

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

A.Navoiy nomidagi SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

ANALITIK KIMYO KAFEDRASI

Qo‘lyozma huquqida

UDK 547.267:542.951.8.541.127.

YUSUPOVA ZUXRA SHOMIRZAYEVNA

**YUQORI MOLEKULYAR SPIRTLAR SIANLASH
REAKSIYASINING TERMODINAMIK,
MAKROKINETI VA KINETIK
QONUNIYATLARINI O‘RGANISH**

5A440402- Analitik kimyo

Magistr

akademik darajasini olish uchun yozilgan dissertatsiya

Ilmiy rahbar:

k.f.n., dots. Murodov.Q.M.

Samarqand 2014

MUNDARIJA

I.KIRISH	4
II. ADABIYOTLAR SHARHI.	5
2.1. Kimyoviy muvozanat konstantasi	5
2.2. Muvozanat holatini termodinamik hisoblab chiqarish	5
2.3. Geterogen reaksiyalarning makrokinetik qonuniyatlari	8
2.4. Spirt va ammiakdan nitrillarni sintez qilish	11
III.TADQIQOT USULLARI VA MANBAALARI	25
3.1. Pentadetsil spirti misolida yuqori molekulyar nitrillarning spirtlardan sintez qilish reaksiyasi termodinamik qonunlarini o`rganish	25
3.2. Qurilma sxemasini tasvirlash va amaliyotni o`tkazish metodikasi	41
3.3. Suyuq moddalarni analiz qilish	44
3.4. Tajribada olingan qiymatlar va ularning muhokamasi	46
3.5. Tajribada olingan natijalarning jadval va darajalash grafiklari orqali ifodalanishi	49
3.6. Ichki diffuzion soha bo`yicha olingan natijalar	54
3.7. Pentadetsil spirtining sianlash reaksiyasining kinetik qonuniyatlarini o`rganish.	58
3.8. Dastlabki maxsulotlar nisbatining ta`siri	60
V. XULOSALAR	77
VI. ADABIYOTLAR	78

I. Kirish.

Mavzuning dolzarbligi. 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 taalluqli. Hozirgi vaqtda sanoat miqyosida tarkibida C_1 - C_3 tutgan alifatik nitrillar va adipin kislotasining dinitrili ishlab chiqarilmoqda. Ular kimyo sanoatining asosiy maxsulotlariga 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, gerbesidlar, turli dorivor moddalar ishlab chiqarilishida, moddalarni ajratib olishda ekstragent sifatida qo'llanib kelinmoqda. Nitrillar turli xil karbon kislotalar va ularning hosillalari, farmaseptik va parfumer preparatlar, yuvish vositalari, plastifikatorlar, moylovchi moddalar, ion almashinuvchi smolalar ishlab chiqarishda boshlang'ich yoki oraliq moddalar sifatida ishlatilib kelinmoqda.

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

Ishning maqsadi va vazifalari. Tarkibida C_{14} - C_{15} uglerod atomlari tutgan alifatik spirtlarni turli katalizatorlar ishtirokida ammiak bilan sianlash reaksiyasini o'rganildi, boradigan jarayonlarga turli omillarning ta'sirini aniqlandi.

Qo'yilgan maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalarni bajarish lozim:

- Maqbul sharoitni o'rganish maqsadida sianlash reaksiyasining termodinamik qonuniyatlarini o'rganildi.
- Maqbul sharoitni o'rganish maqsadida sianlash reaksiyasining makrokinetik qonuniyatlarini o'rganildi.
- Maqbul sharoitni o'rganish maqsadida sianlash reaksiyasining kinetik qonuniyatlarini o'rganildi.

Ishning yangilik darajasi. C_{14} - C_{15} alifatik spirtlardan kerakli nitrillarni sintez qilish reaksiyasining termodinamik masalalari ko'rib chiqildi. Bundan tashqari

ushbu jarayonning makrokinetik va kinetik qonuniyatlari tekshirilib chiqildi. Ilmiy adabiyotlarda ushbu masala umuman ko'rib chiqilmagan.

Ishning nazariy va amaliy ahamiyati. O'tkazilgan tadqiqotlar natijasida C_{14} - C_{15} alifatik spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyasining birinchi marta termodinamik, 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.

Muammoning ishlab chiqish darajasi. O'zbekistonda "Navoiy azot" ishlab chiqarish korxonasida to'yinmagan akril kislotasining nitrilidan "nitron" sintetik tolasi ishlab chiqarilmoqda. O'zbekistonda boshqa turdagi nitrillar ishlab chiqarilmaydi, chetdan keladigan ba'zi turlari juda qimmat bo'lganligi uchun katta volyuta talab etadi. Shuning uchun turli alifatik nitrillarni sintez qilishning yuqori samarali usullarini ishlab chiqarish muhim masala hisoblanadi.

Tatqiqot ob'ekti va predmeti: Ushbu magistrlik dissertatsiyasi, pentadetsil spirti misolida yuqori molekulyar spirtlarni sianlash reaksiyasining termodinamik, makrokinetik va kinetik qonuniyatlarini o'rganishga bag'ishlangan.

Ilmiy 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 extimoli 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 extimolliklari bashorat qilindi.

II.ADABIYOT SHARHI

2.1. Kimyoviy muvozanat konstantasi.

Kimyoviy muvozanat. Muvozanat konstantasi. To'g'ri reaksiyaning tezligi vaqt o'tishi bilan kamayadi, chunki reaksiyaga kirishuvchi A va B moddalarning konsentratsiyasi kamayib boradi. Teskari reaksiya tezligi ortib boradi. Chunki C va D moddalar konsentratsiyasi ortib boradi. Nihoyat, shunday payt keladiki, qarama-qarshi reaksiyalarning tezliklari tenglashadi ($V_1 = V_2$)

Qaytar jarayonning to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligi teng bo'lgan holati *kimyoviy muvozanat* deyiladi. Bunda $V_1=V_2$ bo'lgani uchun:

$$K_1[A]^a[B]^b = K_2[C]^c[D]^d \quad (1.1) \text{ bo'ladi.}$$

$$\text{Bundan, } \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{K_1}{K_2} = K_m \quad (1.2)$$

K_m – *muvozanat konstantasi*.

K_m – ning qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiati va haroratga bog'liq, lekin aralashmaydigan moddalarning konsentratsiyasi, bosim va katalizatorga bog'liq emas. Moddalarning muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi *muvozanat konsentratsiyasi* deyiladi.

Kimyoviy muvozanat qaror topganda reaksiya to'xtamaydi, o'zaro qarama-qarshi ikki jarayon orasida *harakatchan* (siljishi mumkin bo'lgan) kimyoviy muvozanat qaror topadi.

2.2. Muvozanat holatini termodinamik hisoblab chiqarish.

Murakkab jarayonlarning muvozanat konstantasini topish uchun, avvalo, ayni jarayonga aloqador bo'lgan bir necha sodda reaksiyalarning muvozanat konstantalari topiladi, reaksiyaning muvozanat konstantasi hisoblab chiqariladi.

Har qanday reaksiyada standart izobarik potensialning o'zgarishiga qarab, bu reaksiyani amalga oshirish mumkin yoki mumkin emasligi haqida fikr yurita olamiz. Masalan, reaksiyada izobarik potensialning o'zgarishi $\Delta G^\circ = 0$ bo'lsa, u

holda $K_p = 1$ bo'ladi ; demak, reaksiya ayni temperaturada muvozanat holatiga qadar davom etadi.

ΔG° manfiy qiymatlarga ega bo'ladigan reaksiyalarni amalga oshirib bo'ladi.

Agar ΔG° ning qiymati (10000 kal ga yaqin) musbat bo'lsa, reaksiyani amalga oshira olish yoki amalga oshira olmaslik shubhali bo'lib qoladi. Bunday hollarda masalani yanada tekshirish kerak bo'ladi . Masalan , 327° da metanolning sintez reaksiyasi $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ uchun ΔG° ning qiymati 11000 *kal* ga yaqin bo'lishiga qaramasdan , shu temperaturada reaksiyani amalga oshirish mumkin, chunki bu jarayonda ΔG° ning o'zgarishi musbat bo'lishidan keladigan „zararni“ bosimni oshirish yo'li bilan qoplasa bo'ladi. Bosim oshirilganda muvozanat metanol hosil bo'lish tomoniga qarab siljiydi.

Agar ΔG° ning qiymati 10000 kal dan ancha ortiq bo'lsa, reaksiya alohida sharoit tug'dirilgandagina bora oladi.

Shunday qilib, ΔG° ning qiymatlariga qarab, reaksiyani amalga oshirish mumkinligi yoki mumkin emasligi haqida faqat yuzaki xulosalar chiqarsa bo'ladi. *Nernst teoremasi asosida gazlar orasidagi reaksiyalarning muvozanat konstantasini hisoblash .*

Nernst teoremasi asosida gazlar orasidagi reaksiyalar uchun bevosita qo'llanila olmaydi lekin, Nernst havosiga yo'llar bilan (chunonchi, avval dastlabki moddalarni qaytar tarzda sublimatlash siklini faraz qilib) gazlar orasidagi reaksiyalarning muvozanati konstantasi uchun quyidagi tenglamani chiqara oladi.

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H^\circ}{4,575 \cdot T} + T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{RT} dT + \Delta i \quad (2.1)$$

Bu yerda ΔH° -reaksiyaning 0°K dagi issiqlik effekti, ΔC_p – reaksiyada ishtirok etgan qattiq moddalarning issiqlik sig'implari algebraik yig'indisi, Δi -gazlar orasidagi reaksiyalarning haqiqiy kimyoviy konstantalari. Moddalarning issiqlik

sig'imi bilan temperatura orasidagi bog'lanish aniq bo'lmagan hollarda Nernstning taqribiy tenglamasi.

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{4,575 T} + 1,75 \Delta n \lg T + \Delta i' \quad (2.2)$$

dan foydalaniladi (bu yerda Δn gaz moddalari gramm-molekula sonlarining reaksiya vaqtida o'zgarishi, $\Delta i'$ - shartli kimyoviy konstantlari; bir atomli gazlar uchun $i = 1.5$; vodorod H_2 uchun $i = 1.6$; O_2 uchun $i = 3.2$; va hokazo.

M.I Temkin va L.A Shvarsman metodi 1974 yilda sovet olimlari M.I Temkin va L.A Shvarsman kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantasini taqribiy hisoblash uchun juda qulay metod taklif qildilar. Bu metodga muvofiq agar reaksiya uchun

$$\Delta C_p = \Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^2 \quad (2.3)$$

Shaklida berilgan bo'lsa, reaksiyaning T dagi izobar potentsiali uchun Temkin va Shvarsman tenglamasi hosil bo'ldi.

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} - T [\Delta \alpha \cdot M_0 + \Delta \beta M_1 + \Delta \gamma \cdot M_2] \quad (2.4)$$

Bu yerdan M_0 , M_1 , M_2 lar temperaturaga bog'liq funksiyalardir. Ularni quyidagi formulalar bilan hisoblab, maxsus jadvallarda beriladi:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n} \quad (2.5)$$

(n nolga teng bo'lmagan taqdirda).

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta r_1 \cdot T^{-2} \quad (2.6)$$

shaklida berilgan bo'lsa, u holda reaksiyaning izobar potentsiali:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - T[\Delta\alpha \cdot M_0 + \Delta\beta \cdot M_1 + \Delta\gamma \cdot M_2 + \Delta\gamma_1 M_{-2}]$$

(2.7) bilan ifodalanadi .

Agar reaksiya uchun $\Delta C_p = \text{Const}$ bo'lsa reaksiyaning izobar potentsialini quyidagicha hisoblash mumkin.

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S'_{298} - M_0 \Delta C_p \cdot T \quad (2.8)$$

Juda ko'p moddalar uchun standart entropiya (S_{298}^0) larining ma'lum bo'lmagani sababli, reaksiyada standart entropiyalarning o'zgarishlarini, ya'ni ΔS_{298}^0 larini taqribiy yo'llar bilan topishga to'g'ri keladi.

2.3. Geterogen reaksiyalarning makrokinetik qonuniyatlari.

Qattiq katalizatorlarda reaksiya borganda massa va issiqlikni o'tkazish bilan bog'liq bo'lgan "o'tkazish effekti" muhim ahamiyatga ega. Agarda bunday "o'tkazish" juda qisqa vaqtda amalga oshsa, aniqlovchi oldida kinetika qonuniyatlari "toza" holda ya'ni massa va issiqlik hodisalari aniq namoyon bo'ladi. Bu omillarning ta'siri yaqqol ko'rinishi yoki hal qiluvchi bo'lishi mumkin, qachonki o'tkazish jarayonining tezligi qaysidir bosqichlarda reaksiya tezligining o'ziga yoki o'zidan kam bo'lgan holatlarda tezlasha olsa. Shu sababli kinetik qonuniyatlarni analiz qilayotganda, boshlang'ich modda va reaksiya maxsulotlarini ichki muhitdan katalizator yuzasiga o'tkazish effektiga, bu granula va ularning ichidagi boradigan hodisalar effektiga, hamda reaksiya davomida kuzatilishi mumkin bo'lgan temperatura gradiyentlariga (farqiga) ahamiyat berish kerak. Massa va issiqlik o'tkazish jarayonlarining bir – biriga o'xshashligi ularning bir-biriga ta'sirini jamlagan holda, ya'ni umumlashgan holda ko'rib chiqishni taminlaydi. Bu jarayonlarni aniqlash va o'rganish uchun makrokinetika bo'limi ajratilgan. Bu bo'limning asosiy vazifasiga, o'rganilayotgan diffuziya va issiqlik

o'tkazish qonuniyatlarini aniqlash, hamda reaksiyalarga bu hodisalarning ta'sirini o'rganish kiradi.

Diffuziya ta'siri natijasida kimyoviy jarayonlar :

1- Kinetik sohada boradigan :

2- Diffuziya sohasida boradigan :

3- Ham kinetik ham diffuziya sohasida boradigan reaksiyalarga bo'linadi .

Kinetik sohada borayotgan jarayonlarda kimyoviy reaksiyalar tezligi eng sekin boradigan jarayoni bo'lib, oqim tezligi, massa almashinuvi jarayon tezligiga ta'sir etmaydi.

Diffuzion sohada borayotgan jarayonlarda umumiy tezlik moddalarning katalizatorning faol markazlariga borishi diffuziya tezligi bilan xarakterlanadi va bu yerda haqiqiy reaksiya tezligini topib bo'lmaydi.

Diffuzion va kinetik sohalarni bir-biridan ajratishning quyidagi usullari mavjud :

1. Jarayonning harorat ko'effitsenti qiymatini aniqlash bo'yicha, agar haroratni har 10°C ga ko'targanda reaksiyaning tezligi 2-3 marta ko'tarilsa, jarayon kinetik sohada boradi. Agar haroratni har 10°C ga ko'targanda, reaksiyaning tezligi ikki martadan kam oshsa, demak reaksiya diffuzion sohada olib borilmoqda.

2. Reaksiya tartibini aniqlash bo'yicha.

Agar reaksiya tartibi birdan farq qilsa, bu holda eng sekin ketadigan jarayon kimyoviy reaksiya bo'ladi. Reaksiya tartibi birga teng bo'lgan holatda eng sekin boradigan jarayonni aniqlash ancha qiyin, chunki moddalar almashuvi, konsentratsiya singari birinchi darajada bo'lishi mumkin.

3. Jarayonning umumiy tezligining gidrodinamik sharoitlarga bog'liqlik darajasini o'rganish usuli .

4. Tashqi diffuzion sohada reaksiyaning tezligi katalizator sirt yuzasiga bog'liq bo'ladi, kinetik sohada esa reaksiyaning tezligi katalizator hajmiga to'g'ri proporsional bo'ladi.

5. Ekzotermik reaksiyalar uchun katalizator va reaksiyon aralashma o`rtasida haroratning juda ham keskin farq qilishi, katalizatorning qizishi.

6. Reaksiyaning tezligiga katalizator aktivligining ta'sir etmasligi.

Agar umumiy tezlik sharoitning gidrodinamik kattaliklariga bog`liq bo`lmasa, u holda limitlovchi bosqich massa almashinuvi yoki bir vaqtning o`zida massa almashinuvi va kimyoviy reaksiya bo`ladi (jarayon – diffuzion – kinetik sohada boradi).

Tarkibida bir necha miqdorda granulaga ega bo`lgan qo`zg`almas yoki harakatchan qatlamli katalizatorlarda reaksiya o`tkazilayotganda, quyidagi o`tkazish jarayonlari kuzatiladi.

1.Boshlang`ich moddani gaz yoki suyuqlik fazadan katalizator qatlamiga o`tkazish va (qo`zg`almas qatlamda) va granulalar o`rtasidagi muhitdan ustki sirtiga o`tkazishdir (tashqi diffuziya). Bu jarayonlar katalizatorlarda moddalarning sarflanishi natijasida yuzaga kelgan konsentratsiya farqi hisobiga boradi. Uch fazali sistemalarda gaz-suyuqlik–qattiq katalizatorlar (masalan suyuq fazali gidrogenlash) bo`lganda gaz holatidagi moddani ( $H_2$ ) suyuqlik fazasidan ham o`tkazish kerak bo`ladi.

2. Boshlang`ich moddani katalizator granulasi sirtidan uning markaziga o`tkazish. Bu yerda ham konsentratsiya farqi asosiy o`rinni egallaydi (ichki diffuziya).

