

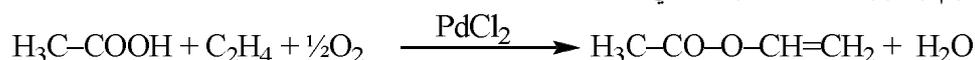
## عمليات الأكسدة المحفزة في الطور السائل

### ثانياً- عمليات الأكسدة المحفزة في الطور السائل

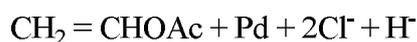
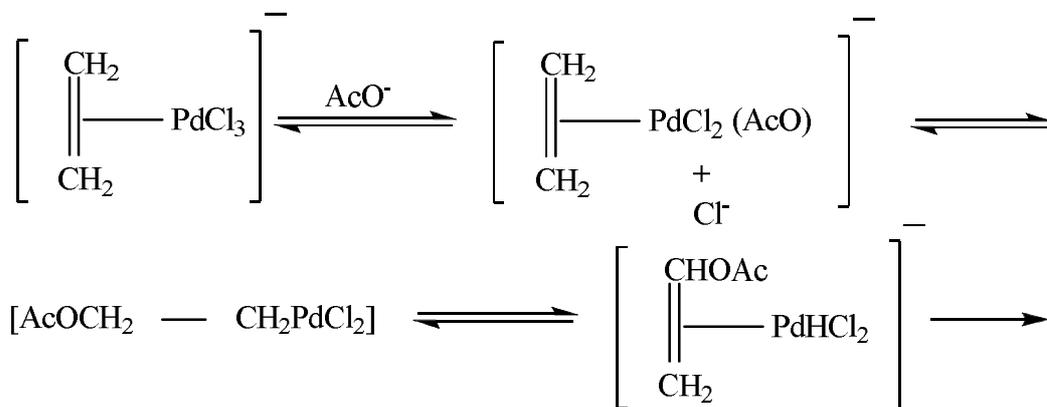
يوجد العديد من التطبيقات الصناعية لهذا النوع من الأكسدة وأهم هذه التطبيقات:

#### أ. إنتاج خلات الفينيل:

تتم هذه الطريقة بواسطة تفاعل الاثيلين مع حامض الخليك اللاماني بأستخدام كمية من خلات الصوديوم وكلوريد النحاس وكما يلي:



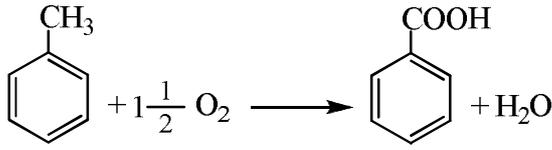
ويعتقد بأن العملية تجري وفقاً للميكانيكية التالية:



يؤدي وجود الماء في هذه العملية إلى تكوين كميات من الاستالديهيد كنتاج عرضي ، ويمكن استغلال مادة الاستالديهيد الناتجة في إنتاج حامض الخليك . وعموماً " بسبب طبيعة المواد الحامضية المتفاعلة فإن هذه العملية تكون عرضة لمشاكل التآكل وقد أمكن تجاوز هذه المشكلة عن طريق إجراء عملية الأكسدة في الحالة البخارية وفي درجة حرارة بين 100-200 °C ، وقد أدى ذلك في الوقت نفسه إلى التخلص من مشكلة تكون الاستالديهيد كنتاج عرضي.

#### ب. إنتاج حامض البنزويك:

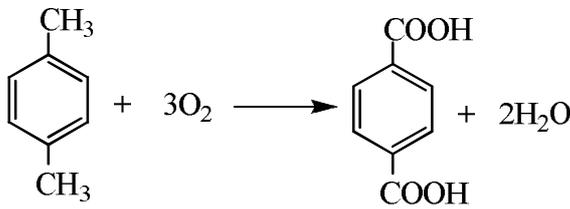
يحضر حامض البنزويك من التولوين عن طريق الأكسدة بوجود عامل مساعد حيث تجري العملية في الطور السائل عند درجة حرارة 150-250 °C وضغط 50 جو وبوجود الكوبلت كعامل مساعد:



يستخدم حامض البنزويك في إنتاج الملدنات والعديد من المركبات الصناعية والدوائية المهمة.

