



SIRKA KISLOTASI AMMONOLIZI TADQIQOTLARI

Umrzoqov A.T.¹[0009-0009-7520-3535], **Muxiddinov B.F.**² [0009-0006-2411-2914],
Vapoev H.M.³ [0009-0005-6208-630x], **Jo'rayev E.S.**⁴[0009000836144715],
Turdiyeva O.D.⁵ [0009-0009-9738-2984]

¹Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti dotsenti,
E-mail: abdulloumrzokov@gmail.com

²Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti professori,
E-mail: BahodirMuxiddinov@gmail.com

³Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti professori,
E-mail: vapoevhusniddin@gmail.com

⁴Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti mustaqil tadqiqodchisi,
E-mail: jorayevelbek751@gmail.com

⁵Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti katta o'qituvchisi,
E-mail: turdiyevaodina63@gmail.com

Annotatsiya. Tadqiqotning maqsadi - Angren kaolini, Navbahor bentoniti, Karmana konidan olingan shaffof bo'lmagan tog' jinsli katalizatorlar bilan sirka kislotasini aminlash reaksiyalaridan atsetonitril sintez qilishdir. Tegishli sorbentlarga termik, kislotali va gidrotermik ishlov berildi. Nitrat, sirka va fosfat kislotalari promotorligida modifikatsiyalangan katalizatorlar yaratildi. Harorat, promotorlar, boshlang'ich moddalar nisbatining mahsulot unumiga ta'siri o'rganildi. Atsetonitril sintezi uchun optimal harorat 3800C ekanligi aniqlangan. Sintez jarayonida selektiv katalizator KTJ-5 ekanligi aniqlandi. Tayyorlangan katalizatorlar uchun fosfat kislotasi samarador promotor bo'lganligi va fosfat kislotasi promotorligidagi KTJ-5 katalizator ishtirok etgan reaksiyalarda atsetonitrilning unumi 78% ni tashkil etdi.

Kalit so'zlar: sirka kislotasi, ammiak, ammonoliz, geterogen kataliz, katalizator, promotor, harorat, reagentlar nisbati, atsetonitril, atsetamid, ammoniy atsetat.

Аннотация. Цель исследования - синтез ацетонитрила из реакций аминирования уксусной кислоты из полученных катализаторов Ангренского каолина, Навбахорского бентонита, непрозрачными катализаторами горных пород Карманинской месторождения. Соответствующие сорбенты подвергались термической, кислотной и гидротермальной обработке. Были созданы модифицированные катализаторы с промотором азотной, уксусной и фосфорной кислоты. Изучалось влияние температуры, промоторов, соотношения исходных веществ на выход продукта. Установлено, что оптимальной температурой для синтеза ацетонитрила является 380°С. В процессе синтеза было установлено, что селективным катализатором является КГП-5. Для подготовленных катализаторов было показано, что фосфорная кислота является эффективным промотором, а выход ацетонитрила в реакциях с участием катализатора КГП-5 в промоторе фосфорной кислоты составлял 78%.

Ключевые слова: уксусная кислота, аммиак, аммонолиз, гетерогенный катализ, катализатор, промотор, температура, соотношение реагентов, ацетонитрил, ацетамид, ацетат аммония.

Annotation. The aim of the study was the synthesis of acetonitrile from acetic acid amination reactions from the obtained catalysts of Angrene kaolin, Navbakhor bentonite, and opaque catalysts of the Karmaninskaya deposit rocks. The corresponding sorbents were subjected to thermal, acidic and hydrothermal treatment. Modified catalysts with a promoter of nitric, acetic, and phosphoric acid were created. The effect of temperature, promoters, and the ratio of starting substances on the product yield was studied. It has been established that the optimal temperature for the synthesis of acetonitrile is 380°C. During the synthesis, it was found that the selective catalyst is KMR-5. For the prepared catalysts, it was shown that phosphoric acid is an effective promoter, and the yield of acetonitrile in reactions involving the KMR-5 catalyst in the phosphoric acid promoter was 78%.