3.Katalizator granulalarining ichki sirtida hosil bo`lgan reaksiya maxsuloti, hamda granulalarda hosil bo`lgan konsentratsiya farqi natijasida reaksiyaga kirishmagan moddalarni tashqi sirtga o`tkazish (ichki diffuziya).

4. Reaksiya maxsulotlarini granulalarning tashqi sirtidan ularning o`rtasidagi muhitga, reaksiyaga kirishmagan moddalar bilan birga muhit markaziga o`tkazishdir.

Bu jarayonlar bilan bog`liq bo`lgan reaksiyalar quyidagi sohalarda borishi mumkin.

1. Reaksiyani tashkil etuvchi barcha diffuzion bosqichlar, kimyoviy bosqichlarga nisbatan tez boradigan–kinetik soha. Bu sohada massa o'tkazish hodisalari reaksiya qonuniyatiga ta'sir qilmaydi. Ammo katalizator hamda jarayonning o'ziga xosligi natijasida issiqlik o'tkazish yomon sharoitlarda o'tayotganda, qaysidir bosqichlarda temperatura tushishi, izotermik bo'lmagan holatlar kuzatilishi ham mumkin.

2. Sistema hajmidan katalizatorning tashqi qismiga yoki undan sistema hajmiga reaksiya tezligiga nisbatan ancha kam tezlik bilan boradigan o'tkazish kiradi. Bu soha tashqi diffuzion sohadir. Bu yerda issiqlik berish tezligi sust ketishi natijasida katalizatorlarning qizishi ham kuzatiladi.

3. Ichki diffuzion soha, bu sohada katalizatorlar granulalarda boradigan diffuziya tezligiga nisbatan reaksiya tezligining ancha oshishi kuzatiladi. (ya'ni, tashqi qatlamdan ichki qatlamga va aksincha). Jarayon davomida kuzatiladigan qizishlar issiqlikning bir granuladan ikkinchisiga juda sust o'tishi bilan bog'liq bo'ladi

4. O'rta soha, bu sohada har xil sohalarning o'ziga xosligi saqlanib turadi. Bir jarayon tezligining oshishi yoki kamayishi kuzatilmaydi.

2.4. Spirt va ammiakdan nitrillarni sintez qilish.

Oxirgi yillarda ko'pgina davlatlarda nitrillarni olishda har xil effektiv usullari yaratilgan. Bu yaratilgan usullarning hammasini ham sanoatda nitril ishlab chiqarishda qo'llab bo'lmaydi, bunga yetarlicha sabablar mavjud.

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

Birinchi bosqichdayoq kislotaaning nitrilga aylanishi 97-99% bo'lsa ham jarayonni hosildorligi yetarli 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 e'tiborini nitrillarni spirtlar va ammiakdan olish tortdi, chunki u har tomonlama qulay, arzon va mahsulotni chiqish unumi yuqori.

Spirtlarni sianlash uchun shu spirtni ammiak bilan katalizator ishtirokida yuqori temperaturada ta'sirlashtirish bilan amalga oshiriladi. Reaksiyaning oxirgi maxsuloti nitrildir.

Ammiak va spirtni katalizator ishtirokida nitril hosil bo'lishini birinchi bor Braun va Reydni butanol-1 ni ammiak bilan asbestda Na_2O ishtirokida aminlash jarayonini o'rganishda aniqlagan, unda hosil bo'lgan mahsulotga $380-410^\circ\text{C}$ ostida 11 dan 22,3% gacha butironitril deb nomlangan.

Oxirgi yillarda chop etilgan ishlar asosan sifatli xarakterga 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 yoritilgan.

Ammiakni spirt bilan katalizator ishtirokida yuqori temperaturada ta'sirlashishi 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 /, metall oksidlari / aluminiy, toriy, temir, rux, xrom, yoki ularni aralashmalari, karbonat, har xil fosfatlari M.A.Papov va U.Shuyninlar qaytarilgan nikel Al_2O_3 ga qoplangan katalizatori ishtirokida alifatik va aromatik spirtlarni sianlaganlar.

Buni natijalari 4-jadvalda keltirilgan. 4- jadval natijalariga ko'ra benzonitrilni yuqori chiqishi aktiv Al_2O_3 qoplangan 13%, qaytarilgan nikel katalizatori qo'llanilganda bo'lgan. Uning ishtirokida 330°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 ₂ O ₃	6,8	2,2	5,6	69,0
7,5% Ni/ Al ₂ O ₃	6,8	2,2	5,3	51,9
15% Ni/ Al ₂ O ₃	6,8	2,1	4,2	44,7

Bir qancha teskari holat β -feniletanol va γ -fenilpropanolni bu katalizatorlar ishtirokida sianlash / 2-jadval/ da keltirilgan.

2-jadval.

β -feniletanolni va γ -fenilpropanolni nikelglinozem katalizator ishtirokida sianlash.

Katalizator	Boshlang'ich spirt	Temperatura, °C	Katalizatorida 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. Uning ishtirokida 300 °C temperatura ostida mahsulotning chiqishi nazariy jihatdan 81,5 % ga teng. Ba'zi bir alifatik qator spirtlarini sianlashda (etanol, propanol-1, pentanol-1 , geksanol-1, nonanol-1) yuqori chiqishi tarkibida 7,5% qaytarilgan Ni 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. 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 yetarlicha adabiyotlar bor, muallifi tomonidan geksan va ammiakdan 88% unum bilan kapronitril 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 yaxshiroq o'rganish uchun qo'yilgan temir katalizatorlari qo'llaganlar. Ishda muallif n-butanolni sianlashda temir katalizatorini reaksiyaga ta'sirini o'rganganl. Bu ishlardan shu narsa aniq bo'ldiki, qo'yilgan katalizator qaytarilgan temir katalizatori promatlanagan va promatlanmagan Al₂O₃, 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 temir guruhi asosli katalizator qo'llanilganda olingan.

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

6-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 xususiyatini 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 xil metalli katalizatorlar qo'llanilganda ularni aktivligi quyidagicha, temir, kobalt, nikel qatorida o'sib boradi.

Solishtirilganda spirtni ammiak bilan katalizator ishtirokida sianlab nitril olishda, rux oksidli katalizator qo'llanilganda nitrilning chiqishi yuqori bo'ladi. Toza rux oksididan iborat katalizatorini qo'llab butil spirt va ammiakdan 80% unum bilan butironitril olinadi.

M.A.Papov va N.Shykin shuni aniqladilarki, toza rux oksidi izo-tuzilishli nitrillar olish uchun ham juda effektivdir. Rux oksidi ishtirokida 390⁰C temperaturada izo-moy kislota nitrili 76% unum bilan va izo-valerian kislota nitrili 71,4% unum bilan olingan.

3-jadval.

Katalizatoridagi temirning miqdori , %	Sintez qilish temperaturasi ⁰ 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 mol nisbati 1:4, jarayon yuqori butironitril /93-95%/ unum selektivligi bilan xarakterlanadi va boshlang'ich mahsulot to'liq konversiyalanadi. Ishning maqsadi, rux oksidini aktiv komponenti miqdorini kamaytirishi katalizator ta'sirlashish mexanizmini soddalashtirish makrokinetik faktorlar ta'sirini kamaytirish edi. Shu narsa aniqlandiki $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ga qoplangan rux oksidi juda yuqori aktivlikka ega, lekin butironitrilni hosildorligi 56 %gacha, bu esa aktivligi kam, tablitlangan holatiga nisbatan. Qo'yilgan maqsadga esa elektrokorund rux 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 unumi 5-20% gacha ortadi, unga yana yirik ko'pikli korund qoplangan [1-rasm].

Shunga ko'ra, Cr^{3+} birikmalari bilan modifikatsiyalangan rux oksidi katalizatorlari yuqori aktivlikka ega, n- va izo-spirtlarini ammonolizida hosildorligi yuqori, ish 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, ya'ni toza rux 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, ya'ni 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.

Rux oksidni toriy bilan promatlantirib izo-butil spirtni 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 nitrilni chiqishi 90% ga yetadi. Ish muallifi tomonidan butil spirti va ammiakdan butironitril olishi toza xrom oksidi ishtirokida olish mumkinligi ko'rsatilgan.

$420-450^{\circ}\text{C}$ 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 yerda shuni aytish kerakki, boshlang'ich suyuqlikni suyultiradilar, u modda ammiakka nisbatan inert bo'lishi kerak. Odatda H_2 qo'llaniladi.

Al_2O_3 molibden oksidi bilan qo'llanilganda nitrilni chiqish unumi yuqori bo'lmaydi. $320-490^{\circ}\text{C}$ 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 metall sulfidlarini qo'llash mumkin. Misol uchun cho'ktirilgan rux oksidini $210-260^{\circ}\text{C}$ temperaturada heptanol va ammiakdan 60 % cho'kish bilan enantonitril olganlar. Yuqori unum bilan temir sulfidi asosli katalizator qo'llanilganda nitrilning chiqish unumi (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 xulosa 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 maxsulot nitril yuqori 87-91% unum 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 spirtlarni sianlash jarayoniga sezilarli ta'sir ko'rsatadi, bunda qo'llaniladigan temperatura katalizatorni tabiatiga qarab aniqlanadi. Spirt va ammiakni har xil katalizatorlar ishtirokida o'rganish aniqlandiki, bir xil qonuniyatlilik kuzatiladi. Temperatura ortgan sari nitrilni chiqish unumi ham ortadi. Agar temperatura yanada orttirilsa nitril chiqishi kamayib boradi va ikkilamchi maxsulot chiqishi ortadi. Nikel glinozel katalizatori uchun bu qonuniyatlarni M.A.Papov va N.Shuykin tomonidan fenilperanilliy spirtni ammiak bilan sianlashda olingan natijalarni (7-jadval) dan kelib chiqib aytish mumkin.

4-jadvaldan ko'rinib turibdiki, nitrilni maksimal miqdori katalizatorida 62,4%ni tashkil qiladi. U 330⁰C temperaturada olingan. Temperaturani pasayishi spirtni nitrilga aylantirilishiga sezilarli ta'sir qilib uni kamayganini ko'rsatadi.

4-jadval.

γ -fenilpropilspirtini sianlashda temperaturani ta'siri (katalizator 7,5% Ni ni Al₂O₃ oksidiga qoplangan)

Temperaturasi, ⁰ C	Tajriba uchun olingan, gr 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

N.S.Zokirov tomonidan erigan temir ishtirokida spirtni sianlash jarayonida temperaturani ta'siri yaxshi o'rganilgan. Olingan natijalar 7-jadvalda keltirilgan. 4-jadvaldan ko'rinib turibdiki, 320⁰C da maksimum bilan tajribaviy xarakterga ega. Yuqori temperaturalarga ega spirt gazsimon uglevodorodlarga aylana boshlaydi. Temperatura optimal normadan kamaya boshlasa, maxsulot aminga to'yinadi.

Temperatura intervali spirt va ammiak ta'sirlashuvi uchun kerak bo'lgan qo'llanilgan katalizator usuli bilan aniqlanadi, unda optimal temperatura oxirgi moddalarga bog'liq. Misol uchun platina bilan qoplangan silikagel butil spirti bilan sianlanishida optimal temperatura 400⁰C teng edi, rux oksidi ishtirokida esa u 420⁰C teng bo'ldi, qo'yilgan temir katalizatoriga esa u $(100 \text{ Fe}_3\text{O}_4 - 2 \text{ Al}_2\text{O}_3)$ 320⁰C va cho'ktirilgan temir katalizatorida esa (10% Fe magniy silikatiga qoplangan) 390⁰C teng edi.

Shuni aytish kerakki, hozirgi vaqtgacha bironta adabiyotda boshlang'ich spirtidagi uglerod zanjirini uzunligi sianlanish jarayoni temperaturasiga ta'siri haqida gapirilmagan. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 7,5\% \text{Ni}$ katalizatori ishtirokida alifatik spirtlarni sianlashda temperaturani jarayonga ta'siri haqida shu narsa aniqlanganki, har bir spirtni o'zini optimal temperaturasi mavjud, bunda nitrilni chiqish unumi maksimal darajada bo'ladi. Etanol va propanol-1 uchun 380⁰C, geksanol-1 uchun 300⁰C va propanol-1 uchun 270⁰C optimal temperatura hisoblanadi.

Boshqa bir holat temir sulfidli katalizatori ishtirokida alifatik spirtlarni ammiak bilan ta'sirlashuvida kuzatiladi va shuningdek temir oksidi ham ishtirok etadi. E.Abdurahmonov tomonidan olingan natijalar temir sulfidi ishtirokida 8-jadvalda keltirilgan.

8-jadval maxsulotlariga 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.

Temperaturani n-butanol-1ni sianlanishida maxsulot tarkibiga va chiqishga ta'siri (spirt:ammiak nisbati 1:3 ga teng $v=400r^{-1}$, katalizator $100 Fe_2O_3 + 2Al_2O_3$).

Sintez temperaturasi, $^{\circ}C$.	Katalizator tarkibi %		Spirtni aylanish darajasi, %		
	Nitril	amin	nitrilga	Aminga	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 skeletiga bog'liq emas. Qiziqish uyg'otadigan narsa bu normal tuzilishga ega alifatik spirtlar aralashmasini sianlanishidir. Bu ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, keltirilgan spirtlardan qayta ishlanib kerakli nitril olish mumkinligini, ko'rsatkichlar esa deyarli bir xil bo'ladi, individual spirtlarnikiday. Bu yana shuni ta'kidlaydiki, spirtlarni sianlashda ko'rsatilgan katalizator ishtirokida boshlang'ich spirtni molekulyar massasi optimal temperaturaga ta'siri yo'q.

Adabiyotlarda mavjud analizlardan foydalanib, shunday xulosa qilsa bo'ladi, har xil katalizatorlar ishtirokida spirtni ammiak bilan ta'sirlanishida, spirt molekulasini uzunligiga ta'siri haqida ma'lum bir ma'lumot yo'q.

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

Boshlang'ich spirt	Spirtni aylanish darajasi, %	Spirtni aylanish darajasi %	
		Nitrilda	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
Nonalol-1	94	89	5
Dekanol-1	93	87	6
Undekanol-1	92	87	5
3-metilbutanol-1	92	86	5
2,2 dimetilbutanol-1	92	83	9
Dodekanol-1	94	88	6

Birinchi bor boshlang'ich spirt zanjirini uzunligi uni ammiak bilan ta'sirida Al_2O_3 ga Ni 7,5% katalizator ishtirokida borligini N.Shuykin aniqlagan. U tomonidan olingan natijalar 6-jadvaldada keltirilgan. 6-jadvaldan 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 mualliflarni aytishicha har xil molekulyar massali spirtlar sianlanish qobiliyatiga ega. Yuqorida aytilgan gaplarni N.S.Zokirovni olgan ma'lumotlari isbotlaydi. 7-jadvalda zanjir uzunligi C_2 dan C_{10} gacha bo'lgan normal alifatik birlamchi spirtlarni sianlashda solishtirish sikli

keltirilgan. Jarayon 320°C ostida boradi va katta bo'lmagan xajmiy tezlik 2 % Al_2O_3 erigan temir katalizatorlariga promatlanagan va promatlanmagan katalizatorlar ishtirokida boradi.

Hamma kuzatilgan spirtlar xajm tezligi bir xil bo'lsa, ularni ammiak bilan sianlanishi deyarli bir xil bo'ladi.

7-jadval.

**Har xil uzunlikdagi normal tuzilishli birlamchi alifatik spirtlarni
qo'yilgan temir katalizatori ishtirokida sianlash.
($T=320^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{ROH}}=0,25 \text{ atm}$, $P_{\text{NH}_3}=0,75\text{atm}$)**

Boshlang'ich spirt	Spirtni xajmiy 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 skeletni tuzilishi va gidroksil gruppani spirt molekulasida joylashishiga ham bog'liq. Bunda 7-jadvaldagi ma'lumotlar isbot bo'ladi.

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

M.A.Papov va N.Shuykin 2-metil propanol-1 va 3-metil butanol-1 rux ishtirokida sianladilar, maqsad esa boshlang'ich spirtni skeletini nitrilni chiqishiga ta'sirini aniqlash edi. Natijada shu narsa aniqlandiki, 2-metil propanol-1 ammiak bilan ta'sirlashib 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 ta'sirini kuzatadi, bu borada hozirgi vaqtda 2 ta fikr bor. Ko'pgina ishlar bir xil faktorli nitrilni sintez qilib olish eksprimentlari shuni ko'rsatadiki, nitrilni eng yuqori chiqish unumi spirt ammiakni nisbati 1:3 bo'lganda boradi. Shunday misol uchun Ya.M.Paushkin, A.V.Osinova, N.Hershkebich tomonidan rux katalizatori ishtirokida izo-pentanol va ammiakdan, ammiak:spirt nisbati 1:3 nisbat bilan izo-valerian kislota nitrilini oldilar.

8-jadval

Butil spirtni ammiak bilan sianlash.

Sintez temperaturasi	Boshlang'ich spirt	Katalizator	Ammiakning spirtga nisbati	Nitrilning chiqishi, %
350	n-butil	I	1,05	26,5
400	—//—//—//—		1,65	26,5
450	—//—//—//—		4,92	27,9
400	—//—//—//—	I	2,79	1,3
300	Ikkilamchi butil		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	-

Ishni mualllifidan qo'yilgan katalizator ishtirokida, butironitrilni sintez qilib olishini o'rganib, shuni aniqladiki nitrilni chiqishi qo'llanilgan 2 ta katalizatorlar spirt:ammiak 1:3 dan 1:9 gacha bo'lgan nisbatlarda boradi.

