 mm gacha o'zgartirilganda ichki diffuzion sohaning ta'siri yo'qligi aniqlandi.

4. Pentadetsil spirti misolida yuqori molekulyar spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyasining kinetik qonuniyatlari o'rganildi. Haroratning 230-250⁰C qiymatlarida boradigan jarayonlarga boshlang'ich moddalar va reaksiya maxsulotlarining ta'siri o'rganildi.

5. Tajribaviy yo'l bilan shu narsa aniqlandiki, boshlang'ich aralashma tarkibidagi spirtning parsial bosimi 0,07 dan 00,019 mPa ga oshganda o'rganilgan harorat va hajmiy tezliklar qiymatlarida spirtning parsial bosimining oshishi uni nitrilga aylanish tezligini pasaytirdi.

ADABIYOTLAR

1. B.V. Rokade, JR Prabhu, Chemoselective Schmidt Reaction Mediated by Triflic Acid: Selective Synthesis of Nitriles from Aldehydes. *J. Org. Chem.*, 2012, 77 (12), pp 5364–5370.
2. JK Augustine, A. Bombrun.
3. RN Atta, *Synlett* , 2011 , 2223-2227.
4. UB Patil, SS Shendage, JM Nagarkar, *Synthesis* , 2013 , 45 , 3295-3299.
5. J.-H. Noh, J. Kim, *J. Org. Химреагент* , 2015 , 80 , 11624-11628
6. Q. Wu, Y. Luo, A. Lei, J. You, *J. Am. Химреагент Soc.* , 2016 , 138 , 2885-2
7. W. Yin, C. Wang, H. Huang, *Org. Lett.* , 2013 , 15 , 1850-1853.
8. Ж.-М. Vatele, *Synlett* , 2014 , 25 , 1275-1278.
9. H. Shimojo, K. Moriyama, H. Togo, *Synthesis* , 2013 , 45 , 2155-2156
10. H. Veisi, *Synthesis* , 2010 , 2631-2635.
11. F.-E. Chen, Y.-Y. Li, M. Xu, H.-Q. Jia, *Synthesis* , 2002 , 1804-1806.
12. R. Ghorbani-Vaghei, H. Veisi, *Synthesis*, 2009, 945-950.
13. Shinpei Iida, Hideo Togo*, *Synlett*, 2007, 407-410.
14. Wang Zhou, Jiaojiao Xu, Liangren Zhang and Ning Jiao* *Org. Lett.*, 2010, 12, 2888-2891.
15. Fen-Er Chen*, Yun-Yan Kuang, Hui-Fang Dai, Liang Lu, Ming Huo *Synthesis*, 2003, 2629-2631
16. К. Ямагучи, Н. Мизуно, *Энже. Химреагент Int. Издание* , 2003 , 42 , 1480-1483.
17. M. Keita, M. Vandamme, J.-F. Paquin, *Synthesis* , 2015 , 47 , 3758-3766
18. J. K. Augustine, R. N. Atta, B. K. Ramappa, C. Boodappa, *Synlett*, 2009, 3378-3382
19. Lei Yu*, Hongyan Li, Xu Zhang, Jianqing Ye, Jianping Liu, Qing Xu* and Mark Lautens, *Org. Lett.*, 2014, 16, 1346-1349.
20. Xu Zhang, Jingjing Sun, Yuanhua Ding and Lei Yu*, *Org. Lett.* , 2015 , 17 , 5840-5842

21. Eunjung Choi[†], Chongmok Lee[†], Youngim Na[‡], and Sukbok Chang^{*‡} *Org. Lett.*, 2002, 4 (14), pp 2369–2371
22. Chong Qin[†] and Ning Jiao^{*†‡}. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132 (45), pp 15893–15895
23. В. Н. Телвекар, К. А. Сасане, Синлетт, 2010 , 2778-2779
24. Joyram Guin, Georgy Varseev, and Benjamin List^{*}. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135 (6), pp 2100–2103
25. Sosale Chandrasekhar* and Kovuru Gopalaiah *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 755-756.
26. Справочник нефтехимика. / Под редакций Огородникова С.К. 1978. Л, Химия. Т 1-2. С-630.
27. Brown A.B , Reid E.E , *J. Phys. Chem* 1964. V28. 1067.
28. Зерина Т.А., Пшеничникова А.Г., Антонова Т.Л. Электрон-катализитическое гидрирование нитрилов в первичные амины. *Ж. Рос. Хим. Общ. им. Менделеева* , 2005, т XLIX, № 5, стр. 107-113.
29. Тарасевич В.А.. Козлов Н.Г. Восстановительное аминирование кислородсодержащих органических соединений . *Успехи химии*, 1999, 68, стр. 61-79.
30. Ключев М.В. Гидрогенизационное аминирование – универсальная «зеленая» технология получения аминов. *Ж. Рос. Хим. Общ. им. Менделеева* , 2006, т L, № 3, стр. 93-103.
31. Ильин А.П.. Смирнов Н.Н., Ильин А.А. Разработка катализатора для процесса среднетемпературной конверсии. *Ж. Рос. Хим. Общ. им. Менделеева* , 2006, т L, № 3, стр. 84-93.
32. Попов М.А, Шуйкин Н.И. Каталитический синтез нитрилов. Сообщение I. Цианирование бутанола-1 аммиаком в присутствии никель-глиноземного катализатора .-Изв. АН СССР, ОХН.1958.№6.С 713-718.