Keywords: acetic acid, ammonia, ammonolysis, heterogeneous catalysis, catalyst, promoter, temperature, ratio of reagents, acetonitrile, acetamide, ammonium acetate.

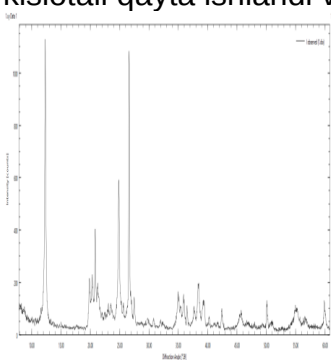


Kirish

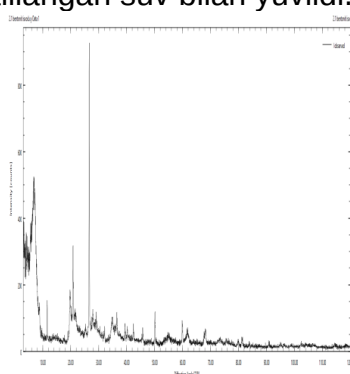
Atsetonitril kimyo sanoatida oraliq mahsulotlar, qishloq xo'jaligida pestitsidlar, korroziya ingibitorlari ishlab chiqarish texnologiyasida keng miqyosda ishlatiladi. O'simlik moylari va yog'lar tarkibidan yog' kislotalarni ajratishda ekstragentlar sifatida qo'llaniladi. Nitrillar erituvchilar, radikal-zanjir polimerlanishda initsiator, sirt-faol modda, monomer, dorivor moddalar, plastifikatorlar olinishida xom-ashè sifatida ishlatiladi. So'nggi yillarda jahonda nitrillar va ularning hosilalari tarqoq va kamyob metallarning samarali flokulyantlari, agressiv muhitda korroziya ingibitorlari, antimikrob preparatlar, mahsus xossalari sovuqqa chidamli polimer va monomerlar olishda amaliy ahamiyat kasb etmoqda [1-3]. Atsetonitril uglevododlar, spirtlar, aldegidlar yoki kislotalarning ammiak bilan ta'sirlashishidan olinadi. Olefinlarning ammiak bilan gaz fazali reaksiyasi ammo-oksidlanish vanadiy, molibden asosidagi, atsetilen va ammiak ZnO asosidagi, spirtlarni ammoksidlash V, Sb₂O₃, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅ bilan modifikatsiyalangan Sb-V-P-O/Al₂O₃ VSAPO, karboksilli va karbonilli birikmalardan γ - Al₂O₃ katalizatorlar ishtirokida olib boriladi [4-8].

Materiallar va usullar

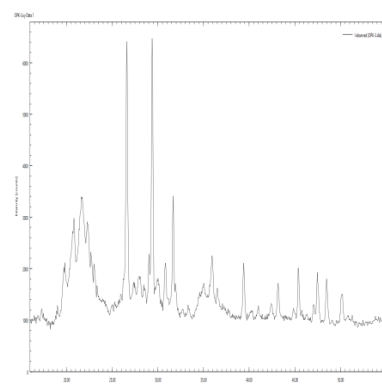
Atsetonitril sintezi uchun kaolin (K), Navbahor bentoniti (NB) va Karmana seolit tarkibli shaffof bo'lmagan tog' jinslari (KTJ) asosida modifikatsiyalangan katalizatorlar tayyorlash. Kaolinlarning asosiy qismi kaolinitdan, Navbahor bentonitlari montmorillonitdan, Karmana tog' jinslari geylanditdan (seolit tipidagi silikat karkasli minerali) tarkib topganligi sababli organik sintez jarayonlariga katalizatorlar ishlab chiqarish uchun istiqbolli imkoniyatlarga ega. Yangi turdagi tayyorlangan katalizatorlarning adsorbsiyasi va boshqa xususiyatlari kristall panjaralarining o'ziga xosligi va sirt yuzasining turlichaligiga bog'liq. Dastlabki reagentlar va katalizatorlarning tabiati, shuningdek, jarayonlarning maqsadli mahsulotlarining rentabelligi va ularning assortimentiga ta'sirini o'rganish ancha murakkabligi sababli sanoat miqyosida ishlab chiqarishda istiqbolli yo'nalishlarni aniqlanish muhim hisoblanadi. Tegishli o'zaklar tarkibidagi turli organik moddalardan tozalash uchun haroratni 100 °C boshlab 50 °C intervalda 600 °C gacha olib borildi va 600 °C da 3 soat davomida toblandi. Termik qayta ishlangan sorbentlar 25% li HCl bilan kislotali qayta ishlandi va distillangan suv bilan yuvildi.