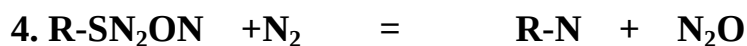
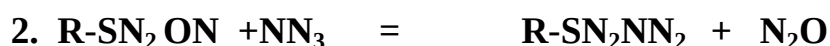
Katta nisbatlarda reaksiyalarda reaksiyani borishi borgan sari kamayadi. Biroq, temir sulfid ishtirokida geptanolni sianlash mexanizmini va kinetikasini yaxshi o'rganish natijasida shuni ko'rsatadiki, spirtni parsial bosimi orttirilgan sari nitrilni chiqishi kamayadi, bunda nitrilni chiqishi parsial bosimga nisbatan ekstremal xarakterga ega. Ammiakni miqdorini o'zgartirish nitrilni chiqishiga ta'sir qilmaydi. Olingan kinetik qonuniyatlarni geptanol-1 va ammiakdan enantonitril olish uchun FeS ishtirokida oldilar. 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 me'yordan jarayonni effektivligini o'rganishini kamayadi. Bu o'rganish temperatura ortgan sari yaqqol ko'rina boshlaydi. Bunda sianlanish reaksiyasi amalga oshadi.

III. TAJRIBAVIY QISM.

3.1. Pentadetsil spirti misolida yuqori molekulyar nitrillarning spirtlardan sentiz qilish reaksiyasi termodinamik qonunlarini o`rganish.

Pentadetsil spirtining sianlash reaksiyasida quyidagi parallel boradigan reaksiyalar borishi mumkin.



Shuni alohida ko'rsatish taalluqligi yuqorida keltirilgan moddalarning organik moddalar sinfiga taalluqli bo'lganlarining ko'pchiligining Gibbs energiyasi ma'lum emas. Reaksiyalarning muvozanat konstantasini hisoblash uchun esa aynan Gibbs energiyasi kerak bo'ladi. Gibbs energiyasi mavjud bo'lmagan moddalar uchun uning qiymati Van – Krevelen va Chermin taklif qilgan usul bilan hisoblanadi.

$$G = A_i + B_i T \quad (1.1)$$

bu yerda A_i va B_i koeffitsientlar molekulani tashkil etgan guruhlarga taalluqli, A va B koeffitsientlarning qiymatlari molekulaning turli xil guruhlarga parchalash natijasida hisobga olinadi bu qiymatlarning 300 – 600 K va 600-1500 K harorat oralig'idagi qiymatlari 9-jadvalda keltirilgan. Ushbu usulning qanchalik to'g'ri ekanligini aniqlash maqsadida Gibbs energiyasining qiymati aniq bo'lgan pentadetsil spirtining Gibbs energiyasi hisoblab chiqildi.

Van – Krevelen va Chermin tenglamasidagi A va B koeffitsientlarining turli guruhlalar uchun keltirilgan qiymatlari berilgan:

9-jadval.

$G = A_i + B_i T$ tenglamasidagi A va B koeffitsientlarining turli guruhlar uchun keltirilgan qiymatlari

Guruh	300-600 °K				600-1000 °K			
	A		$V \cdot 10^{-2}$		A		$V \cdot 10^{-2}$	
- SN_3	-10,833		2,176		-12,393		2,436	
- SN_2	-5,283		2,443		-5,913		2,548	
-ON	-42,959		1,134		-43,103		1,158	
N_2O	-58,076		1,154		-59,138		1,336	
-SNO	-29,16		0,663		-30,102		0,802	
-SN	30,75		0,72		30,75		-0,72	
NH_3	-11,606		2,556		-12,972		2,784	
- NH_2	2,82		2,71		-6,78		3,98	

10-jadvalda pentadetsil spirtining hisoblangan va ilmiy adabiyotlarda mavjud boʻlgan qiymatlari keltirilgan. Jadvaldagi qiymatlarini bir – biriga taqqoslasak ularning qiymatlari bir-biriga juda yaqin mos kelishini koʻrishimiz mumkin. Bundan shunday xulosa qilishimiz mumkinki, ilmiy adabiyotlarda Gibbs energiyasining qiymati nomaʼlum boʻlgan pentadetsil spirti, pentadetsilamin, pentadetsinal moddalarining Gibbs energiyasini Van – Krevilin va Chermin usuli bilan hisoblashimiz mumkin.

11 – 13 jadvallarda yuqoridagi moddalar uchun Gibbs energiyasining hisoblangan qiymatlari keltirilgan.

10-jadval

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

$T-ra, ^\circ K$	<i>Gibbs energiyasini qiymati</i>	
	<i>Hisoblangan</i>	<i>adabiyotdagi</i>
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

11-jadval

Pentadetsilonitril $SN_3 - (CN_2)_{14} - SN$ moddasi uchun Gibbs energiyasining hisoblangan qiymatlari.

<i>Guruh</i>	$300-600^\circ K$				$600-1000^\circ K$			
	<i>A</i>		$V \cdot 10^{-2}$		<i>A</i>		$V \cdot 10^{-2}$	
- SN_3	-10,833	- 10,833	2,176	2,176	- 12,393	- 12,393	2,436	2,436
- SN_2 (13)	-5,283	- 68,679	2,443	31,759	-5,913	- 76,869	2,548	33,124
-CN	30,75	30,75	0,72	0,72	30,75	30,75	-0,72	-0,72
		- 48,762		34,655		- 58,512		34,84
300-	Δ G =-							

600 °K	$48,762 + 34,6510^{-2} \cdot T$							
600- 1500 °K	$\Delta G = 58,512 + 34,8410^{-2} \cdot T$							

$T\text{-ra, } ^\circ K$	ΔG
298	54,510
300	55,203
400	89,858
500	124,513
600	150,528
700	185,368
800	220,208
900	255,048
1000	289,888

12-jadval

Pentadetsilamin $SN_3 - (CN_2)_{14} - N H_2$ moddasi uchun Gibbs energiyasining hisoblangan qiymatlari.

Guruh	300-600				600-1000			
	A		$V \cdot 10^{-2}$		A		$V \cdot 10^{-2}$	
- SN_3	-10,833	- 10,833	2,176	2,176	- 12,393	-12,393	2,436	2,436
- SN_2 (14)	-5,283	- 73,962	2,443	34,202	-5,913	-82,782	2,548	35,672
- NN_2	2,82	2,82	2,71	2,71	-6,78	-6,78	3,98	3,98
		-		39,088		-		42,088

		81,975				101,955		
300-600 °K	$\Delta G = -81,975 + 39,088 \cdot 10^{-2} \cdot T$							
600-1500 °K	$\Delta G = -101,955 + 42,081 \cdot 10^{-2} \cdot T$							

<i>T-ra, °K</i>	ΔG
298	34,507
300	35,289
400	74,377
500	113,465
600	150,573
700	192,661
800	234,749
900	276,837
1000	318,925

13- jadval

Pentadekanal moddasi uchun Gibbs energiyasining hisoblangan qiymatlari.

SN₃ – (CN₂)₁₃ – SNO

<i>Guruh</i>	<i>300-600 , °K</i>				<i>600-1000 , °K</i>			
	<i>A</i>		<i>V.10⁻²</i>		<i>A</i>		<i>V.10⁻²</i>	
- SN ₃	-10,833	-10,833	2,176	2,176	-12,343	-12,393	2,436	2,436
13								
SN ₂	-5,283	-68,679	2,443	31,759	-5,913	-76,869	2,548	33,124

1								
-SNO	-29,16	-29,16	+0,663	0,663	-30,102	30,102	0,602	0,802
		- 108,672		34,598		-119,364		36,362

$$300-600^{\circ}K \quad \Delta G = -108,672 + 34,598 \cdot 10^{-2} \cdot T$$

$$600-1000^{\circ}K \quad \Delta G = -119,364 + 36,362 \cdot 10^{-2} \cdot T$$

<i>T-ra</i> °K	Δ G
298	-5,559
300	-4,878
400	29,72
500	64,318
600	98,808
700	135,17
800	171,532
900	207,894
1000	244,256

14-jadval

Barcha moddalar uchun Gibbs energiyasining hisoblangan qiymatlari.

<i>N_o</i>	<i>T-ra</i> °K	<i>R-SN₂ON</i>	<i>R-SN</i>	<i>R-NN₂</i>	<i>R-CNO</i>	<i>NN₃</i>	<i>N₂O</i>	<i>SO₂</i>	<i>R-N</i>
1	300	-15,218	55,20	35,29	-4,88	-3,82	-54,62	-32,85	18,61
2	400	22,290	89,86	74,39	29,72	-1,36	-53,52	-35,01	53,79
3	500	59,811	124,51	113,465	64,32	1,19	-52,36	-37,19	90,19
4	600	97,32	150,53	150,57	98,81	3,84	-51,16	-39,36	127,35

5	700	136,58	185,37	192,66	135,17	6,55	-49,92	-41,53	165,05
6	800	175,85	220,21	234,75	171,53	9,29	-48,65	-43,68	203,01
7	900	215,12	255,05	276,84	207,89	12,06	-47,36	-45,82	241,20
8	1000	254,38	289,89	318,93	244,26	14,85	-46,04	-47,95	279,50

Pentadetsil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasida nazariy jihatdan ishtirok etishi mumkin bo'lgan barcha moddalarning to'liq Gibbs energiyasining qiymatlari 14-jadvalda keltirilgan. Gibbs erirgiyasi orqali quyidagi tenglama bo'yicha

$$\text{Lg } K_r = \frac{G}{4,575 \cdot T} \quad (1.2)$$

har bir komponent uchun muvozanat konstantasi qiymatlari hisoblanadi. Barcha moddalarning hisoblangan muvozanat konstantasi qiymatlari 15-jadvalga keltirilgan.

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

15-jadval

Barcha moddalar uchun muvozanat konstantasi qiymatlari

<i>N</i>	<i>T-ra °K</i>	<i>R-SN₂ON</i>	<i>R-SN</i>	<i>R-NN₂</i>	<i>RSNO</i>	<i>R-N</i>	<i>NH₃</i>	<i>N₂O</i>	<i>SO</i>
1	300	+11,08	-40,22	-25,29	+3,55	-13,56	2,78	39,79	23,393
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
	300	10,226				-13,554			
	400	-12,226				-29,389			
	500	-26,231				-39,419			
	600	-35,849				-46,386			
	700	-42,886				-51,53			
	800	-48,237				-55,457			

16- jadval

**Parallel boruvchi reaksiyalarning hisoblangan muvozanat konstantasi
qiymatlari**

reaksiya	300°K		400°K		500°K		600°K		700°K		800°K	
	Lg Kr	Kr	Lg Kr	Kr	Lg Kr	Kr	Lg Kr	Kr	Lg Kr	Kr	Lg Kr	Kr
$R-SN_2ON_3 \longrightarrow R-SN+N_2O+2N_2$	-14,29	-1,9*10 ¹⁴	-8,41 ¹⁴	-2,5*10 ⁸	-4,88	-7,5*10 ⁴	0,65	4,46	2,38	2,39*10 ²	3,71	5,1*10 ³
$R-SN_2ON+NN_3 \longrightarrow R-SN+NN_2+N_2$	+0,64	4,34	0,04	1,09	-0,05	-1,12	0,66	4,57	0,11	1,28	-0,26	-1,82
$RSN_2ON+RSNO+N_2$	-7,53	3,38*10 ⁻⁷	-4,06	-1,14*10 ⁻⁴	-1,98	-95,50	-0,57	-3,71	0,43	2,69	1,17	14,79
$R-SN_2ON+N_2 \longrightarrow R-N+N_2O$	15,15	1,41*10 ¹⁵	12,04	1,09*10 ¹²	9,61	4,0*10 ⁹	7,71	5,1*10 ^{76,69}	6,69	4,8*10 ⁶	5,87	7,4*10 ⁵
$NN_3 \longrightarrow N_2+3N_2$	-5,56	-3,6*10 ⁵	1,48	-30,2	1,04	10,96	2,78	602,6	4,08	1,2*10 ⁴	5,08	1,2*10 ⁵

Gaz fazada boruvchi reaksiya uchun quyidagi tenglama o'rinli bo'lsin:

$$mA + nB = pC + qD. \quad (1.3)$$

Keltirilgan reaksiya uchun muvozanat konstantasi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$K_p = \frac{P_C^p P_D^q}{P_A^m P_B^n}. \quad (1.4)$$

Berilgan tenglamadagi K_p doimiy qiymatga ega bo'lib, u faqat temperaturaga bog'liq. Agar K_p doimiy bo'lsa, u holda kasrning maxrajini dastlabki moddalarning muvozanatdagi parsial bosimlari, kasrning suratini esa hosil bo'lgan moddalarning muvozanatdagi parsial bosimlari aniqlaydi. Bundan reaksiyaga kirishayotgan moddalar (dastlabki moddalar) bo'yicha reaksiya unumini hisoblash mumkinligi kelib chiqadi. Buning uchun K_p ning qiymati aniq bo'lishi kerak. Agar uning qiymati noma'lum bo'lsa, u holda termodinamik hisoblashlar yordamida aniqlanadi. Muvozanat konstantasi va mollar soni, dissotsilanish darajasi yoki maxsulotga o'tish darajasi bilan ifodalangan dastlabki moddalar tarkibi bo'yicha reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning muvozanatdagi tarkibi maxsulotlar unumi hisoblanadi.

Faraz qilamiz muvozanat qaror topganda A moddaning x moli reaksiyaga kirishgan. X orqali reaksiyada ishtirok etayotgan istalgan modda mollar sonini ifodalash mumkin, lekin oldida bir koeffitsenti bo'lgan moddaning mollar sonini x orqali ifodalash qulay. U holda reaksiyada ishtirok etuvchi boshqa moddalarning koeffitsentlari ham butun sonlar bilan, ya'ni stexiometrik koeffitsentlar bilan ifodalanadi. Agar muvozanat holatida A moddaning x moli reaksiyaga kirishgan bo'lsa, u holda reaksiyada 1 mol modda qatnashayotganligi uchun uning muvozanat konsentrasiyasi $(x-1)$ bo'ladi. B moddaning dastlabki mollar soni 4 ga teng, muvozanat holatida uning $4x$ moli reaksiyaga kirishgan. Shuning uchun B moddaning muvozanat konsentrasiyasi $(4-4x)$ ga teng. A va C moddalar oldidagi koeffitsentlar bir xil, ya'ni 1 ga teng. Shuning uchun ham hosil bo'lgan C moddaning mollar soni A moddaning reaksiyaga kirishgan mollari soniga, ya'ni x ga teng. Muvozanat qaror topganda C moddadan x mol modda hosil bo'ladi. Dastlabki moddalar ichida C modda ishtirok etmayapti va uning konsentrasiyasi nolga teng. Shuning uchun ham C moddaning muvozanat konsentrasiyasi x ga teng. Keyin reaksiyaga kirishayotgan moddalar mol sonlarining yig'indisi

$(\Sigma = 5)$ va muvozanat holatidagi moddalar mol sonlari yig'indisini $(\Sigma = 5 - 4x)$ topiladi. Mollar yig'indisi bo'yicha muvozanat tarkibning to'g'riligi tekshiriladi.

- 1) $5 > 5 - 4x$. Bu reaksiya mollar soni kamayishi bilan borishini bildiradi. Bu reaksiya tenglamasidagi ko'rsatilganidek 5 mol dastabki moddadan 1 mol maxsulot hosil bo'lishi bilan mos keladi.
- 2) Agar $x = 0$ bo'lsa, u holda reaksiya boshlanmagan, ya'ni $5 - 4x = 0$ (bu dastlabki tarkib). Agar $x = 1$ bo'lsa, u holda reaksiya oxirigacha borgan, ya'ni $5 - 4x = 1$ (muvozanat tarkibda 1 mol C modda bor).

Xulosa: Muvazanat tarkib to'g'ri aniqlangan.

Muvozanat tarkibdan reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning mol ulushlari topiladi:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (1.5)$$

Bunda n_i – reaksiyada ishtirok etuvchi i - moddaning mol miqdori;

$\sum n_i$ – reaksiyada ishtirok etuvchi barcha moddaning mol miqdori.

$$x_A = \frac{1 - x}{5 - 4x}; x_B = \frac{4 - 4x}{5 - 4x}; x_C = \frac{x}{5 - 4x}. \quad (1.6)$$

Reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning muvozanatdagi parsial bosimlari Dalton qonuni yordamida hisoblab topiladi:

$$p_i = x_i p_{umum}. \quad (1.7)$$

Reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning parsial bosimlari ular mol ulushlarining umumiy bosimga ko'paytmasiga teng, ya'ni:

$$p_A^p = \frac{1 - x}{5 - 4x} p; p_B^p = \frac{4 - 4x}{5 - 4x} p; p_C^p = \frac{x}{5 - 4x} p. \quad (1.8)$$

K_p ni reaksiyada ishtirok etadigan gaz holdagi moddalarning parsial bosimlari orqali ifodalaymiz:

$$K_p = \frac{p_C^p}{p_A^p (p_B^p)^4} = \frac{x \cdot p (5 - 4x) (5 - 4x)^4}{(5 - 4x) (1 - x) p (4 - 4x)^4 p^4} = \frac{x (5 - 4x)^4}{(1 - x) (4 - 4x)^4 p^4} = 70. \quad (1.9)$$

Ko'rinib turibdiki, ushbu ifoda qisqartirilishlardan keyin ham murakkab. Uni x ning qiymatini har ikkala tomon qiymatlari teng bo'lganicha tanlash yoki dastlabki moddalarning tarkibi stexiometrik bo'lganda Korobov va Frostlar tomonidan tuzilgan jadval yordamida yechish mumkin.

