

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.28.02.2018.К.02.05  
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

**МУРАДОВА ДИЛАФРУЗ КАДИРОВНА**

**ЮҚОРИ НИТРИЛЛАРНИНГ КАТАЛИТИК СИНТЕЗИ**

**02.00.04 -Физик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Самарқанд – 2018**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)**

<b>Мурадова Дилафруз Кадировна</b> Юқори нитрилларнинг каталитик синтези	3
<b>Мурадова Дилафруз Кадировна</b> Каталитический синтез высших нитрилов	21
<b>Muradova Dilafruz Kadirovna</b> Synthesis of high nitriles	39
<b>Эълон килинган ишлар рўйхати</b> Список опубликованных работ List of published works.....	42

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ХУЗУРИДАГИ  
ИЛМЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ Ph.D.28.02.2018.K.02.05  
РАҚАМЛИ ИЛМЙ КЕНГАШ**

---

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

**МУРАДОВА ДИЛАФРУЗ КАДИРОВНА**

**ЮҚОРИ НИТРИЛЛАРНИНГ КАТАЛИТИК СИНТЕЗИ**

**02.00.04 - Физик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Самарқанд – 2018**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар  
Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2018.1.PhD/К91 рақам билан  
рўйхатга олинган.**

Диссертация Самарқанд давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз(резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифада [www.samdu.uz](http://www.samdu.uz) манзилига ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим порталида ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) жойлаштирилган.

<b>Илмий раҳбар:</b>	<b>Мухаммадиев Нурали Қурбоналиевич,</b> кимё фанлари доктори, профессор
<b>Расмий оппонентлар:</b>	<b>Юнусов Мирахмад Пўлатович,</b> кимё фанлари доктори, профессор
	<b>Эшмаматова Нодира Бахромовна,</b> кимё фанлари доктори, доцент
<b>Етакчи ташкилот:</b>	<b>Тошкент кимё-технология институти</b>

Диссертация ҳимояси Самарқанд давлат университети хузуридаги PhD.28.02.2018.К.02.05 рақамли илмий кенгаш кенгаш “\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2018 йил соат “\_\_\_\_\_” даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15-уй, физик-кимё бионаси, 3-қават, 305 хона. Тел.: (+99866) 239-11-40; факс: (+99866) 239-11-40; E-mail: [devonxona@samdu.uz](mailto:devonxona@samdu.uz)).

Диссертация билан Самарқанд давлат университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (\_\_\_ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15-уй, Ахборот-ресурс маркази. Тел.: (+99866) 239-11-51), E-mail: [m\\_nasrullaeva@mail.ru](mailto:m_nasrullaeva@mail.ru).

Диссертация автореферати 2018 йил «\_\_» \_\_\_\_\_ да тарқатилган.  
(2018 йил «\_\_» \_\_\_\_\_ даги \_\_\_ - рақамли реестр баённомаси)

**А.М.Насимов**

Илмий даражалар берувчи  
Илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

**Х.Т.Трбов**

Илмий даражалар берувчи  
Илмий кенгаш котиби, к.ф.н., доцент

**М.Д.Давронов**

Илмий даражалар берувчи  
Илмий кенгаш қошидаги илмий  
семинар раиси, к.ф.д., профессор

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Мавзунинг долзарблиги ва зарурати.** Дунёда нефть ва унинг қайта ишлаш махсулотлари, жумладан нитриллар халқ хўжалигининг энергетик ва бошқа эҳтиёжларни қондириш нуқтаи назаридан салмоқли ўринга эга. Нитриллар эритувчилар, радикал-занжир полимерланишда инициатор, сирт-фаол модда, мономер, доривор моддалар, пестицидлар, пластификаторлар олинишида хом-ашё сифатида ишлатилади, Риттер реакциясида нуклеофил реагент сифатида кенг қўлланилади. Сўнгги йилларда жаҳонда нитриллар ва уларнинг ҳосилалари сийрак металлларнинг самарали флокулянтлари, агрессив муҳитда коррозия ингибиторлари, антимикроб препаратлар, махсус хоссали совуққа чидамли полимер ва мономерлар олишда амалий аҳамият касб этмоқда.

Бугунги кунда жаҳонда органик синтезнинг қизиқарли ва истиқболли бирикмаларидан бири нитриллар бўлганлиги учун уларни алкилгалогенидлар ёки алкилсульфонатларининг металллар цианидлари билан нуклеофил алмашилишидан, фаол қўшбоғга HCN нинг нуклеофил бирикишидан, гидрозонлар ва аминларнинг оксидланиш-қайтаришли хамда бирламчи амидлар ва альдоксимларнинг дегидратланишидан, альдегидлар, амидлар, спиртлардан аммиак ва гидроксиламин гидрохлориди таъсирида тўғридан-тўғри каталитик синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган. Шу билан бир қаторда юқори нитриллар кинетикаси, термодинамикасини ўрганиш ва реакция учун самарадор катализаторларни яратиш долзарб муаммолардан биридир.

Республикамизда маҳаллий хом ашёлар асосида (нефть ва газ) халқ хўжалиги учун керакли бўлган махсулотларни, жумладан куйи молекуляр нитрилларни синтез қилиш ва уларнинг технологияларини ишлаб чиқиш хамда жараёнларнинг боришига доир қамровли илмий изланишлар амалга оширилмоқда ва рақобатбардош махсулотлар ишлаб чиқариш борасида муҳим натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида “юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хом-ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр махсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш”<sup>1</sup> юзасидан вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, юқори молекуляр нитриллар синтези ва унда ишлатиладиган катализаторларни маҳаллий хом ашёлардан фойдаланиб ишлаб чиқишга бағишланган илмий-амалий тадқиқотлар долзарб бўлиб ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар

---

<sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони.

стратегияси” тўғрисидаги Фармони, 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон “2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида”ги қарори, 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479 сон “Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хом ашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида”ги қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII “Кимё, кимё-технологияларининг назарий асослари, нанотехнологиялар” устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Нитрилларни спиртларнинг аммиак билан цианлаш реакцияси орқали синтез қилиш илмий йўналиши деярли 100 йилдан бери ўрганиб келинмоқда. Нитриллар юқори реакцион қобилиятни намоён қилганлиги сабабли дунёнинг қатор мамлакатларида бу борада кўпгина изланишлар олиб борилмоқда. Хусусан, хорижлик олимлар- John Kallikat Augustine, Umakant B. Patil, Suresh S. Shendage, Jayashree M, Q. Wu, Y. Luo, A. Lei, J. You, J. Am., Hiroyuki Shimojo, Katsuhiko Moriyama, Hideo Togo, Hojat Veisi, Попов М.А., Шуйкин Н.И., Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н., Гришин Н.А., Корчагова Э.Х., Суворов Б.В. ва бошқалар турли хил моддалардан қуйи молекуляр алифатик ҳамда ароматик нитриллар синтези билан шуғулланган. Республикамизда мазкур йўналишнинг ривожига Зокиров Н.С., Абдурахмонов Э.А., Муродов К.М., Мухамадиев Н.К., Эргашев И.А., Халилов Қ.Ф. ва бошқалар ўзларининг изланишлари асосида қуйи молекуляр алифатик ҳамда ароматик нитрилларни тегишли спиртлардан аммиак иштирокида синтези, жараённинг макрокинетиқаси ва кинетиқасини ўрганиб, салмоқли хисса қўшган.

Ушбу изланишларга қадар адабиётларда фақат турли хил спиртлардан триалкилсилилцианид ёрдамида нитрилларнинг катализатор иштирокида тўғридан-тўғри, алдегид ва сувли аммиак эритмасидан мис катиони иштирокида, амидлардан дегидратация усулида, сирка кислотани аммиак билан аммонолиз қилиш ёрдамида ацетонитрил синтез қилиш технологияси ишлаб чиқарилган, ҳамда алифатик ва ароматик спиртлардан аммиак иштирокида нитриллар каталитик синтез усуллари ўрганилган. Лекин, юқори молекуляр нитриллар синтез қилиш учун фаол катализаторлар танлаш, бораётган жараёнларнинг термодинамиқаси, макрокинетиқаси ва кинетиқаси умуман ўрганилмаган. Шунинг учун ҳам маҳаллий хом ашёлар асосида катализаторлар тайёрлаш ва уларнинг каталитик фаолликларини юқори молекуляр нитриллар синтезида ўрганиш, борётган жараёнларнинг термодинамиқаси, макрокинетиқаси ва кинетиқасини ўрганиш назарий ва амалий нуқтаи-назардан мақсадга мувофиқ.

**Тадқиқотнинг диссертация бажарилаётган олий таълим ёки илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университети илмий тадқиқот ишлар режасининг “Табиий ва синтетик материалларни синтез қилиш, текшириш ва қайта ишлашнинг янги усуллари” қисми ва ОТ-Ф7-83-рақамли давлат (2017-2020) гранти доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** таркибида  $C_{15}$ - $C_{16}$  углерод атомлари тутган алифатик спиртларни аммиак билан каталитик цианлаш реакциясининг боришини термодинамик ва кинетик жихатдан баҳолашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

юқори молекуляр спиртларнинг цианлаш реакциясининг боришини термодинамик жихатдан баҳолаш;

турли усулларда катализаторлар олиш ва уларнинг физик-кимёвий характеристикаларини аниқлаш;

юқори молекуляр спиртларни цианлаш реакциясининг макрокинетикаси ва кинетикасини баҳолаш;

газ хроматографияси усулида реакция маҳсулотларни таҳлил этиш услубиятини ишлаб чиқиш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида пентадецил спирт, аммиак, турли усулларда ишлаб чиқилган катализаторлар олинган.

**Тадқиқотнинг предмети** пентадеканол мисолида юқори молекуляр спиртларни аммиак билан цианлаш реакциясининг термодинамикаси, макрокинетикаси ва кинетикасини баҳолаш олинган.

**Тадқиқотнинг усуллари:** тадқиқотларда кимёвий кинетиканинг замонавий экспериментал усуллари, термодинамик, газ-хромато-масс-спектроскопия (ГХ-МС), статистик усуллар қўлланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат :

ҳароратнинг катта интервали ва бошланғич моддаларнинг турли нисбатлари учун  $C_{15}$ - $C_{16}$  алифатик спиртлардан нитрилларни синтез қилиш реакцияси бориши термодинамик жихатдан асосланган;

$C_{15}$ - $C_{16}$  алифатик спиртларнинг аммиак билан цианлаш реакциясида турли усулларда олинган саноат ва лаборатория катализаторларининг каталитик фаоллиги баҳоланган ва юқори самарадорликка эга бўлган катализатор сифатида НТК-4 танланган;

илк бора юқори молекуляр спиртларни каталитик цианлаш реакциясининг макрокинетикаси баҳоланган ва кинетик соҳаси газ оқимнинг тезлиги 2,7 см/сек.дан катта ва катализатор ўлчами 0,5-3,0 мм оралиғида ётиши исботланган;

дифференциал реактор шароитида бошланғич ва реакция маҳсулотлари парциал босимлари ўзгариши ҳисобига реакциянинг кинетикаси баҳоланган ва юқори молекуляр нитрилларни синтез қилиш шароитлари мақбуллаштирилган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

n-пентадецил спирти ва аммиакдан пентадецилонитрил синтези учун юқори фаолликка эга бўлган катализатор танланган;

юқори молекуляр нитриллар синтези суяқ махсулотларининг газ-суюқлик хроматографияси усулида тахлил этиш услубияти ишлаб чиқилган; пентадецилонитрилни синтез қилишнинг мақбул шароитлари топилган; пентадецилонитрилни самарали сирт фаол модда ва кўпик сўндирувчи сифатида қўлланилиши исботланган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончилиги.** Замоनावий, сезгирлиги катта ва такрорий натижалар олиш имкони берадиган газохроматографик (ГСХ), газохроматомасс-спектрометрик (ГХ-МС), компьютер кимёси ва бошқа тадқиқот усуллари олинган натижалар ишончилигини таъминлайди.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти илк бора пентадецил спирт мисолида юқори молекуляр спиртларнинг аммиак билан цианлаш реакциялари бориши учун термодинамик, макрокинетик ва кинетик жихатдан баҳоланиши ҳамда жараённинг адекват кинетик тенгламасини таклиф этиш ва юқори унум берадиган мақбул шароитларни танлаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти пентадецилонитрил синтези учун юқори фаолликка эга бўлган катализаторни танлаш, юқори молекуляр нитриллар синтезининг суяқ махсулотларини газ-суюқлик хроматографияси усулида тахлил этиш услубиятини ишлаб чиқиш, пентадецилонитрилни синтез қилишнинг мақбул шароитларини танлаш, уни самарали сирт фаол модда ва кўпик сўндирувчи сифатида ишлатилиши ва амалиётга жорий этилиши билан изоҳланди.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Юқори нитрилларнинг каталитик синтези бўйича олинган натижалар асосида:

пентадецилонитрил “Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЧЖ да табиий газни нордон компонентлар ( $H_2S$  ва  $CO_2$ )дан тозалашда кўпик сўндирувчи сифатида амалиётга жорий этилган (“Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЧЖнинг 2018 йил 1 ноябрдаги 897-TS/-11-02-сон маълумотномаси). Натижада кўпик сўндирувчи сифатида пентадецилонитрилнинг қўлланилиши табиий газни нордон компонентлар ( $H_2S$  ва  $CO_2$ )дан тозалаш сифатини 10-12% га яхшилаш имконини берган;

пентадецилонитрил сирт фаол модда сифатида “Diamond Glass” Ўзбекистон-Хитой қўшма корхонасида амалиётга жорий этилган (“Diamond Glass” Ўзбекистон-Хитой қўшма корхонасининг 2018 йил 23 августдаги 56-сонли маълумотномаси). Натижада сирт фаол модда сифатида пентадецилонитрилнинг қўлланилиши шиша буюмларни ювиш самарадорлигини 12 % га оширган ва маҳаллий хом ашёдан фойдаланиш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 15 та, жумладан 7 та халқаро ва 8 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 19 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD)

диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 3 та мақола республика ва 1 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 122 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

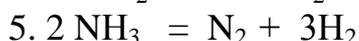
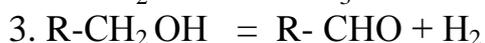
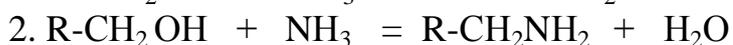
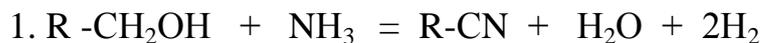
**Кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти ёритилган, натижаларни амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Нитрилларни синтез қилиш усуллари”** деб номланган I бобида турли хил алифатик ва ароматик моддалардан тегишли нитрилларни синтез қилиш усулларига доир адабиётлар шарҳи келтирилган. Маълумотлар умумлаштирилган ва илмий таҳлилий хулосалар чиқарилган ҳамда илмий адабиётлардаги маълумотлардан келиб чиққан ҳолда диссертация ишининг мақсади, вазифалари, долзарблиги ва муҳимлиги белгилаб берилган.