A



B



V

**1-rasm. Kaolin, bentonit va Karmana tog' jinslari mineralining difroktogrammasi:
a - kaolin; b - bentonit; v - Karmana tog' jinslari.**

Termik va kislotali qayta ishlangan sorbentlar 100-200 °C haroratda gidrotermik usulda modifikatsiyalandi. O'zaklarni turli mineral va organik kislotalar bilan promotorlab yangi turdagi katalizatorlar ishlab chiqildi. Ammonoliz reaksiyalari uchun eng yaxshi tekstur



xususiyatlarini saqlagan holda tegishli sorbentlardan mineral va organik moddalar peptizatorligidagi katalizatorlar yaratildi. Foydalanilgan sorbentlar kristall panjarali va amorf-gel-g'ovakli tuzilishlarga ega. Bentonit kristall panjarasi qatlamli va lentali-qatlamli makrog'ovakli, kaolinlar qatlamli makrog'ovakli sorbentlarga kiradi. Katalizatorlarning adsorbsion faolligi g'ovaklilik tabiati, maxsus sirt maydonining kattaligi va adsorbentning kristalli tuzilishining xususiyatlari bilan belgilanadi.

Karmana tog' jinslari karkasli seolit tipiga mansub bo'lib, qattiq uch o'lchamli kristall panjarali va ichki kanallar tizimlari bilan o'zaro bog'langan mikrog'ovakli mineraldir. U yuqori adsorbsiya va ion almashinish sig'imiga egaligi bilan ajralib turadi. Karmana tog' jinslari mineralining yuzasida kislotalik markazlarining mavjudligi ulardan istiqbolli katalizator o'zaklari sifatida foydalanish imkonini beradi. Katalizatorlar o'zaklari sifatida foydalanilgan kaolin, bentonit va Karmana tog' jinslari tarkiblarining difroktogrammalari olindi (1-rasm) hamda Rietveld usuli bilan yarim miqdoriy rentgenfazaviy tahlillari "Reitveld Refinement" dasturida amalga oshirildi. Yarim miqdoriy rentgenfazaviy difroktogrammalari kaolin minerali (1a rasm) kaolinit ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$), kvars (SiO_2), mikroklin (KAlSi_3O_8); bentonit minerali (1b rasm) montmorillonit ($(\text{Na}, \text{Ca}), (\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), kvars (SiO_2), muskovit ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$); Karmana tog' jinslari (1v rasm) geylandit (seolit tipidagi silikat karkasli mineral ($[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)), kalsit (CaCO_3), kvars (SiO_2), natriy xlorid (NaCl) dan tashkil topganligini ko'rsatadi.

Tayyorlangan o'zak etarli miqdorda (umumiy massaga nisbatan 5-8% atrofida) metilsellyuloza bilan aralashtiriladi. So'ngra 5-10% li fosfat kislotasi bilan qorishtirilib, hamir massa hosil qilindi. Tayyor massa ekstruderdan 4-6mm o'lchamda silindrik shaklda chiqariladi. Katalizator qurituvchi pechda 100-115°C da quritiladi, kuydirish pechida 650°C haroratda kuydiriladi. Modifikatsiyalangan katalizatorlar orqali atsetonitril sintezi tadqiqotlari olib borildi.