Korobov va Frostlar tomonidan tuzilgan jadval yordamida reaksiya unumini aniqlash uchun K_p ni ifodalovchi tenglama ikki qismga, ya'ni r va M ga ajratiladi. M bilan tarkibida x bo'lgan barcha hadlar belgilanadi. U holda K_p uchun tenglamaning ko'rinishi quyidagicha bo'ladi:

$$K_p = \frac{M}{p^4}. \quad (1.10)$$

Tenglama logarifmlansa, u holda quyidagi ifoda olinadi:

$$\lg K_p = \lg M - 4 \lg p, \quad (1.11)$$

undan

$$\lg M = \lg K_p + 4 \lg p. \quad (1.12)$$

Ushbu tenglamadan reaksiyaning tipi jadvaldan topiladi:

$$A + 4B = C \text{ va } \lg M = \lg K_p + 4 \lg p \quad (1.13)$$

Jadvalda x ning qiymati $\lg M$ bo'yicha berilgan.

Berilgan misol uchun $\lg M = \lg 70 + 4 \lg 1 = 1,84 + 0 = 1,84$. Jadvalda 1,84 qiymati keltirilmagan. U interpolatsiya usulida topiladi. Buning uchun jadvalning bir qismi yozib olinadi:

17-jadval

X	$\lg M = \lg K_p + 4 \lg p$
0,60	1,0195
0,70	1,4210
0,80	2,0111
0,90	3,1306

$\lg M = 1,84$ bo'lgan qiymat x ning 0,7 va 0,8 qiymatlari oralig'iga to'g'ri keladi, ya'ni $0,8 > x > 0,7$:

$$x = 0,7 + \frac{0,8 - 0,7}{2,0111 - 1,4210} (1,84 - 1,4210) = 0,7 + 0,07 = 0,77.$$

Demak, $x = 0,77$ mol, C moddaning chiqish unumi esa 77 % ga teng.

Muvozanat qaror topganda A moddaning 0,77 moli va B moddaning $0,77 \cdot 4 = 3,08$ moli reaksiyaga kirishgan. U holda muvozanat tarkib va mol % larda reaksiya unumi:

$$x_A \cdot 100 = \frac{(1 - 0,77)}{5 - 4 \cdot 0,77} 100 = 12 \%,$$

$$x_B \cdot 100 = \frac{(4 - 4 \cdot 0,77)}{5 - 4 \cdot 0,77} 100 = 58 \%,$$

$$x_C \cdot 100 = \frac{0,77}{5 - 4 \cdot 0,77} 100 = 30 \%.$$

Demak, nazariy jihatdan reaksiyaning unumi mol ulushlarda 0,77 va mol foizlarda 77 % ni tashkil etadi. Reaksiyaning amaliy unumi hamma vaqt bu qiymatlardan kichik. Amaliy unumning nazariy qiymatga yaqinlashishi tajriba o'tkazuvchiga bog'liq. U reaksiyaning borish sharoitlarini o'zgartirib, reaksiya unumini oshirishi mumkin.

Berilgan masalani yechish uchun quyidagi jadvalni tuzamiz:

18-jadval

Dastlabki moddalar	Dastlabki tarkib	Muvozanat holatida reaksiyaga kirishgan yoki hosil bo'lgan, mol	Muvozanatdagi tarkib, mol	Reaksiyada ishtirok etuvchilarning molyar ulushi, x_i	Muvozanat holatidagi moddalarning parsial bosimlari, P_i	Muvozanat holatida reaksiyaga kirishgan yoki hosil bo'lgan, mol	Muvozanatdagi tarkib, mol %
A	1	X	$1-x$	$\frac{1-x}{5-4x}$	$\frac{1-x}{5-4x} P$	0,77	$\frac{(1-0,77)100}{5-4 \cdot 0,77} = 12 \%$
B	4	$4x$	$4-4x$	$\frac{4-4x}{5-4x}$	$\frac{4-4x}{5-4x} P$	$0,77 \cdot 4 = 3,08$	$\frac{(4-4 \cdot 0,77)100}{5-4 \cdot 0,77} = 58 \%$
C	0	X	X	$\frac{x}{5-4x}$	$\frac{x}{5-4x} P$	0,77	$\frac{0,77 \cdot 100}{5-4 \cdot 0,77} = 30 \%$

Σ	5		5-4x				
----------	---	--	------	--	--	--	--

14- 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.

$$K_p = x^4 P / (1-x)^2 (1+x)^2 \quad (1.14)$$

bu yerda K_p – 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.

$$K_p = x^4 P / (2-x)^2 (1-x)(3-x) \quad (1.15)$$

17 va 18 tenglamalarni yechimini topishda tanlash qoidasidan foydalandik.

X ning o'rniga 0-1 oraliq'ida sonlar berilib, K_p ning qiymatlari hisoblandi.

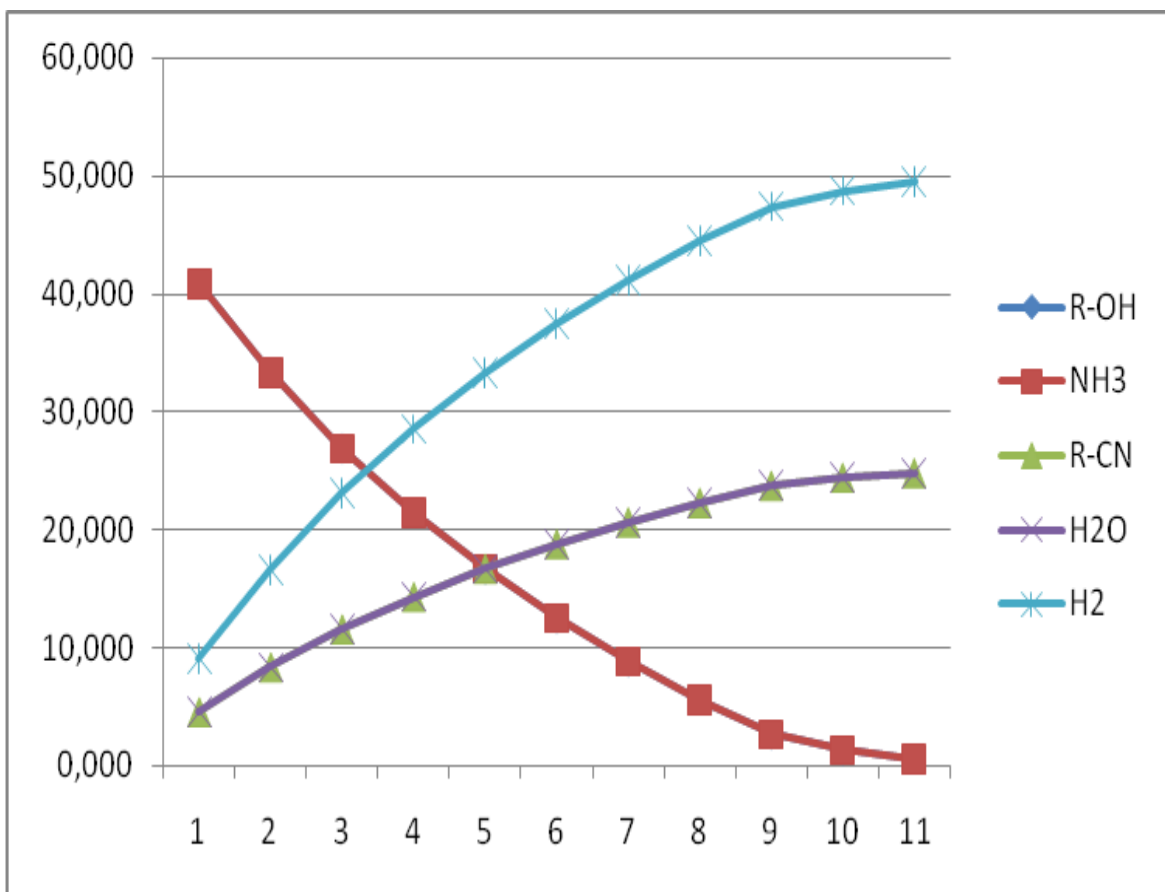
Hisoblab topilgan qiymatlar 15- jadvalda keltirilgan.

19- jadval

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

X	R-OH	NH ₃	R-CN	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



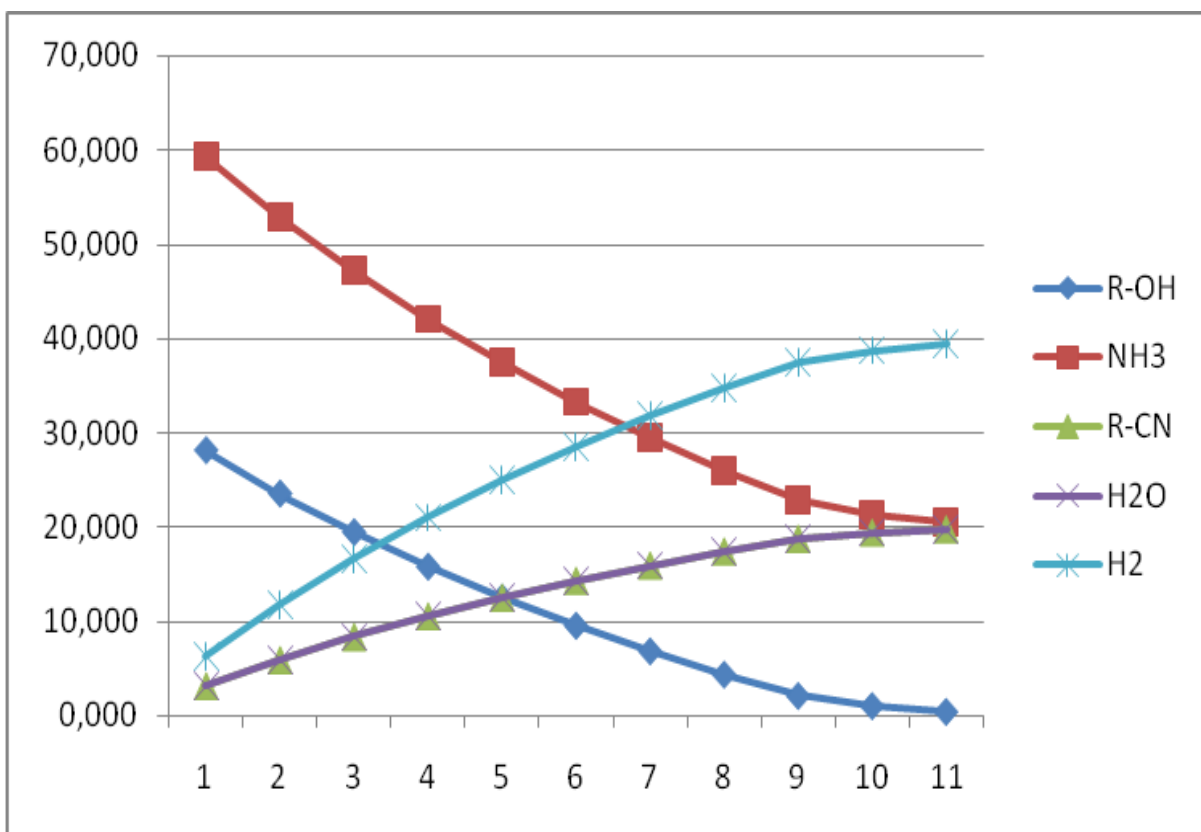
1-rasm. Moddalarning chiqish unumining x qiymatga bog`liqligi.

20- jadval

Pentadetsil spirtini ammiak bilan sianlash reaksiyasining termodinamik hisoblashlari. spirt : ammiak nisbati 1:2

X	R-OH	NH3	R-CN	H2O	H2	
0,1	28,125	59,375	3,125	3,125	6,250	100
0,2	23,529	52,941	5,882	5,882	11,765	100
0,3	19,444	47,222	8,333	8,333	16,667	100
0,4	15,789	42,105	10,526	10,526	21,053	100

0,5	12,500	37,500	12,500	12,500	25,000	100
0,6	9,524	33,333	14,286	14,286	28,571	100
0,7	6,818	29,545	15,909	15,909	31,818	100
0,8	4,348	26,087	17,391	17,391	34,783	100
0,9	2,083	22,917	18,750	18,750	37,500	100
0,95	1,020	21,429	19,388	19,388	38,776	100
0,98	0,403	20,565	19,758	19,758	39,516	100



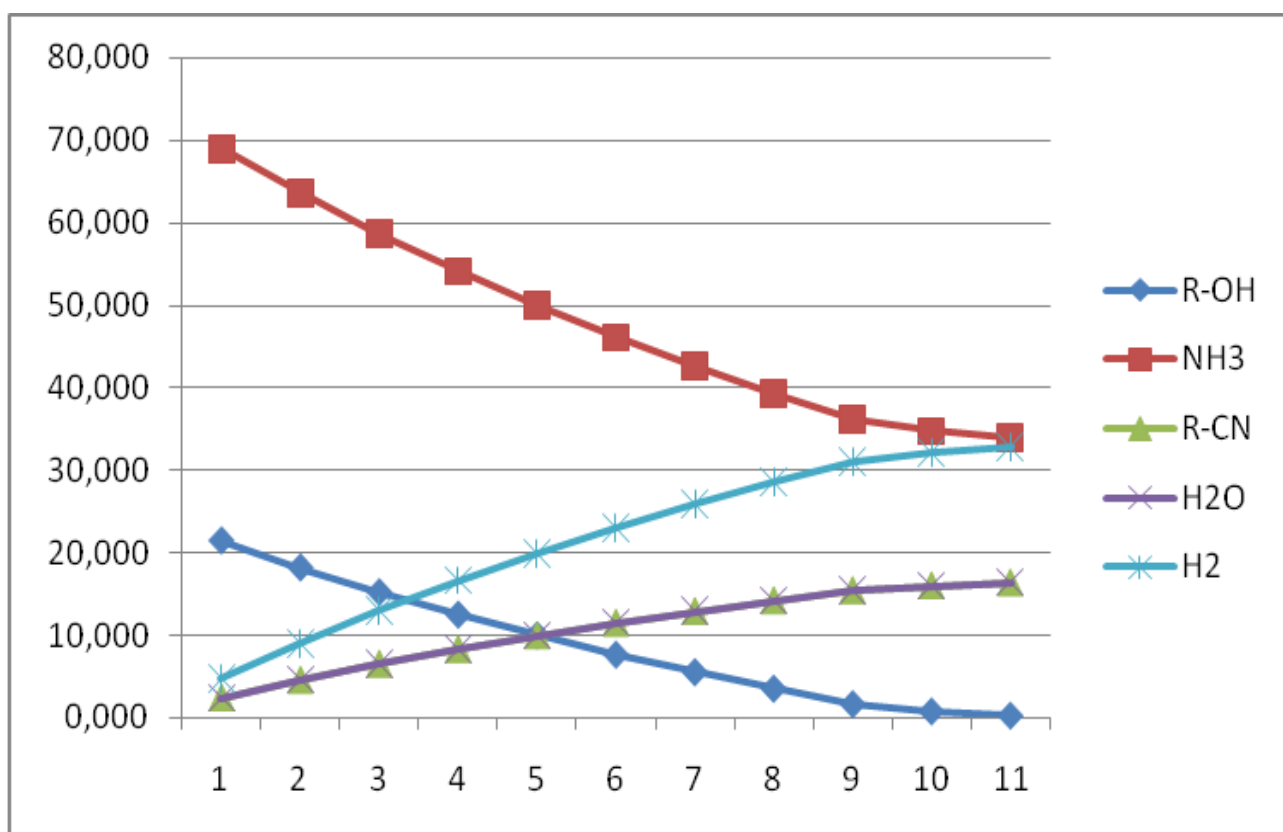
2-rasm. Moddalarning chiqish unumining x qiymatga bog`liqligi.

21- jadval

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

	R-OH	NH3	R-CN	H2O	H2	
0,1	21,429	69,048	2,381	2,381	4,762	100
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



3-rasm. Moddalarning chiqish unumining x qiymatga bog'liqligi.

Yuqorida keltirilgan hisoblash qiymatlari shuni ko'rsatadiki, pentadetsil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasi termodinamik jixatdan 600°K 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.

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. Aromatik spirtlarning sianlash reaksiyasi suyuq maxsulotlari tarkibida aromatik uglevodorodlarning miqdori juda past edi. Demak aromatik 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.

3.2. 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 quvvur 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 shpritsidan 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).

