محاضرات
كيمياء النفط والبتروكيماويات

المرحلة الثالثة
٢٠٢٠-٢٠٢١

المحاضرة الثانية عشر

21 April 2021

عمليات الاكسدة في الصناعات البتروكيمياوية

عمليات الاكسدة أما ان تكون اكسدة جزئية او عمليات اكسدة كلية، إن عملية الاكسدة الكلية تؤدي إلى تحول المركب الهيدروكاربوني إلى ماء وثنائي اوكسيد الكربون . اما عملية الاكسدة الجزئية فهي من العمليات التحويلية في التفاعلات البتروكيمياوية والتي تتضمن كسر اواصر كاربون – كاربون واواصر CH و تشكيل اواصر كاربون اوكسجين جديدة . عمليات الاكسدة الكلية تستخدم لتوليد الطاقة اما تفاعلات الاكسدة الجزئية فهي عملية تحول الهيدروكاربونات إلى مشتقات مفيدة في مختلف الاستخدامات مثل الكحولات والالديهايدات والكيتوتات والحوامض العضوية وبصورة عامة تفاعلات الاكسدة تكون باعثة للحرارة وينبغي السيطرة على الحرارة لمنع حدوث اكسدة كلية .

.انواع عمليات الاكسدة الجزئية

تقسم العمليات حسب وجود العامل المساعد والطور المستخدم في التفاعل وكما يلي:

1. **عمليات الاكسدة غير المحفزة في الطور السائل.**
2. **عمليات الاكسدة المحفزة في الطور السائل.**
3. **عمليات الاكسدة غير المحفزة في الطور البخاري.**
4. **عمليات الاكسدة المحفزة في الطور البخاري.**

عمليات الاكسدة الغير محفزة ان كانت في الطور السائل أو البخاري فتجري من خلال ميكانيكية الجذور الحرة وهذا يؤدي إلى مركبات اوكسجينية مختلفة .