Sirka kislotasi ammonolizidan asetonitril sintezi katalizatni ajratish va tozalash soddaligi bilan istiqbolli hisoblanadi. Tajriba qurilmasining asosiy qismi reaktor hisoblanib, uning pastki qismiga simli to'r o'rnatilib, ustiga farfor bo'lakchalari qo'yiladi. So'ngra reaktorga katalizator namunasidan 100 gr joylashtiriladi va katalizatorning ustki qismi ham farfor bo'lakchalari (inert qavat) bilan to'ldiriladi. Inert qavat o'z navbatida boshlang'ich moddalarning tekis taqsimlanishiga va katalizator sirtidagi moddalarning katalizator harorati bilan bir xil bo'lishiga yordam beradi. Sirka kislotasi eritmasi bug'latuvchida bug'latilib reaktorning kirish qismidan beriladi. Keyingi kirish qismidan ammiak yuboriladi. Sirka kislotasi bug'lari va ammiak 240-2500C haroratda reaktorga kiritiladi. Sintez jarayonlari 380-4000C haroratlar oralig'ida, ammiak:sirka kislotasi 4:1 nisbatida, 5% fosfat kislotasi promotorligida tayyorlangan katalizatorlarda olib borildi. Harorat rostlagich orqali nazorat qilinadi. Reaksiya mahsulotlari va gazlar aralashmasi reaktorning pastki chiqish qismidagi sovitgichda kondensatga o'tkaziladi. Katalizat yig'gichlarda yig'ib olinadi. Katalizatdagi atsetonitril (ACN) ekstraksiyalash va haydash usuli bilan aratib olinadi. Asetonitri t(qay) = 81-820C; n20D = 1,3441

Olingan natijalar tahlili

Sirka kislotasi asosidagi atsetonitril sinteziga - harorat, katalizatorlar tabiati, promotorlar, boshlang'ich moddalarning nisbatlari, reagentlarning sorbsiyalanishi va desorbsiyalanishi kabi ko'plab omillar ta'sir etadi.

Atsetonitril sinteziga haroratning ta'siri o'rganildi. Tadqiqot 350-4200C haroratlarda boshlang'ich moddalar $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{NH}_3=1:4$ mol nisbatda H_3PO_4 promotorligida tayyorlangan katalizatorlar orqali olib borildi va natijalari 1-jadvalda keltirilgan.



1- jadval.

Katalizatorlar tabiati va promotorlarning atsetonitril sinteziga ta'siri

Namuna	T, °C	CAN	Namuna	Promotor	ACN	Namuna	Promotor	ACN
K-5	350	57	NB-5	350	60	KTJ-5	350	63
	360	60		360	64		360	68
	370	64		370	69		370	74
	380	67		380	74		380	78
	390	67		390	73		390	78
	400	68		400	73		400	78
	410	64		410	70		410	76
	420	60		420	66		420	73

Jarayonda haroratning 350°C dan 400°C gacha oshirilishi bilan maqsadli moddalar unumi ortib boradi. Haroratning yanada ortishi bilan sirka kislotasi va mahsulotlarning parchalanishi kuzatildi. 380-400°C dan yuqori haroratda sirka kislotaning ko'p miqdorda berilishida atsetonitril unumi ortishi va sirka kislotaning turli o'zgarishlaridan CO, CO₂, CH₃COOCH₂CH₃, H₂O, atseton hamda dekarboksillanish mahsulotlarining ta'siridan katalizator faolligining pasayishini ko'rsatdi. Harorat 420°C dan ortib boshlasa atsetonitril unumi kamayishi aniqlandi. 350-380°C haroratlarda katalizat tarkibida atsetonning borligi aniqlanmadi, ya'ni sirka kislotasi va kislotaning turli hosilalarining atseton va CO₂ gacha dekarboksillanishi kuzatilmadi. 380°C haroratda qo'llanilgan K-5, NB-5 va KTJ-5 katalizatorlarida tegishli 67%, 74% va 78% unum bilan atsetonitril hosil bo'ldi.