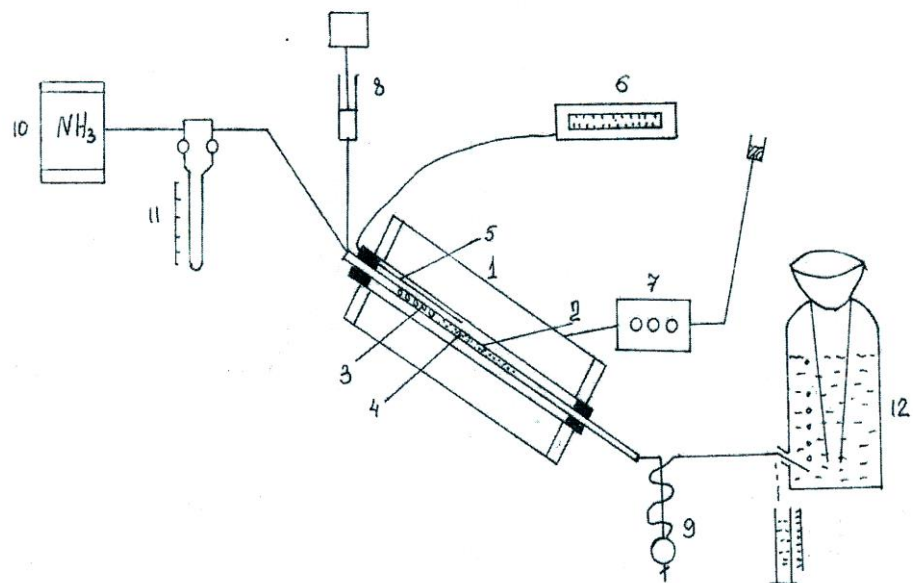
Tajribani o'tkazish uchun ammiak (10) reometr orqali (11) va qurituvchi orqali reaktorni yuqori qismiga o'tadi, u yerda esa bir vaqtning o'zida belgilangan tezlikda boshlang'ich modda spirt ham dozator yordamida yetkazib beriladi. Bug'lantirilgan va qizdirilgan gomogen aralashma katalizator qatlami orqali o'tadi, reaktordan chiqqan parlar kondensatsiyalanadi va qabul qiluvchi bilan tuzoqqa yig'iladi. Qurilmadan chiqqan gaz 20% H₂SO₄ (14) bilan yuviladi va keyin ahamiyatiga ko'ra bu gazlar gazometrda yig'iladi va atmosferaga chiqarib yuboriladi. Neft kimyosi jarayonlarida ishlatiladigan reaktorlarning bunday turiga quvurli 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,



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

ν – hajm,

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

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

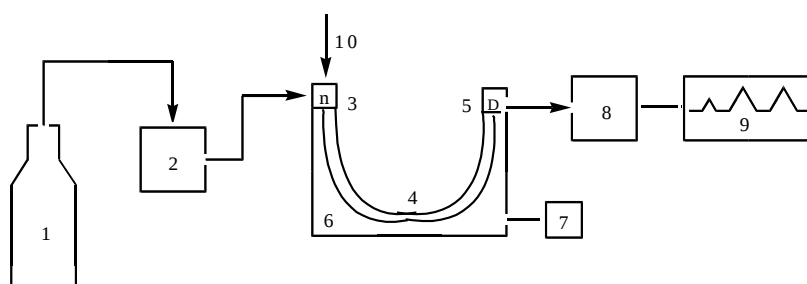
Siqib chiqarish rejimida ishlovchi reaktorlar qatoriga gaz fazali katalizatorli, polkali (ravoqchali), filtrlash qatlamli kontakt apparatlari, konvertor va shaxtali pechlarni ham kiritish mumkin.

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.

3.3. Suyuq moddalarni analiz qilish.

Gaz-xromatografining ishlash sxemasi:

Ma'lum haroratgacha isitilgan gaz oqimiga mikroshpris yordamida tahlil qilinuvchi moddalar aralashmasi yuboriladi. Tahlil qilinuvchi modda parlanib, termostatlanagan kolonkaga o'tadi. Kolonkadagi adsorbent bilan moddalar bir necha bor adsorbsiya va desorbsiyalanish jarayonlariga uchraydi. Kolonkadan chiqishda aralashma tarkibiy qismlarga ajraladi va gaz oqimi bilan detektorga o'tadi.



5-rasm.

1. Gaz manbai (CO_2 , N_2 , Ar)
2. Tozalash, quritish tizimi (harakatchan faza)
3. Parlatgich
4. Xromatografik kolonka (12-15 mm, $l = 2-20$ metr)
5. Detektor
6. Termostat
7. Termostat isitgichi
8. Kuchaytirgich (usilitel)
9. Avtomatik qayd etuvchi moslama
10. Mikroshpris

Optimal sharoitni tanlash uchun analizga harakatlanmaydigan suyuq fazani ta'sir qiladigan miqdori, kolonkalar temperaturalari, gaz tashuvchi tezligi va boshqa narsalar suyuq maxsulotlarni xromatografik ajratish jarayonida biz tomondan o'rganilgan. Yuqorida keltirilgan faktorlarni ta'sirini 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 $^{\circ}\text{C}$ gacha va kolonkani uzunligi 1m dan to 3 m gacha. Bunda biz katalizator komponentlarini

analizda to'liq ajratib ham olamiz. Shu narsa aniqlanganki, kolonka temperaturalarini taqsimlashda va gaz tashuvchining tezligi kerakli miqdorga yetkazish uchun analiz qilinadigan moddani molekulyar massasi orttirilishi kerak.

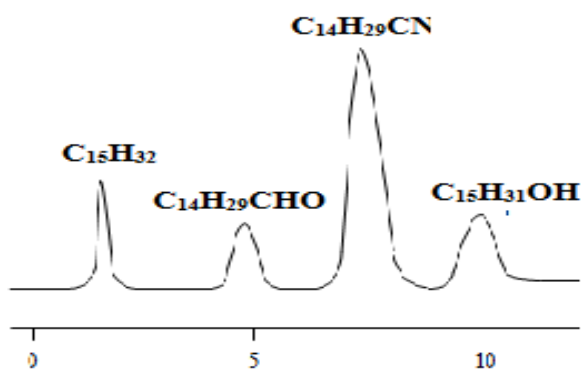
Analiz o'tkazish uchun optimal sharoit tanlashni oxirgi natijalari 22-jadvalda keltirilgan.

22-jadval:

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 ₁₄	C ₁₅
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.



6–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.

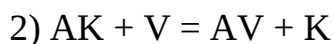
Sifat analizi uchun bir tomondan qo'llanilgan boshqa variantini mazmuni shundaki, kuzatiladigan aralashmaga etalon aralashmasi solinadi. Cho'qqini balandligini orttirish (xromatogrammadagi etalon qo'shilguncha bo'lgan cho'qqi bilan solishtirib, kengaytirilmay) analiz qilinadigan aralashmada bizni komponent borligini ko'rsatuvchi bo'lib xizmat qildi. Xromatogrammani miqdoriy interpretatsiyasini ichki standart bo'yicha amalga oshirildi, u uchun atsetofenon qo'llanildi.

3.4. Tajribada olingan qiymatlar va ularning muhokamasi.

Kimyoviy reaksiyalar tezligining katalizatorlar ishtirokida oshish jarayoniga kataliz deyiladi. Katalizatorlar kimyoviy reaksiyaga kirishayotgan moddalar bilan o'zaro ta'sirlashib oraliq maxsulot hosil qiladigan, lekin reaksiya oxirida kimyoviy jixatdan o'zgarmay qoladigan moddalardir. Agar katalizator reaksiya tezligini oshirsa, bunday jarayon musbat kataliz, katalizator qo'shilganda reaksiya tezligi kamayadigan bo'lsa, manfiy kataliz deyiladi.

Katalizator reaksiyada muvozanat holati qaror topishini tezlashtiradi, xolos, lekin uni biror tomonga siljitmaydi. Katalizator to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezliklarini bir xil darajada oshiradi. Amalda, ko'pincha past temperaturada muvozanat holatiga tez o'tish kerak, chunki xuddi shunday sharoitda reaksiya maxsulotlari ko'p hosil bo'ladi, ya'ni muvozanat konstantasining qiymati katta bo'ladi. Katalizatorlarning ikkinchi muhim xossasi tanlab ta'sir etishidir. Katalizator, odatda biror reaksiyaning yoki ma'lum tipdagi reaksiyalar gruppasini tezlashtiradi. Tabiiy murakkab katalizatorlar - fermentlar juda tanlab ta'sir etuvchi bo'ladi. Katalizator ko'pincha aktivlanish energiyasini pasaytiradi. Lekin ba'zi hollarda katalizator reaksiyaga kirishuvchi molekulalarning bir-biriga nisbatan joylashishga sababchi bo'ladi.

Katalizda uchraydigan deyarli barcha hollarda katalizator reaksiya uchun olingan moddalar bilan o'zaro ta'sirlashib, oraliq maxsulotlar hosil qiladi. Bu maxsulotlar beqaror bo'lib, reaksiyaning oxirgi maxsuloti bilan katalizatorga ajraladi. Umumiy holda $A+V \rightarrow AV$ reaksiya uchun katalizator K ishtirokida jarayonni quyidagicha ifodalash mumkin:



Ba'zan kimyoviy reaksiyalardan hosil bo'ladigan moddalarning o'zi shu reaksiyalarda katalizator sifatida ta'sir etadi. Bunday reaksiyalar avtokatalitik reaksiyalar deyiladi. Bunda reaksiya tezligi avval kichik bo'lib, so'ngra tez ortib ketadi, ammo reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentrasiyasi kamayishi bilan reaksiyaning tezligi ham pasayadi.

Qattiq katalizatorlar yuzasida boradigan geterogen reaksiyalarning borish tezligiga massa va issiqlik tashish effektlari katta ta'sir etadi. Ushbu omillarning ta'sir kuchi boradigan reaksiyaning tezligi bilan bir xil bo'lganda juda ham katta seziladi.

Biror bir o'rganilayotgan reaksiyaning kinetik qonunlarini o'rganishdan oldin, yuqorida keltirilgan omillarning ta'sir kuchini minimumgacha pasaytirish yoki, umuman yo'qotish maqsadida maxsus tajribalar o'tkazish shart.

Shu munosabat bilan umuman reaksiyaning tezligi moddalarning katalizator yuzasiga yetib borish tezligiga bog'liq bo'lib qoladi. Bunday holatga makrokinetikaning tashqi diffuzion sohasi deyiladi.

Bu sohada reaksiyalarning kinetik qonuniyatlarini o'rganish qat'iyan man etiladi. Gaz oqimining tezligi 2,5 sm/sek dan katta bo'lganda reaksiyaning tezligi bilan gaz oqimining tezligi o'rtasida bog'lanish yo'qoladi. Gaz oqimining tezligini oshirgan bilan reaksiyaning tezligi o'zgarmaydi. Bundan shunday xulosa chiqarish mumkinki, gaz oqimining tezligi 2,5 sm/sek dan ortiq bo'lganda bosqichning tezligi reaksiyaning tezligi bilan tezlashadi. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar bemaolol aktiv markazlarga yetib bora oladi

va oʻzaro taʼsirlashib reaksiya maxsulotiga aylanadi. Makrokinetikaning bunday sohasiga kinetik soha deyiladi va ushbu sohada oʻrganilayotgan reaksiyalarning kinetik qonuniyatlarini bimalol oʻrganish mumkin.

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar bilan katalizator bir jinsli sistema yoki turli fazalardan iborat sistema hosil qilishga qarab gomogen yoki geterogen kataliz boʻladi.

Geterogen kataliz, asosan moddaning katalizator sirtiga adsorбилanishi bilan bogʻliq. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalizator sirtiga adsorбилanib shu reaksiyaga kirishadi, soʻngra hosil boʻlgan maxsulotlar katalizator sirtidan desorбилanadi - chiqib ketadi. Demak, bunda katalizator sirtining hammasi emas, balki uning aktiv qismlari, aktiv markazlarigina ishtirok etadi.

Reaksiyaga kirishuvchi molekulalar katalizator sirtiga adsorбилanganda bu moddalarning struktur-energetik holatida oʻzgarish yuz beradi, ularning reaksiyaga kirishish xususiyati ortadi, molekulalardagi kimyoviy bogʻlanishlar susayadi. Boshqacha aytganda, bu molekulalar katalizator sirtiga oddiy fizik adsorбилangan reaksiyaga kirishuvchi molekulalar qatlamini katalizator sirtidagi molekulalar bilan hosil boʻlgan oraliq birikmalar deyish mumkin.

Katalitik jarayonlar tezligi shu jarayonda borayotgan adsorbsiya, desorbsiya va katalizator yuzasida borayotgan reaksiya tezligi bilan aniqlanadi. Koʻpchilik katalizatorlar gʻovak tuzilishga ega. Agar kimyoviy reaksiyalarning tezligi katta boʻlsa kataliz jarayonining umumiy tezligi moddalarning katalizator yuzasiga kelish tezligi bilan yoki, ularning katalizator gʻovagi ichidagi diffuziya tezligi bilan aniqlanadi.

Bu oʻz navbatida jarayonlarning tashqi diffuzion va ichki diffuzion sohalarini belgilaydi.

Umumiy holatda moddalarning issiqlik va massa tashishi ikki xil usulda amalga oshadi:

Konveksiya yoʻli bilan va *molekulyar diffuziya* yoʻli bilan amalga oshadi. Oqim sharoitida konveksiya tufayli tarkib va temperatura reaksiya muhitda tenglashadi.

Bu holatda molekulyar diffuziyaning o`rni ancha kichik bo`ladi. Katalizatorning aktiv yuzasi oldida yupqa chegaraviy qatlam hosil bo`ladi. Bu sohada moddalar konsentratsiyasi va harorat kimyoviy jaroyonlar tezligiga qarab turli xil ko`rinishga ega.

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.

3.5. Tajribada olingan natijalarning jadval va darajalash grafiklari orqali ifodalanishi.

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 23-28 - jadval va 1-2- darajalash grafiklarida keltirilgan.

23 -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

24-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

25 -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

26 -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

27-jadval:

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

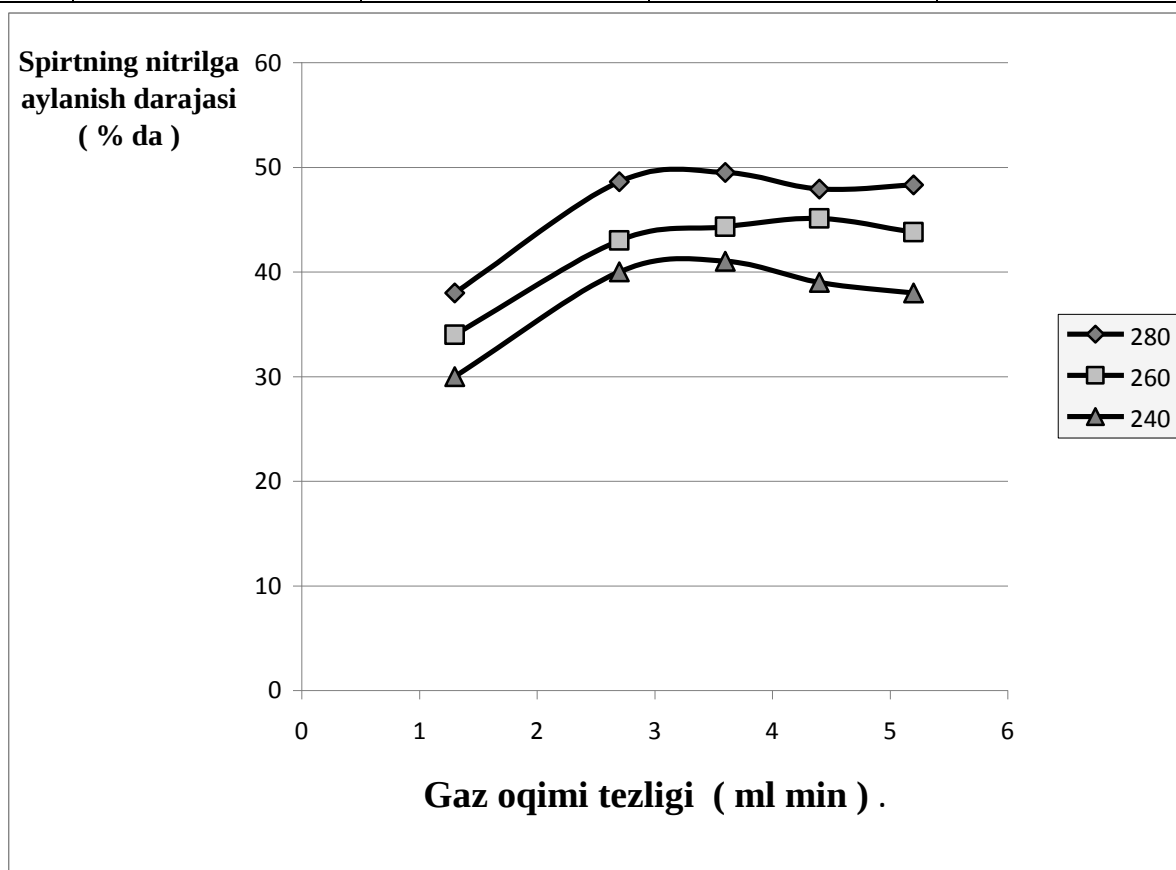
№	Gaz oqimi tezligi . (ml / min)	Spirtning umumiy aylanish darajasi	Spirtning aylanish darajasi	
			Nitrilga	Boshqa moddaga
1	1,3	33,4	28,3	5,1
2	2,7	44,4	35,8	8,6
3	3,6	43,3	36,1	7,2
4	4,4	44,9	36,3	8,6
5	5,2	43,2	35,9	7,3

28-jadval:

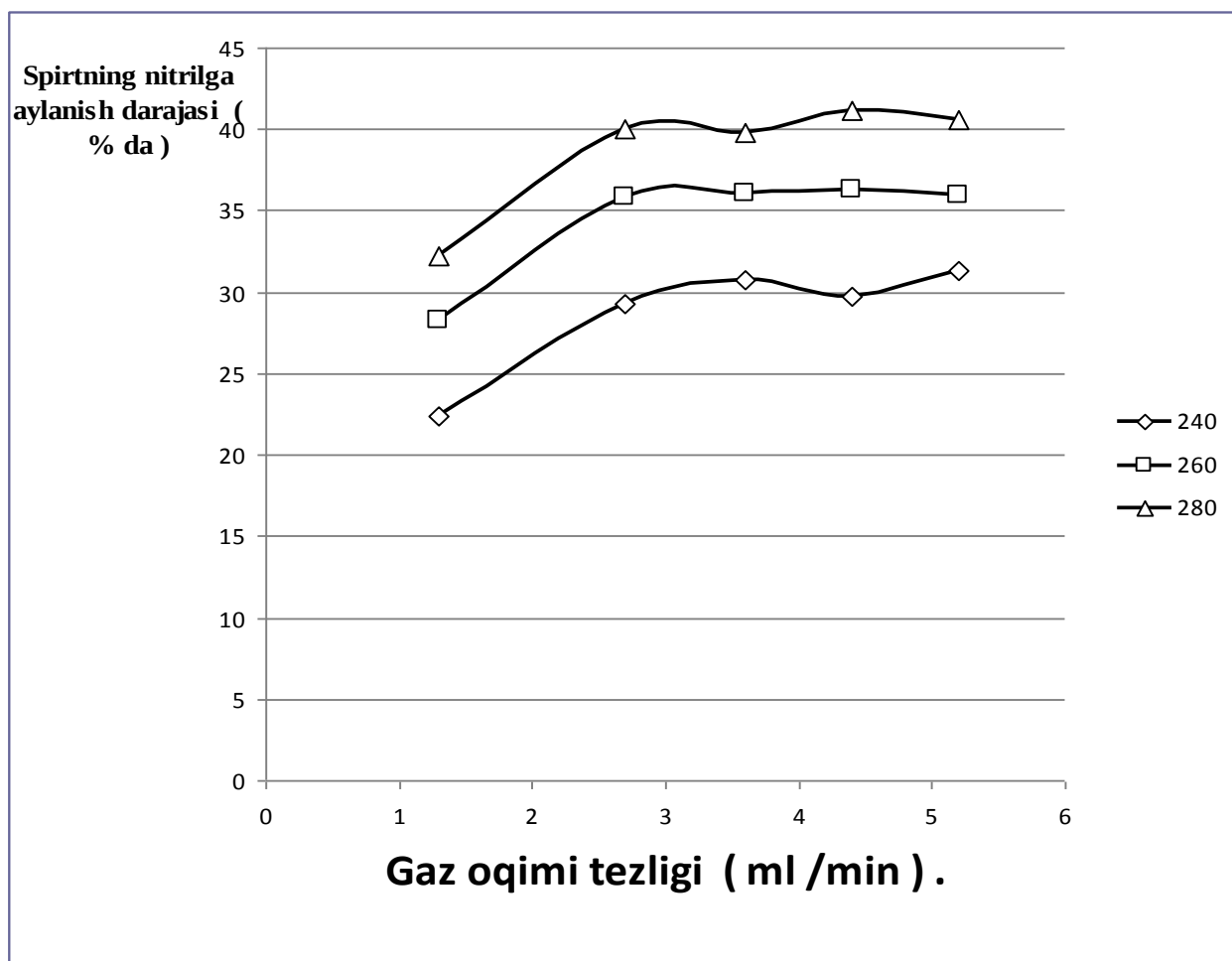
Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga gaz – oqimi tezligi ta’sirini o`rganish. (V= 30,8 mol / l . min .) T= 280

№	Gaz oqimi	Spirtning	Spirtning aylanish darajasi
---	-----------	-----------	-----------------------------

	tezligi . (ml / min)	umumiy 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



7-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga gaz – oqimi tezligi ta’sirini o`rganish. (V= 15,3 mol / l. min.) T= 240 - 260 - 280 °C dagi diagrammasi.



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

3.6. 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 katalizatorda, 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.

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

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 granulalarini diffuziyaga ta'sirini tadbiq qildi.

$$rD_r^2/cD < r/c(\delta r/\delta c)$$

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

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

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-jadvallar)

29 -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 .

№	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	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

30 –jadval:

Pentadetsil spirtining 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

31 -jadval:

Pentadetsil spirtining 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.	Katalizator diametri. mm.	Spirtning umumiy aylanish darajasi	Spirtning aylanish darajasi	
				Nitrilga	Boshqa

	kat.soat				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.

3.7. Pentadetsil spirtining 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 ammaik 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 450⁰C, bu temperaturada nitrilning eng yuqori

chiqishi temir sulfid va qaytarilgan temir katalizatorlar ishlatilganda kuzatiladi. Ishlab chiqarish katalizatori CHM-1 ishtirokida temperatura 280-320⁰C intervalida nitrillarning chiqishi yuqori bo'ladi.

Pentadetsil spirtni ishlab chiqarish katalizatori CHM-1 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⁻¹da o'tkazildi. Olingan natijalar 32-jadvalda keltirilgan.

Bu jadvaldan ko'rinadiki, temperatura pentadetsil spirtni ammiak bilan sianlash reaksiyasi katalizatori CHM-1 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 CHM-1 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.

32-jadval.

Pentadetsil spirtni ammiak bilan CHM-1 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 destruksiyasi 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.

3.8. Dastlabki maxsulotlar nisbatining ta'siri.

Geterogen katlizator ishtirokida spirtlarni sianlash selektivligiga ma'lum darajada dastlabki maxsulotlar nisbati ta'sir etadi. Dastlabki maxsulotlar 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, induvidual 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 CHM-1 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 nitrilnig 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.

33-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'zgarishligi 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 texnologiyalarini 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 differensial 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 katalizatorlardan 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 differensial 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 differensial 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 240-260-280 °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 spirtning NH_3 bilan ta'sirlashish reaksiyasi 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.

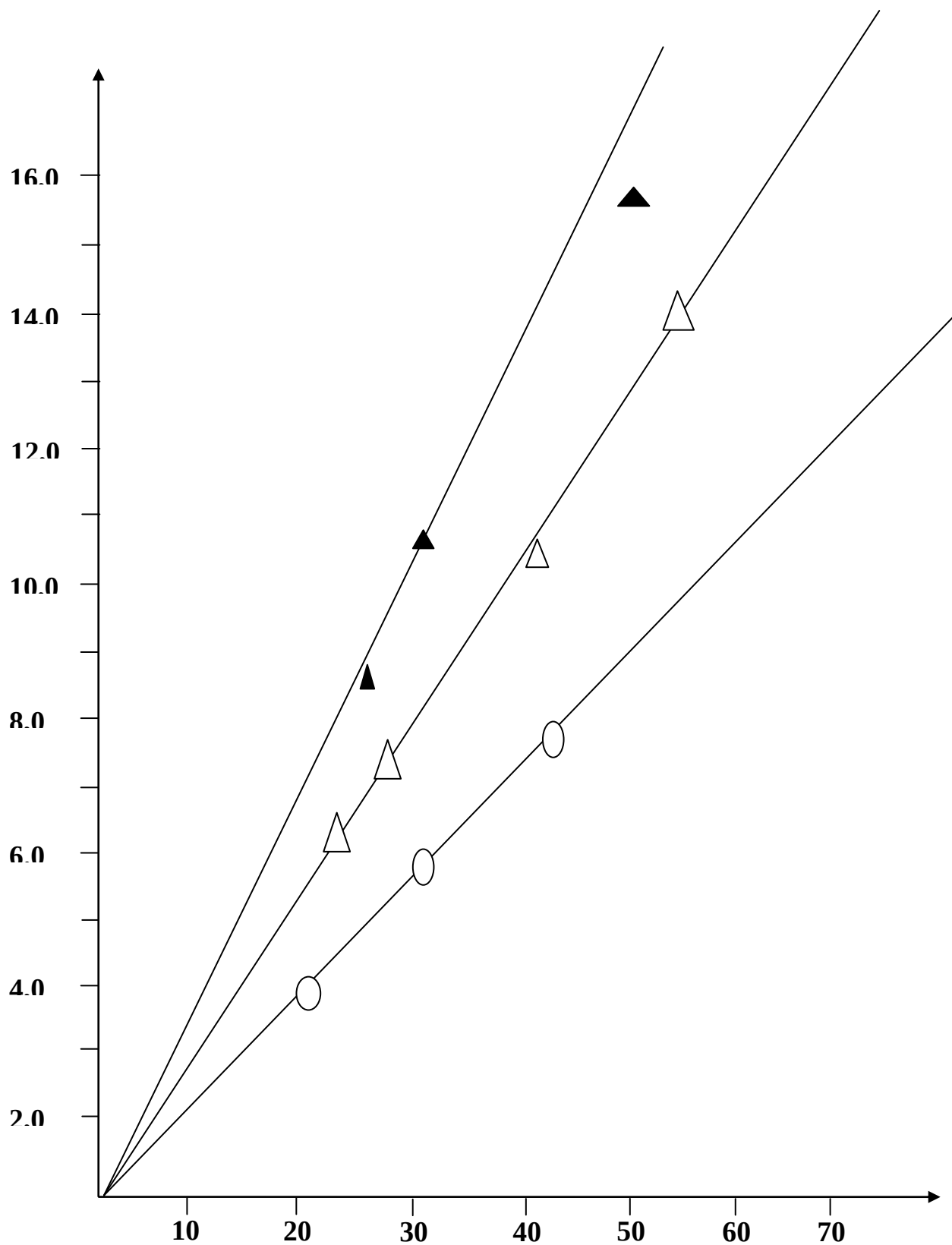
Jadvalda keltirilgan qiymatda ko'rinib turibdiki, boshlang'ich aralashma tarkibidagi spirtning parsial bosimi 0,07 dan 0,019 mPa ga oshganda o'rganilgan harorat va hajmiy tezliklar qiymatlarda spirtning parsial bosimining oshishi uni nitrilga aylanish tezligini pasaytiradi. Shu munosabat bilan boshlang'ich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

34-jadval.

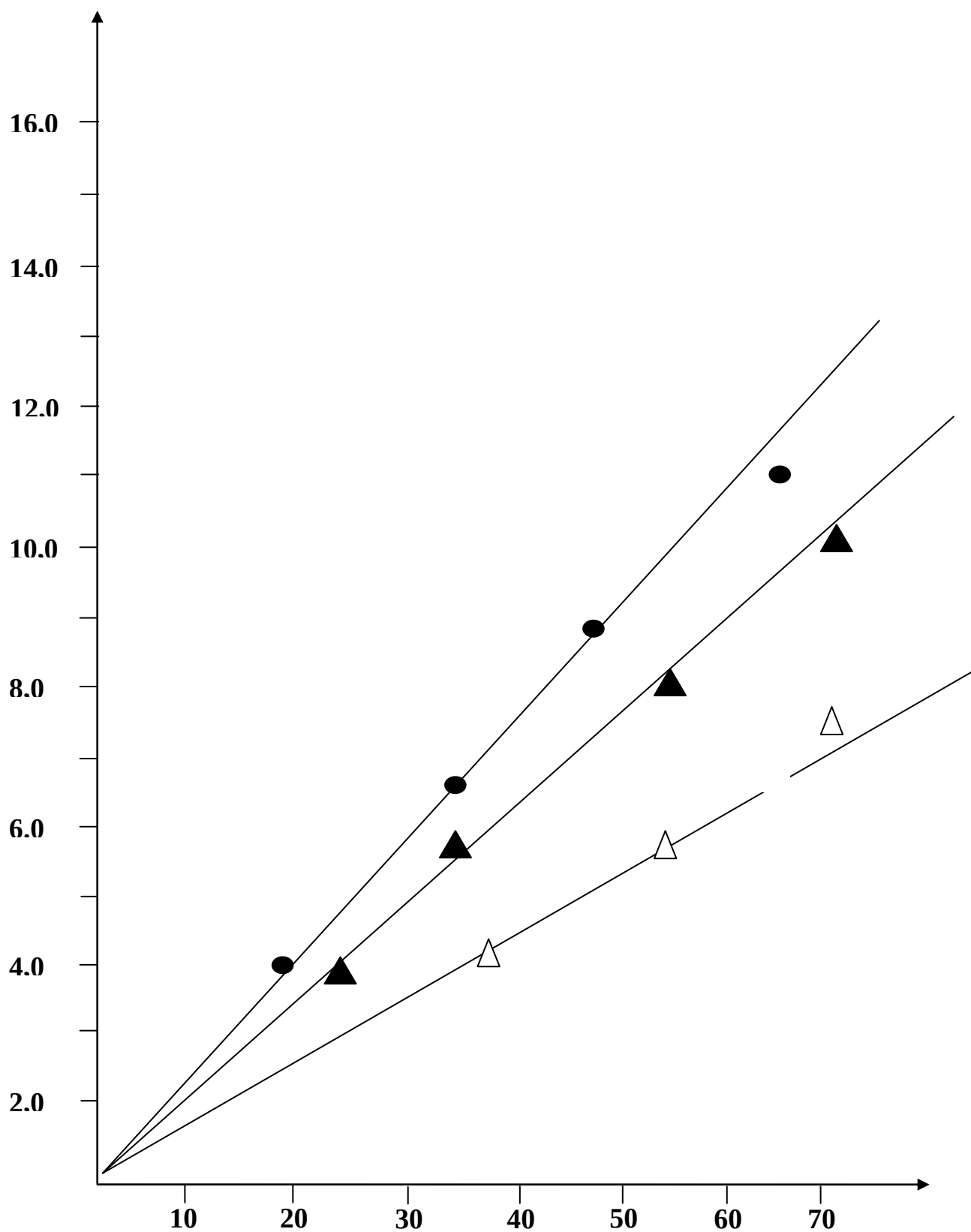
Turli haroratlarda sianlash reaksiyasiga spirtning hajmiy tezligi ta'sirini o'rganish.

Spitning hajmiy tezligi.mol/kg.kat.soat.	Xarorat, °S	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

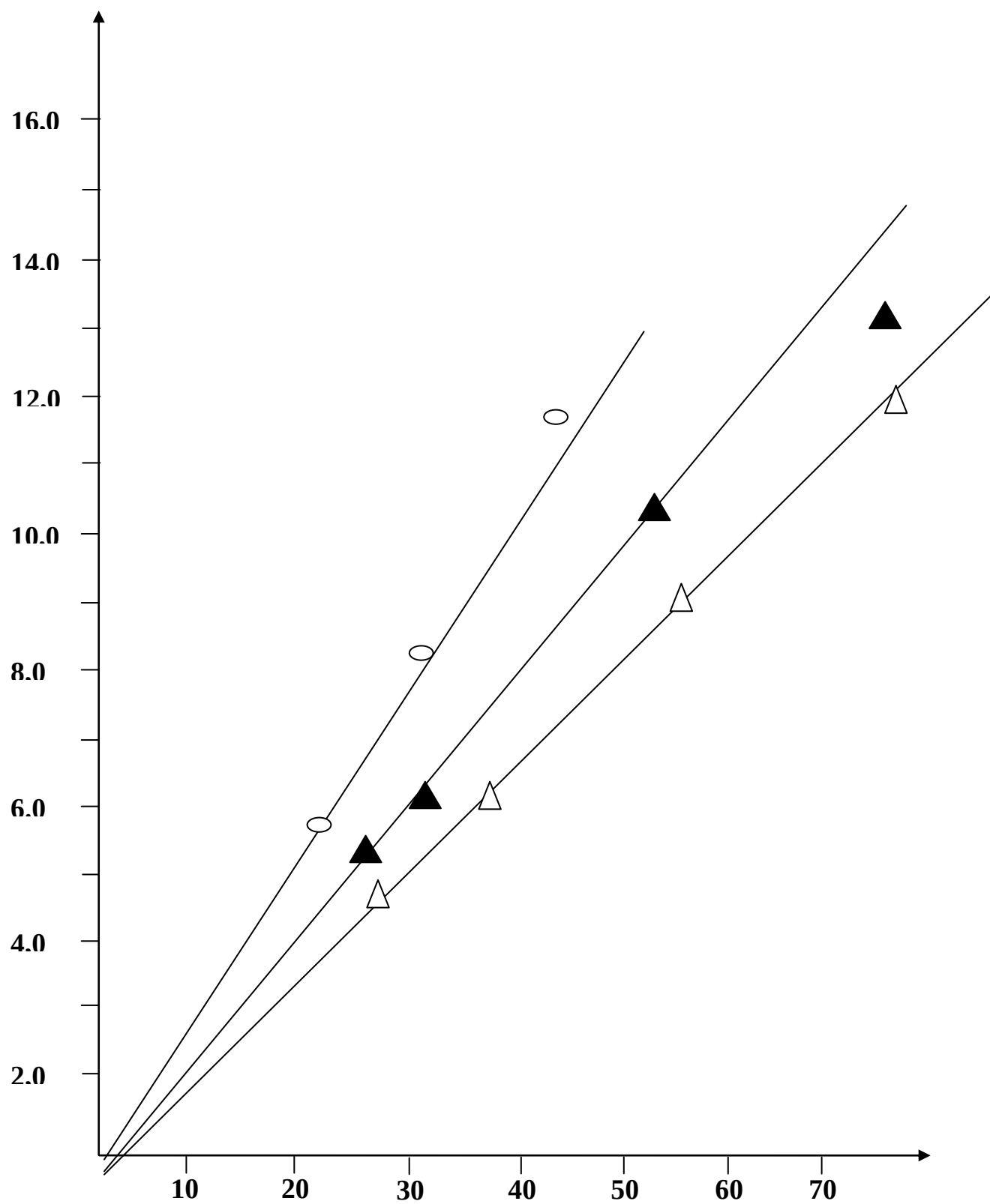
217	250	10,5	22,9
163	250	14,0	22,8
416	270	9,0	37,4
326	270	11,5	37,5
217	270	1,5	38,0