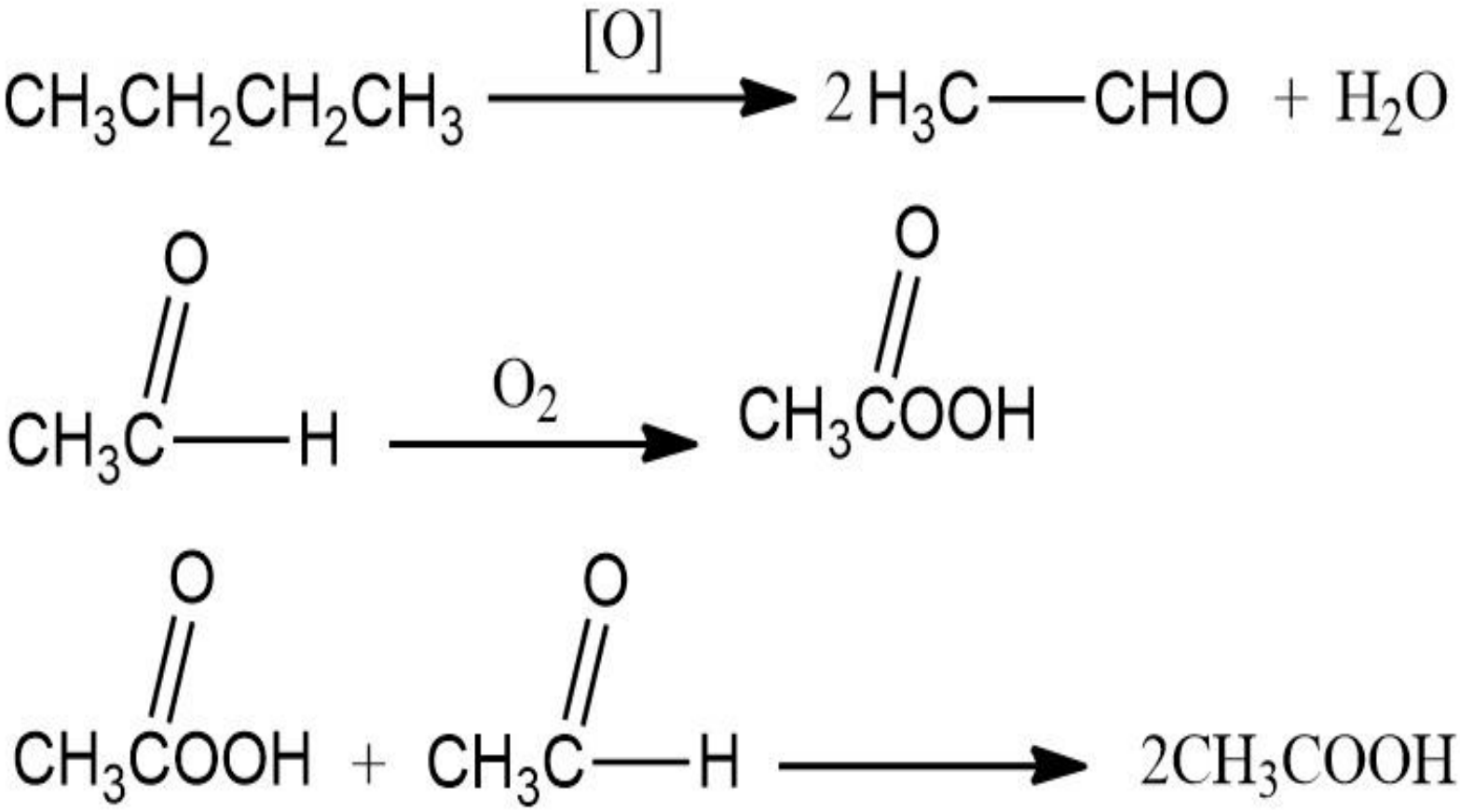
أما **عمليات الاكسدة بوجود العامل المساعد** فانها تميل إلى أن تكون أكثر انتقائية وأسرع اكتمالا مما يؤدي إلى زيادة كمية الانتاج المطلوب مع التقليل من شدة الظروف المستخدمة . تستخدم عوامل مؤكسدة مناسبة لكل نوع من انواع الاكسدة حسب طورها) سائل أو بخار (وتستخدم مواد مؤكسدة عندما يكون المطلوب منتجات كيمياوية محدودة الانتاج اما في حالة انتاج كميات كبيرة صناعيا يفضل استخدام عوامل مؤكسدة رخيصة مثل الهواء والاوكسجين النقي .

أولا :عمليات الاكسدة الغير محفزة فى الطور السائل :يستخدم الهواء بامراره على المادة الهيدروكاربونية المسخنة إلى درجات حرارة مرتفعة نسبيا ولكونها تجري حسب ميكانيكية الجذور الحرة فانها تنتج مواد عرضية كثيرة لذلك تكون غير مرغوب بها صناعيا . ويمكن السيطرة عليها من خلال تقليل كمية الاوكسجين المستخدم وقد تؤدي إلى نواتج حامضية ذات اعداد كاربون اصغر من ذرات الكاربون للجزيئة الاصلية

.

من التطبيقات المهمة على هذا النوع من الاكسدة

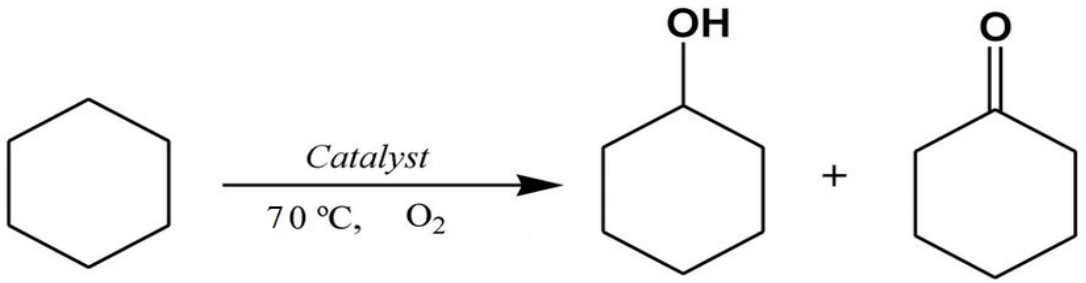
- **اكسدة الكيومين لانتاج الفينول والاسيتون تم شرحه بالفصول السابقة**
- **انتاج حامض الخليك** :من اهم الطرق القديمة لانتاج حمض الخليك هو اكسدة الاستالديهايد وكذلك طريقة انتاجه من تفاعل الميثانول مع CO بوجود عامل مساعد مثل الكوبلت . حاليا يستخدم البيوتان او النفثا – C5 C 7 كمواد اولية موجودة في الغاز الطبيعي والنفط الخام وعن طريق الاكسدة الغير محفزة في الطور السائل تستخدم درجة حرارة بين ١٥٠- ٢٠٠ م وضغط ٢٩ – ٨٧ جو وبوجود الهواء أو الاوكسجين في عملية الاكسدة . ونتيجة لهذه الحرارة والضغط تنتج مواد أخرى مثل حامض الفورميك وحامض البروبيونك وعدد من الاسترات والكيتونات تفصل بالتقطير أو طرق الفصل الأخرى . عند استخدام البيوتان كمادة اولية ينتج أولا مادة الاستالديهايد ثم تتأكسد هذه المادة إلى حامض البيراسيتك.

