

UOT 547.422.22:536.001.24

ETİLENQLİKOLUN ÇEVİRİLMƏSİ REAKSİYASININ TERMODİNAMİKİ HESABATI

A.Ə.Əliyeva, S.Ə.Məmmədyanova, E.Ə.Hüseynova, K. Y. Əcəmov

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası
e-mail: ihm@adna.baku.az

Etilenqlikolun dehidrogenləşməsi və oksidləşməsi nəticəsində qlioksalın, eləcə də etilenqlikol və qlioksalın oksidləşməsindən isə oksalat turşusunun alınması reaksiyasının termodinamiki hesabı aparılmışdır.

Açar sözlər: izobar–izotermiki potensial, qlioksal, heterotsiklik birləşmələr, üzvi sintez.

Termodinamiki analiz bu və ya digər prosesin nəzəri imkanlarını öyrənməyə imkan verir, buna görə də kimyəvi reaksiyaların tədqiqi məhz belə hesabatlardan başlayır [1].

Tədqiqatın əsas məqsədi ikiatomlu spirt olan etilenqlikolun çevrilməsi prosesində

$$\Delta G = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 \cdot T - (M_0 \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \Delta c) \cdot T$$

Burada ΔH_{298}^0 və ΔS_{298}^0 - uyğun olaraq reaksiyanın istilik effekti və 298 °K temperaturda və 1 atm. təzyiqdə reaksiyanın entropiyası; $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ - əmsallar; M_0, M_1, M_2 daimi inteqrallama; T – prosesin temperaturu, K.

Oksidləşdiricidən və prosesin aparılma şəraitindən asılı olaraq ikiatomlu spirt olan etilenqlikolun oksidləşdirilməsi zamanı bir neçə məhsullar: qlikol aldehidinin qarışığı, qlikol turşusu, qlioksal (etandial, oksalat aldehidi), qlioksal turşusu və oksalat turşusu alınır. Bu maddələrdən daha çox əhəmiyyət kəsb edən qlioksaldır.

Qlioksal – sadə aldehid olub, 1856-cı ildə sintez edilmişdir. 1936-cı ildən etibarən foto və kino plyonkaların işıqlandırılması zamanı qlioksalın bərpəedici kimi müvəffəqiyyətlə istifadə edildiyi üçün R.Mak-Dami və Jo.Dann qlioksalın sintez texnologiyasının işlənməsi metodlarını öyrənməyə başladılar. Bundan sonra bu yüksək reaksiya qabiliyyətli maddənin istehsalı yeni tətbiq sahəsi tapdı.

Qlioksal üzvi sintezdə heterotsiklik birləşmələrin, polikondensləşmiş materialların istehsalında, qətranların, lakların alınmasında, eləcə də kağız, fotoqrafiya və tütün sənayesində, farmaseptik sənayedə yüksək təsirə malik olan seçici antibiotiklərin istehsalında geniş tətbiq olunur. Üzvi maddə olan qlioksal xassələrinə görə formadehidə çox

temperaturun termodinamiki göstəricilərə: reaksiyanın izobar–izotermiki potensialına (ΔG), tarazlıq sabitinə (K_p) və məqsədli məhsulun çıxımına (α) təsirinin öyrənməkdir.

Reaksiyanın izobar–izotermiki potensialı M.İ.Temkin və L.A.Şvarsman formulu ilə hesablanır [2]:

bənzəyir, onun analoqudur, lakin qlioksal (CHO-CHO) kimyəvi xassələrinə, aktivliyinə və toksiki təsirə malik olmaması xüsusiyyətinə görə formaldehiddən üstündür.

Hal-hazırda dünyada 7 ölkə qlioksalın sintez texnologiyasına malikdir. Bu ölkələr içərisində liderlik Almaniyaya məxsusdur. Bütün bu ölkələrin zavodlarında qlioksal etilenqlikolun buxar fazada oksidləşməsi metodu ilə alınır. 1999-cı ildən başlayaraq Asiya ölkələrinin bazarlarını qlioksalla BASF firması təmin edir. Qlioksalın istehsalı ilə həmçinin American firması olan MERCK də məşğul olur.