ج. أنتاج حامض التيرفتاليك:

يحضر حامض التيرفتاليك من أكسدة البار-زايلين في الطور عند درجة حرارة 200 °C وتحت ضغط 25 جو وبوجود الكوبلت كعامل مساعد، يستخدم حامض التيرفتاليك في صناعة الألياف الصناعية:



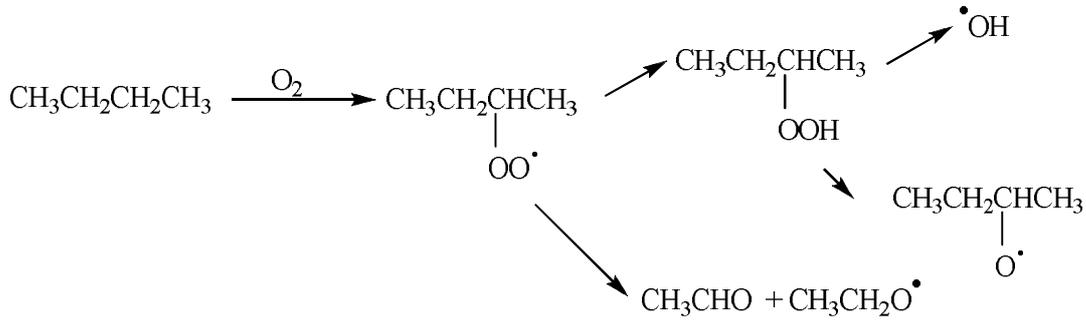
### ثالثاً □ عمليات الأكسدة الغير المحفزة في الطور البخاري

لا يحظى هذا النوع من عمليات الأكسدة بالأهمية كعمليات الأكسدة في الحالة السائلة وذلك لعدة أسباب:

1. عشوائية هذه التفاعلات وانخفاض درجة إنتقائيتها.
2. تتطلب العملية درجات حرارية أعلى من تلك المستخدمة في الطور السائل في أغلب الأحوال.
3. اختلاف وتفاوت طبيعة نواتج الأكسدة بالطور الغازي باختلاف درجات الحرارة المستخدمة حيث أننا نلاحظ ما يلي:  
تفاعلات أكسدة بخارية في درجات حرارية واطنة نسبياً تؤدي الى نواتج مؤكسدة مثل الكحولات والالديهيدات والكيونات.  
أما تفاعلات الأكسدة البخارية في درجات حرارية عالية نسبياً تؤدي الى مواد هيدروكربونية ( نواتج كعمليات التكسير وازالة الهيدروجين).  
لذلك هناك ميكانيكتان للأكسدة البخارية وكما يلي :

#### 1. ميكانيكية الأكسدة البخارية الغير محفزة في درجات الحرارة الواطنة :

تتم هذه التفاعلات وفق ميكانيكية الجذور الحرة حيث تتفاعل المادة الهيدروكربونية مع الاوكسجين لتعطي جذور البيروكسيد الحرة. عموماً " الميكانيكية تجري وفق احتمالات كثيرة وكما يلي :



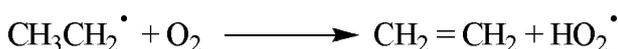
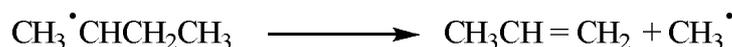
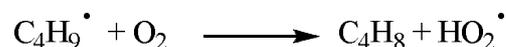
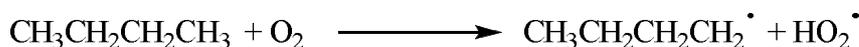
يتميز هذا النوع من تفاعلات الأكسدة الغير محفزة في درجات الحرارة الواطئة بكونها تعطي مزيجاً من النواتج المؤكسدة المكونه من الكحولات والالديهيدات والكيوتونات . وهذا على خلاف عمليات الأكسدة الغير محفزة في الحالة السائلة والتي يمكن أن تعطي نواتج محددة وبتراكيز عالية نسبياً ويرجع سبب هذا الاختلاف الى أن عملية الأكسدة في الحالة الغازية تتم في درجات حرارية أعلى من مثيلاتها في الحالة السائلة ، وهذا يؤدي الى زيادة العشوائية وزيادة نسبة التفاعلات التي تحدث داخل أجزاء الجزيئة الواحدة مقارنة مع التفاعلات ما بين الجزيئات المختلفة.

من الأمثلة على الأكسدة البخارية الغير محفزة في درجات الحرارة الواطئة هو ما يدعى بأكسدة مزيج (البروبان- البيوتان) أو ما يعرف ( بالغازات البترولية المسالة LPG ) حيث يتم أكسدتها إلى مواد كيميائية مفيدة كالفورمالديهيد والاسيتالديهيد والميثانول والبيوتانول والايروبوتانول وحامض الخليك.

ويستخدم الأوكسجين بدل الهواء في عملية أكسدة مزيج الغاز المسال فنحصل على النواتج أعلاه بصورة مختلفة وينبغي أن نعلم أن كلفة الإنتاج الرئيسية تتفق على عملية فصل وتنقية النواتج التي تتطلب عمليات ومعدات معقدة.