Диссертациянинг **“Юқори молекуляр нитрилларнинг каталитик синтези услубияти”** деб номланган II бобида юқори молекуляр спиртларнинг аммиак билан каталитик цианлаш реакциясини ўрганиш учун тажриба қурилмаси, тажрибани ўтказиш ва реакция маҳсулотларини хроматографик, хроматомасс-спектроскопик таҳлил қилиш, ҳамда чўктириш ва шимдириш усули билан катализатор тайёрлаш методикаси ёритилган.

Диссертациянинг **“Юқори молекуляр нитрилларни каталитик синтезининг термодинамикаси ва кинетикаси”** деб номланган III бобида юқори молекуляр нитрилларнинг спиртлардан синтез қилиш реакциясининг термодинамикаси, макрокинетикаси ва кинетикасини ўрганиш масаласи кўрилган.

*Юқори молекуляр нитрилларни спирт ва аммиакдан синтез қилиш реакциясининг термодинамикасини ўрганиш.* Юқори молекуляр спиртларнинг цианлаш реакциясида қуйидаги параллел реакциялар бориши мумкин:



Шуни алоҳида таъкидлаш керакки, юқорида келтирилган моддаларнинг кўпчилиги органик моддалар синфига мансуб бўлганлиги учун ушбу системаларнинг энтальпия ва энтропия қиймати маълум эмас. Шунинг учун

системанинг Гиббс энергияси қийматини ҳисоблаб бўлмайди. Реакцияларнинг мувозанат константаси қийматини ҳисоблаш учун эса айнан Гиббс энергияси қиймати керак бўлади. Гиббс энергияси қиймати бундай системалар учун Ван – Кривелин ва Чермин таклиф қилган усулда ҳисобланди. Гиббс энергияси қиймати орқали мувозанат константаси қийматлари ҳисобланди.

1-жадвал

Параллел ўтадиган реакцияларнинг турли ҳароратдаги  $\lg K_p$  қийматлари

Реакция	300 <sup>0</sup> K	400 <sup>0</sup> K	500 <sup>0</sup> K	600 <sup>0</sup> K	700 <sup>0</sup> K	800 <sup>0</sup> K
$R-CH_2OH + NH_3 = R-CN + H_2O + 2H_2$	$-1,9 \cdot 10^{14}$	$-2,5 \cdot 10^8$	$-7,5 \cdot 10^4$	4,46	$2,39 \cdot 10^2$	$5,11 \cdot 10^3$
$R-CH_2OH + NH_3 = R-CH_2NH_2 + H_2O$	4,5	0,1	-1,1	-1,3	-2,5	-3,1
$R-CH_2OH = R-CHO + H_2$	$-3,4 \cdot 10^7$	$-1,11 \cdot 10^4$	$-9,5 \cdot 10^1$	-3,7	2,7	14,8
$R-CH_2OH + H_2 = R-CH_3 + H_2O$	$1,41 \cdot 10^{15}$	$1,11 \cdot 10^{12}$	$4,01 \cdot 10^9$	$5,11 \cdot 10^7$	$4,81 \cdot 10^6$	$7,41 \cdot 10^5$
$2NH_3 = N_2 + 3H_2$	$-3,61 \cdot 10^5$	$-3,01 \cdot 10^1$	$1,11 \cdot 10^1$	$6,81 \cdot 10^2$	$1,21 \cdot 10^4$	$1,21 \cdot 10^5$

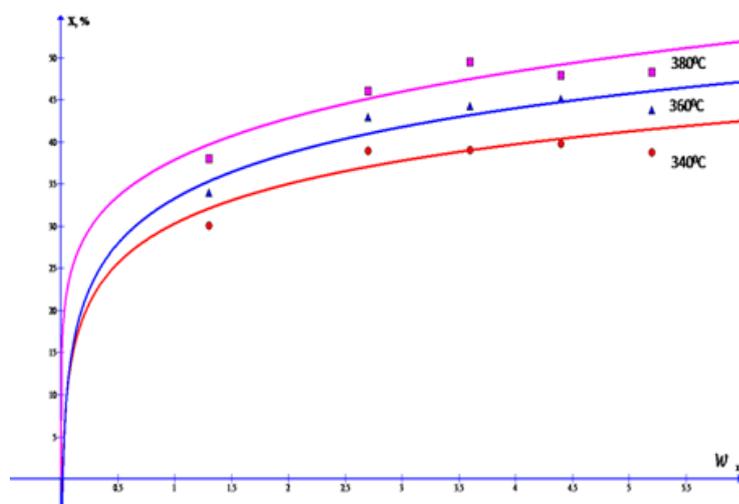
Термодинамик ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, пентадецил спиртининг аммиак билан цианлаш реакцияси термодинамик жihatдан 600<sup>0</sup>K дан кейин бошланади, сабаби айнан ана шу ҳароратда термодинамик жihatдан ҳисобланган мувозанат константасининг логарифми қиймати мусбат қийматга эга. Аминларнинг ҳосил бўлиши бошқачароқ қонуниятларга бўйсунди. Ҳисоблашларга кўра, ҳароратнинг кўтарилиши билан аминларнинг ҳосил бўлиш эҳтимолияти пасайиб бораверади. Ўрганилган ҳароратлар оралиғида алдегидларнинг ҳосил бўлиш эҳтимолияти юқори эмас.

Ҳароратнинг юқорилаб бориши натижасида бошланғич моддалардан бири бўлган аммиакнинг водород ва азотга парчаланиш реакцияси тезлашади. Бундан шундай хулоса қилиш мумкинки, спиртларнинг аммиак билан реакциясини аммиакнинг стехеометрияга нисбатан каттароқ моль қийматларида тажрибаларни олиб бориш тавсия этилади.

*Пентадецил спиртининг аммиак билан цианлаш реакциясига катализатор танлаш.* Илмий адабиётлар таҳлилидан маълумки, таркибида мис оксиди сақлаган катализаторлар, жумладан СНМ-1 катализатори турли алифатик ва ароматик С<sub>2</sub>-С<sub>12</sub> нитрилларни керакли спиртларни аммиак билан цианлаш реакциясида самарали катализаторлар сифатида ишлатилганлиги аниқланган. Ушбу ҳолатни назарда тутиб, юқори молекуляр нитриллар синтезида ҳам таркибида мис оксиди сақлаган турли катализаторлар синаб кўрилди. Ушбу мақсад учун таркибида мис оксиди сақлаган турли хил катализаторлар чўктириш ҳамда шимдириш усулида синтез қилинди ва

жараёнда уларнинг каталитик фаоллиги синаб кўрилди. Бундан ташқари ушбу тажрибаларда Чирчиқ шахрида “Электрохимпром” ишлаб чиқариш корхонасида ишлаб чиқарилган 6 та турли хил саноат катализаторлари ҳам синовдан ўтказилди. Ўтказилган тажрибалар шуни кўрсатдики, барча тажрибалар ичида энг паст натижа ОХК-02 катализатори иштирокида (10,8%) олинган. Энг юқори натижа НТК-4 катализатори иштирокида олинган. Спиртнинг нитрилга айланиш даражаси 78,5 % ни ташкил этди.

Юқори молекуляр спиртларни аммиак билан цианлаш реакциясининг макрокинетикуни ўрганиш. Макрокинетик қонуниятларни ўрганиш учун бошланғич спиртнинг нитрилга айланиш даражасига реакцион аралашма оқим тезлигининг ва катализатор диаметрини таъсирини ўрганиш лозим. Тажрибалар атмосфера босими (0,1 МПа) бошланғич спиртнинг парциал босими 0,014 МПа ва аммиакники 0,086 МПа шароитда, 350-400<sup>0</sup>С ҳарорат оралиғида ўрганилди. Бошланғич газ оқимининг тезлиги 1,3-5,2 см/сек қиймат орасида ўрганилди. Бунда бошланғич спиртнинг солиштирма ҳажмий тезлиги 15,3 моль/кг.кат.соат қийматга эга бўлди. Бошланғич газ аралашмасининг чизиқли тезлиги реакторга юбориладиган спирт - аммиак аралашмасининг миқдори ўзгартирилиши билан амалга оширилади. Аралашмани солиштирма ҳажмий тезлигининг доимий қийматини ушлаб туриш учун ушбу тажрибаларда реакторга солинадиган катализатор миқдорини ўзгартириш йўли билан амалга оширилди. Газ оқими тезлигининг пентадецил спиртининг цианлаш реакциясига таъсири бўйича қилинган тажрибалар натижалари ҳажмий тезликнинг 15,3 моль/кг.кат.соат қиймати учун 1-расмда келтирилган.



1-расм Пентадецил спиртнинг нитрилга айланиш даражасига газ – оқими тезлиги таъсири. Ҳажмий тезлик  $v=15,3$  моль/кг.кат.соат

Келтирилган натижалардан кўриниб турибдики, газ оқимининг тезлиги 1,3 – 2,7 см/сек гача бўлган ораликда бошланғич спиртнинг нитрилга айланиш даражаси кескин ортиб боради. Демак, ушбу шароитларда реакциянинг тезлиги моддаларнинг катализатор юзасига етиб бориш тезлигидан кичик. Демак, реакцион газ аралашмасининг чизиқли тезлигининг 1,3 – 2,7 см/сек гача бўлган ораликдаги қийматларида реакция

ташқи диффузион соҳада амалга ошмоқда. Чизиқли тезликнинг ушбу қийматларида жараённинг кинетикуни ўрганиш мумкин эмас.

Пентадецил спиртнинг аммиак билан цианлаш реакциясида ташқи диффузион соҳанинг таъсирини ўрганиш мақсадида, бошланғич спиртнинг

нитрилга айланиш даражасининг катализатор диметрига боғлиқлиги ўрганиб чиқилди. Тажрибалар атмосфера босими (0,1 МПа) бошланғич спиртнинг парциал босими 0,014 МПа ва аммиакники 0,086 МПа шароитда, 340-380<sup>0</sup>С ҳарорат оралиғида ўрганилган (2-жадвалга қаранг).

2 –жадвал

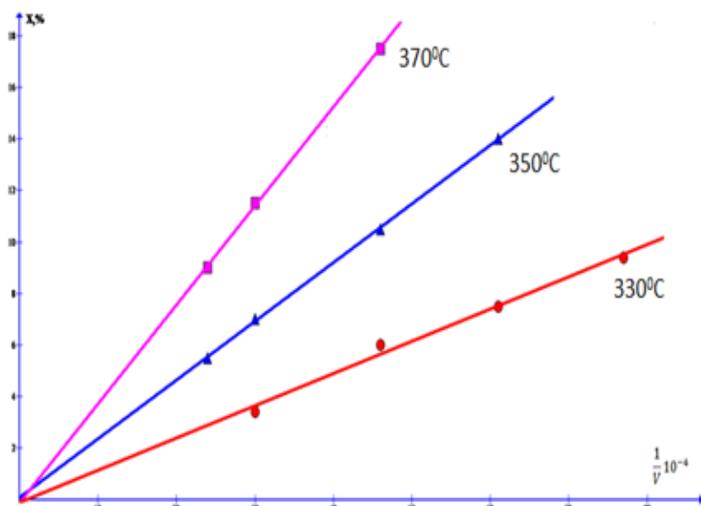
Пентадецил спиртнинг нитрилга айланиш даражасига катализатор диаметри таъсирини ўрганиш ( $V=15,3$  моль / кг. кат.соат,  $30,8$  моль / кг. кат.соат),  
 $t= 340^{\circ}\text{C}$

№	Спиртнинг хажий тезлиги, моль/ кг. кат.соат	Катализатор диаметри, мм.	Спиртнинг умумий айланиш даражаси	Спиртнинг айланиш даражаси	
				Нитрилга	Бошқа моддага
1	15,3	0,5 – 1	51,0	41,0	10,0
2	15,3	1 – 2	49,0	39,0	10,0
3	15,3	2 – 3	50,0	38,0	12,0
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

2-жадвалда келтирилган қийматлардан кўришиб турибдики, барча ўрганилган ҳароратларда катализаторнинг диметри 0,5-3 мм оралиғида спиртнинг нитрилга айланиш даражаси катализатор диаметрига боғлиқ эмас. Бундан шундай хулоса қилиш мумкинки, бораётган жараёнга ички диффузион соҳанинг таъсири йўқ яъни, реакция кинетик соҳада олиб борилмоқда.

*Юқори молекуляр спиртларни аммиак билан цианлаш реакцияси кинетикасини ўрганиш.* Оқимли ускуналарда реакция бошланғич махсулотларнинг оҳирги махсулотларга айланиш даражасини 100 % га яқинлаштирган пайтда катализатор бўйлаб моддалар концентрацияларининг градиенти ҳосил бўлади. Бундай ҳолатларда тадбиқ этиладиган кинетик тенгламалар интегралланади. Хауген ва Уотсон тажрибаларни қалинлиги жуда ҳам кичик бўлган катализатор қатламида олиб боришни таклиф этади. Ушбу ҳолатда катализатор бўйлаб моддаларнинг концентрацияси жуда кам ўзгаради. Бу усулнинг аҳамияти шундаки, таклиф этиладиган кинетик тенгламаларнинг катталиклари тажриба вақтида олинган қийматлар асосида тўғридан тўғри аниқланади. Ушбу шароитда дифференциал реактор шароити амалга ошади. Шу муносабат билан цианлаш реакциясининг дифференциал реактор шароитини аниқлаш мақсадида махсус тажрибалар ўтказилди. Жараённинг дифференциал реактор соҳасини аниқлаш мақсадида олиб борилган тажриба натижалари 2-расмда келтирилган.

2-расмда келтирилган маълумотлардан кўринадики, спиртнинг  $\frac{1}{V}$ -х координатасида спиртнинг ҳажмий тезлиги 110-396 мол/кг.кат.соат оралиғида оқимда дифференциал реактор шароити мавжуд бўлади.



2-расм. Турли ҳароратда пентадецил спиртнинг нитрилга айланиш даражасига таъсирлашиш вақтининг таъсири.  
 $P_{\text{умумий}} = 0,1 \text{ МПа}$ ,  $P_{\text{RCH}_2\text{OH}} = 0,007 \text{ МПа}$ ,  $P_{\text{NH}_3} = 0,078 \text{ МПа}$

Юқорида келтирилган шароитларда пентадецил спиртнинг аммиак билан цианлаш реакциясининг кинетикасини ўрганиш мақсадида бошланғич (пентадецил спирти, аммиак) ва реакция маҳсулотлари (пентадецилонитрил, водород, сув) парциал босимларининг спиртнинг нитрилга айланиш даражасига таъсири ўрганилди.

Пентадецил спиртнинг аммиак билан таъсирлашиш реакцияси тезлигига бошланғич спирт парциал босими-

нинг реакция тезлигига таъсирини ўрганиш пайтида олинган тажрибавий қийматлар келтирилган (3-жадвалга қаранг).

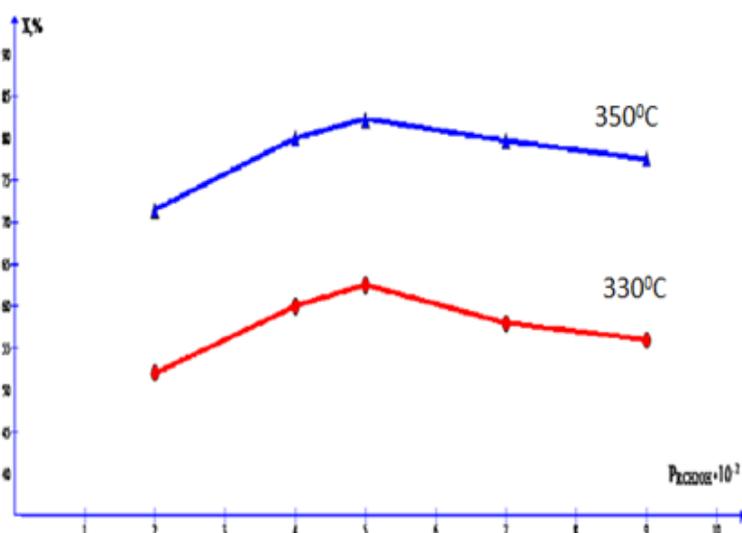
3-жадвал

Ҳажмий тезлик ва ҳароратнинг турли қийматларида пентадецил спиртнинг аммиак билан цианлаш реакцияси тезлигига спиртнинг парциал босими таъсирни ўрганиш ( $P_{\text{умумий}} = 0,1 \text{ МПа}$ ,  $P_{\text{NH}_3} = 0,078 \text{ МПа}$ )

Спирт-нинг ҳажмий тезлиги, моль/кг. кат.соат	Спиртнинг парциал босими, МПа	Спиртнинг нитрилга айланиш даражаси, %			Спиртнинг нитрилга айланиш реакция тезлиги, моль/кг.кат.соат		
		Ҳарорат, °C					
		330	350	370	330	350	370
1	2	3	4	5	6	7	8
396	0,007	-	6,5	10,0	-	27,0	42,0
306	0,007	4,5	9,0	12,5	14,7	29,3	40,8
197	0,007	6,5	12,5	-	14,1	27,1	-
143	0,007	9,5	-	-	15,5	-	-
110	0,007	11,0	-	-	14,3	-	-
396	0,014	-	6,0	9,0	-	25,0	37,4
306	0,014	3,5	7,0	11,5	11,4	22,8	37,5
197	0,014	6,0	10,5	17,5	13,0	22,9	38,0
143	0,014	7,5	14,0	-	12,2	22,8	-
396	0,019	-	4,5	7,5	-	18,6	31,2

306	0,019	-	6,0	10,0	-	19,6	32,6
197	0,019	4,5	8,0	14,5	9,8	20,6	31,5
143	0,019	6,0	11,5	-	9,8	18,8	-
110	0,019	8,0	-	-	10,4	-	-

2-жадвалда келтирилган қийматдан кўринадик, бошланғич аралашма таркибидаги спиртнинг парциал босими 0,007 дан 0,019 МПа га ошганда ўрганилган ҳарорат ва ҳажмий тезликлар қийматларда спиртнинг парциал босимининг ошиши унинг нитрилга айланиш тезлигини пасайтиради. Шу муносабат билан бошланғич спирт парциал босимининг таъсири кенг диапазонда ўрганилди. Бу тажрибалар пентадецил спиртнинг 0,002- 0,009 МПа интервалида ҳароратнинг 330<sup>0</sup>С, 350<sup>0</sup>С қийматларда олиб борилди. Тажрибаларда олинган қийматлар 3-расмда келтирилган.



3-расм. Ҳажмий тезлик доимий бўлганда спиртнинг нитрилга айланиш даражасининг унинг парциал босимига боғлиқлиги.  $V=15,38$  моль/кг.кат.соат,  $P_{NH_3}=0,078$  МПа

3-расмдан кўриниб турибдики, ҳажмий тезликнинг ўзгармас қийматида бошланғич спиртнинг нитрилга айланиш даражаси унинг парциал босимига боғлиқлиги экстремал характерга эга. Бундай кинетик қонуниятлар одатда катализатор юзасида иккита адсорбцияланган заррачалар ёки катализаторнинг иккита фаол марказлари иштирок этаётган механизмлар учун характерлидир. Ўтказилган тажрибаларда аммиак, водород, нитрилнинг пар-

циал босимининг ўзгариши спиртнинг нитрилга айланиш даражасига таъсир этмаслиги аниқланди. Сув парциал босимининг реакция тезлигига таъсирини ўрганиш тажрибаларида унинг парциал босими 0,002-0,004-0,006 қийматларида ўзгартирилди. Спирт ва аммиакнинг парциал босимлари қийматларини доимий сақлаш мақсадида аралашмага керакли миқдорда азот қўшилди. Сув буғи парциал босимининг таъсирини ўрганиш натижалари 4-жадвалда келтирилган.

4-жадвалда келтирилган қийматлардан кўриниб турибдики, қўшимча миқдорда қўшилган сув миқдори параметрларнинг ўрганилган диапазонда нитрил чиқишига кескин салбий таъсир этади. Масалан, 370<sup>0</sup>С ҳарорат ва спиртнинг ҳажмий тезлиги 306 моль/кг.кат.соат бўлган шароитда сув буғи парциал босимининг 0,002 дан 0,006 МПага ортиши нитрил чиқиш унумини 4,5-%га пасайтиради (10,5 -%дан 6,0-% гача).

Ҳажмий тезлик ва ҳароратнинг турли қийматларида пентадецил спиртнинг аммиак билан цианлаш реакцияси тезлигига сув буғи парциал босимининг таъсирни ўрганиш ( $P_{\text{умумий}}=0,1\text{МПа}$ ,  $P_{\text{RCH}_2\text{OH}}=0,007\text{МПа}$ ,  $P_{\text{NH}_3}=0,078\text{МПа}$ )

Спирт-нинг ҳажмий тезлиги, моль/кг. кат.соат	Сув буғининг парциал босими, МПа	Спиртнинг нитрилга айланиш даражаси, %			Спиртнинг нитрилга айланиш реакция тезлиги моль/кг.кат.соат		
		Ҳарорат, °С					
		330	350	370	330	350	370
1	2	3	4	5	6	7	8
396	0,002	-	4,5	9,0	-	18,7	37,4
306	0,002	-	6,0	10,5	-	19,5	34,2
197	0,002	4,5	9,0	15,5	9,8	19,5	33,6
143	0,002	6,0	12,0	-	9,6	19,5	-
110	0,002	7,5	15,0	-	9,8	19,3	-
396	0,004	-	-	6,0	-	-	24,9
306	0,004	-	4,5	7,5	-	14,7	24,4
197	0,004	-	7,0	11,5	-	15,2	24,9
143	0,004	4,5	10,0	15,0	7,3	16,3	24,5
110	0,004	6,0	12,5	-	7,5	15,9	-
396	0,006	-	-	4,0	-	-	16,6
306	0,006	-	3,5	6,0	-	11,4	19,7
197	0,006	-	6,0	9,5	-	13,0	20,6
143	0,006	3,5	7,0	12,5	5,7	11,4	20,3
110	0,006	5,0	10,0	15,5	6,5	13,0	20,1

*Кинетик тенгламани танлаш ва унинг константаларини аниқлаш.* Алифатик ва ароматик спиртларнинг темир сулфид ва оксидли катализатор иштирокидаги цианлаш реакцияси кинетикасини ҳамда бизда олинган тажриба натижаларини таққослаш пайтида қуйидаги умумийликни кўриш мумкин: ўрганилган параметрлар диапазонида спиртнинг парциал босими ортиши билан нитрилнинг ҳосил бўлиш реакция тезлиги пасаяди. Шу вақтнинг ўзида ҳажмий тезликнинг доимий қийматида спиртнинг нитрилга айланиш даражасининг унинг парциал босимга боғлиқлик графиги максимум орқали ўтади. Бундан ташқари ўрганилган парциал босимлар диапазонида аммиак, водород ва нитрилнинг парциал босимлари нитрил ҳосил бўлиш реакция тезлигига таъсир этмайди. Сув буғи парциал босимининг ортиши кескин равишда реакция тезлигини пасайтиради. Бундан шундай хулоса қилишимиз мумкинки, бошланғич спиртларнинг структурасидаги фарқлар ҳамда ишлатилган катализаторлар таркибининг хар-хил бўлишига

қарамасдан юқори молекуляр нитрилларнинг ҳосил бўлиш механизми алифатик ва ароматик нитриллар ҳосил қилиш механизмига айнан ўхшашдир. Шундан келиб чиқиб юқори молекуляр нитрилларнинг ҳосил бўлиш механизмини қуйидаги тенгламалар ёрдамида ифодалаш мумкин:

1.  $R-CH_2OH + Z \leftrightarrow R-CH_2OHZ$
2.  $NH_3 + Z \leftrightarrow NH_3Z$
3.  $R-CH_2OHZ + Z \rightarrow R-CHOZ + H_2 Z$
4.  $R-CHOZ + NH_3Z \leftrightarrow R-CH=NHZ + H_2OZ$
5.  $R-CH=NHZ + Z \leftrightarrow R-CNZ + H_2 Z$
6.  $R-CNZ \leftrightarrow R-CN + Z$
7.  $H_2OZ \leftrightarrow H_2O + Z$
8.  $H_2 Z \leftrightarrow H_2 + Z$

бу ерда  $R - C_{14}H_{29}$ ,  $Z$ - катализаторининг актив маркази.

Бу ерда ҳам олдинги муаллифлар томонидан ҳам эътироф этилганидек, жараённинг энг секин борадиган босқичи этиб, катализаторнинг икки фаол маркази иштирокида бошланғич спиртнинг дегидрогенлаш реакцияси олинган. Ушбу ҳолатни ифодаловчи қуйидаги кинетик тенгламани таклиф этиш мумкин.

$$W = \frac{k K_{RCH_2OH} P_{RCH_2OH}}{(1 + K_{RCH_2OH} P_{RCH_2OH} + K_{H_2O} P_{H_2O})^2}, \quad (1)$$

бу ерда  $W$  — нитрил ҳосил бўлиш реакция тезлиги, моль/кг.кат.соат;  $k$  — реакция тезлик константаси, моль/кг.кат.соат;  $K_{RCH_2OH} P_{RCH_2OH}$  — спиртнинг адсорбция коэффициенти ва парциал босими, МПа<sup>-1</sup>, МПа;  $K_{H_2O} P_{H_2O}$  — сувнинг адсорбция коэффициенти ва парциал босими, МПа<sup>-1</sup>, МПа.

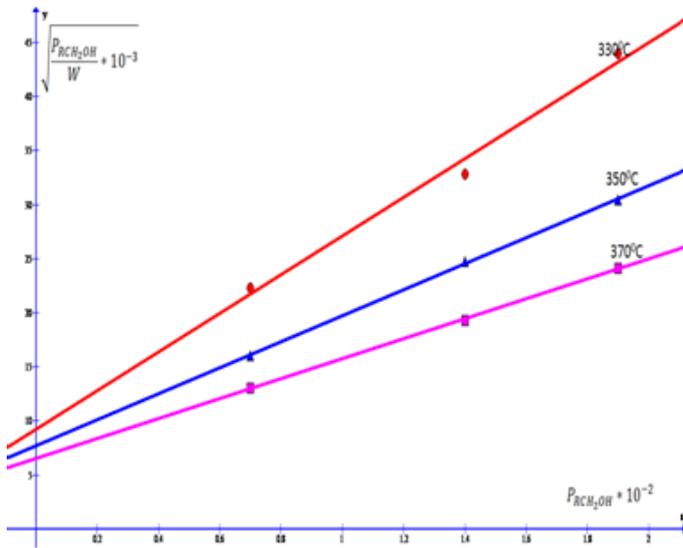
Ушбу тенгламани дифференциал реактор шароитида олинган тажриба катталикларига мос келишлигини аниқлашимиз лозим бўлади. Ушбу мақсадда 1-тенгламани қуйидаги тўғри чизиқли тенглама кўринишига келтиришимиз мумкин:

$$\sqrt{\frac{P_{RCH_2OH}}{W}} = \frac{1}{\sqrt{k K_{RCH_2OH}}} + \sqrt{\frac{K_{RCH_2OH}}{k}} * P_{RCH_2OH} \quad (2)$$

Реакция зонасига қўшимча миқдорда сув киритилган ҳолат учун 2-тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$\sqrt{\frac{P_{RCH_2OH}}{W}} = \frac{1 + K_{RCH_2OH} P_{RCH_2OH}}{\sqrt{k K_{RCH_2OH}}} + \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{k K_{RCH_2OH}}} * P_{H_2O}^0 \quad (3)$$

Агар 2 ва 3 кинетик тенгламалар тажрибаларда олинган қийматларни тўлиқ ифода этса, у ҳолда  $\sqrt{\frac{P_{RCH_2OH}}{W}} - P_{RCH_2OH}$  ва  $\sqrt{\frac{P_{RCH_2OH}}{W}} - P_{H_2O}^0$  координаталарида тўғри чизиқлар ҳосил бўлиши керак. Ушбу ҳолатни текшириш мақсадида 2 ва 3-жадвалларда келтирилган қийматлардан



4-расм. 2-тенглама координаталарида тажрибада

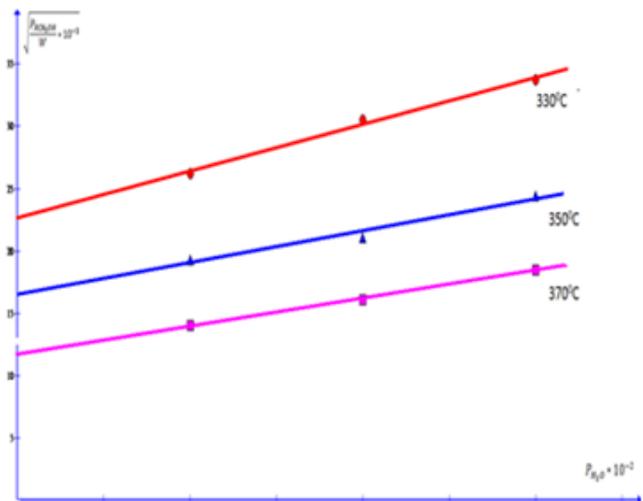
олинган қийматларни қайта ишлаш.

спирт ва сувнинг адсорбцион коэффициентлари ҳамда тезлик константаси қийматларини ҳисоблаб топиш имкониятини беради. Ушбу қийматлар 5-жадвалда келтирилган.

5-жадвалда келтирилган қийматлардан фойдаланиб, Аррениус координаталарида реакциянинг фаоллик энергияси ( $63,0 \pm 2$  Кж/моль) ҳамда спирт ( $10,0 \pm 0,4$  Кж/моль) ва сувнинг ( $14,5 \pm 0,4$  Кж/моль) адсорбция иссиқлик қийматлари ҳисоблаб топилди.

фойдаландик. Бу қийматларнинг график ҳолатдаги қийматлари 4 ва 5-расмларда келтирилган.

4 ва 5 расмлардан кўришиб турибдики, спирт ва сув буғининг парциал босимлари ўзгартирилганда тажриба натижалари координаталарда қониқарли даражада тўғри чизиқларда ётади. Ушбу ҳолат 1-тенгламанинг бораётган реакция тезлигининг кинетик қонуниятларини тўлиқ ифода этишини кўрсатади. 4 ва 5-расмда келтирилган қийматлар



5-расм. 3-тенглама координаталарида тажрибада олинган қийматларни қайта ишлаш.

5-жадвал

Турли хил ҳароратлар учун кинетик константалар қийматлари

№	Ҳарорат, °C	$k \pm 5$ , моль/кг.кат.соат	$K_{RCH_2OH} \pm 5$ , МПа <sup>-1</sup>	$K_{H_2O} \pm 5$ , МПа <sup>-1</sup>
1.	330	58,0	185,0	220,0
2.	350	108,0	170,0	195,0
3.	370	170,0	160,0	174,0

Пентадецил спиртининг цианлаш реакциясининг кинетикасини айланиш даражасининг юқори қийматларида ўрганиш. Бошланғич спиртнинг нитрилга айланиш даражасини ҳисобга олиб, 1-тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$W = \frac{k K_{RCH_2OH} P_0 (1-x)}{[1 + K_{RCH_2OH} P_0 (1-x) + K_{H_2O} P_0 x]^2} \quad (4)$$

$P_0$ -бошланғич спиртнинг парциал босими, МПа

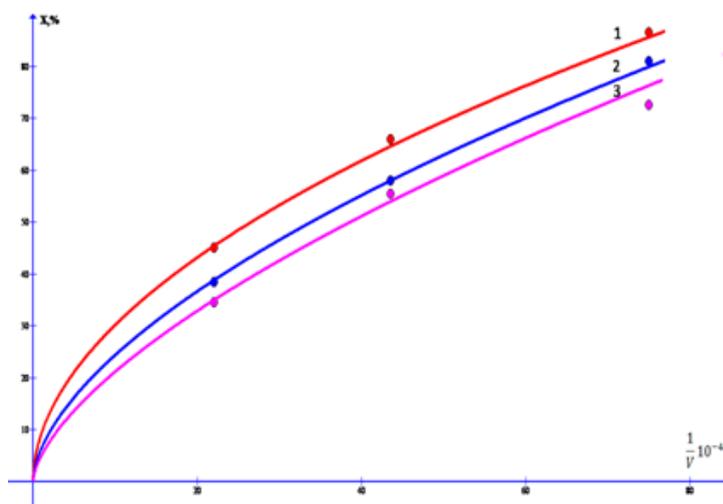
$x$ —спиртнинг нитрилга айланиш даражаси

4-тенглама интеграллангандан кейин куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\tau = \frac{1}{v} = \frac{1}{k K_{RCH_2OH}} \left\{ \frac{(1+P_0 K_{H_2O})^2}{P_0} \ln \frac{1}{1-x} - (K_{H_2O} - K_{RCH_2OH}) * \right. \quad (5)$$

$$\left. * (2 + K_{H_2O} P_0 + K_{RCH_2OH} P_0) x - 0,5 P_0 x^2 (K_{H_2O} - K_{RCH_2OH})^2 \right\}$$

5-жадвалдаги реакциянинг тезлик константаси, спирт ва сувнинг адсорбцион коэффициент қийматларидан фойдаланиб, 5-тенглама ёрдамида 330, 350 ва 370<sup>0</sup>С учун таъсирлашиш вақти ( $\tau$ ) ҳисоблаб топилди. 6-расмда 350<sup>0</sup>С



6-расм. Спиртнинг парциал босимининг унинг нитрилга айланиш даражасига боғлиқлигини ҳисоблаш усули ва тажрибавий қийматларни бир-бирига таққослаш ( $T=350^0C$ ,  $P_{умумий}=0,1$  МПа,  $P_{NH_3}=0,078$  МПа) 1- $P_{RCH_2OH}=0,007$  МПа, 2- $P_{RCH_2OH}=0,014$  МПа, 3- $P_{RCH_2OH}=0,019$  МПа.

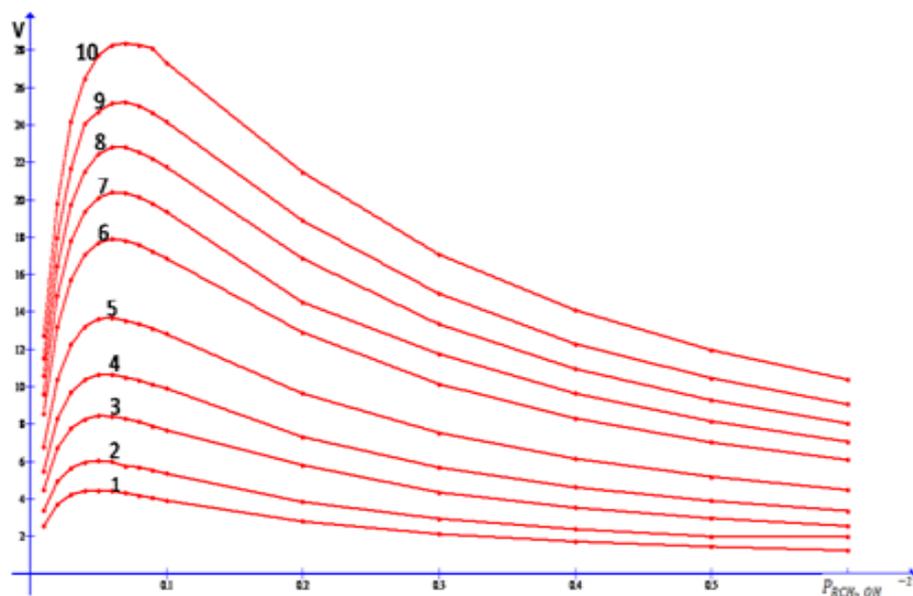
харорат учун спиртнинг нитрилга айланиш даражасига унинг парциал босими таъсирини ўрганиш натижасидаги тажрибавий ва ҳисобланган қийматлар келтирилган.

6-расмдан кўринадики, 5-жадвалда келтирилган кинетик катталиклар ёрдамида 5-тенглама билан ҳисобланган ҳамда тажрибаларда олинган қийматлар таққосланганда ҳисобланган ва тажрибаларда олинган қийматларнинг бир-бирига яхши мос келиши (ўртача

квадрат четланиш 12,3%) 1-тенгламанинг интеграл формасининг юқори молекуляр спиртларнинг цианлаш реакцияси кинетикасини юқори айланиш даражалари учун мослигини кўрсатади.

*Юқори молекуляр нитриллар синтезини мақбуллаштириши.* Пентадецилонитрил синтезини мақбуллаштириш учун таъсирлашиш вақтининг (спирт ҳажмий тезлигига тескари қиймат, спиртнинг парциал босими ( $P$ ) ва унинг айланиш даражасига боғлиқлигини ифодаловчи 5-тенглама ёрдамида амалга оширилди. 5-жадвалда келтирилган қийматлардан фойдаланиб 5-тенглама ёрдамида айланиш даражасининг 0,95 қиймати учун ҳароратнинг 350-300<sup>0</sup>С оралиғида нисбий ҳажмий тезликнинг спиртнинг парциал босимига боғлиқлиги ҳисоблаб топилди. Олинган натижалар 7-расмда келтирилган.

Келтирилган қийматлар асосида ҳароратнинг 380-400<sup>0</sup>С оралиғида пентадецилонитрил синтези амалга оширилди. Бу ҳарорат оралиғининг олинишига сабаб, юқори ҳароратларда кўп миқдорда кўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади. Паст ҳароратларда эса катализатор унумдорлиги пасаяди. Тажрибада олинган қийматлар 6-жадвалда келтирилган.



7-расм. Ҳажмий тезликнинг спиртнинг парциал босимига боғлиқлиги. (1-330<sup>0</sup>С, 2-340<sup>0</sup>С, 3-350<sup>0</sup>С, 4-360<sup>0</sup>С, 5-370<sup>0</sup>С, 6-380<sup>0</sup>С, 7-385<sup>0</sup>С, 8-390<sup>0</sup>С, 9-395<sup>0</sup>С, 10-400<sup>0</sup>С)

6-жадвал

5-тенглама билан ҳисобланган шароитларда пентадецил спиртнинг аммиак билан цианлаш реакцияси натижалари

Синтез ҳарорати, °С	Спиртнинг ҳажмий тезлиги, моль/кг.кат.соат.	Спиртнинг нитрилга айланиш даражаси,%	Катализатор унумдорлиги, моль/кг.кат.соат.
380	17,8	95,1	16,9
385	20,0	96,0	19,2
390	22,9	95,3	21,8
395	26,0	92,5	24,1
400	28,5	83,0	23,6

6-жадвалдан келтирилган қийматлардан кўришиб турибдики, пентадецилонитрил учун энг мақбул шароит этиб қуйидагиларни ҳисоблаш мумкин: ҳарорат-395<sup>0</sup>С, спиртнинг парциал босими-0,007 МПа, аммиакнинг парциал босими-0,093 МПа, спиртнинг ҳажмий тезлик қиймати-26,0 моль/кг.кат.соат. ушбу шароитларда бошланғич спиртнинг нитрилга айланиш даражаси 92,5% этиб, жараённинг нитрилга нисбатан унумдорлиги 24,1 моль/кг.кат.соат.га етади.

Шундай қилиб юқори молекуляр спиртларни мос ҳолдаги нитрилларга айланиш реакцияси учун кинетик тенглама таклиф этилди ва унинг адекват натижалар бериши исботланди ҳамда реакциянинг бориш шароити мақбуллаштирилди.

“Юқори нитрилларнинг каталитик синтези” мавзусидаги тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар қилинди:

### ХУЛОСАЛАР

1. Юқори молекуляр нитриллар синтези учун мис, рух, хром ва алюминий оксидлари негизида юқори фаоллик, селективлик ва унумдорликка эга бўлган катализатор танланди, уларнинг каталитик фаолликлари баҳоланди. НТК-4 катализаторининг танлаб таъсири спиртнинг нитрилга айланиш даражаси 78,5 % ни ташкил этиши билан изоҳланади.

2. Пентадецил спиртнинг аммиак билан цианлаш реакциясининг термодинамикасини ўрганиш асосида, унинг 600<sup>0</sup>К дан юқори температурада бориши қайд этилди.

3. Илк бора юқори молекуляр спиртларни каталитик цианлаш реакциясининг макрокинетикаси баҳоланган ва кинетик соҳаси газ оқимнинг тезлиги 2,7 см/сек.дан катта ва катализатор ўлчами 0,5-3,0 мм оралиғида ётиши исботланди.

4. Дифференциал реактор шароитида пентадецил спиртининг аммиак билан таъсирлашиш реакцияси учун спирт парциал босимининг ортиши реакция тезлигининг камайишига олиб келиши, ҳажмий тезликнинг доимий қийматида эса бу боғлиқлик экстремал характерга эга эканлиги қайд этилди ҳамда лимитловчи босқич сифатида бошланғич спиртнинг катализатор икки фаол марказларидаги дегидрогенланиш жараёни қабул қилинган ҳолда реакциянинг бориш механизми таклиф этилди.

5. Юқори молекуляр спиртларни мос ҳолдаги нитрилларга айланиш реакцияси учун адекват кинетик тенглама таклиф этилди ва у асосида реакциянинг кинетик катталиклари (тезлик константаси, спирт ва сувнинг адсорбцион коэффицентлари) баҳоланди. Тенглама спиртнинг нитрилга айланиш даражаси юқори бўлган соҳада (30-100%) ҳам адекват натижалар бериши қайд этилди ва реакция учун мақбул шароитлар танланди.

6. Юқори молекуляр спиртларнинг аммиак билан цианлаш реакцияси маҳсулотларини газохроматографик сифат ва миқдор анализ услубияти ишлаб чиқилди ва аралашма компонентларини миқдорий аниқлашнинг нисбий хатоси 1,0-1,5% ни ташкил этиши билан изоҳланади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.28.02.2018.К.02.05 ПО ПРИСВОЕНИЮ  
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ САМАРКАНДСКОМ  
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

---

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**МУРАДОВА ДИЛАФРУЗ КАДИРОВНА**

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСШИХ НИТРИЛОВ**

**02.00.04- Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)  
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Самарканд – 2018**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2018.1.PhD/К91**

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме)) размещен на веб-странице Ученого совета по адресу [www.samdu.uz](http://www.samdu.uz) и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)).

<b>Научный руководитель:</b>	<b>Мухамадиев Нурали Курбоналиевич,</b> доктор химических наук, профессор
<b>Официальные оппоненты:</b>	<b>Юнусов Мирахмат Пўлатович,</b> доктор химических наук, профессор
	<b>Эшмаматова Нодира Бахромовна,</b> доктор химических наук, доцент
<b>Ведущая организация:</b>	<b>Ташкентский химико-технологических институт</b>

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 года в \_\_\_ часов на заседании Научного совета PhD.28.02.2018.К.02.05 при Самаркандском государственном университете (адрес: 140104, г. Самарканд, Бульвар “Университет”, 15, физико-химический корпус, 3 этаж, 305 комната. Тел.: (99866)239-11-40; Факс: (99866)239-11-40. E-mail: [devonxona@samdu.uz](mailto:devonxona@samdu.uz)).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Самаркандского государственного университета за №\_\_\_. С диссертацией можно ознакомиться в ИРЦ (адрес: 140104, г. Самарканд, Бульвар “Университет”, 15, ИРЦ. Тел.: (99866)239-11-51. E-mail: [m\\_nasrullaeva@mail.ru](mailto:m_nasrullaeva@mail.ru)

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 года.  
(реестр протокола рассылки № \_\_\_ от «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г)

**А.М.Насимов**  
Председатель научного совета по  
присуждению учёных степеней, д.т.н.,  
профессор

**Х.Т.Троров**  
Ученый секретарь научного совета по  
присуждению учёных степеней, к.х.н.,  
доцент

**М.Д.Давронов**  
Председатель научного семинара при  
Научном совете по присуждению  
учёных степеней,  
д.х.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** Во всем мире нефть и продукты его переработки, в частности нитрилы, занимают особое место в энергетических и других потребностях народного хозяйства. Нитрилы применяются в качестве растворителей, инициаторов радикально-цепной полимеризации, сырья для получения мономеров, лекарственных средств, пестицидов, пластификаторов, а также в реакции Риттера применяется как нуклеофильный реагент. В последние годы в мире нитрилы или их производные играют особую значимость как перспективные соединения органического синтеза, эффективные флокулянты редкоземельных металлов, антимикробные препараты, ингибиторы коррозии в агрессивных средах, морозостойкие полимеры.

Поскольку нитрилы и их производные являются интересными и перспективными соединениями органического синтеза, в мире на данный момент разработаны способы получения нитрилов путем взаимодействия алкилгалогенидов или алкил сульфонатов с цианидами металлов с помощью реакции нуклеофильного замещения нуклеофильным присоединением HCN к активной двойной связи, окислительно-восстановительной реакцией гидразонов и аминов, дегидратацией первичных амидов и альдоксимов, разработаны прямые методы синтеза нитрилов взаимодействием аммиака или гидрохлорида гидроксиламина со спиртами, альдегидами, изучена кинетика реакции. В то же время изучение кинетики, термодинамики высших нитрилов и создание эффективных катализаторов реакции являются одними из актуальных проблем.

В республике осуществлены широко-масштабные мероприятия, особое внимание уделяется развитию научно-исследовательских работ, направленных на организацию производства конкурентоспособных продуктов из местного сырья (нефть и газ) и изучению физико-химических основ протекающих процессов. В документе «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»<sup>1</sup> приняты задачи по модернизации и диверсификации высокотехнологических производственных направлений, и в первую очередь, переход на новый качественный уровень по приготовлению различных готовых продуктов на основе местного сырья. В связи с этим синтез высокомолекулярных нитрилов и использование сырья местного происхождения для приготовления катализаторов считаются актуальными.

Данное диссертационное исследование в определённой степени служит выполнению задач, изложенных в Указах Президента Республики Узбекистан №УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года, постановление Президента ПП-3236 «О развитии химической промышленности 2017-2021 годах» от 23

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах»

августа 2017 года, постановление Президента №ПП-3479 «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья» от 17 января 2018 года, а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования с приоритетным направлениями развития науки и технологий Республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики VII «Химия, теоретические основы химической технологии, нанотехнологии».

**Степень изученности проблемы.** Реакция цианирования спиртов с аммиаком изучается в последние 100 лет. В связи с тем, что нитрилы являются высоко-реакционными соединениями, во многих странах мира целенаправленно ведутся исследования по разработке высокоэффективных методов синтеза. Ряд зарубежных ученых John Kallikat Augustine, Umakant B. Patil, Suresh S. Shendage, Jayashree M, Q. Wu, Y. Luo, A. Lei, J. You, J. Am., Hiroyuki Shimojo, Katsuhiko Moriyama, Hideo Togo, Hojat Veisi, Попов М.А., Шуйкин Н.И., Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н., Гришин Н.А., Корчагова Э.Х., Суворов Б.В. и другие из различных исходных веществ синтезировали алифатические и ароматические нитрилы. В нашей республике в развитие данного направления внесли свой весомый вклад Зокиров Н.С., Абдурахмонов Э.А., Мурадов К.М., Мухамадиев Н.К., Эргашев И.А., Халилов К.Ф. при изучении макрокинетических и кинетических закономерностей в реакции синтеза алифатических и ароматических нитрилов

До проведения настоящих исследований, учеными различных стран в присутствии различных катализаторов были синтезированы нитрилы из различных спиртов, альдегидов, амидов, из уксусной кислоты и аммиака с помощью реакции аммонолиза получен ацетонитрил, изучены различные закономерности синтеза нитрилов из алифатических и ароматических спиртов и аммиака в присутствии оксидных катализаторов, изучались вопросы подбора активных катализаторов. В научной литературе отсутствуют работы, посвященные изучению термодинамических, макрокинетических и кинетических закономерностей реакции синтеза высших алифатических нитрилов. В связи с этим целесообразным является изучение термодинамически, макрокинетически и кинетически закономерностей синтеза высших алифатических нитрилов.

**Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ.** Диссертационное исследование выполнено по плану научно-исследовательских работ СамГУ на тему: «Разработка новых способов синтеза, исследование и переработка природных и синтетических материалов» а также фундаментального гранта ОТ-Ф7-83.

**Целью исследования** является оценка реакции цианирования  $C_{15}$ - $C_{16}$  содержащих спиртов аммиаком термодинамическими и кинетическими методами.

### **Задачи исследования:**

оценить термодинамически протекание реакции цианирования высших молекулярных спиртов;

приготовление катализаторов различными способами и определить их физико-химические характеристики;

оценить макрокинетику и кинетику реакции цианирования высших молекулярных спиртов;

разработка методики газохроматографического метода анализа получаемых продуктов.

**Объектами исследования** являются пентадециловый спирт, аммиак, катализаторы, полученные различными способами.

**Предметом исследования** являются на примере пентадецилового спирта исследовать термодинамику, макрокинетику и кинетику реакции цианирования высших алифатических спиртов.

**Методы исследования.** Экспериментальные методы химической кинетики, проточный каталитический реактор, газовый хроматограф, газ-хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) и статические методы.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

термодинамически обоснована реакция цианирования  $C_{15}$ - $C_{16}$  алифатических спиртов в большом интервале температур и при различных соотношениях исходных веществ;

оценена каталитическая активность ряда промышленных и лабораторных катализаторов в реакции цианирования  $C_{15}$ - $C_{16}$  алифатических спиртов и выбран НТК-4 в качестве высокоэффективного катализатора;

впервые оценена макрокинетика реакции цианирования высокомолекулярных спиртов и доказано, что кинетическая область находится при скорости потока газа больше 2,7 см/сек и величин катализатора в пределах 0,5-3,0 мм;

оценена кинетика реакции при условии дифференциального реактора при изменении парциальных давлений исходных и конечных продуктов и оптимизированы условия синтеза высокомолекулярных нитрилов.

### **Практические результаты исследования:**

выбран катализатор с высокой каталитической активностью для синтеза пентадецилонитрила из n-пентадецилового спирта и аммиака;

разработана методика газохроматографического анализа жидких продуктов синтеза высших нитрилов;

определены оптимальные условия синтеза пентадецилонитрила;

доказано применение пентадецилонитрила в качестве эффективного поверхностью активного вещества и пенозатухающего препарата.

**Достоверность результатов исследования.** Использование современных высокочувствительных газохроматографических (ГЖХ), газохроматомасс-спектрометрических (ГХ-МС) методов, компьютерной химии и других обеспечивает надежность полученных результатов.

### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость исследования заключается в том, что впервые на примере пентадецилового спирта изучена термодинамика, макрокинетика и кинетика реакции цианирования высших алифатических спиртов с аммиаком, предложено адекватно описывающее кинетическое уравнение и с помощью этого уравнения выявлены оптимальные условия процесса.

Практическая значимость работы заключается в том, что для синтеза пентадецилонитрила выбран катализатор с высокой каталитической активностью, разработана газохроматографическая методика анализа жидких продуктов синтеза, выявлены оптимальные условия синтеза пентадецилонитрила, установлено и внедрено на практику применение пентадецилонитрила в качестве эффективного поверхностно активного вещества и пенозатухающего препарата.

**Внедрение результатов исследования.** На основе разработки технологии получения высших алифатических нитрилов :

пентадецилонитрил использован в качестве пенозатухающего средства в очистки природного газа от  $H_2S$  и  $CO_2$  в «Мубарекском газоперерабатывающем заводе» (справка АО «Мубарекском газоперерабатывающем заводе» от 1 ноября 2018 года №897-TS/-11-02). Использование пентадецилонитрила приводит в увеличению эффективности очистки на 10-12%;

пентадецилонитрил использован и внедрен в практику Узбекско-Китайского совместного предприятия «Diamond Glass» (справка Узбекско-Китайского совместного предприятия «Diamond Glass» от 23 августа 2018 года №56) в качестве поверхностно-активного вещества. Использование пентадецилонитрила в качестве поверхностно-активного вещества в процессе промывания стекла приводит к повышению эффективности на 12 % и дает возможность использовать местное сырье.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты исследования доложены и обсуждены на 7 международных и 8 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, из них 3 научные статьи в республиканских журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций (PhD), 1 в зарубежных журналах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из 122 страниц, введения, трех глав и текста заключения, списка использованной литературы и приложения.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются

объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Методы синтеза нитрилов**» приводится анализ научной литературы посвященной каталитическому синтезу различных алифатических нитрилов. Литературные данные объединены и сделаны научно-аналитические выводы, а также на основе анализа данных литературы определены цели, задачи, актуальность и значимость диссертационной работы.

Во II главе диссертации «**Методика каталитического синтеза высокомолекулярных нитрилов**» описана схема проточной каталитической установки реакции, методики проведения эксперимента, методы газожидкостной хроматографии, хромато масс-спектроскопические методы анализа жидких продуктов реакции а также методы приготовления катализаторов.

В III главе диссертации «**Термодинамика и кинетика каталитического синтеза высокомолекулярных нитрилов**» рассмотрены термодинамика, макрокинетика и кинетика синтеза высокомолекулярных нитрилов из соответствующих спиртов и аммиака.

*Изучение термодинамики синтеза высокомолекулярных нитрилов из спиртов и аммиака.* При цианировании высокомолекулярных спиртов могут протекать следующие параллельные реакции:

1.  $R-CH_2OH + NH_3 = R-CN + H_2O + 2H_2$
2.  $R-CH_2OH + NH_3 = R-CH_2NH_2 + H_2O$
3.  $R-CH_2OH = R-CHO + H_2O$
4.  $R-CH_2OH + H_2 = R-CH_3 + H_2O$
5.  $2NH_3 = N_2 + 3H_2$

Следует указать что, в литературе отсутствуют значения величины энергии Гиббса для многих органических веществ. Для расчета константы равновесия реакций необходимо знать значение величины энергии Гиббса. Для тех органических веществ, у которых отсутствуют значения величины константы Гиббса, её значения были вычислены методикой, предложенной Ван-Кревелином и Чермином. С помощью энергии Гиббса для каждого компонента был произведен расчет константы равновесия.

Термодинамические расчеты 2 показали, что реакция цианирования пентодецилового спирта с аммиаком с точки зрения термодинамики начинается выше  $600^0K$ , так как начиная с этой температуры логарифм константы равновесия имеет положительное значение. Образование аминов имеет другую закономерность. Расчеты показали что с повышением температуры вероятность образования аминов падает. В изученном интервале температур вероятность образования альдегидов невелика.