Jarayonda qo'llanilayotgan katalizatorlarning tabiati muhim ahamiyat kasb etadi. Atsetonitril sintezi uchun selektiv ta'sir etuvchi katalizatorlarni yaratish alohida ahamiyatga ega. Sintez jarayonlariga nitrat kislotasi (NK), sirka kislotasi (SK) va fosfat kislotasi (FK) promotorligida yaratilgan turli namunadagi katalizatorlar xususiyatlari tadqiq qilindi. Atsetonitril sinteziga katalizator o'zagi va promotorlarning ta'siri 2-jadvalda keltirilgan. Promotorlar sifatida nitrat kislotasi, sirka kislotasi va fosfat kislotasi ishlatilganda mahsulot unumi ortishi kuzatildi. Fosfat kislotasi bilan promotorlangan katalizatorlar oraliq mahsulotlardan atsetonitril sintezi unimini uchun selektivligi yuqori ekanligi va yuqori haroratlarda katalizatorlar yuzasining qurimlanishini kamaytirishi hamda katalizatorning ishlash muddatini oshirishini ko'rsatdi.

2- jadval.

Katalizatorlar tabiati va promotorlarning atsetonitril sinteziga ta'siri (harorat 380°C)

Namuna	Promotor	ACN	Namuna	Promotor	ACN	Namuna	Promotor	ACN
K-3	3%-NK	57	NB-3	3%-NK	63	KTJ-3	3%-NK	72
	3%-SK	53		3%-SK	60		3%-SK	69
	3%-FK	61		3%-FK	68		3%-FK	75
K-5	5%-NK	64	NB-5	5%-NK	71	KTJ-5	5%-NK	76
	5%-SK	60		5%-SK	67		5%-SK	73
	5%-FK	67		5%-FK	74		5%-FK	78



K-7	7%-NK	61	NB-7	7%-NK	69	KTJ-7	7%-NK	75
	7%-SK	57		7%-SK	65		7%-SK	72
	7%-FK	65		7%-FK	73		7%-FK	78

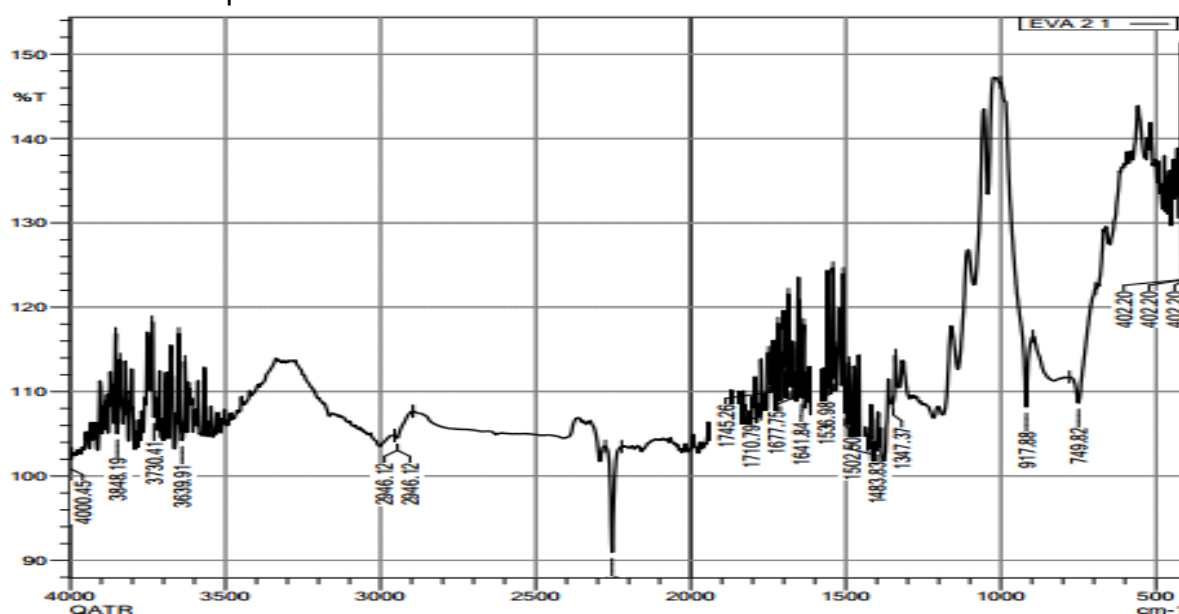
Boshlang'ich moddalar mol nisbatlarining asetonitril unimiga ta'siri o'rganildi (3-jadval).