Çin Almaniyadan sonra qlioksalın 30% istehsalına və istifadəsinə görə ikinci yeri tutur. Hal-hazırda Çində qlioksalın istehsal texnologiyası ilə məşğul olan 10-a yaxın şirkət fəaliyyət göstərir. Lakin Çində istifadə olunan qlioksalın bəzi xüsusiyyətlərinə görə onu farmaseptik sənayedə tətbiq etmək mümkün olmur. Dünya bazarının 10% -ni qlioksalla Fransa, Yaponiya və Hindistan təmin edir. Rusiyada qlioksalın istehsal texnologiyasına hələ başlanmadığı üçün Rusiya qlioksala olan tələbatını Almaniyada keyfiyyətinə görə yüksək səviyyədə istehsal olunan qlioksal və Çində istifadə olunan nisbətən aşağı keyfiyyətli qlioksalın hesabına ödəyir.

Lakin 2010-cu ildən başlayaraq Rusiyada qlioksal istehsal edən zavodun tikilməsilə əlaqədar işlərə başlanılıb.

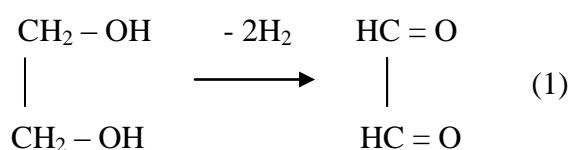
Qlioksalın sintez prosesi katalitik olduğuna görə onun istehsalında aktiv və seçici olan katalizatorlardan istifadə olunmalıdır. Tomsk Dövlət Universitetində L.N.Kurinanın rəhbərliyi altında mis və gümüş nanohissəciklərdən ibarət olan katalizator sintez olunmuşdur. Bu katalizatorun istifadə müddəti və qiyməti başqa katalizatorlardan fərqlənir.

İqtisadi nöqteyi nəzərdən və həyata keçirilməsinin asan olması baxımından qlioksalın sintezinin ən sadə üsulu buxar fazada etilenqlikolun oksidləşdirilməsi yolu ilə alınmasıdır. Bu zaman spirtin konversiyası 90

%, qlioksala görə selektivlik isə 55–60% təşkil edir.

Qlioksalı müxtəlif üzvi maddələr: asetaldehid, benzol, etanol, qliserin və s. maddələrdən havanın oksigeni və ya digər oksidləşdiricilərin iştirakı ilə katalitik oksidləşmə üsulu ilə də almaq mümkündür. Katalizator kimi metallik mis, gümüş, platin və həmçinin müxtəlif metallarla modifikasiya olunmuş katalizatorlardan istifadə edilə bilər.

Etilenqlikoldan qlioksalın alınması prosesində temperaturun termodinamiki göstəricilərə təsirini öyrənmək üçün aşağıdakı reaksiyaları nəzərdən keçirək.



Bu reaksiyanın baş vermə imkanlarını üzə çıxartmaq və reaksiyanın nə qədər dərin getdiyini müəyyənləşdirmək üçün ΔG hesablamaq lazımdır.

Sorğu kitablarındakı cədvəllərdən reaksiyada iştirak edən maddələrin entropiyası, istilik effekti və reaksiyanın tarazlıq əmsalları

tapılır [3-4]. Bu göstəricilər aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Hesabatlar geniş temperatur intervalında 300–1000 K aparılmışdır.

Aparılmış hesabatlar əsasında hər reaksiya üçün (ΔG), tarazlıq sabitinin (k_p) və məqsədli məhsulun çıxımının temperaturdan asılılıq qrafikləri qurulmuşdur.

Cədvəl 1. Maddələrin termodinamiki xassələri.

