الفورملة الهيدروجينية Hydroformylation :-

تعتبر هذه العملية الصناعية الاساس في انتاج الديهايدات والكحولات الاولية من الالكينات ، تعرف هذه العملية **بعملية اكسو** Oxo process ، ويعتبر الغاز الصناعي المادة الاولية الاساسية لهذه العملية وتتلخص عملية الفورملة بالخطوات الاتية:-

١- المعادلة العامة للتفاعل ناتجة عن معاملة الالكين مع اول اوكسيد الكاربون والهيدروجين بوجود الكوبلت كعامل مساعد :

$$CH_3\text{-}CH=CH_2 \xrightarrow{(H_2 + CO)} CH_3CH_2CHO$$

٢- اما خطوات التفاعل بالتفصيل تتم بالصورة الاتية :-

الخطوة الاولى:- تكوين رابع كاربونيلات الكوبلت الهيدريدي $HCo(CO)_4$ الذي يتجزا بدوره الى ثالث كاربونيلات الكوبلت الهيدريدي واول اوكسيد الكاربون حسب المعادلة الاتية :-

$$HCo(CO)_4 \rightleftharpoons HCo(CO)_3 + CO$$

الخطوة الثانية :- هذه الخطوة تعبر عن تفاعل الفورملة بصورة عامة \ كالاتي :-

$$CH=CH \xrightleftharpoons{HCo(CO)_3} RCH_2CH_2Co(CO)_3 \xrightleftharpoons{CO} RCH_2CH_2Co(CO)_4$$

$$RCH_2CH_2Co(CO)_4 \rightleftharpoons RCH_2CH_2COCo(CO)_3$$

$$RCH_2CH_2COCo(CO)_3 \xrightarrow{H_2} RCH_2CH_2CHO + HCo(CO)_3$$

الاكسدة في الصناعات البتروكيمياوية:-

تعتبر عمليات الاكسدة في الصناعات الكيمياوية من العمليات المهمة جداً وخاصة انها تعتمد على مواد اولية متوفرة ورخيصة نسبياً مثل الاوكسجين أوالهواء الجوي، وينتج بهذه العملية عدد من المركبات البتروكيمياوية مثل الاستالديهايد وحامض الخليك والاستيون وحامض الهيدروسيانيك .وعملية الاكسدة الصناعية التي تجري على نطاق واسع تتجنب استخدام العوامل المؤكسدة القوية مثل البرمنكنات والدايكرومات والبيروكسيدات وهايبو كلوريت وذلك لاسعارها المرتفعة نسبيا اضافة الى خطورتها بسبب صعوبة السيطرة على تفاعلات الاكسدة الباعثة للحرارة .

هناك نوعان رئيسيان من عملية الاكسدة هما الاكسدة الكلية والجزئية ويبين الجدول الاتي الفرق بين العمليتين

ت	عملية الاكسدة الكلية	عملية الاكسدة الجزئية
١-	تؤدي الى تحول المركب الهيدروكربوني الى ماء وثنائي اوكسيدالكاربون	انها من العمليات التحويلية في التفاعلات البتروكيمياوية والتي تتضمن كسر اواصر C-C واواصر C-Hوتشكل اواصر كاربون-اوكسجين جديدة.
٢-	تستخدم لتوليد الطاقة	عملية تحول الهيدروكربون الى مشتقات مثل الكحولات والكيتونات والحوامض العضوية.

انواع الاكسدة الجزئية :-

تقسم عمليات الاكسدة الجزئية حسب وجود العامل المساعد والطور المستخدم في التفاعل الى :-

١- عملية الاكسدة غير المحفزة في الطور السائل .

٢- عملية الاكسدة المحفزة في الطور السائل.

٣- عملية الاكسدة غير المحفزة في الطور البخاري.

٤- عملية الاكسدة المحفزة في الطور البخاري.

عملية الاكسدة الغير محفزة ان كانت في الطور السائل او البخاري ، تجري من خلال ميكانيكية الجذور الحرة وهذا يؤدي الى مركبات اوكسجينية مختلفة .

وتعتبر عمليات الاكسدة المتضمنة على الجذور الحرة بالغة الاهمية لسببين:-

١-اهميتها في انتاج المركبات الصناعية البتروكيمياوية مثل الفينول والاسيتون (من الكيومين).

٢-لكونها مسؤولة عن تفاعلات الاكسدة والتفكك التاكسدي للعديد من المنتجات الصناعية عند استخدامها مثل البوليمرات والمطاط وهي المسؤلة عن جفاف الاصباغ الزيتية.