33. Попов М.А, Шуйкин Н.И. Каталитический синтез нитрилов. Сообщения I I. Получение нитрилов из алифатических спиртов и аммиака .- Изв.АН СССР , ОХН, 1969, № I I.C-1992-1998.
34. Noeske H, Kolling H. Verfahren zur katalytischen Herstellung von Nitrilen aus primären aliphatischen Alkoholen und Ammiak Ger.Pat/ 932606/ 05.09.1955.
35. Попов М.А, Шуйкин Н.И. Каталитический синтез нитрилов. Сообщения I I. Получение ароматических нитрилов . –Узб. АН СССР, ОХН, 1960, №8, С.1451-1456.
36. Horn Y, Frohning D. Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Garsaurenitrilen. Золвке ФРГ. 301 47 28.
37. Новак Ф.И., Зокиров Н.С., Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н. Изучение условий синтеза бутиронитрила на плавленных железных катализаторах. – Нефтехимия, 1966, Т.6. С297.
38. Крюков Ю.Б., Зокиров Н.С., Башкиров А.Н., Новак Ф.И. Синтез алифатических нитрилов из спиртов и аммиака на плавленных железных катализаторах. –Доки, АН СССР , 1966.Т.170. С.825.
39. Крюков Ю.Б., Зокиров Н.С., Новак Ф.И., Башкиров А.Н., Боголепова Е.И. Цианирование алифатических кислот содержащих соединений аммиаком над железными катализаторами . Нефтехимия, 1967. Т7.№1.С.124-127.
40. Зокиров Н.С. Изучение активности и стабильности железных катализаторов синтеза нитрилов. –Тр.СамГУ. Самарканд 1970, вып 180, С.46-49.
41. Зокиров Н.С. Синтез алифатических нитрилов из спиртов и аммиака на плавленных железных катализаторах. Диссер. На соискание уч.ст.канд.хим.наук. М.И.Н.Х.С.Х.Н.СССР.1966.
42. Гришен Г.А. Синтез алифатических нитрилов из спиртов и аммиака на плавленных железных катализаторах. Диссер. На соискание уч. ст. канд.хим.наук. М., МНХОАН СССР, 1973.

43. Гришин Г.А., Крюков Ю.Б., Новак Ф.И., Башкиров А.Н. Синтез бутиронитрила на осажденных железных катализаторах. Нефтехимия. 1973. Т13. №1. С-58.
44. Гришин Г.А., Митина С.Б., Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н. Взаимодействие Н-бутанола с аммиаком на кобальтовых, никелевых и железных катализаторах. –Нефтехимия, 1973. Т13. №5. С-729.
45. Каталитический способ получения нитрилов. –Пат.Франции . 108021. р.ж.Хим.1956. 4825611.
46. Папов М.А. Аминирование бутиловых спиртов в присутствии катализаторов. –Ж.общий химии, 1948. Т.18. вып. 6. С 1109-1114.
47. Папов М.А., Шуйкин Н.И. Каталитический синтез нитрилов н-масляной сообщение 5. Цианирование аммиаком спиртов изо-строения. Узб. АН СССР. ЦХН. 1961. №10. С 1855-1858.
48. Папов М.А. , Старадуб Н.П. Каталитический синтез нитрила н-масляной кислоты. –ж. прик.химии, 1967. Т40. С.697.
49. Корчагова Э.Х. Каталитический синтез бутиронитрила. Диссер. на соискание уч.ст.канд.хим.наук. Рига. ИОХАН ЛССР. 1980.
50. Авотс А.А., Славинская В.А., Айзбалж В.С., Корчагова Э.Х., Бергтрине Г. Э., Длюма Э.Е., Дудиныш В.А. Способ получение бутиронитрила. А.С. 688494/30.09.1979. Оpubл. Б.И.1979. №36. С-80.
51. Корчагова Э.Х., Дзилума Д.Э., Славинкая В.А., Авотс А.А. Способ получения Н-бутиронитрила. А.С.СССР 808495/26.04.1979. –Оpubл. в Б.И. 1981, №8, С-74.
52. Корчагова Э.Х., Дзилума Д.Э., Славинкая В.А., Геймап И.И., Авотс А.А. Катализатор для аммониза н-бутанола в н- бутиронитрил. А.С.СССР. 759120/14.06.1978. –Оpubл в Б.И.1980, №32, С-15.
53. Datov J., Wimmer K. Verfahren zur Kerstellung von alipfatischen und aromatischen Carbonsalirenitrioles. Ger . Pot.1098914/10.08.1961.
54. Bishop R.B., Denton W.J. Nitrilis USA Pot . 2487293/08.11.1949. С.А. 1950. V.44. 2545.