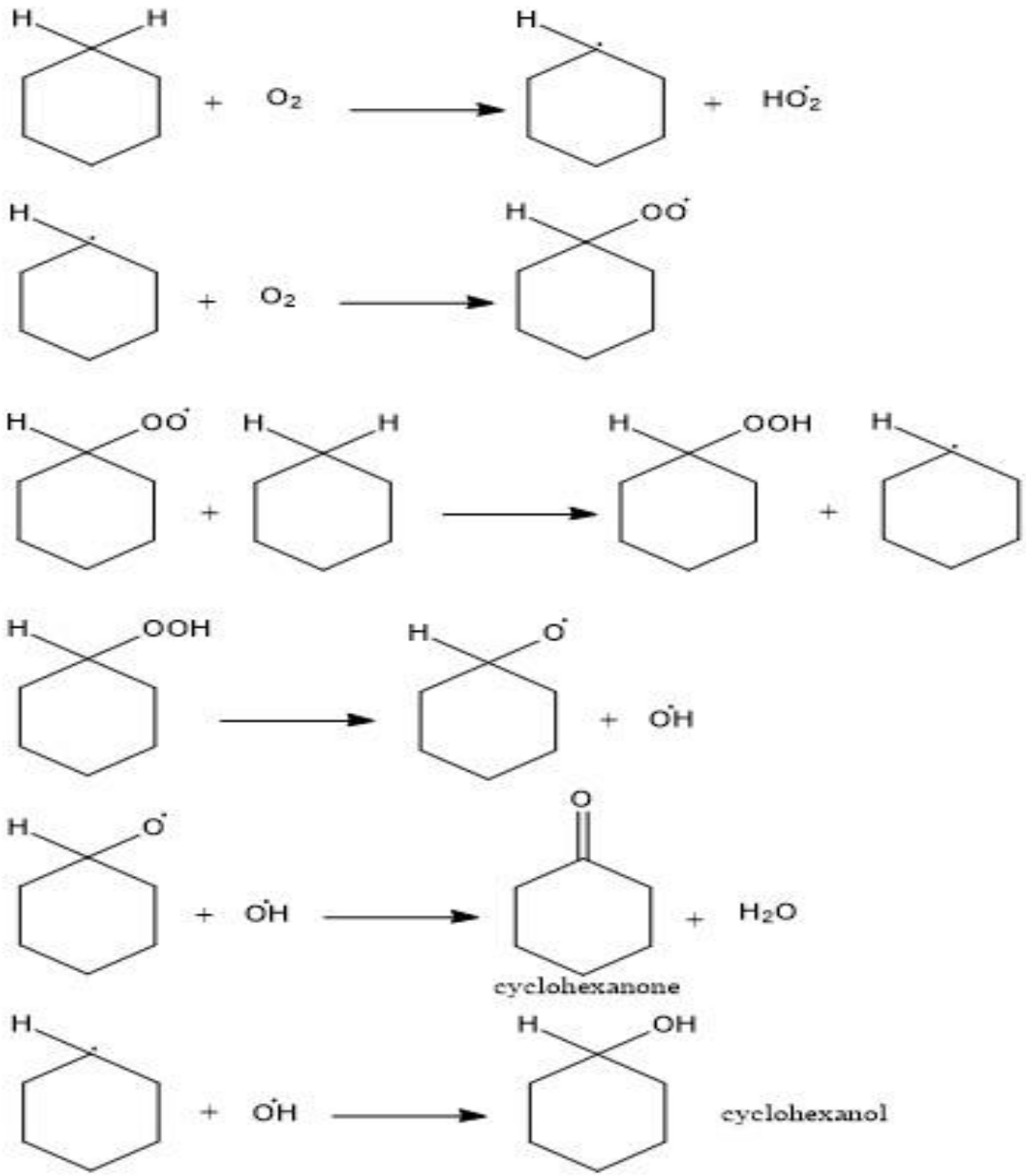

CH3CH2CH2CH3
[O]
2 H3C—CHO + H2O
O
CH3C—H
O2
O
CH3COOH
O
CH3COOH
+
O
CH3C—H
2CH3COOH

انتاج السايكلوهكسانون والسايكلوهكسانول

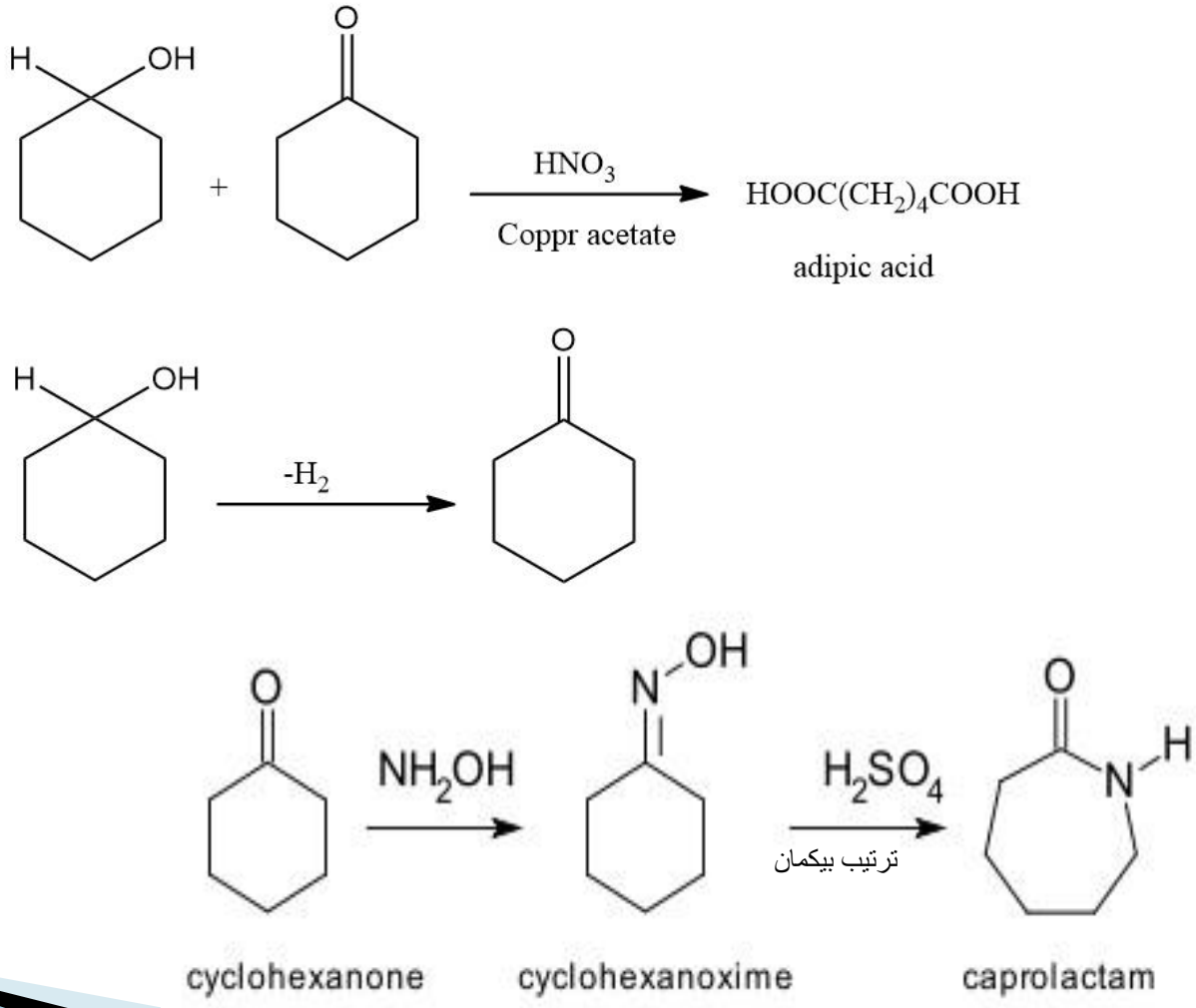
تتم العملية باكسدة السايكلوهكسان عن طريق الاكسدة الغير محفزة في الطور السائل حيث تنتج مادتي السايكلوهكسانون والسايكلوهكسانول وتستخدم ظروف اقسى مما استخدم في اكسدة البيوتان والكيومين وتجري العملية حسب ميكانيكية الجذور الحرة ويمكن تلخيصها كما يأتي:

اكسدة السايكلوهكسان بالهواء الجوي:




H
H
+ O2
H
+ HO2
H
+ O2
H
OO
H
OO
H
H
H
OOH
H
+
H
OOH
H
O
+ OH
H
O
+ OH
O
+ H2O
cyclohexanone
H
+ OH
H
OH
cyclohexanol

يستخدم مزيج السايكلوهكسانون والسايكلوهكسانول في صناعة حامض الاديبيك المستخدم في صناعة النايلون ، وفي صناعة الكابرولاكتام المستخدم في النايلون ، كما في المعادلات :



ثانيا :عمليات الاكسدة المحفزة في الطور السائل

من اهم التطبيقات الصناعية لهذا النوع من الاكسدة ما يأتي:

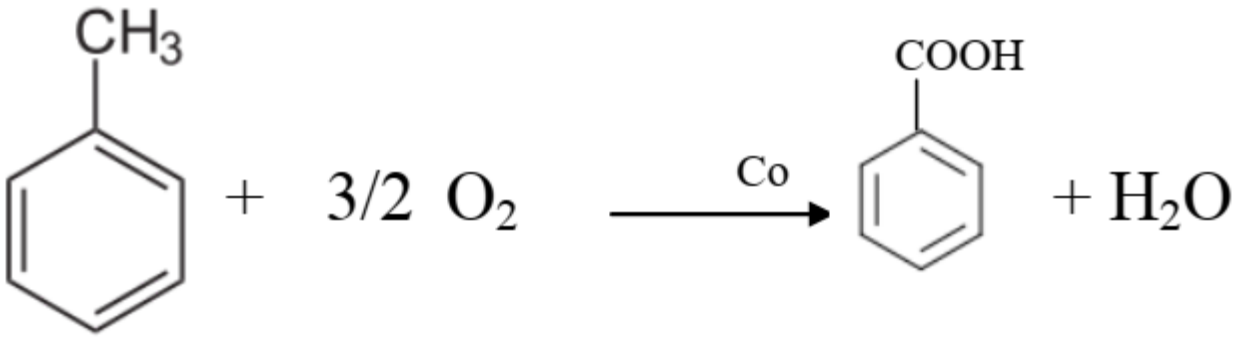
- **انتاج خلات الفاينيل** :تتم عن طريق تفاعل الاثيلين مع حامض الخليك بوجود خلات الصوديوم وكلوريد النحاس

$$CH_2=CH_2 + CH_3COOH \longrightarrow CH_2=CHOCOCH_3 + H_2O$$

يؤدي وجود الماء إلى تكون كمية من الاستالديهايد كناتج عرضي الذي يمكن استغلاله لاتناج حامض الخليك ولكون هذه المواد ذات طبيعة حامضية والتي تسبب تآكلا للمعدات تم تجاوز هذه المشكلة عن طريق اجراء عملية الاكسدة بالحالة البخارية وعند درجة حرارة ١٠٠-٢٠٠ م .

