

عمليات الأكسدة في الصناعات البتر وكيميائية

تعد عمليات أكسدة المواد الهيدروكاربونية واحده من العمليات التحويلية المهمة التي يمكن بواسطتها تصنيع طائفة كبيرة من المشتقات النفطية.

وعمليات الأكسدة هي أما عمليات أكسدة جزئية أو عمليات أكسدة كلية:

عمليات الأكسدة الجزئية للمواد الهيدروكاربونية وهي واحده من العمليات التحويلية في التفاعلات البتر وكيميائية والتي تتضمن كسر أواصر كربون- كربون وأواصر كربون – وهيدروجين وتشكل أواصر كربون – أوكسجين جديدة.

أما عندما نترك الخامات الهيدروكاربونية تتأكسد كلياً فإن الناتج النهائي للعملية سيكون الماء وثاني أوكسيد الكربون وكمية من الطاقة المتحرره تختلف باختلاف طبيعة المادة المتأكسدة.

لذلك فإن تفاعلات الأكسدة الكلية هي تستخدم لغرض الحصول على الطاقة ، أما تفاعلات الأكسدة الجزئية تستخدم لانتاج عدد كبير من المشتقات الهيدروكاربونية كالكحولات والالديهيدات والكيوتونات والحوامض العضوية.

وتمتاز تفاعلات الأكسدة بإنها تفاعلات باعثة للحرارة نتيجة الطاقة المتحررة من كسر الأواصر ، ويجب السيطرة على درجة حراره لمنع عملية حدوث أكسدة كلية للمركبات الهيدروكاربونية التي ستتحول عندئذ الى ماء وثاني أوكسيد الكربون وطاقة كلما ارتفعت درجة حرارة التفاعل عن الحد المقرر.

أنواع عمليات الأكسدة

تقسم الأكسدة الجزئية حسب عمل المحفز ونوع الطور المستخدم في التفاعل وكما يلي:

1. عمليات الأكسدة غير المحفزة في الطور السائل.
 2. عمليات الأكسدة المحفزة في الطور السائل.
 3. عمليات الأكسدة غير المحفزة في الطور البخاري.
 4. عمليات الأكسدة المحفزة في الطور البخاري.
- عموماً أن عمليات الأكسدة الغير محفزة سواءاً في الطور السائل أو البخاري تسير من خلال ميكانيكية الجذور الحره وهذا يؤدي الى أنتاج مركبات أوكسجينية مختلفة.

في حين أن عمليات الأكسدة المحفزة سواءاً في الطور السائل أو البخاري تميل الى أن تكون أكثر إنتقائية وأسرع إكتمالاً مما يؤدي الى زيادة كمية الانتاج المطلوب مع التقليل من شدة الظروف المستخدمة.

يمكن إجراء عملية الأكسدة للمركبات الهيدروكاربونية باستخدام عوامل مؤكسدة مثل برمكانات البوتاسيوم وداي كرومات الصوديوم ، وحامض النتريك و الكلور وهايوكلوريت الصوديوم وبيروكسيد الهيدروجين والاوزون..... وغيرها. هذه العوامل تستخدم في حالة تصنيع أنواع من المنتجات الكيميائية محدودة الانتاج ، أما في حالة أنتاج كميات كبيرة صناعيا" ، يفضل استخدام عوامل مؤكسدة رخيصة مثل الهواء والاكسجين النقي.

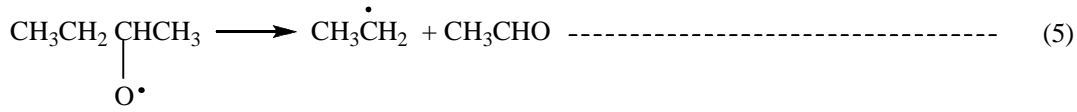
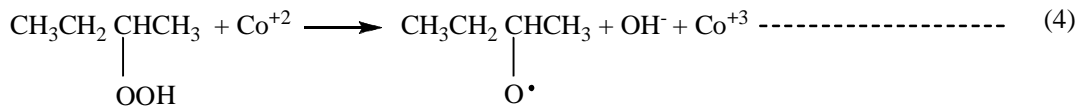
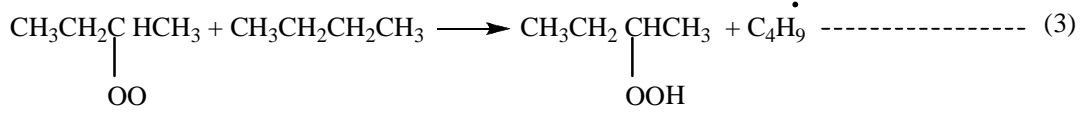
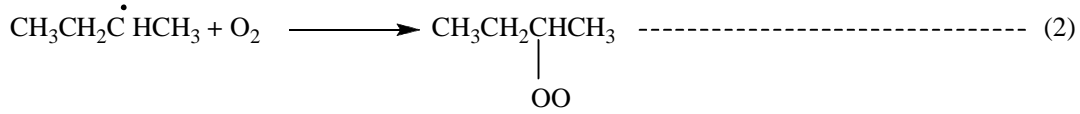
أولاً- □ عمليات الأكسدة الغير محفزة في الطور السائل