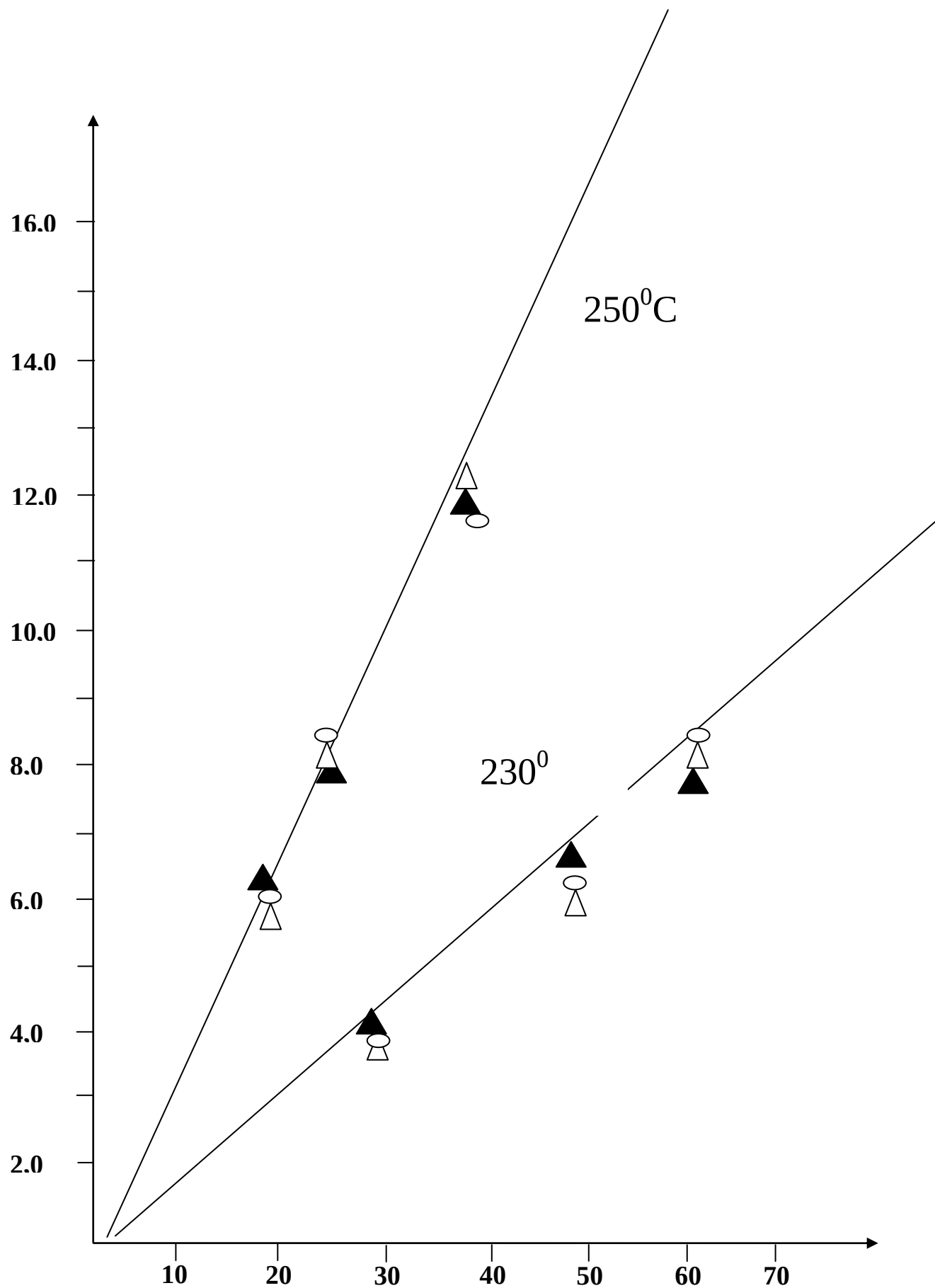


9-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga pentdetsilonitrilning parsial bosimini ta'siri. $P_{\text{umumiy}} - 0,1 \text{ MPa}$, $P_{\text{ArCH}_2\text{OH}} - 0,007 \text{ MPa}$, $P_{\text{ammiak}} - 0,078 \text{ MPa}$.

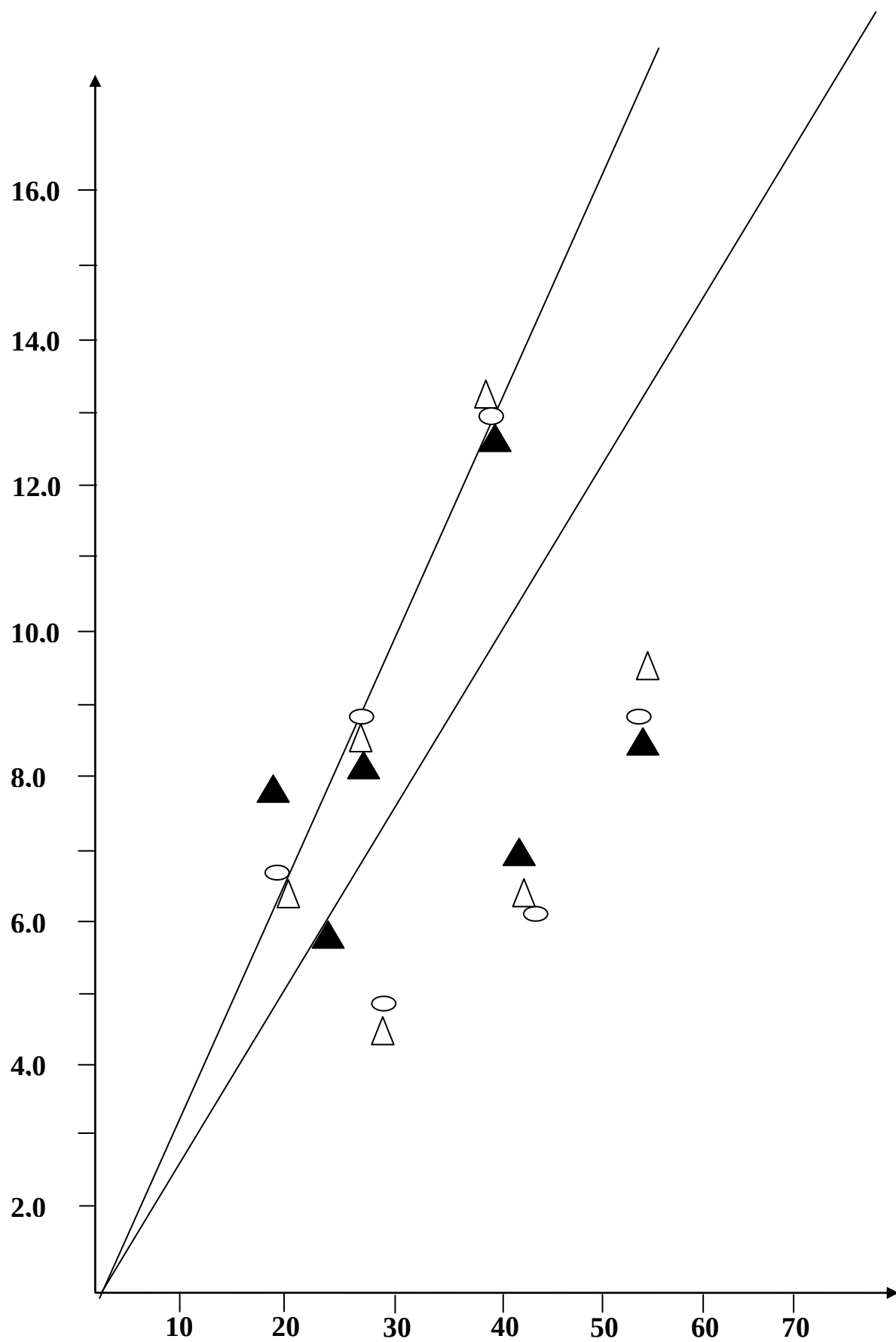


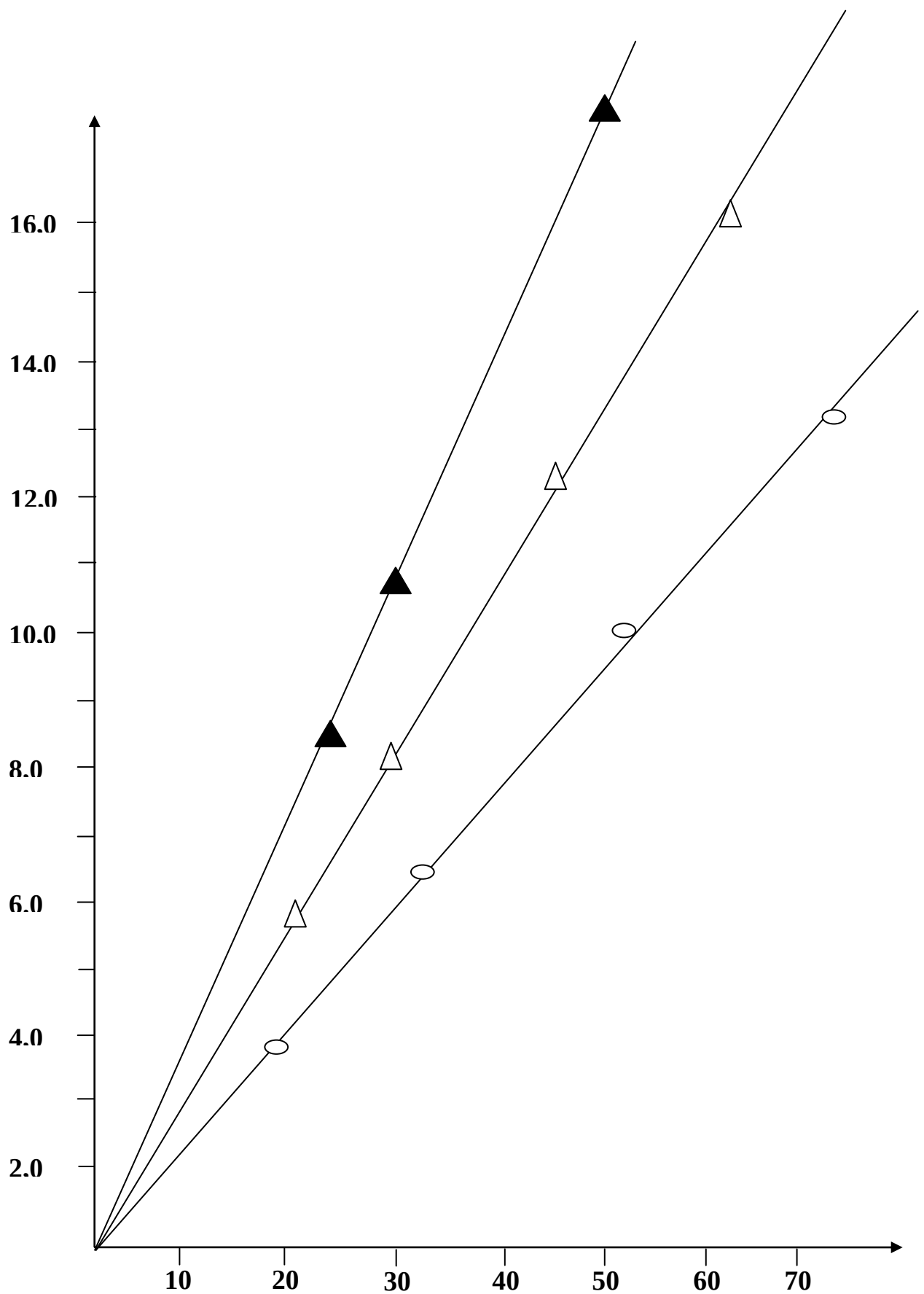
10-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga pentdetsil spirtining parsial bosimini ta'siri. $T = 270^{\circ}\text{C}$. $P_{\text{umumiy}} = 0,1 \text{ MPa}$, $P_{\text{ArCH}_2\text{OH}} = 0,007 \text{ MPa}$, $P_{\text{ammiak}} = 0,078 \text{ MPa}$.





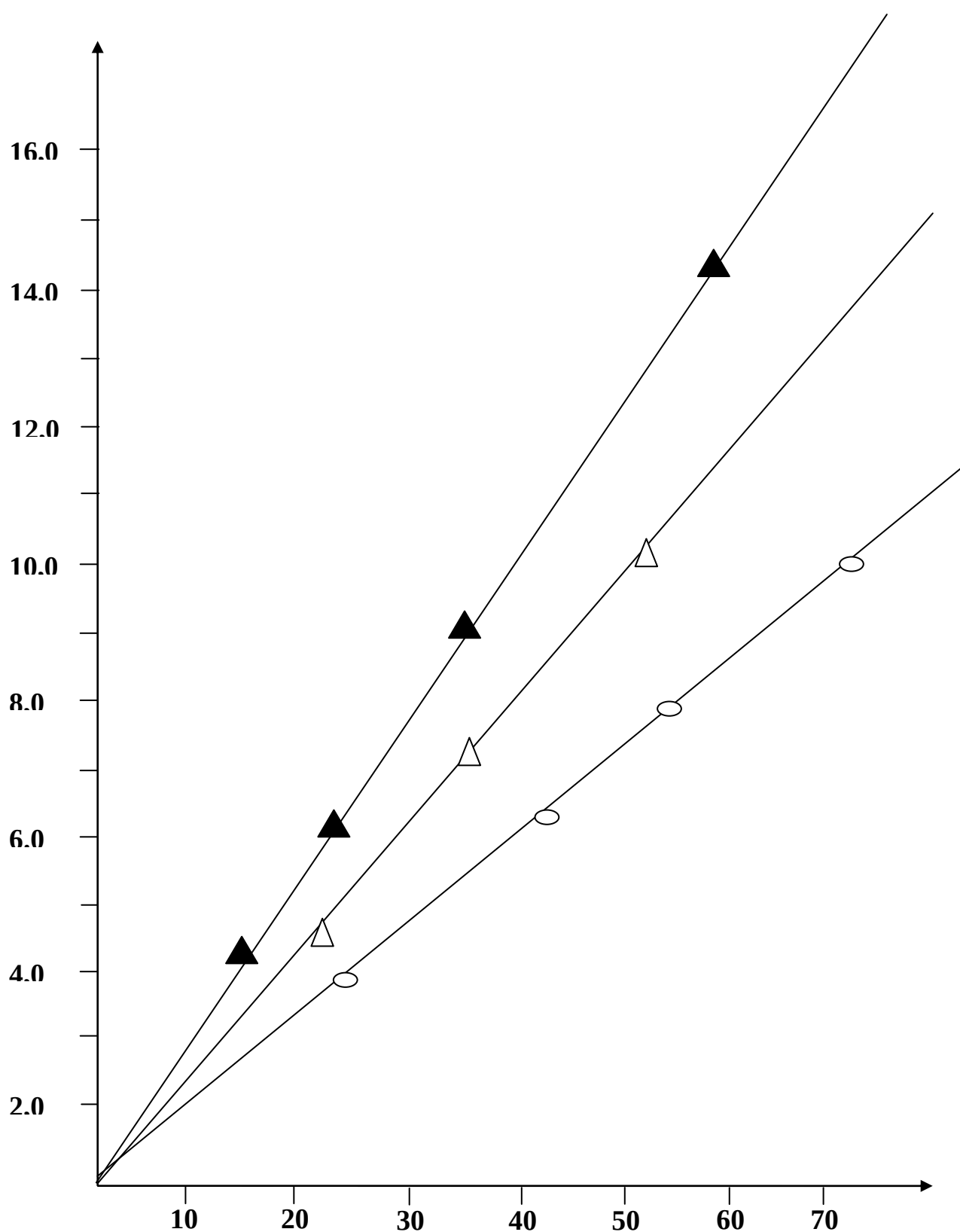
11-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga ammiakning parsial bosimining ta'siri.