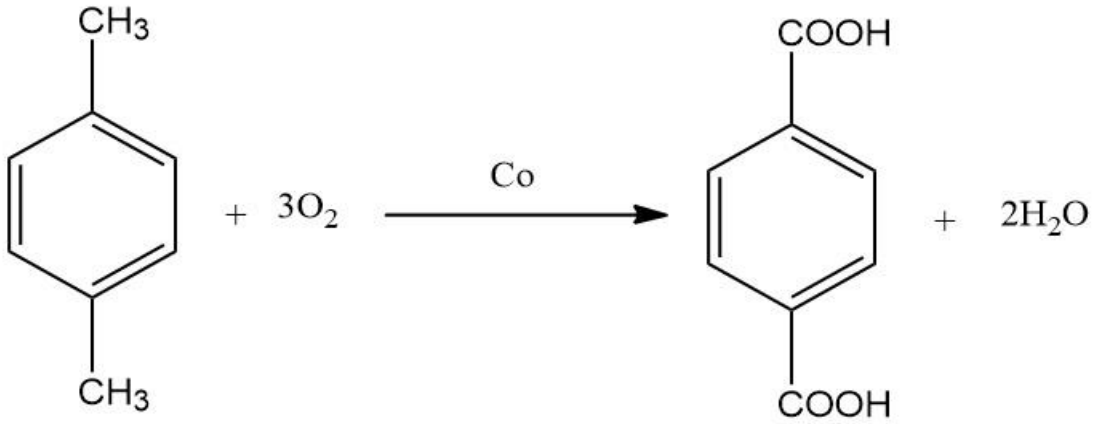
انتاج حامض البنزويك

يحضر من اكسدة التولوين بوجود عامل مساعد وفي الطور السائل وعند درجة حرارة ١٥٠-٢٥٠م وضغط ٥٠ جو مع وجود الكوبلت كعامل مساعد ويستخدم الحامض في انتاج الملدنات والمركبات الصناعية والدوائية



انتاج حامض التيرفثاليك :

يحضر حامض التيرفثاليك من اكسدة البا را –زايلين في الطور السائل عند درجة حرارة ٢٠٠م وضغط ٢٥ جو مع وجود العامل المساعد الكوبلت ويستخدم حامض التيرفثاليك في صناعة الالياف الصناعية



ثالثا: عمليات الاكسدة الغير محفزة في الطور البخاري

لايحظى هذا النوع من عمليات الاكسدة بالاهمية كعمليات الاكسدة في الطور السائل وذلك للاسباب :

١. عشوائية هذه التفاعلات وانخفاض درجة انتقائيتها .

٢. تحتاج لدرجات حرارة عالية .

٣. اختلاف وتفاوت طبيعة نواتج الاكسدة بالطور الغازي باختلاف درجات الحرارة المستخدمة فدرجة الحرارة الواطئة تنتج كحولات والهديهايدات وكيتونات أما عند ارتفاع درجة الحرارة فتكون النواتج مشابهة لنواتج التكسير الحراري للبارافينات.

أ- اكسدة غير محفزة في الطور البخاري في درجة حرارة واطئة :

تجري وفق ميكانيكية الجذور الحرة وتنتج خلال جذور البيروكسيد الحرة ومن الامثلة على هذا النوع من الاكسدة هو اكسدة مزيج البروبان والبيوتان أي حيث يتم اكسدتها إلى مواد كيمياوية مفيدة كالفورمالديهايد والاستالديهايد (LPG) والميثانول والبيوتانول والايزوبيوتانول وحامض الخليك .

ب - اكسدة غير محفزة في الطور البخاري في درجات حرارة عالية:

تشبه هذه العملية في ميكانيكيتها ونواتجها عمليات التكسير و أزالة الهيدروجين حيث تتكون جذور البيروكسيد الحرة والتفاعل الآتي يوضح ذلك

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3C^{\cdot}HCH_2CH_3 + HO_2^{\cdot}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$$

$$C_4H_9^{\cdot} + O_2 \longrightarrow C_4H_8 + HO_2^{\cdot}$$

$$CH_3C^{\cdot}HCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH = CH_2 + CH_3^{\cdot}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2^{\cdot} \longrightarrow CH_3CH_2^{\cdot} + CH_2 = CH_2$$

$$CH_3CH_2^{\cdot} + O_2 \longrightarrow CH_2 = CH_2 + HO_2^{\cdot}$$

$$CH_3^{\cdot} + C_4H_{10} \longrightarrow CH_4 + C_4H_9^{\cdot}$$

تعتبر عمليات الاكسدة الجزئية للميثان والنفثالين من الامثلة المهمة صناعيا على تفاعلات الاكسدة البخارية الغير محفزة في درجات الحرارة العالية .

رابعا: عمليات الاكسدة المحفزة في الطور الغازي

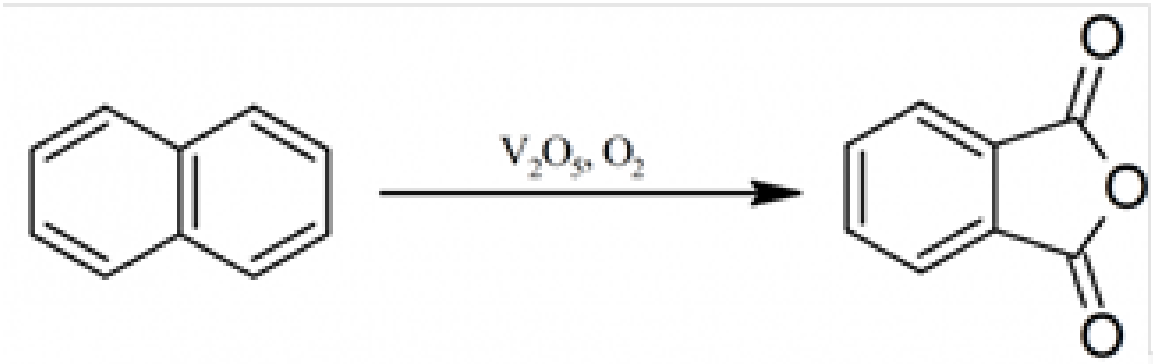
تستخدم في هذه العمليات عوامل مساعدة مكونة منالمعادن أو بعض الاكاسيد المعدنية وتعتمد عملية التحفيز على طبيعة العامل المساعد المستخدم وظروف التفاعل وبشكل عام يمكننا أن نقول بأن دور العامل المساعد يقوم على توفير موقع يتم فيه اتزان كل من المادة الهيدروكاربونية والاوكسجين حيث يتم تفاعلهما وتعاملهما على سطحه وتحولها إلى النواتج المطلوبة .

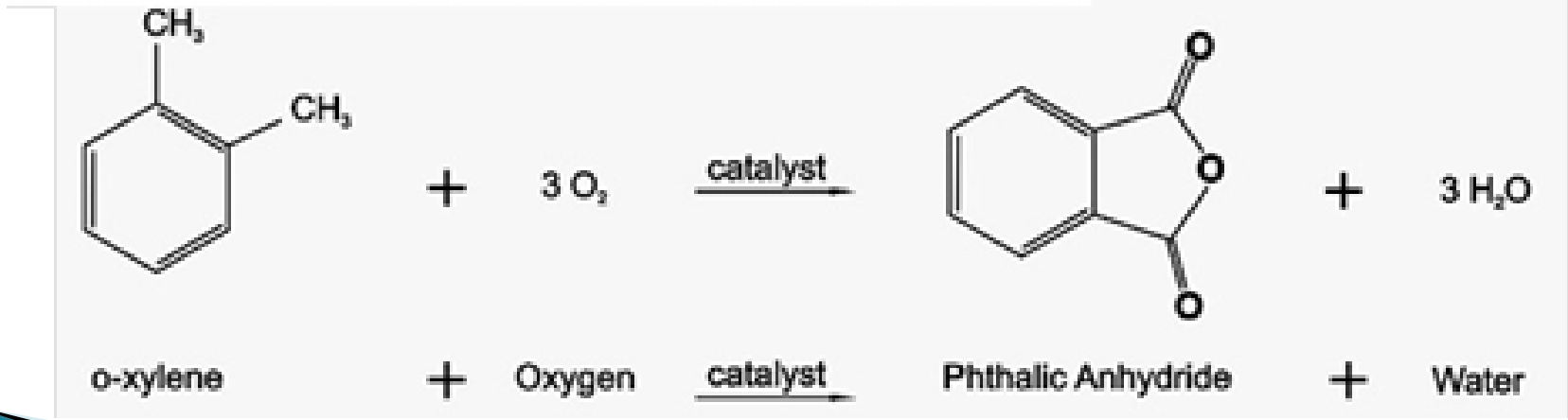
الامثلة على هذا النوع من التفاعلات ما يأتي