Таблица №1

Значения  $\lg K_p$  для параллельно идущих реакций

Реакция	300 <sup>0</sup> K	400 <sup>0</sup> K	500 <sup>0</sup> K	600 <sup>0</sup> K	700 <sup>0</sup> K	800 <sup>0</sup> K
$R-CH_2OH + NH_3 = R-CN + H_2O + 2H_2$	$-1,9 \cdot 10^{14}$	$-2,5 \cdot 10^8$	$-7,5 \cdot 10^4$	4,46	$2,39 \cdot 10^2$	$5,11 \cdot 10^3$
$R-CH_2OH + NH_3 = R-CH_2NH_2 + H_2O$	4,5	0,1	-1,1	-1,3	-2,5	-3,1
$R-CH_2OH = R-CHO + H_2$	$-3,4 \cdot 10^7$	$-1,11 \cdot 10^4$	$-9,51 \cdot 10^1$	-3,7	2,7	14,8
$R-CH_2OH + H_2 = R-CH_3 + H_2O$	$1,41 \cdot 10^{15}$	$1,11 \cdot 10^{12}$	$4,01 \cdot 10^9$	$5,11 \cdot 10^7$	$4,81 \cdot 10^6$	$7,41 \cdot 10^5$
$2NH_3 = N_2 + 3H_2$	$-3,61 \cdot 10^5$	$-3,01 \cdot 10^1$	$1,11 \cdot 10^1$	$6,81 \cdot 10^2$	$1,21 \cdot 10^4$	$1,21 \cdot 10^5$

С повышением температуры ускоряется реакция разложения аммиака на азот и водород. В связи с этим реакцию цианирования спиртов с аммиаком рекомендуем провести при более высоких мольных соотношениях исходных веществ по сравнению со стехиометрией.

*Подбор катализатора для реакции цианирования пентодецилового спирта с аммиаком.* Как известно из литературных данных, катализаторы, содержащие в своем составе оксид меди, в частности промышленный катализатор СНМ-1 обладает высокой каталитической активностью в реакции цианирования алифатических и ароматических спиртов  $C_2-C_{12}$  аммиаком. Учитывая этот фактор при подборе катализатора в реакции цианирования высших спиртов мы упирались на те контакты, где содержится оксид меди. Методами осаждения и пропитки были приготовлены различные катализаторы, содержащие в своем составе оксида меди. В реакциях цианирования высших спиртов кроме них дополнительно изучалась каталитическая активность ряда промышленных катализаторов, выпускаемый ПО «Электрохимпром» из города Чирчик.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что в присутствии всех изученных катализаторов образуется высокомолекулярные нитрилы, но естественно с различными выходами. Самый низкий выход нитрила в изученных условиях наблюдался в присутствии промышленного катализатора ОХК-02. В его присутствии выход высокомолекулярных нитрилов составляет всего 10,8%. Самый высокий выход нитрила (78,5%) достигнут в присутствии промышленного катализатора НТК-4. В связи с этим все последующие эксперименты по изучению макрокинетических и кинетических экспериментов проводились в присутствии катализатора НТК-4.

*Исследование макрокинетики реакции цианирования высокомолекулярных спиртов с аммиаком.* При изучении макрокинетических закономерностей необходимо изучать зависимость степени превращения спирта в нитрил от величины линейной скорости потока и диаметра катализатора.

Эксперименты проводились при атмосферном давлении, при парциальном давлении исходного спирта 0,014 МПа и аммиака 0,086 МПа в интервале температур 350-400<sup>0</sup>С.

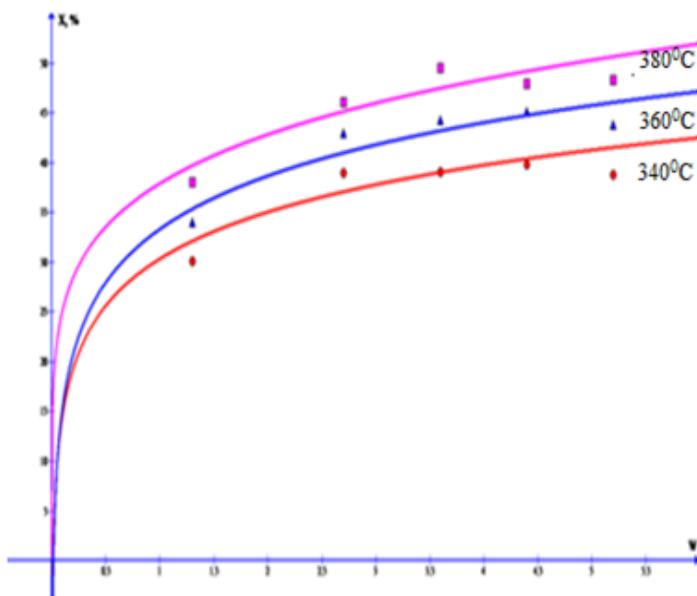


Рисунок №1. Зависимость степени превращения пентадецилового спирта в пентадецилонитрил от величины линейной скорости газового потока ( $v=30,8$  моль/кг.кат.час)

Опыты проводились в интервале скорости потока 1,3-5,2 см/сек. При этом величина удельной скорости подачи спирта составляла 15,3 моль/кг.кат.час. Линейная скорость газового потока изменялась за счёт изменения количества подаваемой спирто-аммиачной смеси. Постоянство удельной объёмной скорости при этом сохранялось постоянным за счет соответствующего

изменения количества катализатора. Полученные при этом результаты представлены на рисунке №1 .

Таблица №2

Влияние величины диаметра катализатора на степень превращения пентадецилового спирта в пентадецилонитрил.  $t= 340$  °С

№	Удельная скорость спирта, моль / кг. кат. час	Диаметр катализатора, мм.	Общая степень превращения спирта, %	Степень превращения спирта, %	
				В нитрил	В другие
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

Как видно из данных рисунка №1 в интервале линейной скорости газового потока 1,3-2,7 см/сек резко возрастает степень превращения спирта в нитрил. Дальнейшее увеличение скорости газового потока не влияет на степень превращения. Из этого следует, что в интервале величины линейной скорости 1,3-2,7 см/сек реализуется внешне диффузионная область. В этих условиях не допускаются проводить кинетические эксперименты. Для выявления влияния наружной диффузионной области, нами изучена зависимость степени превращения спирта в нитрил, от величины диаметра

катализатора. Опыты проводились при атмосферном давлении, при парциальном давлении исходного спирта 0,014 МПа и аммиака 0,086 МПа в интервале температуры 340-380<sup>0</sup>С. Полученные результаты представлены в таблице №2.

Как видно из данных таблицы №2, в изученном интервале температур и диаметра катализатора, степень превращения спирта в нитрил не зависит от диаметра катализатора. Из этого следует что в изученных условиях реакция протекает в кинетической области.

*Изучение кинетических закономерностей реакции цианирования высших молекулярных спиртов аммиаком.* В проточных реакторах при высоких степенях превращения исходных веществ по слою катализатора наблюдаются градиенты концентраций. В этом случае предлагаемое

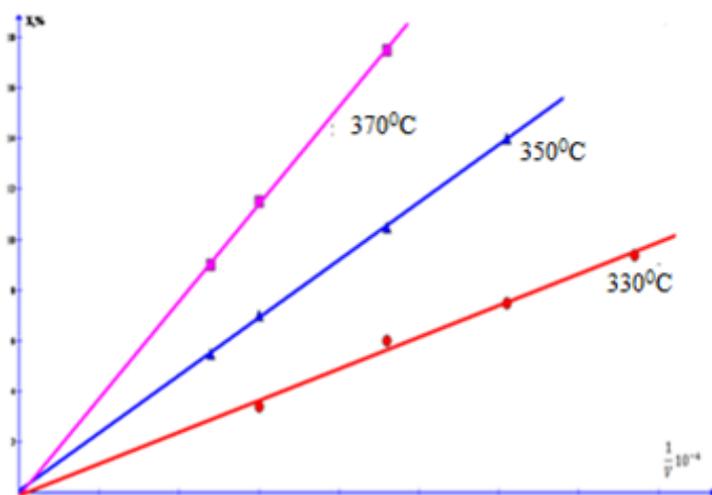


Рисунок №2. Зависимость степени превращения пентадецилового спирта в пентадецилонитрил от условного времени контакта для различных температур  $P_{\text{общ}}=0,1$  МПа,  $P_{\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}}=0,014$  МПа

кинетическое уравнение интегрируется. Хауген и Уотсон предложили работать с очень тонким слоем катализатора, где отсутствует градиент концентраций. Достоинством этого метода является то, что параметры предлагаемого кинетического уравнения определяются непосредственно из экспериментальных данных. В этом случае реализуется условия дифференциального реактора. Полученные экспериментальные данные представлены на

рисунке №2. Как видно из данных рисунка №2, в координатах  $\frac{1}{v} - x$  в интервале объемной скорости 100-396 моль/кг.кат.час. реализуется условия дифференциального реактора. В выбранных условиях с целью изучения кинетических закономерностей были проведены ряд экспериментов по изучению зависимости степени превращения исходного спирта в нитрил от парциальных давлений исходных веществ (спирт и аммиак) и продуктов (нитрил, водород, вода).

В таблице № 3 представлены результаты по изучению влияния парциального давления исходного спирта.

Таблица №3

Влияние парциального давления пентадецилового спирта на процесс его цианирования аммиаком при различных удельных скоростях подачи и температурах ( $P_{\text{общ}}=0,1\text{МПа}$ ,  $P_{\text{NH}_3}=0,078\text{МПа}$ ).

Удельная скорость подачи спирта, моль/кг. кат.соат	Парциальное давление спирта, МПа	Превращение спирта в нитрил, %			Скорость образование пентадецилонитрила, мол/кг.кат. час		
		Температура, °С					
		330	350	370	330	350	370
396	0,007	-	6,5	10,0	-	27,0	42,0
306	0,007	4,5	9,0	12,5	14,7	29,3	40,8
197	0,007	6,5	12,5	-	14,1	27,1	-
143	0,007	9,5	-	-	15,5	-	-
110	0,007	11,0	-	-	14,3	-	-
396	0,014	-	6,0	9,0	-	25,0	37,4
306	0,014	3,5	7,0	11,5	11,4	22,8	37,5
197	0,014	6,0	10,5	17,5	13,0	22,9	38,0
143	0,014	7,5	14,0	-	12,2	22,8	-
396	0,019	-	4,5	7,5	-	18,6	31,2
306	0,019	-	6,0	10,0	-	19,6	32,6
197	0,019	4,5	8,0	14,5	9,8	20,6	31,5
143	0,019	6,0	11,5	-	9,8	18,8	-
110	0,019	8,0	-	-	10,4	-	-

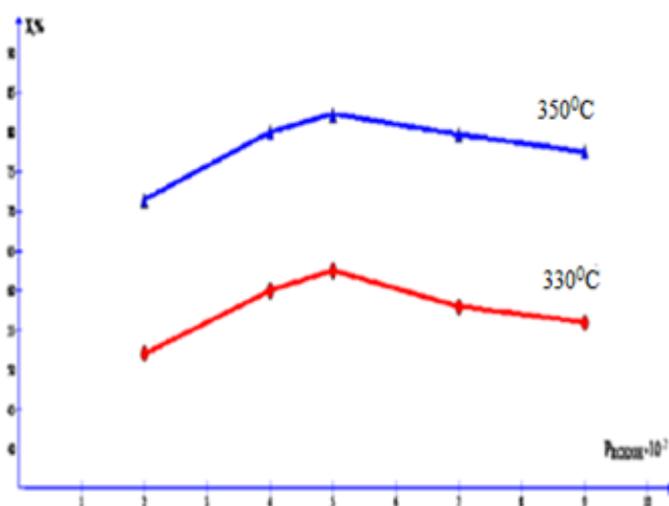


Рисунок №3. Зависимость степени превращения пентадецилового спирта в пентадецилонитрил от его парциального давления при постоянной удельной скорости подачи  $v=15,38$  моль/кг.кат.час,  $P_{\text{NH}_3}=0,078$  МПа

Как видно из данных таблицы №3, при изменении парциального давления спирта от 0,007 до 0,019 МПа в изученном интервале температуры и объема скорости, уменьшается степень превращения спирта в нитрил. В связи с этим представлялось провести эксперименты в более широком интервале. Дополнительные эксперименты проводились в интервале парциальных давлений 0,002-0,009 МПа при температурах 330-350°C. Полученные результаты представлены на рисунке №3.

Из данных рисунка №3 следует, что при постоянном значении объемной скорости, зависимость степени превращения спирта в нитрил от его парциального давления носит экстремальный характер с максимумом. Такие закономерности характерны для механизмов с участием двух активных центров катализатора или же с участием двух адсорбционных частей на поверхности катализатора. Экспериментально было установлено что изменение парциальных давлений аммиака, водорода а также нитрила не влияет на степень превращения спирта в нитрил.

Парциальное давление воды варировало в интервале 0,002-0,006 МПа. Для постоянства парциального давления спирта и аммиака, в реакционную зону добавляли необходимое дополнительное количество азота. Полученные данные представлены на таблице №4.

Таблица №4

Влияние парциального давления воды на процесс цианирования пентадецилового спирта аммиаком при различных удельных скоростях подачи и температурах ( $P_{\text{общ}}=0,1\text{МПа}$ ,  $P_{RCH_2OH} = 0,007\text{МПа}$ ,  $P_{NH_3}=0,078\text{МПа}$ )

Удельная скорость подачи спирта, мол/кг. кат.соат	Париальное давление воды, МПа	Превращение спирта в нитрил, %			Скорость образования пентадецилонитрила, мол/кг.кат. час		
		Температура, °С					
		330	350	370	330	350	370
396	0,002	-	4,5	9,0	-	18,7	37,4
306	0,002	-	6,0	10,5	-	19,5	34,2
197	0,002	4,5	9,0	15,5	9,8	19,5	33,6
143	0,002	6,0	12,0	-	9,6	19,5	-
110	0,002	7,5	15,0	-	9,8	19,3	-
396	0,004	-	-	6,0	-	-	24,9
306	0,004	-	4,5	7,5	-	14,7	24,4
197	0,004	-	7,0	11,5	-	15,2	24,9
143	0,004	4,5	10,0	15,0	7,3	16,3	24,5
110	0,004	6,0	12,5	-	7,5	15,9	-
396	0,006	-	-	4,0	-	-	16,6
306	0,006	-	3,5	6,0	-	11,4	19,7
197	0,006	-	6,0	9,5	-	13,0	20,6
143	0,006	3,5	7,0	12,5	5,7	11,4	20,3
110	0,006	5,0	10,0	15,5	6,5	13,0	20,1

Как видно из данных таблицы №4, добавление воды в изученном диапазоне параметров резко уменьшает выход нитрила. Например, при температуре 370°С и удельной объемной скорости спирта 306

моль/кг.кат.час., увеличение парциального давления воды от 0,002 до 0,006 МПа приводит к уменьшению выхода нитрила на 4,5% (от 10,5 до 6%).