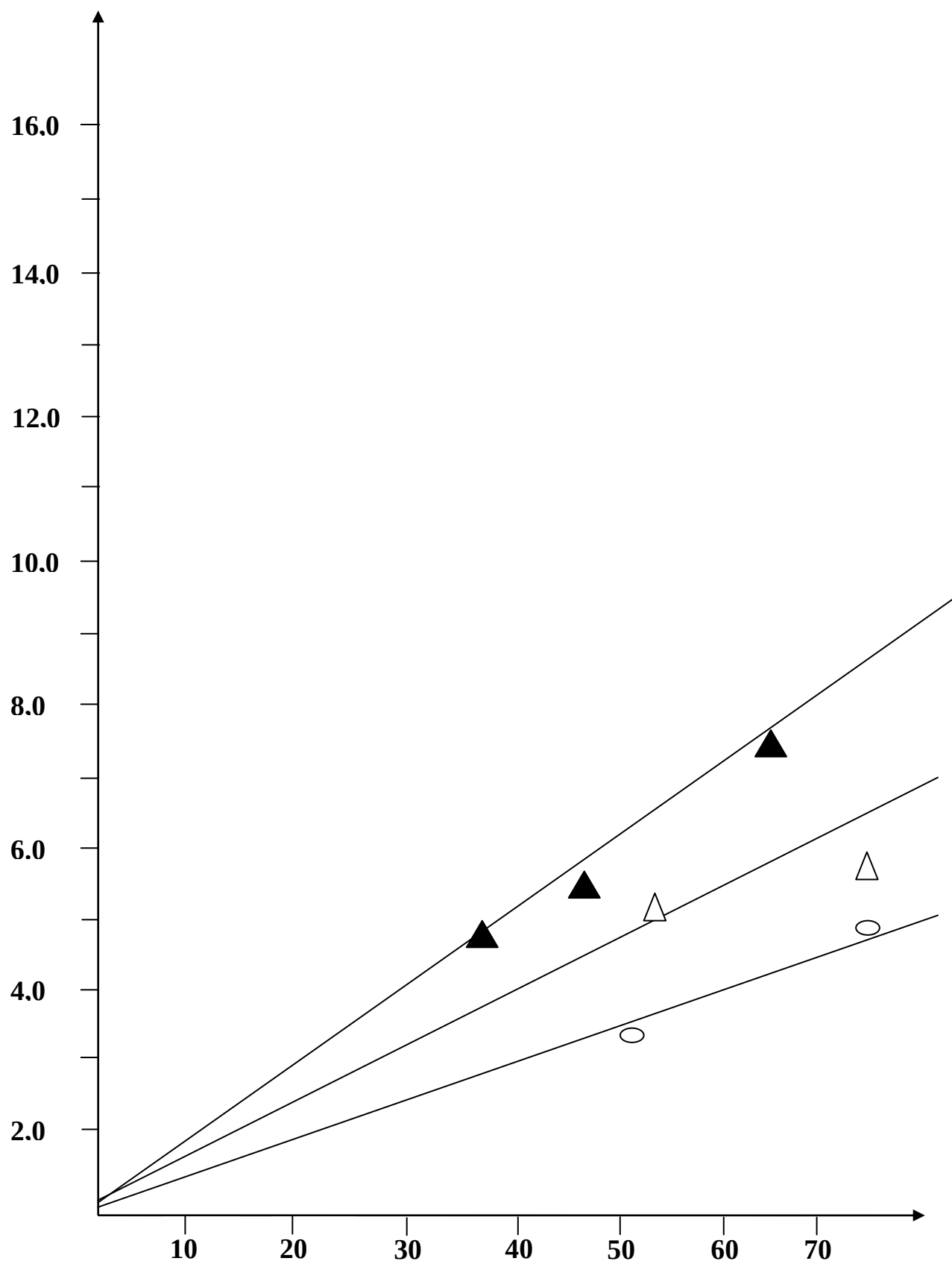


12-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga suvning parsial bosimining ta'siri.

$T=270^{\circ}\text{C}$. $P_{\text{umumiy}} - 0,1 \text{ MPa}$, $P_{\text{ArCH}_2\text{OH}} - 0,007 \text{ MPa}$, $P_{\text{ammiak}} - 0,078 \text{ MPa}$.

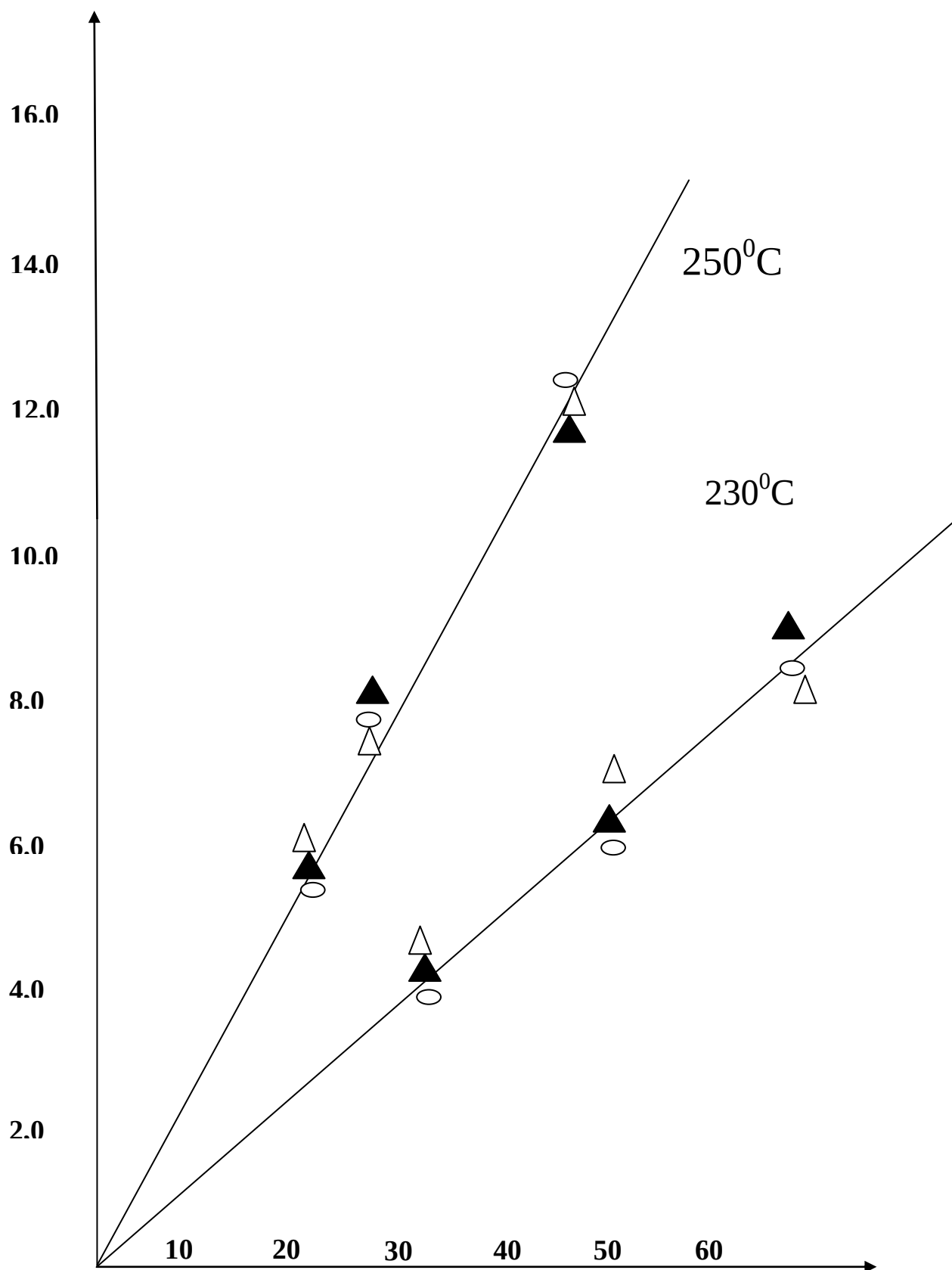


13-rasm. Pentadetsil spirtning nitrilga aylanish darajasiga suvning parsial bosimining ta'siri.
 $T = 250^{\circ} \text{C}$ $P_{\text{umumiy}} = 0,1 \text{ MPa}$, $P_{\text{ArCH}_2\text{OH}} = 0,007 \text{ MPa}$, $P_{\text{ammiak}} = 0,078 \text{ MPa}$.

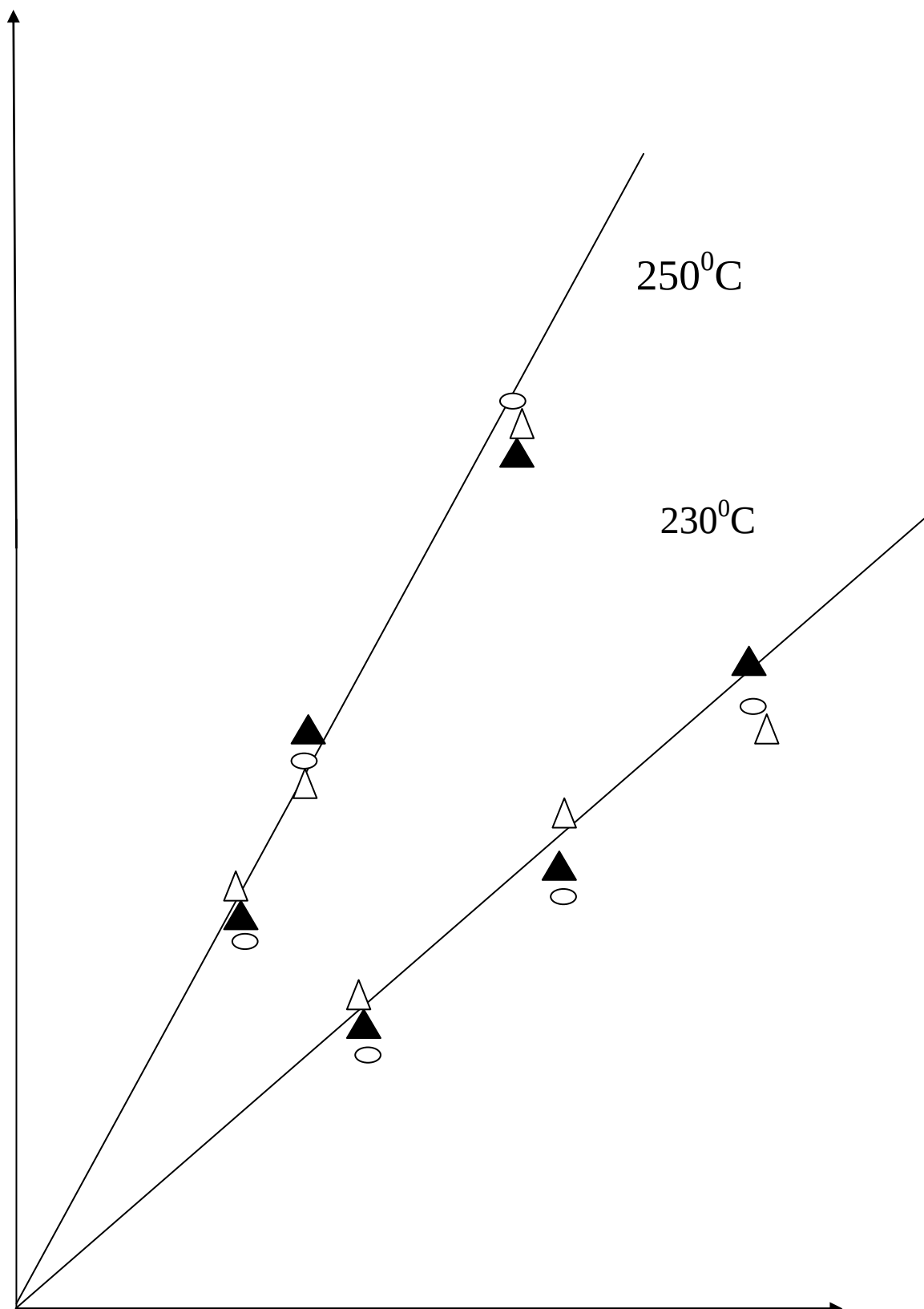


14-rasm. Pentadetsil spirtining nitrilga aylanish darajasiga suvning parsial bosimining ta'siri.

$T = 230^{\circ} \text{C}$ $P_{\text{umumiy}} = 0,1 \text{ MPa}$, $P_{\text{ArCH}_2\text{OH}} = 0,007 \text{ MPa}$, $P_{\text{ammiak}} = 0,078 \text{ MPa}$.



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



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

IV. XULOSA

1. Pentadesil spirti misolida yuqori molekulyar spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyalarining turli xil sharoitlar uchun termodinamik qonuniyatlari o'rganildi.
2. 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.
3. Pentadetsil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasining makrokinetik qonunlari oksidli katalizatorlar ishtirokida 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 230-250 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 0,019 mPa ga oshganda o'rganilgan harorat va hajmiy tezliklar qiymatlarida spirtning parsial bosimining oshishi uni nitrilga aylanish tezligini pasaytirdi.

V. Foydalanilgan adabiyotlar ro`yxati.

1. Adelson S.B. , Vishnyakov T.P. , Pushkin Ya .M. , Texnologiya Nefteximicheskogo sintez . M. : Ximiya, 1985. 599 s.
2. Alxazov T.G. , Lisovskiy A.Ye. Okislitel'nos degidrirovaniye uglevo- dorodov. M.: Ximiya, 1982. 232 s.
3. Alxazov T.G., Margolis L.Ya. Vysokoselektivnyye katalizatory okisleniya uglevodorodov. M.: Ximiya , 1988. 191 s.
4. Alxazov T.G. , Margolis L.Ya. Glubokoye kataliticheskoye okisleniye orgaicheskix veshchestv. M.: Ximiya, 1985. 186 s.
5. Anderson Dj. Struktura metallicheskih katalizatorov. M. : Mir. 1979. 465 s.
6. Arutyunov V.S. , Krylov O.V. Okislitel'nyye prevrashcheniya metana. M.: Nauka. 1998. 353 s.
7. Ashcroft N. , Mermin N. Fizika tverdogo tela: V 2 t. M.: Mir, 1979. 784 s.
8. Boreskov G.K . geterogennoy kataliz. M.: Nauka, 1986. 300 s.
9. Boreskov G.K . Kataliz: V 2 ch. Novosibirsk: Nauka, 1971. 264 s.
10. Boreskov G.K. Kataliz: Voprosy teorii i praktiki. Novosibirsk: Nauka. 1987. 534 s.
11. Butyagin P.Yu. Ximicheskaya fizika tverdogo sostoyaniya veshchestva: Kristally i stekla. M.: MFTI, 1989. 155 s.
12. Vudraf D. Delchar T. Sovremennyye metody issledovaniya poverxnosti. M.: Mir. 1989 555 s.
13. Geyts B. , Ketsir Dj. , Shuit G. Ximiya kataliticheskix prosesov. M.: Mir. 1981. 546 s.
14. Golodes G.I. Geterogenno-kataliticheskoye okisleniye organicheskix veshchestov. Kiyev: Nauk. Dumka, 1978. 372 s.
15. Golodes G.I. Geterogenno-kataliticheskiye reakcii s uchastiyem molekulyarnogo kisloroda. Kiyev: Nauk. Dumka, 1977. 356 s.
16. Goroxavatskiy Ya.B., Korniyenko T.P., Shapya V.V. Geterogenno-gomogennoy reakcii. Kiyev: Tekhnika, 1972. 201 s.

17. Davыдов A.A. ИК-спектроскопия в химии поверхности оксидов. Новосибирск: Наука СО АН , 1984. 242 с.
18. Zenguil Ye. Физика поверхности . М.: Мир, 1990. 528 с.
19. Kiperman S.L. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 586 с.
20. Kiperman S.L. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
21. Kiselev V.F., Kozlov S.P., Zoteyev A.V. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Изд-во МГУ , 1999. 279 с.
22. Крылов О.В., Киселов В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах . М.: Химия, 1981. 286 с.
23. Крылов О.В., Матышак В.А. Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1996. 310 с.
24. Makogon Yu.F. Газовые гидраты. М.: Недра , 1985. 280 с.
25. Margolis L.Ya. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия , 1977. 322 с.
26. Muxlenov I.P., Dobkina Ye.I., Deryujkina V.I., Soroko V.Ye. Технология катализаторов . Л.: Химия , 1989. 272 с.
27. Roberts M., Makki Ch. Химия поверхности раздела металл-газ . М.: Мир. 1981. 529 с.
28. Rozovskiy A.Ya., Lin G.I. Теоретические основы процесса синтеза метанола . М.: Химия , 1990. 286 с.
29. Staylz Ye.B., Nositeli i нанесенные катализаторы : Теория и практика . М.: Химия, 1991. 244 с.
30. Ryaщyenseva M.A., Minachev X.M. Реакции и их соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука , 1983. 244 с.
31. Tanabe K. Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир , 1983. 166 с.
32. Tanabe K. Твердые кислоты и основания . М.: Мир , 1973. 182 с.

33. Fizika poverxnosti : Kolebatelnaya spektroskopiya adsorbatov / Pod red. R. Ullisa . M.: Mir, 1984. 243 s.
34. Fizicheskaya ensiklopediya : V 5 t. M.: Sov. ensiklopediya, Ros. ensiklopediya . 1988 – 1998 .
35. Frank-Kameneskiy D.A. Diffuziya i teploperedacha v ximicheskoy kinetike . 3-ye izd. M.: Nauka, 1967. 473 s.
36. Ximicheskaya ensiklopediya : V 5 t. M.: Sov. ensiklopediya . Ros. ensiklopediya. 1988-1998.
37. Xofman R. Stroyeniye tverдых tel i poverxnostey. M.: Mir, 1990. 212 s.
38. Xyuz G. Dezaktivasiya katalizatorov . M.: Ximiya, 1989. 139 s.
39. Frank-Kameneskiy D.A. Diffuziya i teploperedacha v ximicheskoy kinetike . M.: Nauka, 1987.
40. Semenov N.N. Serпnye reaksi . M.: Nauka, 1986.
41. Jijin G. V. Makrokinetiki v reaktorax frontalnoy polimerizatsii . SP6.: Politehnika , 1992.
42. Merjanov A.G., Usenskiy I.M. Sozidayushiy ogon . M.: Sov. Rossiya, 1989.
43. Berlin Al. Al. , Valfson S. A . Vixri Nevrajdevnyye // Ximiya i jizn . 1990. № 11. S. 25-29

Ushbu bitiruv malakaviy 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>