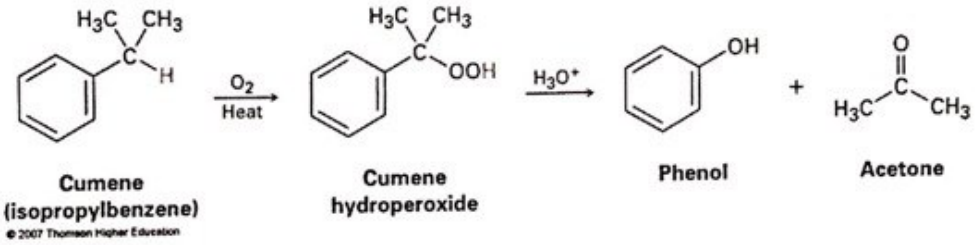
اما عملية الاكسدة بوجود العمل المساعد فانها تميل الى ان تكون اكثر انتقائية واسرع اكتمالا مما يؤدي الى زيادة كمية الانتاج المطلوب مع التقليل من شدة الظروف المستخدمة .

اولا:- عملية الاكسدة الغير المحفزة في الطور السائل:-

يستخدم الهواء بامراره على المادة الهيدكربونية المسخنة الى درجات حرارية 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 الى نواتج حامضية ذات اعداد كاربون اصغر من ذرات الكاربون للجزئية الاصلية.

من التطبيقات المهمة على هذا النوع من الاكسدة :

١-اكسدة الكيومين لانتاج الفينول والاسيتون:- ينتج الكيومين صناعيا من اضافة البروبين الى البنزين بوجود حامض الفسفوريك الصلب كعامل مساعد في الطور البخاري او الالكلة في الطور السائل بوجود كلوريد الالمنيوم او حامض الكبريتيك كعامل مساعد . يتم اكسدة الكيومين الى هيدروبيروكسيد الكيومين بوجود الهواء الجوي وتتم الاكسدة حسب التفاعل الاتي:-



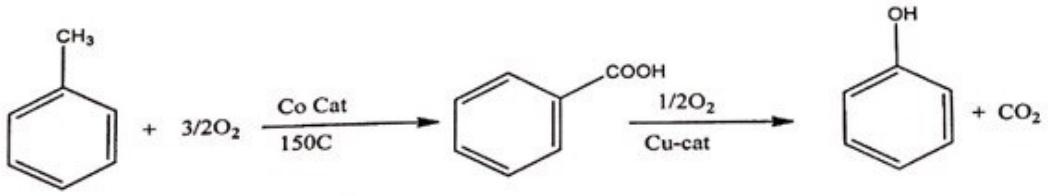
Cumene (isopropylbenzene) **Cumene hydroperoxide** **Phenol** **Acetone**

© 2007 Thomson Higher Education

وفي بعض العمليات المطورة الحديثة تتم اكسدة الكيومين على هيئة مستحلب في محلول مائي مخفف من هيدروكسيد الصوديوم للمحافظة على الدالة الحامضية بين (٨-٦) وعند درجة حرارة ١١٠-١١٥ درجة مئوية ويتحول الكيومين الى هيدروكسيد الكيومين بنسبة ٢٠-٢٥% وتزداد حصيلة تكون هذه المادة عند خفض درجة الحرارة الى ١٠٠-١١٠ درجة مئوية التي بدورها تقوم بمعادلة النواتج العرضية الحامضية المتكونة مثل حامض الفورميك.

٢-اكسدة التولوين لانتاج الفينول من خلال تكوين حامض البنزويك:-

تعتمد هذه العملية الصناعية على انتاج الفينول من اكسدة التولوين الى حامض البنزويك :



تبلغ الحصيلة الانتاجية لانتاج الفينول من التولوين حوال ٨٠% وتجري عملية الاكسدة عند درجة حرارة ١٥٠-٢٥٠ درجة منوية وتحت ضغط ٥-٥٠ جو .

ويمكن تحضير من التحلل المائي لحامض (السالسليك أسد) : وحسب المعادلة الاتية

يعتبر حامض البنزويك من المركبات المهمة حيث يستغل ٣٠% من انتاجه العلمي في صناعة بنزوات الصوديوم التي تضاف الى الاغذية المعلبة ويستغل حوالي ٣٠% منه ايضا في صناعة الملدنات التي تضاف الى الراتنجات البوليمرية مثل بولي كلوريد الفاينيل أما الجزء الاخر في صناعات اخرى مثل كلوريد البنزويل والفينول .وهناك عدة طرق اخرى لانتاج الفينول منها:-

أ- صناعة الفينول من سلفونات البنزين:-

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$$

$$C_6H_5SO_3H + Na_2SO_3 \longrightarrow 2C_6H_5SO_3Na + SO_2 + H_2O + Na_2SO_4$$

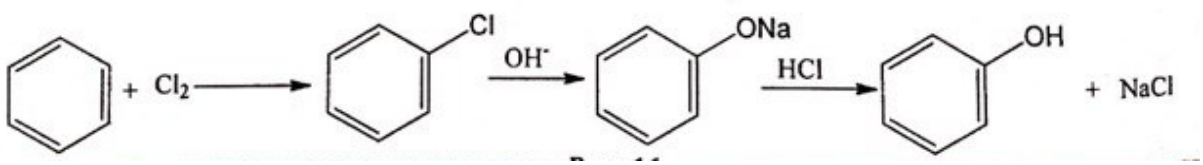
$$C_6H_5SO_3Na + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

$$2C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} 2C_6H_5OH + Na_2SO_3 + Na_2SO_4$$

وتبلغ الحصيلة لهذه العملية حوالي ٨٥-٩٠% حيث تتم سلفنة البنزين بواسطة حامض الكبريتيك المركز ويجب ازالة الماء الناتج من التفاعل لتجنب تخفيف الحامض حيث تتوقف عملية السلفنة عندما يقل التركيز عن ٧٨% ويتم ازالة الماء بواسطة التقطير وتحث هذه العملية عند درجة حرارة ١٥٠درجة منوية .