## 2. ميكانيكية الأكسدة البخارية الغير محفزة في درجات الحرارة العالية :

يكون نوع التفاعلات الساندة في الأكسدة البخارية في درجات الحرارة العالية هي من نوع تفاعلات التكسير وإزالة الهيدروجين وذلك يرجع الى أن عملية ارتباط جزيئة الأوكسجين بجذور الألكيل الحرة لتكوين الجذور البيروكسيدية تكون أبطأ بكثير من عملية إنتزاع جذر هيدروجين حر من الجذر الالكيلي ، ويمكن تمثيل بعض هذه التفاعلات التي تحدث في درجات الحرارة العالية بالمعادلات التالية وباستخدام البيوتان كخامة أولية للتفاعل:



أما الجذور الحرة (HO<sub>2</sub>) فيعتقد بأنها تنكسر عند سطح المفاعل.

تعد عملية الأكسدة الجزئية للميثان والنفثا ( عملية إنتاج الغاز المصنع) من الأمثلة المهمة صناعيا" على تفاعلات الأكسدة البخارية الغير محفزة في درجات الحرارة العالية ، حيث تجري هذه العملية بواسطة الأكسدة الجزئية للميثان أو النفثا وفي درجات حرارية عالية ، ويتم مزج البخار مع الأوكسجين وذلك لغرض السيطرة على العملية .

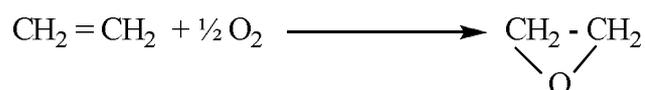
### رابعا □ عمليات الأكسدة المحفزة في الطور البخاري

تستخدم في هذه العمليات عوامل مساعدة مكونة من المعادن أو بعض الأكاسيد ، وتعتمد عملية التحفيز على طبيعة العامل المساعد المستخدم وظروف العملية . وبشكل عام يمكننا القول بأن دور العامل المساعد يقوم على توفير موقع يتم فيه إمتزاز كل من المادة الهيدروكربونية والاكسجين ، حيث يتم تفاعلها وتعاملها على سطحه وتحولها إلى النواتج المطلوبة.

تمتاز تفاعلات الأكسدة بشكل عام بكونها تفاعلات باعثة للحرارة ، لذلك تعد عملية تبريد مفاعلات الأكسدة البخارية المحفزة من أكثر العمليات أهمية وخطورة ، حيث أن ارتفاع درجات الحرارة فوق الحدود المسموح بها يمكن أن يؤدي إلى خسارة المنتج أولا" ثم إلى تلف العامل المساعد ثانيا". ويمكن أن يؤدي الارتفاع الكبير في درجات الحرارة إلى تلف الوحدة بكاملها . ومن الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات هو:

أ. صناعة أوكسيد الاثيلين:

بالأكسدة المباشرة لغاز الاثيلين (شرحت سابقا") وكما يلي:



ويكون العامل المساعد المستخدم هو الفضة المحمولة على حامل خامل مثل الألومينا (أوكسيد الألمنيوم) ويمكن زيادة فعالية العامل المساعد بإضافة كمية قليلة من بعض المركبات والعناصر

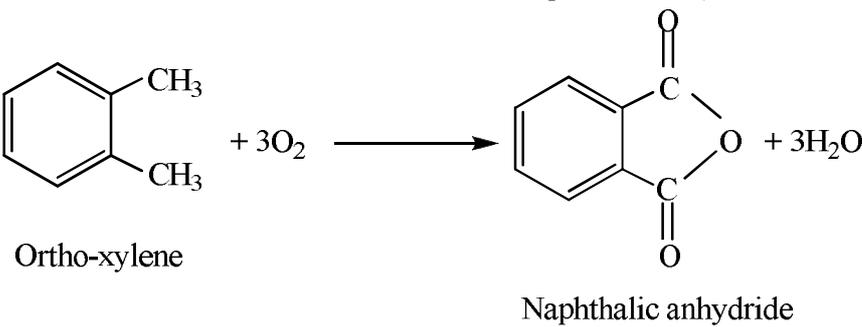
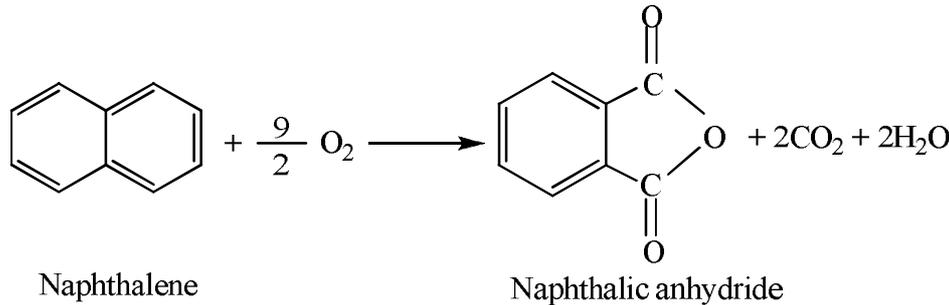
القلوية مثل بيروكسيد الباريوم أو أكسيد الكالسيوم ويتم إجراء التفاعل في درجات حرارية عالية من  $250-300^{\circ}\text{C}$  وتحت ضغط 50 جو، تعطي العملية حصيلة من أكسيد الاثيلين يتراوح مقدارها ما بين 50-70% ويمثل ثاني أكسيد الكربون الناتج العرضي الرئيسي في هذا التفاعل:



ونلاحظ من خلال التفاعل أن زيادة حرارة التفاعل سوف تؤدي الى زيادة تكون ثاني اوكسيد الكربون وبالتالي سوف يتجه التفاعل نحو أكسدة كاملة (ثاني اوكسيد الكربون والماء) وتقل حصيلة تكون أكسيد الاثيلين، لذلك ينبغي السيطرة وبشكل دقيق على درجة الحرارة وضمان تصميم منظومة تبريد كفوءه للسيطره على درجات الحرارة داخل المفاعل لضمان الحصول على حصيلة جيدة من أكسيد الاثيلين. كذلك تضاف مواد ممانعة للاكسدة التامة لغرض التقليل من كميات ثاني اوكسيد الكربون والماء المتكونة ، ومن هذه المواد هاليدات الاثيلين والكحولات والأمينات وبعض المركبات العضوية المعدنية ، حيث تظهر هذه المواد تأثيرا " جيدا" في تقليلها لكميات ثاني اوكسيد الكربون والماء المتكونة.

#### ب. صناعة أنهيدريد الفثاليك:

ينتج من أكسدة النفثالين أو الأورثو- زايلين مع الهواء بوجود خامس أكسيد الفناديوم وفي درجة حرارة بين  $400-500^{\circ}\text{C}$  وكما يلي:

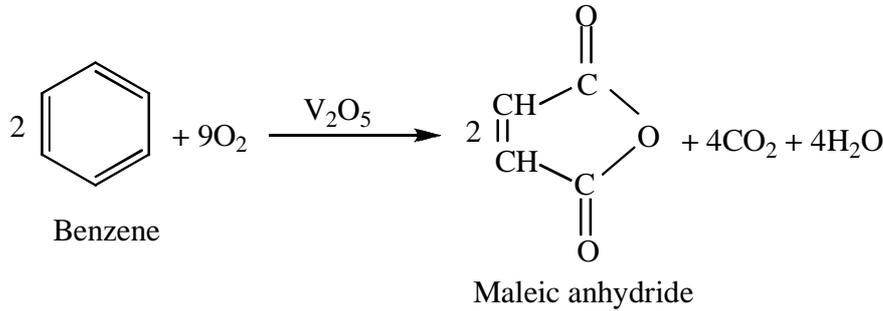


يفضل حاليا استخدام مادة الاورثو- زايلين كمادة أولية في إنتاج أنهيدريد الفثاليك وذلك بسبب توفر كميات كبيرة من هذه المادة بأسعار رخيصة ، وعلى الرغم من تطلب عملية استخدام الأورثو- زايلين كمادة أولية للإنتاج إلى استخدام درجات حرارية أعلى ووقت تفاعل أكثر وحصيلة أقل من (75%) مما يعطيه النفثالين (80%) ، إلا أن العملية تبقى مريحة أفضل من استخدام

النفثالين. حيث نجد في حالة النفثالين . أن ذرتي كربون من مجموع عشر ذرات كربون تفقد على شكل ثاني أكسيد الكربون ، في حين أن جميع ذرات كربون الأورثو – زايلين تتحول الى الناتج المطلوب، أي أن عملية إنتاج كيلو غرام واحد من حامض انهيدريد الفثاليك تتطلب 0.87 كغم من النفثالين في حين لا نحتاج الا الى 0.72 كغم من الاورثو-زايلين ، لذلك يعتبر أن الاورثو-زايلين هو المادة الافضل والأكثر ملائمة في الانتاج.

### ج. صناعة أنهيدريد المالك:

تنتج هذه المادة الصناعية من أكسدة البنزين فوق خامس أكسيد الفناديوم في ظروف مشابهة الى ذلك الظروف المستخدمة في عملية إنتاج انهيدريد الفثاليك ، ويتم التفاعل كما يلي:



يستخدم انهيدريد المالك في إنتاج البوليسثير ومبيدات الحشرات والراتنجات الالكيدية وغيرها.