١- صناعة اوكسيد الاثيلين : ينتج عن طريق الاكسدة المباشرة للاثيلين حيث يستخدم العامل المساعد المتكون من الفضة المحمولة على الالومينا ويمكن تنشيط العامل المساعد عن اضافة بعض المركبات والعناصر القلوية مثل بيروكسيد الباريوم أو اوكسيد الكالسيوم . ويجري التفاعل عند 250- 300م وتحت ضغط ٥٠ جو ويكون CO_2 هو الناتج العرضي الرئيسي للتفاعل وقد يؤدي ارتفاع درجة الحررة إلى الاكسدة الكلية فتكون النواتج هي CO_2 والماء لذلك يجب السيطرة الدقيقة على درجة الحرارة من خلال وحدات التبريد الكفوءة وقد تضاف مواد مانعة للاكسدة التامة لغرض تقليل كمية CO_2 والماء المتكون ومن هذه المواد هاليدات الاثيلين والكحولات والامينات وبعض المركبات العضوية المعدنية.

صناعة انهيدريد الفثاليك:

ينتج من اكسدة النفثالين أو الاورثو- زايلين بالهواء وبوجود V_2O_5 (خماسي اوكسيد النفاديوم) وعند درجة حرارة ٤٠٠ -٥٠٠ م كما في المعادلات التالية

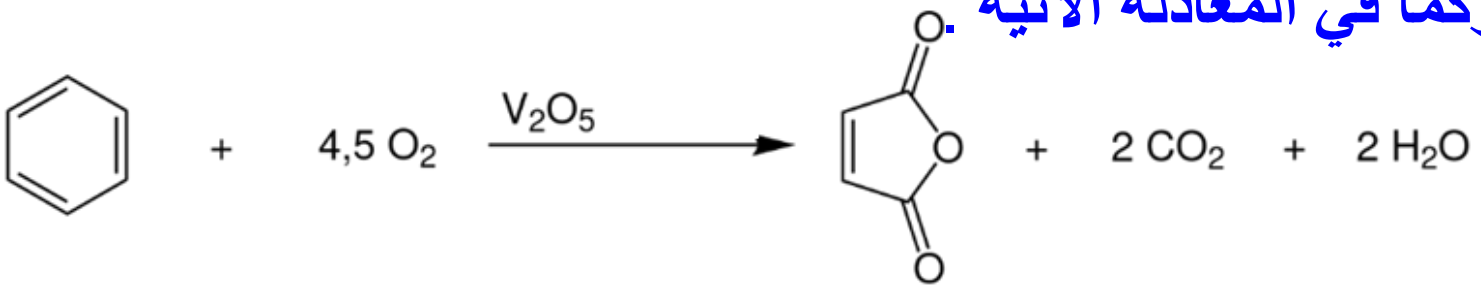




تفضل الطريقة الثانية ذلك لتوفر الاورثوزايلين كمادة اولية رخيصة كما ان كميته اقل من كمية النفثالين التي تستخدم لانتاج نفس الكمية من المادة المنتجة .

ج- صناعة انهدريد الماليك

يتم الحصول صناعيا على هذه المادة من اكسدة البنزين باستخدام V_2O_5 وفي ظروف مشابهة إلى تلك الظروف المستخدمة في عملية انهدريد الفثاليك وكما في المعادلة الآتية .



يستعمل انهدريد الماليك في انتاج البولى استر ومبيدات الحشرات والراتنجات الالكيدية وغيرها .

Copy protected with Online-PDF-No-Copy.com