يتم إجراء هذه التفاعلات عادة بإمرار الهواء على المادة الهيدروكاربونية المسخنة الى درجات حرارية معتدلة، وتتصف هذه التفاعلات بعشوائيتها ، نظرا" لحدوثها من خلال ميكانيكية الجذور الحرة مما يؤدي الى تكوين العديد من النواتج العرضية لذلك يكون هذا النوع من الأكسدة غير محبذة صناعيا"، ويمكن زيادة أنتقائية هذه العملية باستخدام كميات قليلة من الأوكسجين ، كما تعطي عملية الأكسدة غير المحفزة للهيدروكاربونات البارافينية في الحالة السائلة نواتج حامضية ذات اعداد كاربون أصغر من عدد ذرات الكاربون للجزينة الاصلية وينتج ذلك عن أنشطار اواصر كاربون – كاربون في الجزينة الاصلية خلال عملية الأكسدة.

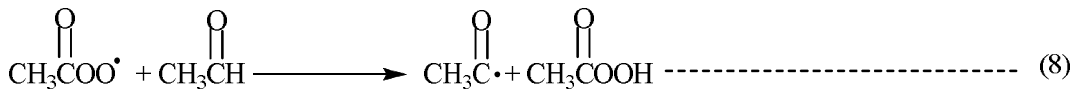
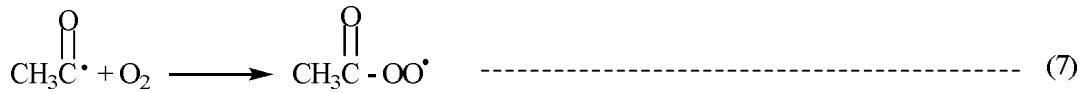
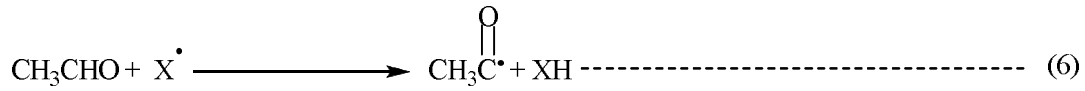
ومن التطبيقات المهمة على هذا النوع من الأكسدة هي:

أ. أنتاج الفينول من أكسدة الكيومين:
يتم الحصول على الفينول عن طريق أكسدة مادة الكيومين بالهواء أو الأوكسجين (شرحت سابقا").

ب. أنتاج حامض الخليك :
من أهم الطرق القديمة لإنتاج حامض الخليك هو طريقة أكسدة الاستالديهايد ، وكذلك طريقة أنتاجه من تفاعل الميثانول مع أول اوكسيد الكاربون بوجود عامل مساعد من الكوبلت. حاليا" يستخدم البيوتان الذي يعتبر أحد المكونات الرئيسية للغاز الطبيعي كمادة أولية لإنتاج حامض الخليك عن طريق الاكسدة الغير محفزة في الطور السائل، او قد يستخدم النفثا (C5-C7) الموجوده في النفط الخام بدلا" من البيوتان في حالة عدم توفر الغاز الطبيعي. تجري عملية الأكسدة للبيوتان أو النفثا في الحالة السائلة عند $150-200^{\circ}\text{C}$ وضغط 29-87 جو بوجود الهواء او الاوكسجين ، حيث تتولد حراره عالية لذلك يتم محاولة الحفاظ على درجة حرارة التفاعل ضمن الحدود المطلوبة . تتكون أثناء العملية بالاضافة الى حامض الخليك كنتاج رئيسي مواد أخرى مثل حامض الفورميك وحامض البروبونيك ، وعدد من الكيتونات والاسترات العرضية تفصل عن بعضها بالتقطير أو بطرق الفصل الأخرى، وتتفاوت نسبة النواتج النهائية تفاوت كبير حسب طبيعة المادة الأولية المستخدمة وظروف التشغيل ، فعند استخدام البيوتان كمادة أولية تكون الميكانيكية كما يلي:
تتم أولا أكسدة البيوتان للحصول على مادة الاستالديهايد:

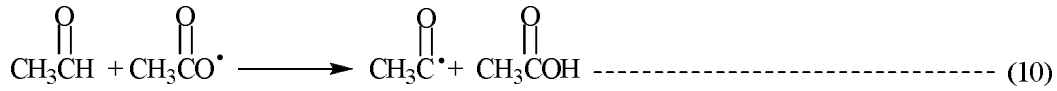


ثم يتبعها أكسدة الاستالديهيد الى حامض البراسيتيك (C₂H₄O₃) peracetic acid وكما يلي :



Peracetic acid

ثم بوجود حامض البراسيتيك والاستالديهيد في وسط التفاعل فسوف ينتج منهما حامض الخليك:



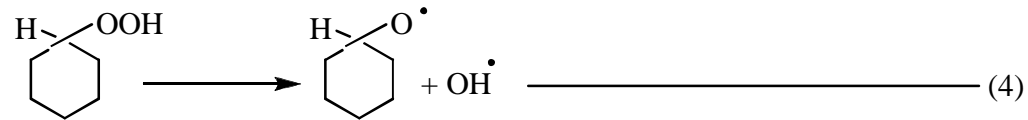
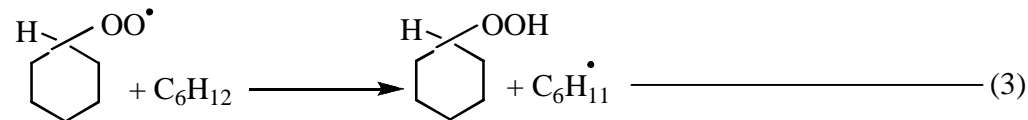
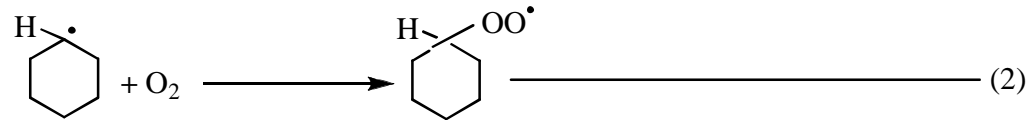
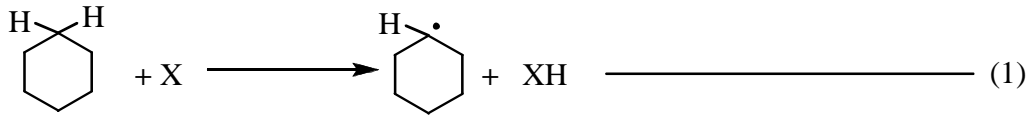
Acetaldehyde

Acetic acid

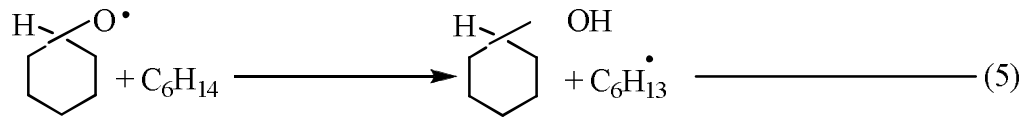
عموماً فإن التفاعلات أعلاه لا تمثل الا نسبة قليلة من التفاعلات التي نحصل عليها في تلك الاكسدة ، والتي تزداد مع استخدام النفط كما انه اوليه بالاكسدة ، ويرجع السبب في الحصول على نسبة عالية من حامض الخليك بالرغم من التفاعلات اعلاه والنواتج الاخرى هو الثباتية العالية لحامض الخليك تجاه المزيد من الاكسدة.

ج. إنتاج السايكلوهكسانون والسايكلوهكسانول :

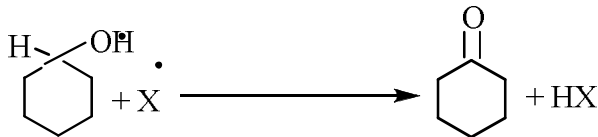
تتم العملية بأكسدة السايكلوهكسان عن طريق الاكسدة الغير محفزه في الطور السائل وذلك لاننتاج السايكلوهكسانون والسايكلوهكسانول ، وتكون الاكسدة باستخدام ظروف اقصى مما تتطلبها عملية اكسدة الاستالديهيد او الكيومين وذلك نظرا " لأن عملية انتزاع جذر الهيدروجين من جزيئة السايكلوهكسان تكون أصعب كثيرا" من عملية أنتزاعه من جزيئة الاستالديهيد أو جزيئة الكيومين ، ميكانيكية هذه الأكسدة هي كما يلي:



وتستمر العملية ويتكون السايكلوهكسانول كما يلي:

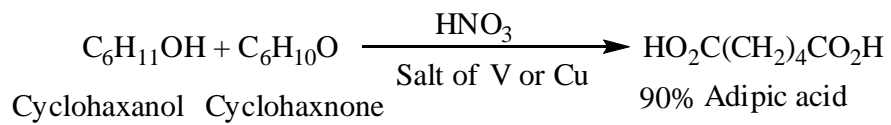


أما السايكلوهكسانون يتكون كمايلي:



يستخدم مزيج السايكلوهكسانون والسايكلونول في صناعة حامض الاديك المستخدم في صناعة نايلون 66 أو في صناعة الكابرولاكتام المستخدم في صناعة نايلون6.

حيث يتم إنتاج حامض الايبيك عادة بأكسدة مزيج السايكلوهكسانون والسايكلوهكسانول بواسطة حامض النتريك بدرجة 50-150 °C وبوجود املاح النحاس والفناديوم كعوامل مساعدة.



أما الكابرولاكتام فيمكن أنتاجه كما يلي:

