



**SPIRT-AMMIK TIZIMLARIDA SPIRTLARDAN NITRIL SINTEZINI
TERMODINAMIK MODELASHTIRISH**

<https://doi.org/10.70728/qdpi.v08.i01.012>

D.K. Muradova

Jizzax davlat pedagogika universiteti kimyo kafedrasi dotsenti, PhD,

N.K. Muxamadiyev

Samarqand davlat universiteti fizik va kolloid kimyo kafedrasi professori, DsC,

K.M. Muradov,

Samarqand davlat universiteti analitik kimyo kafedrasi katta o‘qituvchisi k.f.n,

T.U. Anvarov,

*Samarqand davlat tibbiyot universiteti farmatsevtika va toksikologik kimyo kafedrasi
asistenti, PhD*

Annotatsiya. *n*-butanolning ammiak bilan o‘zaro ta’siri jarayonida hosil bo‘lgan ko‘p komponentli tizimning muvozanat tarkibi 300–800 K harorat oralig‘ida va reaktivlarning turli molyar nisbatlarida (1:1, 1:3, 1:6, 1:9) Kandiner va Brenkli usuli yordamida hisoblab chiqildi. Oltita asosiy reaksiya (to‘g‘ridan-to‘g‘ri spirtning sianlanishi, amin hosil bo‘lishi, spirt krekingi, amin degidrogenlanishi, aldegid aminlanishi va ammiakning parchalanishi) uchun berilgan muvozanat konstantalarini tahlil qilish asosida asosiy jarayonni amalga oshirishning termodinamik jihatdan qulay harorat diapazonlari aniqlandi. Asosiy mahsulot - butironitril C_3H_7CN ning maksimal muvozanat konsentratsiyasiga stexiometrik aralashmada emas, balki 600–700°K harorat oralig‘ida ammiakning sezilarli darajada ortiqcha miqdori (1:6–1:9 nisbat) bilan erishilishi ko‘rsatilgan. Ortiqcha ammiak spirt degidrogenlanishining qo‘shimcha reaksiyalarining amalga oshirishini samarali to‘xtatadi va ajralib chiqqan suvni bog‘lash orqali muvozanatini asosiy reaksiya tomon yo‘nalishiga sabab bo‘ladi. Jarayonning amin hosil bo‘lishiga nisbatan nitril hosil bo‘lish reaksiyasiga nisbatan selektivligi harorat oshishi bilan keskin oshadi.

Kalit so‘zlar: ammiak, nitril, butanol, butironitril, muvozanat, optimallashtirish, Candiner, Brenkli

Abstract. The equilibrium composition of the multicomponent system formed during the interaction of *n*-butanol with ammonia was calculated using the Kandiner–Brenkley method over the temperature range of 300–800 K and at various molar ratios of the

reactants (1:1, 1:3, 1:6, and 1:9). Based on an analysis of the equilibrium constants for six key reactions (direct cyanation of the alcohol, amine formation, alcohol cleavage, amine dehydrogenation, aldehyde amination, and ammonia decomposition), the temperature ranges of thermodynamic preference for the principal transformation pathways were determined. It was shown that the maximum equilibrium concentration of the target product, butyronitrile (C_3H_7CN), is achieved not in a stoichiometric mixture but in the presence of a significant excess of ammonia (molar ratio 1:6–1:9) at temperatures of 600–700 K. Excess ammonia effectively suppresses side reactions of alcohol dehydrogenation and promotes a shift in the equilibrium of the target processes by binding the formed water. The selectivity of the process toward nitrile relative to amine increases sharply with increasing temperature.

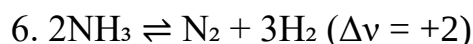
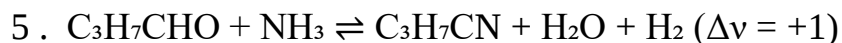
Key words: ammonia, nitrile, butanolb butyronitrile, equilibria, optimization, Candiner, Brenkley

Kirish. Spirtlar va ammiakdan alifatik nitrillarni sintez qilish sanoatda muhim jarayonidir. Uning samaradorligi ko'plab parallel va ketma-ket reaksiyalarning raqobati bilan belgilanadi: to'g'ridan-to'g'ri nitril hosil bo'lishi, amin hosil bo'lishi, degidrogenlash, degidratatsiya reaksiyalari va reaktivlarning parchalanishi kabilar. Bunday jarayonni optimallashtirish chuqur termodinamik va kinetik tahlilni talab qiladi [1-2]. Kandiner va Brenklining material balansi tenglamalari tizimini va massa ta'siri qonunini yechishga asoslangan klassik usuli [3] bunday murakkab tizimlarda muvozanat tarkibini bashorat qilish uchun samarali vositadir. Ushbu ishning maqsadi bu usulni butanol-ammiak tizimida keng harorat oralig'ida va turli boshlang'ich aralashmalar nisbati tarkibida termodinamik qonuniyatlarni o'rnatish uchun qo'llashdir.

Usullar va materiallar. Butanol-ammiak tizimining muvozanat tarkibining termodinamik tahlili Kandiner-Brankley usuli yordamida, material balansi tenglamalarini va mustaqil reaksiyalar to'plami uchun massa ta'sir qonunini yechishga asoslangan holda amalga oshirildi. Hisob-kitoblar C_4H_9OH , NH_3 , C_3H_7CN , H_2O , H_2 , $C_4H_9NH_2$, C_3H_7CHO va N_2 komponentlarini o'z ichiga olgan gaz fazali tizim uchun, $m = 6$ ta mustaqil reaksiya bilan amalga oshirildi. Qiymatlari 400–800 K harorat uchun ko'rsatilgan qisman bosim orqali ifodalangan K_p muvozanat konstantalari ishlatilgan. Muvozanat tarkibi atmosfera bosimida va 1:1 dan 1:9 gacha bo'lgan butanol:ammiak molyar nisbatlarida 300–800 K harorat oralig'ida hisoblangan. Barcha komponentlar ideal gazlar sifatida ko'rib chiqilgan; Chiziqli bo'lmagan tenglamalar tizimining yechimi sonli usullar yordamida amalga oshirilgan.

Natijalar va muhokama. Model yordamida quyidagi qaytar reaksiyalar uchun muvozanat konstantalari K_p lar hisoblangan:

1. $C_4H_9OH + NH_3 \rightleftharpoons C_3H_7CN + H_2O + 2H_2$ ($\Delta v = +2$)
2. $C_4H_9OH + NH_3 \rightleftharpoons C_4H_9NH_2 + H_2O$ ($\Delta v = 0$)
3. $2 C_4H_9OH \rightleftharpoons 2 C_3H_7CHO + H_2$ ($\Delta v = +1$)



Termodinamik hisob-kitoblar 300-800 K harorat oralig'ida va atmosfera bosimida spirt:ammiakning 1:1-1:9 hajm nisbati uchun amalga oshirildi. Yuqoridagi parallel hamda ketma-ket reaksiyalar uchun dastlabki muvozanat konstantalari Kp 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Turli haroratlar uchun bir qator parallel-ketma-ket reaksiyalarning muvozanat konstantalari

Reaksiya	Kp				
	4000 K	5000 K	6000 K	7000 K	8000 K
$C_4H_9OH + NH_3 \rightarrow C_3H_7CN + H_2O + 2H_2$	45	2360	$2,5 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^5$
$C_4H_9OH + NH_3 \rightarrow C_4H_9NH_2 + H_2O$	31000	3440	420	80	22
$2 C_4H_9OH \rightarrow 2 C_3H_7CHO + H_2$	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0,04
$CH_3-(CH_2)_3NH_2 \rightarrow C_3H_7CN + 2H_2$	$6 \cdot 10^{-3}$	0,725	62	$2,6 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$
$C_3H_7CHO + NH_3 \rightarrow C_3H_7CN + H_2O + H_2$	12	261	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	0,056	9,8	$2,7 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^6$

1-jadvaldagi ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, butironitril hosil bo'lish reaksiyasining muvozanat konstantasi harorat oshishi bilan keskin oshadi, bu uning endotermik tabiati bilan bog'liq ($\Delta v > 0$) va nitrilning faqat yetarlicha yuqori haroratlarda ($T > 500$ K) to'g'ridan-to'g'ri sintezining termodinamik imkoniyatini ko'rsatadi, bu esa butilamin hosil bo'lish reaksiyasining muvozanat konstantasi 300 K da yuqori va reaksiyaning ekzotermik tabiati tufayli harorat oshishi bilan kamayadi ($\Delta v = 0$), bu esa amin hosil bo'lishini past haroratlarda termodinamik jihatdan afzalroq qiladi; shu bilan birga, butanal hosil bo'lish reaksiyasining muvozanat konstantasi ko'rib chiqilayotgan harorat oralig'ida ahamiyatsiz ($< 0,04$) bo'lib qoladi. Buning natijasida butanalning muvozanat konsentratsiyasi (C_3H_7CHO) juda past bo'ladi va mos keladigan reaksiyada ahamiyatsiz hisoblanadi.

Hisob-kitoblarimiz uchun biz Gibbsning murakkab muvozanat aralashmasining tarkibini undan ajratilgan bir qator "mustaqil" komponentlar yordamida hisoblash mumkin degan g'oyasiga asoslangan Kandiner va Brenkli usulidan foydalandik. Bu son, kimyoviy reaksiyalarga qo'llaniladigan xuddi shu Gibbs faza qoidasiga ko'ra, ko'rib chiqilayotgan tizimdagi moddalarning umumiy soniga teng bo'lib, ular o'rtasida sodir bo'lishi mumkin bo'lgan reaksiyalar soniga kamaytiriladi. Mustaqil komponentlarning bu soni matritsaning darajasiga mos keladi, uning ustunlari tizimda mavjud bo'lgan kimyoviy elementlar,

qatorlari esa muvozanat aralashmasiga kiritilgan har bir birikmadagi bu elementlarning miqdorini ko‘rsatadi.

Ushbu maqolada quyidagi komponentlar ko‘rib chiqiladi: C_4H_9OH , NH_3 , C_3H_7CN , H_2O , H_2 , $C_4H_9NH_2$, C_3H_7CHO va N_2 (jami 8 ta). Mustaqil reaksiyalar soni $m = 6$ ga teng. Shunday qilib, 8 ta noma‘lum parsial bosim uchun 11 ta tenglama tizimi yechiladi. Yechim raqamli usullar yordamida amalga oshirildi.

Harorat diapazoni va 1:1 spirt:ammiak nisbati bo‘yicha olingan ma‘lumotlar 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

**Butanol–ammiak tizimida haroratga bog‘liq holda mahsulotlar chiqishi va
reaksion yo‘nalishlarning o‘zgarishi**

Harorat, K	Maxsulot chiqishi, % da			
	Butironitril	Butilamin	Butanol	Izohlar
400	10-20	70-80	< 1	Amin sintezi ustunlik qiladi.
500	40-50	30-40	~ 1	Amin va nitril hosil bo‘lish yo‘llari o‘rtasidagi shiddatli raqobat
600	60-70	5-10	~ 1	Nitrilning to‘g‘ridan-to‘g‘ri hosil bo‘lishi birlamchi reaksiyaga aylanadi. Amin parchalanadi.
700	40-60	< 5	~ 2	Nitrilning hosil bo‘lishi ammiakning parchalanishi bilan cheklanadi (K_p katta).
800	20-40	< 1	~5	Ammiakning kuchli parchalanishi asosiy reaksiya uchun reagentning mavjudligini keskin kamaytiradi.

2-jadval shuni ko‘rsatadiki, 400–500 K oralig‘ida butilamin hosil qiluvchi reaksiya ustunlik qiladi. Nitrilning hosil bo‘lishi muvozanat konstantalarining pastligi tufayli ahamiyatsiz. 600 K da kesishish nuqtasi paydo bo‘ladi, bu yerda butironitril va butilamin hosil bo‘lishi uchun reaksiya konstantalari taqqoslanadigan bo‘ladi. Tizimda amin va nitril aralashmasi hosil bo‘ladi. Natijada, aminning bir qismi nitrilga aylanadi.

700–800 K da nitril hosil qiluvchi reaksiyalar ikkala yo‘nalishda ham to‘liq ustunlik qiladi. Muvozanat amin konsentratsiyasi minimal darajaga tushadi. Biroq, 800 K da ammiakning parchalanishi sezilarli bo‘lib, uning samaradorligini pasaytiradi.

Boshlang'ich moddalar nisbatining reaksiya mahsuloti unumiga bog'liqligini 1:3–1:9 oralig'ida o'rgandik. Olingan ma'lumotlar 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval

Boshlang'ich moddalar nisbatlarining reaksiya mahsuloti unumiga ta'siri

Harorat, 0 K	Maxsulot chiqishi, % da								
	Butironitril			Butilamin			Butanal		
	1:3	1:6	1:9	1:3	1:6	1:9	1:3	1:6	1:9
400	~2	~3	~4	~97	~96	~95	~0	~0	~0
500	~35	~60	~70	~61	~37	~28	~0.5	~0.2	~0.1
600	~91	~97	~98	~4	~1	~0.5	~1.5	~0.5	~0.2
700	~85	~95	~97	< 1	< 0.5	< 0.1	~3	~1	~0.5
800	~65	~85	~92	< 0.1	< 0.1	~0	~5	~2	~1

2 va 3-jadvallardagi ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, Le-Shatellie printsipiga ko'ra, NH_3 ning ortiqcha bo'lishi nitril hosil bo'lish reaksiyasining muvozanatini o'ngga siljitadi, ammiakning yuqori parsial bosimi tufayli uchinchi reaksiyani to'xtatadi va suvning ammiakka bo'g'lanishi ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ shaklida bog'lanishi) tufayli birinchi va ikkinchi reaksiyalarning mahsuloti bo'lgan suvning muvozanat parsial bosimini sezilarli darajada pasaytiradi, bu esa qo'shimcha ravishda muvozanatni mahsulotlar tomon siljitadi; Nitrilning maksimal hosil bo'lishi spirt:ammiak molyar nisbatlari 1:6 va 1:9 da kuzatiladi, past haroratlarda esa ortiqcha NH_3 ham amin hosilini oshiradi, ammo yuqori haroratli sistemada ($T > 600 \text{ K}$) bu ta'sir ikkinchi reaksiyaning sekinlashadi va harorat oshishi bilan nitril hosil bo'lish reaksiyasi unumi sezilarli oshadi va belgilangan yuqori haroratda (masalan, 700 K) ortiqcha ammiakning 1:1 dan 1:9 gacha oshishi selektivlikning taxminan 0,85 dan 0,99 gacha oshishiga olib keladi.

Xulosa. Kandiner va Brenkli usulini butanol-ammiak tizimiga qo'llash muvozanat tarkibining dastlabki aralashmaning harorati va tarkibiga bog'liqligini miqdoriy jihatdan tavsiflash imkonini berdi. Jarayon harorati ortishi bilan amin ($T < 550 \text{ K}$) hosil bo'lish reaksiyasidan nitril ($T > 650 \text{ K}$) hosil bo'lish reaksiyasi unumi ortishi termodinamik jihatdan aniqlandi. Ortiqcha ammiak muhim omil bo'lib, u nafaqat Le-Shatellie printsipiga muvofiq nitril hosildorligini oshirishga emas, balki qo'shimcha mahsulotlar aldegid hosil bo'lishini to'xtatadi va suvning bosimini qisman pasaytirishga imkon beradi, bu esa asosiy reaksiyalar muvozanatini yanada o'zgartiradi. Termodinamik nuqtai nazardan optimal spirt:ammiak molyar nisbati 1–9 ni tashkil qiladi. Butironitrilning chiqish unumi harorat $700 \pm 500 \text{ K}$ oralig'ida va ko'p miqdorda ortiqcha ammiak qo'llanilganda (95% nitril hosil bo'lishi) erishildi. Olingan natijalar reaktorlarni loyihalash va spirtlardan nitrillarni sintez qilishning

texnologik rejimini tanlash uchun muhim amaliy ahamiyatga ega bo'lib, termodinamika maqsadli reaksiyaga yo'naltirilgan sohada ishlashni ta'minlaydi.

Adabiyotlar ro'yxati:

1. Tohirjon Anvarov, Kadir Murodov, Dilafruz Muradova, Ismoil Ergashev Sevinch Toirova. Thermodynamics of the Cyanation Reaction of Octyl Alcohol with Ammonia. AIP Conf. Proc. 3244, 050009 (2024).

2. Muradova D.K., Muxamadiyev N.K., Murodov K.M., Anvarov T.U. Macrokinetic and kinetic regularites of cyanidation reaction of higher aliphatic alcohols. International Journal of Engineering Sciences & Research Technology IJESRT 7(3). -March 2018.– P.443-448.

3. Horald J. Kandiner and Stuart R. Brinkley, JR. Calculation of Complex Equilibrium Relations. Industrial and engineering chemistru 1950, may , 851.

4. Oishi, T.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. Catalytic Oxidative Synthesis of Nitriles Directly from Primary Alcohols and Ammonia. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 6286-6288.

5. Martin, A.; Kalevaru, V. N. Heterogeneously Catalyzed Ammoxidation: A Valuable Tool for One-Step Synthesis of Nitriles. ChemCatChem 2010, 2, 1504-1522.

6. Ishida, T.; Watanabe, H.; Takei, T.; Hamasaki, A.; Tokunaga, M.; Haruta, M. Metal OxideCatalyzed Ammoxidation of Alcohols to Nitriles and Promotion Effect of Gold Nanoparticles for One-Pot Amide Synthesis. Appl. Catal., A 2012, 425-426, 85-90.