*Подбор кинетического уравнения и вычисление значения констант.* Сопоставление кинетических закономерностей при цианировании алифатических и ароматических спиртов в присутствии сульфидных и оксидных катализаторов и полученных нами результатов, выявили следующие общие выводы: с ростом парциального давления спирта снижается скорость реакции образования нитрила, при этом зависимость выхода нитрила от парциального давления спирта при постоянной удельной скорости его подачи имеет вид кривой с максимумом. Изменение концентраций аммиака, нитрила и водорода не оказывает существенного влияния на степень превращения спирта в нитрил, а вода в значительной степени снижает скорость его цианирования. Исходя из этого можно предложить, что несмотря на различия в структуре исходного спирта, а также состава катализаторов, механизм образования высокомолекулярных нитрилов из соответствующих спиртов и аммиака идентичен выявленному ранее механизму образования алифатических и ароматических нитрилов. Тогда принципиальную стадийную схему образования высокомолекулярных нитрилов можно представить следующим образом:

1.  $R-CH_2OH + Z \leftrightarrow R-CH_2OHZ$
2.  $NH_3 + Z \leftrightarrow NH_3Z$
3.  $R-CH_2OHZ + Z \rightarrow R-CHOZ + H_2 Z$
4.  $R-CHOZ + NH_3Z \leftrightarrow R-CH=NHZ + H_2OZ$
5.  $R-CH=NHZ + Z \leftrightarrow R-CNZ + H_2 Z$
6.  $R-CNZ \leftrightarrow R-CN + Z$
7.  $H_2OZ \leftrightarrow H_2O + Z$
8.  $H_2 Z \leftrightarrow H_2 + Z$

где,  $R - C_{14}H_{29}$ ,  $Z$ - активный центр катализатора.

Как и ранее, в качестве лимитирующей стадии схемой предусматривается дегидрирование исходного спирта с участием двух активных центров катализатора. Выявленной лимитирующей стадии соответствует следующее кинетическое уравнение:

$$W = \frac{k K_{RCH_2OH} P_{RCH_2OH}}{(1 + K_{RCH_2OH} P_{RCH_2OH} + K_{H_2O} P_{H_2O})^2} \quad (1)$$

где,  $W$  – скорость реакции образование пентадецилонитрила, моль/кг.кат.соат;

$k$  – константа скорости реакции, моль/кг.кат.соат;

$K_{RCH_2OH} P_{RCH_2OH}$  – коэффициент адсорбции и парциальное давление пентадецилового спирта,  $M\text{Па}^{-1}$ , МПа, соответственно;

$K_{H_2O} P_{H_2O}$  – коэффициент адсорбции и парциальное давление воды,  $M\text{Па}^{-1}$ , МПа, соответственно.

Представлялось необходимым проверить применимость уравнения (1) для описания кинетических закономерностей, полученных в условиях

реализации дифференциального реактора. Для этой цели уравнение (1) преобразуем в уравнение прямой линии:

$$\sqrt{\frac{P_{RCH_2OH}}{W}} = \frac{1}{\sqrt{k K_{RCH_2OH}}} + \sqrt{\frac{K_{RCH_2OH}}{k}} * P_{RCH_2OH} \quad (2)$$

При добавлении в зону реакции воды уравнение (2) примет вид:

$$\sqrt{\frac{P_{RCH_2OH}}{W}} = \frac{1 + K_{RCH_2OH} P_{RCH_2OH}}{\sqrt{k K_{RCH_2OH}}} + \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{k K_{RCH_2OH}}} * P_{H_2O}^0 \quad (3)$$

где,  $P_{H_2O}^0$  – парциальное давление вводимой в реакцию воды, МПа.

Если кинетические уравнения (2) и (3) справедливы для описания экспериментальных данных, то в координатах

$\sqrt{\frac{P_{RCH_2OH}}{W}} - P_{RCH_2OH}$  и

$\sqrt{\frac{P_{RCH_2OH}}{W}} - P_{H_2O}^0$ , соответс-

твенно, экспериментальные данные должны укладываться на прямые линии. Для проверки этого предложения воспользуемся результатами, приведенными в таблица 2 и 3.

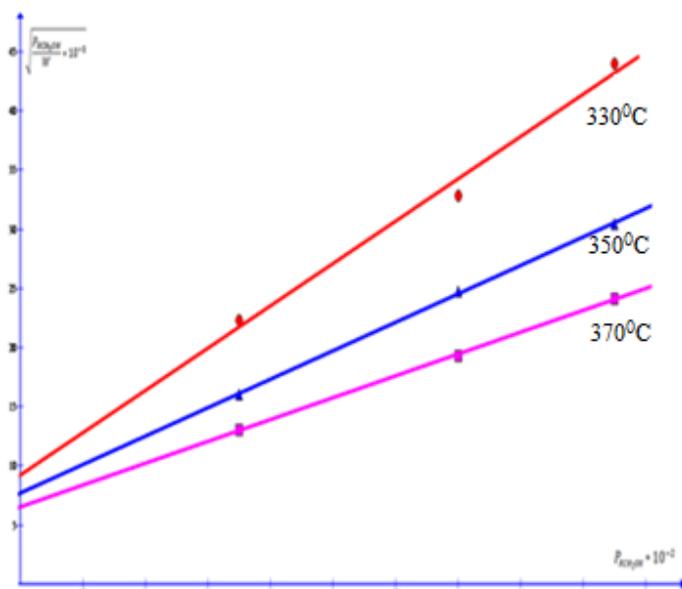


Рис.4.Обработка экспериментальных данных в координатах уравнения 2.

Графическая обработка этих данных координатах уравнений (2) и (3) представлены на рис. 4 и 5.

Из данных рис. 4 и 5 видно, что при изменении парциального давления пентадецилового спирта и воды, экспериментальные результаты хорошо укладываются на прямые линии в приведенных выше координатах. Следовательно, наблюдаемые кинетические закономерности могут быть описаны уравнением (1). Приведенные на рис. 4 и 5 данные позволили вычислить адсорб-

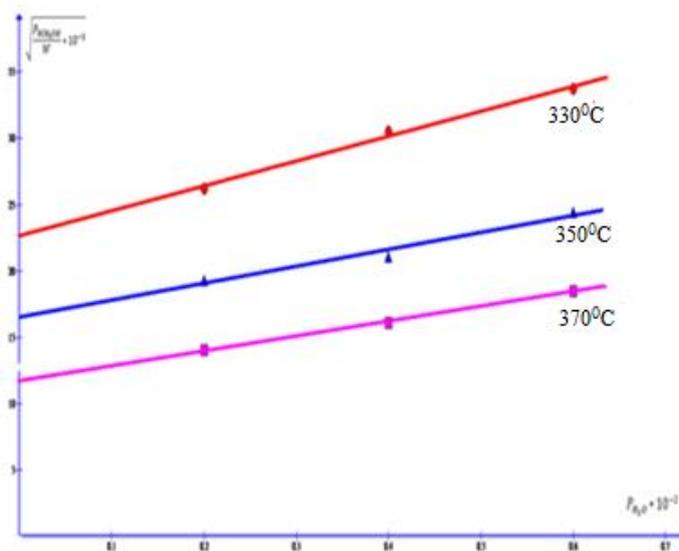


Рис.5.Обработка экспериментальных данных в координатах уравнения 3.

ционные коэффициенты пентадецилового спирта и воды, а также константы скорости реакции, значение которых приведены в таблице №5.

Таблица №5

Значение кинетических констант для различных температур

№	Температура, °С	$k \pm 5$ , моль/кг.кат.соат	$K_{RCH_2OH} \pm 5$ , МПа <sup>-1</sup>	$K_{H_2O} \pm 5$ , МПа <sup>-1</sup>
1.	330	58,0	185,0	220,0
2.	350	108,0	170,0	195,0
3.	370	170,0	160,0	174,0

По значениям зависимости приведенных в таблицы №5 констант от температуры были определены энергия активации, теплоты адсорбций пентадецилового спирта и воды, которые составили  $63,0 \pm 2,0$  кДж/моль,  $10,0 \pm 0,4$  кДж/моль,  $14,5 \pm 0,4$  кДж/моль, соответственно.

*Исследование кинетики реакции цианирования пентадецилового спирта аммиаком при глубоких степенях превращения.* Представлялось необходимым дополнительно проверить применимость полученного уравнения (1) для описания кинетики реакции цианирования пентадецилового спирта аммиаком для более глубоких степеней превращения. Уравнение (1) с учетом степени превращения исходного спирта можно представить в следующем виде:

$$W = \frac{k K_{RCH_2OH} P_0 (1 - x)}{[1 + K_{RCH_2OH} P_0 (1 - x) + K_{H_2O} P_0 x]^2} \quad (4)$$

где,  $P_0$  – начальное парциальное давления спирта, МПа.

$x$  – степень превращения спирта.

После интегрирование уравнения (4) имеем:

$$\tau = \frac{1}{v} = \frac{1}{k K_{RCH_2OH}} \left\{ \frac{(1 + P_0 K_{H_2O})^2}{P_0} \ln \frac{1}{1 - x} - (K_{H_2O} - K_{RCH_2OH}) * \right. \\ \left. * (2 + K_{H_2O} P_0 + K_{RCH_2OH} P_0) x - 0,5 P_0 x^2 (K_{H_2O} - K_{RCH_2OH})^2 \right\} \quad (5)$$

Используя значения констант скорости реакции и адсорбционных коэффициентов пентадецилового спирта и воды, приведенных в таблице №5, с помощью уравнения (5) был произведен расчет условного времени контакта для температур 330, 350 и 370°С.

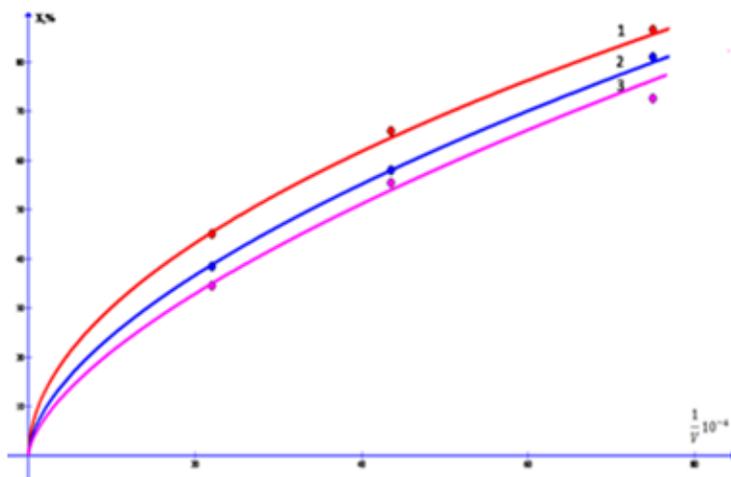


Рисунок №4. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по влиянию парциального давления пентадецилового спирта на степень его превращения в пентадецилонитрил ( $T=350^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{об}}=0,1$  МПа,  $P_{\text{NH}_3}=0,078$  МПа, 1-  $P_{\text{RCH}_2\text{OH}}=0,007$  МПа, 2-  $P_{\text{RCH}_2\text{OH}}=0,014$  МПа, 3-  $P_{\text{RCH}_2\text{OH}}=0,019$  МПа)

В качестве иллюстрации на рис.6 представлено сопоставление расчетных и экспериментальных данных по влиянию парциального давления спирта на степень превращения его в нитрил для температуры  $350^{\circ}\text{C}$ . Как видно из рис. 6 эти величины хорошо согласуются между собой (величина среднеквадратичного отклонения составляет 12,3%), что указывает на возможность применения интегральной формы уравнения (4) для

глубоких степеней превращения исходного спирта.

*Оптимизация синтеза высокомолекулярных нитрилов из спиртов и аммиака.* Для оптимизации процесса синтеза пентадецилонитрила из пентадецилового спирта и аммиака в присутствии разработанного катализатора было использовано уравнение (5). Используя константы, приведенные таблице №5, а также найденные значения энергии активации и теплоты адсорбции по уравнению (5) для степени превращения 0,95 была рассчитана зависимость удельной скорости подачи спирта от величины его парциального давления в диапазоне температур  $350\text{-}400^{\circ}\text{C}$ . Результаты расчетов приведены на рис. 7.

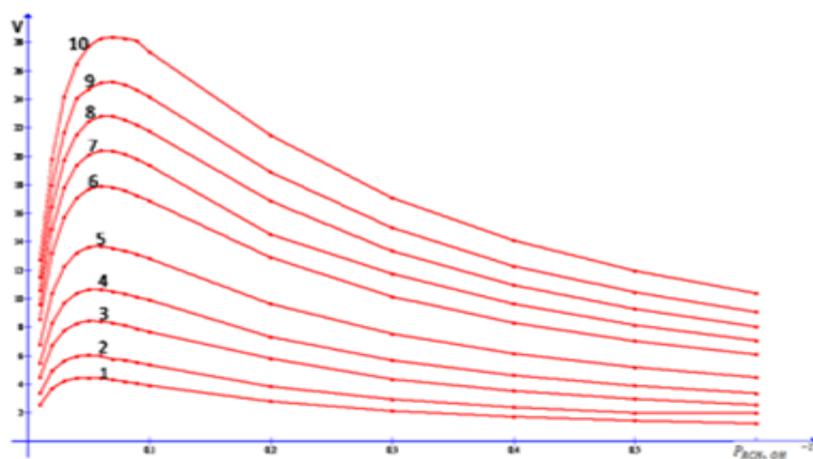


Рисунок 7. Зависимость удельной скорости подачи при степени превращения 0,95 от парциального давления спирта, рассчитанная по уравнению 5.

(1- $330^{\circ}\text{C}$ , 2- $340^{\circ}\text{C}$ , 3- $350^{\circ}\text{C}$ , 4- $360^{\circ}\text{C}$ , 5- $370^{\circ}\text{C}$ , 6- $380^{\circ}\text{C}$ , 7- $385^{\circ}\text{C}$ , 8- $390^{\circ}\text{C}$ , 9- $395^{\circ}\text{C}$ , 10- $400^{\circ}\text{C}$ )

На основании указанных данных был осуществлен ряд экспериментов по синтезу пентадецилонитрила из пентадецилового спирта и аммиака в интервале температур 380-400<sup>0</sup>С. Выбор этого интервала обусловлен тем, что при более высоких температурах образуется значительное количество побочных продуктов, а при более низких, снижается производительность катализатора. Парциальное давление спирта, при этом находилось на уровне 0,007МПа, аммиака 0,093 МПа. Полученные результаты представлены в таблице №6.

Таблица №6

Результаты цианирования пентадецилового спирта аммиаком в условиях, рассчитанных по уравнению (5)

Температура , °С	Удельная скорость подачи спирта, моль/кг.кат.соат.	Степень превращение спирта в нитрил,%	Производительность катализатора, моль/кг.кат.соат.
380	17,8	95,1	16,9
385	20,0	96,0	19,2
390	22,9	95,3	21,8
395	26,0	92,5	24,1
400	28,5	83,0	23,6

Из таблицы №6 следует, что наилучшими условиями для синтеза пентадецилонитрила являются: температура 395<sup>0</sup>С, парциальное давление спирта 0,007 МПа, аммиака 0,093 МПа, удельная скорость подачи спирта 26,0 моль/кг.кат.час. В этих условиях степень превращения в нитрил (при незначительном расходе пентадецилового спирта на образование побочных продуктов) достигает 92,5% и производительность по целевому продукту (24,1 моль/кг.кат.час).

Таким образом, предложено кинетическое уравнение, адекватно описывающее закономерности для высоких степеней превращения и оптимизированы условия синтеза.

На основе проведенных исследований по теме “Каталитический синтез высших нитрилов” сделаны следующие

### ВЫВОДЫ

1. Подобран катализатор на основе оксидов меди, цинка, хрома и алюминия для синтеза высокомолекулярных нитрилов, характеризующийся высокой активностью, селективностью и производительностью, оценены его каталитические свойства. Подбор данного катализатора НТК-4 объясняется тем, что степень превращения спирта в нитрил составляет по его действию 78,5%.

2. На основании изучения термодинамики реакции установлено, что реакция цианирования пентадецилового спирта с аммиаком начинается при температуре выше 600<sup>0</sup>К .

3. Впервые оценена макрокинетика реакции цианирования высокомолекулярных спиртов и доказано, что кинетическая область находится при скорости потока газа больше 2,7 см/сек и величин катализатора в пределах 0,5-3,0 мм.

4. В условиях реализации дифференциального реактора с ростом парциального давления спирта снижается скорость реакции образования нитрила, при этом зависимость выхода нитрила от парциального давления спирта при постоянной удельной скорости его подачи имеет вид кривой с максимумом, принимая в качестве лимитирующей стадии дегидрирование исходного спирта с участием двух активных центров катализатора предложен механизм протекания реакции.

5. Предложено адекватное кинетическое уравнение реакции превращения высокомолекулярных спиртов в соответствующие нитрилы и на его основе оценены кинетические параметры (константа скорости, адсорбционные коэффициенты спирта и воды). Установлено, что уравнение адекватно описывает закономерности в более глубоких степенях превращения (30-100%) и выбраны оптимальные условия синтеза.

6. Разработан газохроматографический метод качественного и количественного анализа продуктов цианирования высокомолекулярных спиртов, при этом относительная ошибка количественного анализа компонентов смеси составляет 1,0-1,5%.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES  
PhD. 28.02.2018.K.02.05 AT SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

---

**SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

**Muradova Dilafuz Kadirovna**

**SYNTHESIS OF HIGH NITRILES**

**02.00.04 – Physical chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT OF  
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMICAL SCIENCES**

**Samarkand – 2018**

**The theme of dissertation doctor of philosophy (PhD) was registered in the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2018.1.PhD/K91**

The dissertation has been carried out at the Samarkand State University.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online [www.tkti.uz](http://www.tkti.uz) Scientific Council and on the website «ZiyoNet» information-education portal ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)).

**Scientific supervisor:**

**Muhamadiyev Nurali Kurbanaliyevich**  
Doctor of chemical sciences, professor

**Official pponents:**

**Yunusov Miraxmad Pulatovich**  
Doctor of chemical sciences, professor

**Eshmamatova Nodira Baxromovna**  
Doctor of chemical sciences, docent

**Leading organization**

**Tashkent Institute of Chemical Technology**

The defense dissertation will take place on “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2018 at «\_\_\_» o clock at the meeting of the Scientific Council on awarding scientific degrees of PhD.28.02.2018.K.02.05. at Samarkand State University (address: 140104, Samarkand city, University Blvd., 15, Department of Physics-Chemistry, 3<sup>rd</sup> floor, room 305. Ph: (99866) 239-11-40, fax; (99866) 239-11-40. e-mail: [devonxona@samdu.uz](mailto:devonxona@samdu.uz))

The dissertation has been registreted at the Information Resourse Centre of the Samarkand State University №\_\_ (Address; 140104, Samarkand city, University Blvd., 15, IRC, Ph.: (99866) 239-11-51. E-mail: [m\\_nasrullaeva@mail.ru](mailto:m_nasrullaeva@mail.ru))

The abstract of the dissertation has been distributed on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 y.  
Protocol at the register №\_\_ dated «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 y.

**A.M.Nasimov**

Chairman of the Scientific Council for  
awarding scientific degrees,  
doctor of technical sciences

**Kh.T.Trobov**

Scientific Secretary of the Scientific Council  
for awarding scientific degrees,  
candidate of chemical sciences, docent

**M.D.Davronov**

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific  
Council for awarding scientific degrees,  
doctor of chemical sciences, professor

## INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

**The aim of research work** is to evaluate thermodynamically and kinetically the proceeding of the catalytic cyanidation reaction of aliphatic alcohols containing C<sub>15</sub>-C<sub>16</sub> carbon atoms with ammonia.

**The object of the research work** is pentadecyl alcohol, ammonia, catalysts obtained by various methods.

**The scientific novelty of the research work** is as follows:

in a big temperature range and at different ratios of the starting materials, the synthesis reaction of the target nitrils from aliphatic alcohols C<sub>15</sub>-C<sub>16</sub> is studied thermodynamically justified;

the catalytic activity of a number of industrial and laboratory catalysts prepared by various method in the cyanidation reaction of C<sub>15</sub>-C<sub>16</sub> aliphatic alcohols with ammonia has been evaluated and NTK-4 was chosen as a highly efficient catalyst;

the macrokinetics of the catalytic cyanidation reaction of higher aliphatic alcohols has been evaluated and it was registered the presence of kinetic region in the interval of the gas flow speed bigger than 2,7 m/sec and of catalyst size of 0,5-3,0 mm;

under the differential reactor, due to the change in the partial pressures of the initial and final products of the reaction the kinetic regularities of the process were evaluated and the conditions for the synthesis of higher nitrils were optimized.

**Implementation of the research results.** Based on the results obtained on the catalytic synthesis of higher nitriles: in the JV "Mubarek Gas Processing Plant", pentadecyl nitrile was used as a foam-fading agent in the purification of natural gas from acidic components H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>. (reference of the JV "Mubarek Gas Processing Plant" of November 1, 2018 №. 897-TS/-11-02). As a result the use of pentadecyl nitrile as a foam-fading results in an increase in cleaning efficiency of natural gas from acidic components up to 10-12%;

pentadecyl nitrile has been used as surface active substance in Uzbekistan-China JV "Diamond Glass" and implemented in practice (reference of the Uzbek-Chinese joint venture «Diamond Glass» of August 23, 2018 №56). As a result the application of pentadecyl nitrile as a surface active substance increased the elasticity of glass-ware by 12% and allowed to use local raw materials.

**The structure and volume of the thesis.** The dissertation structure consists of an introduction, three chapters, conclusions, list of references and applications. The volume of the dissertation is 122 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I часть; I part)**

1. Muradova D.K., Muxamadiyev N.K., Murodov K.M., Anvarov T.U. Yuqori molekulyar nitrillarning spirtlardan sintez qilish reaksiyasi termodinamik qonunlarini o'rganish // SamDU ilmiy axborotnomasi. – 2017. - №3(103). - B.32-36 (02.00.00; № 9).
2. Muradova D.K., Muxamadiyev N.K., Murodov K.M., Anvarov T.U. Macrokinetic and kinetic regularities of cyanidation reaction of higher aliphatic alcohols // International Journal of Engineering Sciences & Research Technology IJESRT 7(3). -March 2018.–P.443-448. (Global Impact Factor, 2015: 0,786).
3. Muradova D.K., Muxamadiyev N.K., Murodov K.M., Anvarov T.U. Yuqori molekulyar nitrillar sintezi uchun katalizator tanlash // SamDU ilmiy axborotnomasi. – 2018. - №5(111). - B.134-137 (02.00.00; № 9).
4. Muradova D.K., Muxamadiyev N.K., Murodov K.M., Anvarov T.U. Yuqori molekulyar nitrillar sintezini maqbullashtirish // SamDU ilmiy axborotnomasi. – 2018. - №5(111). - B.131-134 (02.00.00; № 9).

**II бўлим (II часть; II part)**

5. Мурадова Д.К. Термодинамические закономерности реакции цианирования высших спиртов// Мат. XIX межд.конф Ломоносов-2012. – Москва. -2012. –С.492.
6. Мурадова Д.К., Муродов К.М., Мухамадиев Н.К. Разработка газохроматографического метода анализа жидких продуктов синтеза высших нитрилов // Материалы I Республ. конф.с международным участием «Зеленая химия». – Самарканд. – 2012. –С.357-358.
7. Мурадова Д.К. Изучение реакции каталитического цианирования C<sub>15</sub>-C<sub>16</sub> спиртов аммиаком // Материалы I Республ. конф.с международным участием «Зеленая химия». – Самарканд. – 2012. –С.116-117.
8. Мурадова Д.К., Мухамадиев Н.К., Муродов К.М. Юкори молекуляр нитриллар каталитик синтези // Кимё ва кимёнинг долзарб муаммолари. Республика илмий-амалий конференция материаллари. II-тўплам. – Урганч. -2012. –Б.134-135.
9. Мурадова Д.К., Муродов К.М. Термодинамические закономерности реакции цианирования высших спиртов // Мат. XXXI конф. по хим. кинетики. –Москва.- 2013. –С.32.
10. Muradova D.K., Muxamadiyev N.K., Murodov K.M., Yusupova Z. Yuqori molekulyar spirtlarning sianlash reaksiyasining makrokinetik va kinetik qonuniyatlarini o'rganish // SamDU ilmiy axborotnomasi. - 2014. - № 1(83). - B.80-83.

11. Мурадова Д.К., Юсупова З.Ш. Кинетические закономерности реакции цианирования высших алифатических спиртов // Материалы 52-й международной научной студенческой конференции Мнск. 11-18 апреля. -Химия. -Новосибирск. -2014. –С.20.
12. Мурадова Д.К., Мухамадиев Н.К., Муродов К.М., Юсупова З. Юкори молекуляр нитриллар каталитик синтези махсулотларини газохроматогафик тахлил этиш // “Аналитик киме фанининг долзарб муаммолари” IV Респ. Конф. Материаллари. –Термез. -2014. –Б.187.
13. Муродов К.М., Мурадова Д.К., Мухамадиев Н.К. Каталитический синтез высших нитрилов из соответствующих спиртов и аммиака // Материалы межд. конфер. “Проблемы физики и химии полимерных композитов а также технологии конст. материалов”. –Наманган. -2017. –С-35-36.
14. Муродов К.М., Мурадова Д.К., Мухамадиев Н.К. Нитрилы – исходные вещества для получения аминов // Материалы межд. конфер. “Достижения проблемы и совр. тенд.развития горно-металл. Комплекса”. –Навои. -2017. –С.306.
15. Мурадова Д.К., Мухамадиев Н.К., Муродов К.М. Газохроматографик усулда юкори молекуляр спиртларнинг цианлаш реакциясининг макрокинетик қонуниятларини ўрганиш // Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари. Республика илмий-амалий анжуман материаллари. –Термиз. -26-28 апрел 2017. –Б.340-241.
16. Мурадова Д.К., Анваров Т.У. Макрокинетика реакции цианирование высших спиртов // XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. –Москва. - 12-15 марта 2018. –С.109.
17. Мурадова Д.К., Мухамадиев Н.К., Муродов К.М. Нитрилы-исходные вещества для получения аминов // XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. –Москва. - 12-15 марта 2018. –С.108.
18. Мурадова Д.К., Муродов К.М., Мухамадиев Н.К., Анваров Т.У. Юкори молекуляр спиртларнинг каталитик цианлаш реакциясини саноат катализаторлари иштирокида ўрганиш // “ Нефть ва газ комплексида бурғилаш, қазиб олиш ва қайта ишлаш жараёнларининг замонавий технологиялари” мавзусида республика илмий-техник анжумани материаллари. 27-28 апрел . - Қарши. -2018. –Б.168-171.
19. Мурадова Д.К., Мухамадиев Н.К., Муродов К.М., Анваров Т.У. Нитрилы-исходные вещества для получения пав // “Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни” мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани материаллари (2018 йил 24-25 май) 1 қисм. –Самарқанд. -2018. –Б.57-59.



Автореферат Самарқанд давлат университети «СамДУ илмий тадқиқотлар ахборотномаси» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилди (15.12.2018).

*2008 йил 19 июнь 68-буйруқ  
2018 йил 15-декабрда ноширлик бўлимига қабул қилинди.  
2018 йил 15-декабрда оригинал-макетдан босишга рухсат этилди.  
Бичими 60x87/1,8. «Times New Roman» гарнитураси. Офсет қоғози.  
Шартли босма табоғи 2.85. Наштиёт ҳисоб табоғи 2,5.  
Адади 100 нусха. 108-буюртма.*

---

**СамДУ босмахонасида чоп этилди.  
140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15**