3- jadval.

Asetonitril unumiga boshlang'ich moddalar mol nisbatlarining ta'siri (harorat 380°C)

Homashyolar	Nisbat	ACN	q.m.	Homashyolar	Nisbat	ACN	q.m.
CH ₃ COOH:NH ₃	1:1	64	36	NH ₃ :CH ₃ COOH:	1:1	64	36
CH ₃ COOH:NH ₃	1:2	70	30	NH ₃ :CH ₃ COOH	1:2	67	33
CH ₃ COOH:NH ₃	1:3	76	24	NH ₃ :CH ₃ COOH	1:3	69	31
CH ₃ COOH:NH ₃	1:4	78	22	NH ₃ :CH ₃ COOH	1:4	68	32
CH ₃ COOH:NH ₃	1:5	78	22	NH ₃ :CH ₃ COOH	1:5	64	36
CH ₃ COOH:NH ₃	1:6	75	25	NH ₃ :CH ₃ COOH	1:6	59	41

Sintez jarayonida sirka kislotasining miqdori 1 dan 3 martagacha ortishi bilan asetonitril unimi ortishi, 4 dan 6 gacha ortishi bilan parallel reaksiyalardan qo'shimcha moddalar ko'payishi kuzatildi. Maqbul sharoitlarda ammiakning miqdori 4-5 martagacha ortishi bilan maqsadli mahsulot - asetonitrilga selektivlik ortishi aniqlandi. Sintez jarayoni boshlang'ich moddalar NH₃:CH₃COOH o'zaro 4:1 mol nisbatida olib borilganda 78% unim bilan asetonitril sintez qilindi.



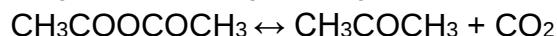
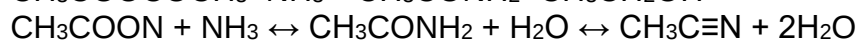
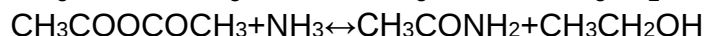
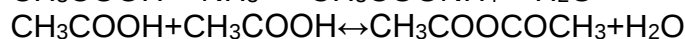
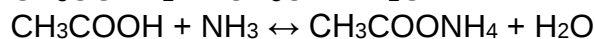
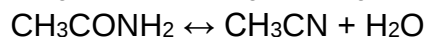
2-rasm. Asetonitrilning IQ-spektri.

Asetonitrilning IQ-spektri SHIMADZU IK-Fur'ye spektrometrida olindi (2-rasm). IQ-spektr tahlillari, 2250 sm⁻¹ sohalardagi cho'qqilar asetonitrildagi C≡N bog'i uchun xarakterli valent tebranish chizig'i hisoblanadi. 2900-3000 sm⁻¹ sohalardagi cho'qqilar esa asetonitrilning metil guruhidagi (CH₃-) C-H bog'lanishlarning valent tebranish chizig'ini



ko'rsatadi. Shuningdek, 1400-1500 sm⁻¹ sohalardagi cho'qqilarida metil guruhining deformatsion tebranishlari kuzatiladi.