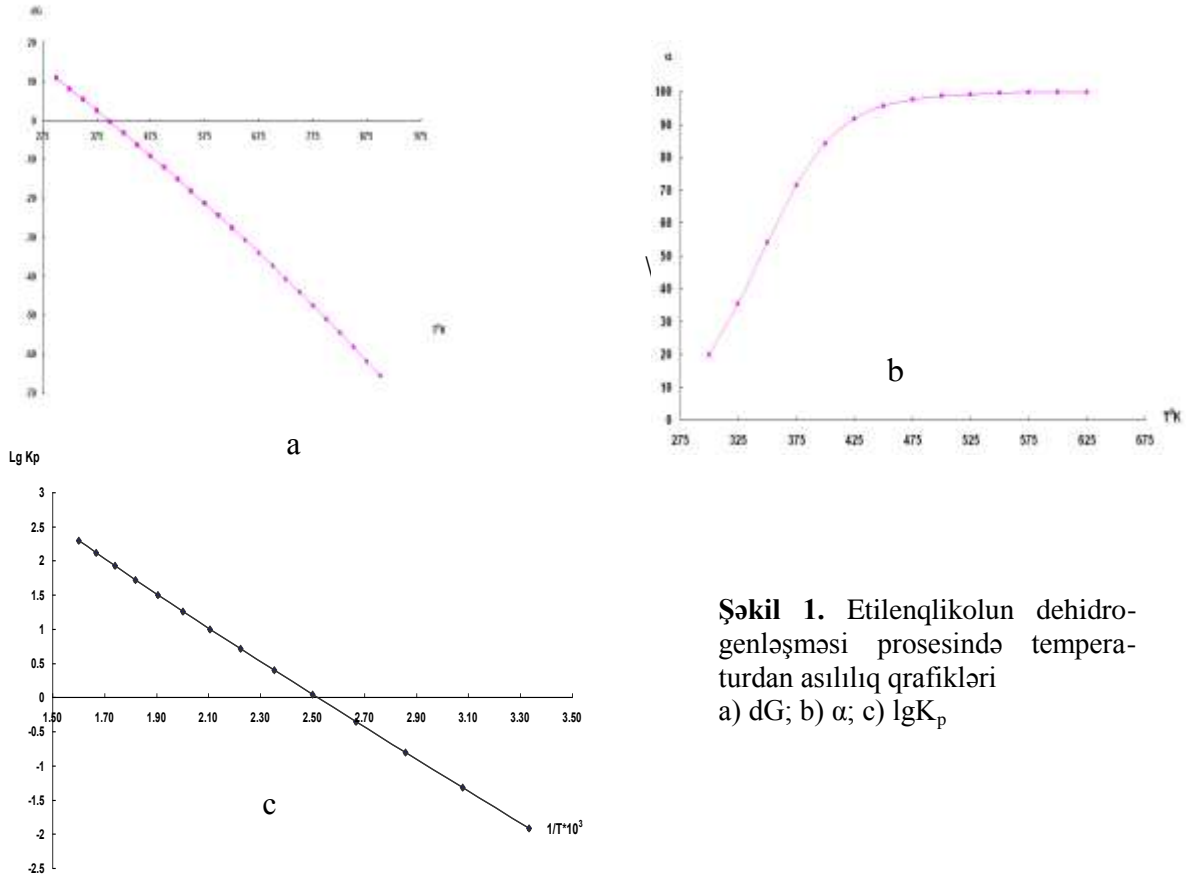
Maddələr	ΔH_{298}^0 , kc/mol	ΔS_{298}^0 , c/mol·K	Tarazlıq koeffisientləri		
			a	b · 10 ³	c · 10 ³
C ₂ H ₆ O ₂ (qaz)	-389,32	323,55	44,26	200,50	-77,90
C ₂ H ₂ O ₂	114,99	197,83	27,48	-159,15	78,83
H ₂ (qaz)	0	130,52	27,28	3,26	0,50
C ₂ H ₆ O ₂	-389,32	323,55	44,26	200,50	-77,90
C ₂ H ₂ O ₂	114,99	197,83	27,48	-159,15	78,83
H ₂ O(qaz)	-241,81	188,72	30,00	10,71	0,33

Məlumdur ki, $\Delta G < 0$ olduqda etilenqlikoldan qlioksalın alınması prosesi öz-özünə gedir [5]. Ancaq $\Delta G > 0$ olduqda tədqiq olunan temperatur intervallarında qlioksalın nəzəri olaraq alınması termodinamiki məhdudiyətlərlə qarşılaşır. (Şəkil 1 (a)).

(1) reaksiyasının termodinamiki analizi nəticəsində izobar–izotermiki potensialın temperaturdan xətti asılı olduğu məlum olmuşdur. Belə ki, 475–900°K intervalında temperatur artdıqca ΔG 475°K temperaturdan başlayaraq –10kC/mol-dan –70kC/mol – a qədər azalır. İzobar – izotermiki potensialın

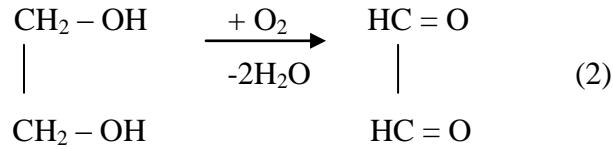
qiymətinin azalaraq mənfi olması (400°K-dən sonra) qlioksalın alınma ehtimalı haqqında nəzəri olaraq fikir yürütməyə imkan verir. Yəni 400°K-dən başlayaraq prosesin gedişi dəyişir və həmin prosesin getməsi mümkün olur (Şəkil 1 (a)).

Tarazlıq sabiti ($\lg K_p$) temperatur artdıqca artır, yəni tədqiq olunan temperatur intervalında tarazlıq məqsədli məhsulun alınması istiqamətinə yönəlir (Şəkil 1 (c)). Buna uyğun olaraq məqsədli məhsul qlioksalın (α) çıxımı temperatur artdıqca artır və 475–675 °K intervalında 98–99% təşkil edir (Şəkil 1 (b)).



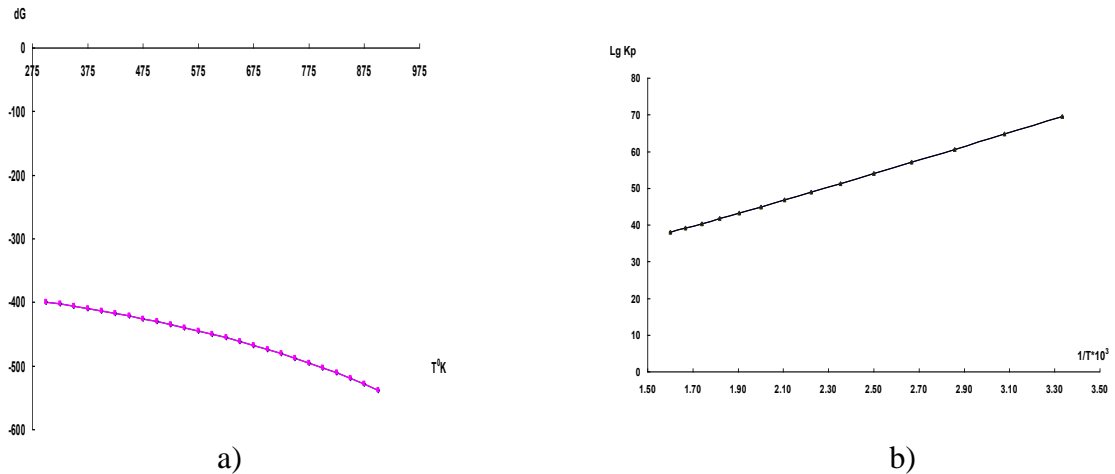
Şəkil 1. Etilenqlikolun dehidrogenləşməsi prosesində temperaturdan asılılıq qrafikləri a) dG; b) α; c) lgK_p

Etilenqlikolun oksidləşərək qlialksal əmələ gətirmə reaksiyası aşağıdakı kimidir:



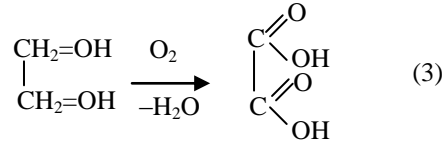
Şəkil 2(a)-nın qrafikindən görüldüyü kimi qlialksalın oksidləşmə yolu ilə alınması zamanı ΔG mənfi qiymətlər alır. Temperatur artdıqca izobar–izotermiki potensial – (400-

600) kC/mol – a qədər azalır. Bu da qlialksalın alınma ehtimalını nəzəri olaraq artırır. lgK_p T-la düz mütənəsbdir və 40-80 intervalında artır (Şəkil 2 (b)).



Şəkil 2. Etilenqlikolun oksidləşməsi prosesində temperaturdan asılılıq qrafikləri: a) dG; b) lgK_p

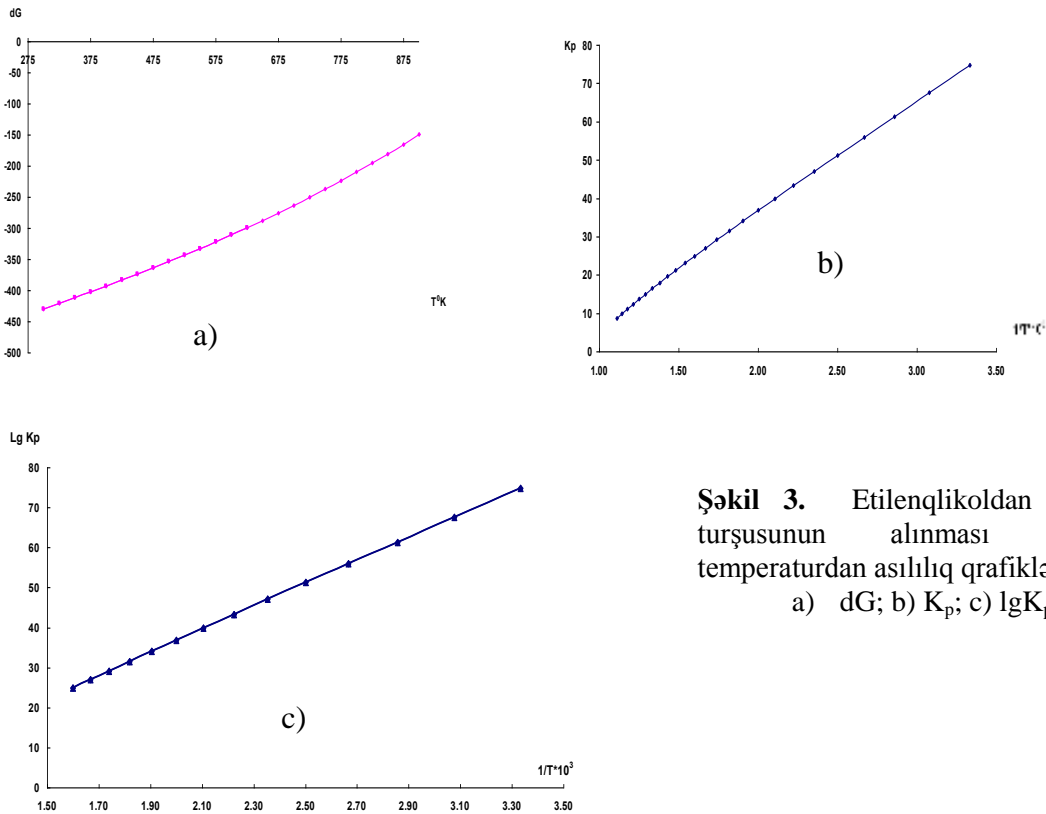
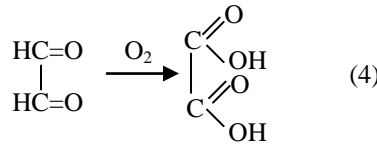
Etilenqlikoldan oksalat turşusunun alınma reaksiyası aşağıdakı kimidir:



Şəkil 3(a)-dan görüldüyü kimi ΔG 575–875 K temperatur intervalında artır, izobar – izotermiki potensialın daha kiçik mənfi qiymətlərində oksalat turşusunun əmələ gəlmə ehtimalı azalır. $\lg K_p$ -nin temperaturdan asılılıq qrafikindən görüldüyü kimi başlanğıc qiymətlərdə oksalat turşusunun çıxımı nəzəri olaraq yüksək temperaturda azalır (Şəkil 3 (c)). K_p -nin temperaturdan asılılıq qrafikində isə K_p temperatur artdıqca azalır (Şəkil 3 (b)).

Şəkil 2(a) və şəkil 3(a)-nın müqayisəsi ΔG -nin aşağı temperaturda yaxın qiymətlər aldığı göstərir. Beləliklə, hər iki maddənin alınmasının mümkünlüyü müəyyən olunur. Şəkil 3(a) və şəkil 2 (a)-nın ilə müqayisəli təhlili nəticəsində müəyyən olunur ki, temperatur artdıqca ΔG artır və bu zaman oksalat turşusunun əmələ gəlmə ehtimalı isə azalır.

Oksalat turşusunun alınması aşağıdakı kimidir:



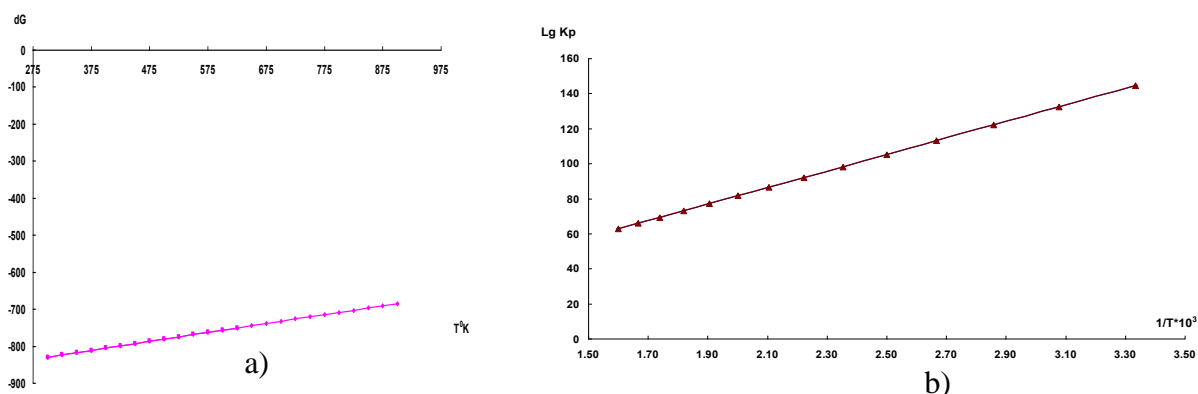
Şəkil 3. Etilenqlikoldan oksalat turşusunun alınması zamanı temperaturdan asılılıq qrafikləri
 a) ΔG ; b) K_p ; c) $\lg K_p$

(4) reaksiyanın termodinamiki analizinə əsasən izobar–izotermiki potensial tədqiq olunan temperatur intervalında temperaturla düz mütənəsbidir. ΔG -nin mənfi qiymətlərində qlikosaldan oksalat turşusunun

alınma ehtimalı yüksəkdir. Şəkil 4(b) qrafikindən görüldüyü kimi $\lg K_p$ -nin qiyməti temperaturdan asılı olaraq azalır.

Beləliklə, aparılmış termodinamiki hesablar göstərir ki, digər reaksiyalarla

müqayisədə etilenqlikolun dehidrogenləşərək oksalat turşusunun alınması mümkündür qlioksala çevrilməsi, eləcə də qlioksaldan



Şəkil 4.a) dG-nin T-dan asılılıq qrafiki; b) lgK_p-nin T-dan asılılıq qrafiki

Cədvəl 2-də reaksiyaların izobar–izotermiki potensialının müxtəlif temperaturlarda asılılığı göstərmişdir.

Cədvəl 2. ΔG-nin temperaturdan asılılığı

№	Reaksiya	ΔG		
		Temperatur, °K		
		475	575	675
1	$C_2H_6O_2 \xrightarrow{-2H_2} C_2H_2O_2$	-10	-23	-35
2	$C_2H_6O_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+O_2} C_2H_2O_2$	-420	-440	-470
3	$C_2H_6O_2 \xrightarrow[-H_2O]{+O_2} C_2H_2O_4$	-370	-340	-300
4	$C_2H_2O_2 \xrightarrow{O_2} C_2H_2O_4$	-800	-790	-750

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi temperatur artdıqca izobar–izotermiki potensialın qiymətinin azalaraq mənfi olması etilenqlikoldan qlioksalın alınma ehtimalını nəzəri olaraq artırır. Qlioksalın oksigen ilə

reaksiyasından oksalat turşusunun nəzəri olaraq alınma ehtimalı oksalat turşusunun etilenqlikolun oksidləşməsi ilə alınması reaksiyasından daha çoxdur.

ƏDƏBİYYAT

1. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия. 1985. 187 с.
2. Колесников И.М., Семиохин И.А., Винокуров В.А., Колесников С.И. Сборник задач по термодинамике физико-химических процессов. М.: Изд-во: Нефть и газ. 2007. 424 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М.. С-Пб.: «Иван Федоров». 2002. 240 с.
4. Колесников И.М., Винокуров В.А. Термодинамика физико-химических процессов. М.: РГУ нефти и газа им. Губкина И.М. 2005. 450 с.
5. Колесников С.И., Винокуров В.А., Колесников И.М. Термодинамика самопроизвольных и несамопроизвольных процессов. М.: Нефть и газ. 2000. 162 с.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

А.А.Алиева, С.А.Мамедханова, Э.А.Гусейнова, К.Ю.Аджамов

Проведен термодинамический расчет реакций дегидрогенизации и окисления этиленгликоля для получения глиоксаля, а также реакций окисления этиленгликоля и глиоксаля для получения щавелевой кислоты.

**THERMODYNAMIC CALCULATION OF THE REACTION OF ETHYLENE GLYCOL
TRANSFORMATION**

A.A.Aliyev, S.A.Mamadkhanova, E.A.Guseynova, K.Y.Ajamov

A thermodynamic calculation of the reaction of dehydration and oxidation of ethylene glycol to obtain glyoxal, as well as reactions of oxidation of ethylene glycol and glyoxal for obtaining of oxalic acid.