55. Ненасыщенные нитрилы жирного ряда. Индийский пат. 4760/10.03.195. РЖХим 1954, №9. 26174 П.
56. Корчагова Э.Х., Дзилюма Д.Э., Славинкая В.А., Авотс А.А. Катализатор для аммонолиза изо-бутанола в изо-бутиронитрил . А.С.СССР. 810253/07.03.1981.
57. Nitriles . Bret. Pat 729005/27.04.1955.
58. Паушкин Я.М., Осипова А.В., Хершкевич Докл . АН СССР, 1957, Т.113, №4 С-832.
59. Абдурахмонов Э. Каталитический синтез алифатических нитрилов. Диссер. на Соискание уч.ст.канд.хим.наук. М.,ИНХС АН СССР .1981.
60. Max. A. Nitriles from ulcohols. USA Pat 2644834/07.07.1953. С.А. 1954.V 48 №11 , 6459.
61. Получение нитрилов. Англ. Пат.700184/ 25.02.1953. РЖ.Хим. 1956.№17.555686П.
62. Nitriles Swed. Pat.324670/29.07.1950. С.А., 1951,45.2010.
63. Зокиров Н.С., Абдурахмонов Э.А., Хусаинов Х.Ш. Синтез жонтонитрила из гептанола и аммиака над сернистым железом. – нефтехимия, 1978. Т18, №1, С-75-79.
64. Зокиров Н.С., Абдурахмонов Э.А., Хусаинов Х.Ш. Макрокинетика процесса цианирования спиртов над сернистым катализатором. Деп. ВИНТИ.№917-77. РЖХим 1977, 12Б1178.
65. Зокиров Н.С., Абдурахмонов Э.А., Хусаинов Х.Ш.Изучение процессов взаимодействия алифатических спиртов с аммиаком над сернистым катализатором. Деп. ВИНТИ . №89977 РЖХим. 1977, 12Б1179.
66. Абдурахмонов Э.А., Башкиров А.Н., Зокиров Н.С., Мурадов К.М., Спаговский Ю.С. Закономерности цианирования гептанола-1 над катализатором на основа сульфида железа .Деп. ВИНТИ. Г.Чеккасы. №845.ХП-Д80.1980.

67. Абдурахмонов Э.А., Зокиров Н.С., Мурадов К.М. Кинетика и макрокинетика процессационирования алифатических спиртов с аммиаком. –ДАН. УзССР. 1977, №8.С-20.
68. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М., ИКЦ «Академкнига» , 2004, с. 699.
69. Ўзбекистон республикаси олий ва ўрта махсус Таълим вазирлиги
Қарши мухандислик-иқтисодиёт институти. 9-сон 2018 йил 20-21 апрель
168-171 бет
70. XXXV Всероссийский симпозиум Молодых ученых по химической
Кинетике Сборник трудов (12-15 марта 2018 г.150-с) москва
71. international journal of engineering sciences & research technology.443-448-
bet hindiston
72. SamDU. ilmiy axborotnoma 2017-yil,3-son.31-34- betSamarqand
73. Академик а.ғ. ғаниевнинг 85 йиллигига Бағишланган—аналитик кимё фанининг
Долзарб муаммолари республика Илмий-амалий анжумани
Термиз 2017-й 26-28 апрель 240-241 бет
74. Кимё, нефт-газни қайта ишлаш ҳамда озиқ-овқат саноатлари инновацион
технологияларини долзарб муаммолари
Республика илмий-техника анжуманининг Мақолалар тўплами 2017 йил
22-23ноябрь 69-71 бет Toshkent

**Ushbu dissertatsiya ishini tayyorlashda quyidagi internet saytlaridan
foydalanildi:**

<http://www.rushim.ru/books/books.htm>

<http://www.ximicat.com/ebook.php>

<http://chemistry-chemists.com/forum/index.php>

<http://library.ksu.ru/>

<http://www.librus.ru/category/50041/page/1>

<http://moya-shkola.info/>

<http://himlib.ru/>

<http://www.ph4s.ru/>

<http://chemistry-chemists.com/Libraries.html>

www.knigka.info/category/himikal/

<http://chemistry-chemists.com/Uchebniki.html>

<http://www.hromatograf.ru/info/30.html>