Yuqori haroratda sirka kislotasining ammonolizidan olingan katalizat tarkibi asosan turli birikmalar: atsetonitril, atsetamid, ammoniyli tuzlar, kislota anhidridlari, ketonlar, turli smolalar va boshqa moddalar aralashmasidan iborat bo'ladi. Jarayon turli oraliq va qo'shimch moddalar hosil bo'lishi bilan boradi va umumiy holda quyidagi mexanizmlar asosida borishi taklif etildi:



Xulosa

380°C harorat va sintez jarayoni uchun reagentlar CH₃COOH:NH₃=1:4 nisbatida olib borilganda 78% unum bilan mahsulot sintez qilindi. Karmana seolit tarkibli shaffof bo'lmagan tog' jinslari (KTJ) o'zakli katalizatorlar kaolin, bentonit asosidagi katalizatorlarga nisbatan yuqori faollikga ega ekanligi aniqlandi. Shuningdek 5% li H₃PO₄ promotorligidagi katalizator HNO₃, CH₃COOHlar promotorligi asosida tayyorlangan katalizatorlarga nisbatan samaradorligi aniqlandi va jarayonda qo'shimcha reaksiyalar borishi kamayishi kuzatildi. Jarayonda oraliq modda sifatida asosan kislota amidi hosil bo'lishi ortadi. Amidlardan suvning ajralishi natijasida maqsadli modda - atsetonitril hosil bo'lish unumi ortadi. Sirka kislotasi ammonolizi uchun maqbul harorat 380°C ekanligi aniqlandi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati:

- [1]. L.N.Kurina, A.K.Golovka, S.I.Galanov, O.I.Sidorova. Patent RU 2214396C2. "Sposob sinteza atsetonitrila (Acetonitrile synthesis method)"
- [2]. S.I.Galanov, O.I.Sidirova, A.K.Golovko. "Catalytic Synthesis of Acetonitrile by Ammonolysis of Acetic Acid"// Eurasion Chem Tech Journal: 3 (2001), 173-178 bet.
- [3]. D.K.Muradova, N.K.Muxamadiyev, K.M.Murodov, T.U.Anvarov. Yuqori molekulyar nitrillar sintezini maqbullashtirish // SamDU ilmiy axborotnomasi. 2018. b.131-134
- [4]. N.E.Gordina, T.N.Borisova, K.S.Klyagina, I.A.Astrakhantseva, A.A.Ilyin and R.N.Rumyantsev. Investigation of NH₃ Desorption Kinetics on the LTA and SOD Zeolite Membranes // Membranes. 2022, 12, 147
- [5]. R.Choriyev, S.Turabjanov, Kh.Kadirov, Kh.Tilavov, A.Yuldashev, Sh.Kuldasheva. Research of the properties of heterogeneous catalysts of acetonitrile synthesis // Palarch's Journal of Archaeology of Egypt. 2020 №17(6)
- [6]. Чориев Р.Э, Турабджанов С.М, Турсунов Т.Т, Пулатов Х.Л, Игитов Ф.Б. Исследование свойства катализаторов синтеза ацетонитрила / Универсум Химия и биология сентябрь 2019 №9(63), 2019, стр.44-48
- [7]. Вапоев Х.М., Умрзоқов А.Т., Неъматов З.З., Йўлдошев И. Гетероген-каталитик усулда ацетонитрил синтези // Journal of new century innovations, Vol.14, Issue 3, 2022, pp.110-116
- [8]. А.Т.Умрзоқов, Б.Ф.Мухиддинов, А.Икрамов, Ҳ.М.Вапоев. Гетероген каталитик усулда ацетонитрил синтези // Фан ва технологиялар тараққиёти илмий - техникавий журнал. 2023y. №4. b.56-64