يفصل الفينول ثم يتم تعاد تنقيته . لكن لهذه الطريقة بعض المساوئ منه (طبيعة المواد الاكلة المستخدمة وتعدد مراحل العملية) ولكن لها فائدة منها استخدام المواد العرضية الناتج من العملية مثل كبريتات وكبريتيت الصوديوم في الصناعات الورقية .

ب-صناعة الفينول من الكلوروبنزين:-



ولهذه الطريقة بعض المساوئ منها (كلفة المواد الاولية المستخدمة وتكون نواتج عرضية يصعب فصلها واستعادتها) . ونتيجة لهذه الاسبات فتعتبر الطريقة(اوب) غير مجدية اقتصادياً بسبب طبيعة المواد الاولية المسببة للتاكل او بسبب اسعارها المرتفعة نسبياً.

والفينول الناتج من هذه الطرق له بعض الاستخدامات منها :-

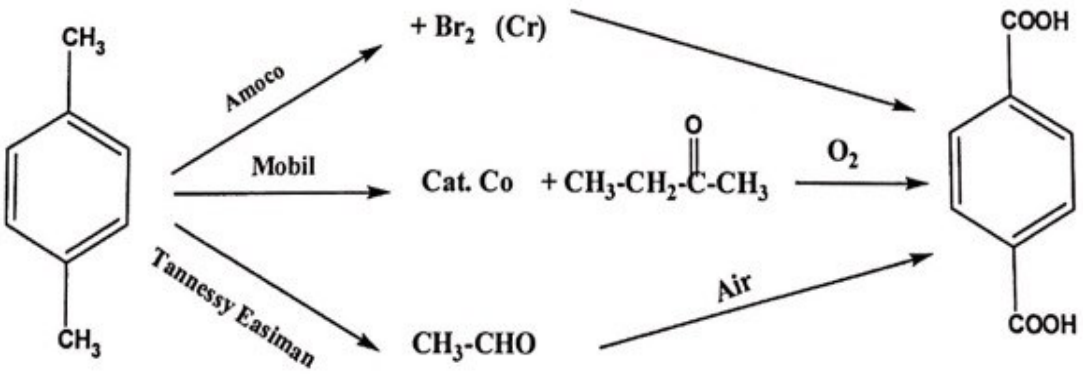
١- صناعات راتنجات الفينول الفورمالديهايد (٤٦%).
٢- صناعة الكابرولاكتام (١٦%).
٣- صناعة البس فينول (١٤%).
٤- صناعة حامض الاديبيك (٥%).

٣- الاكسدة لانتاج حامض الترفثاليك ومشتقاته :-

يعتبر حامض التيرفثاليك ومشتقاته وخاصة تيرفثالات الدي مثيل DMT من المركبات المهمة صناعيا في انتاج البولي استر التي تستخدم كألياف او رقائق ، ومن طرق صناعة الحامض كالاتي:-

١- طريقة اموكو **Amoco** من اهم الطرق الصناعية لانتاجه وتعتمد هذه العملية على اكسدة البارازايلين بوجود العوامل المساعدة المحتوية على املاح الكوبلت والمنغنيز ومركبات البروم كمنشطات في مذيب عضوي مثل حامض الخليك ، وينتج من هذه العملية حامض التيرفثاليك وبحصيلة قدرها ٩٠%.
٢- طريقة **Tennnessy Easiman** وفي هذه الطريقة يستخدم الاسيتالديهايد كمنشط عوضا عن مركبات البروم .
٣- طريقة **Mobil** يستخدم في هذه الطريقة مثيل ايثل كيتون كمنشط .

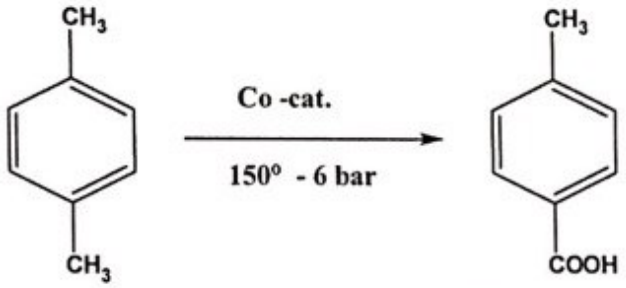
وهذه العمليات موضح ضمن المخطط التالي :-



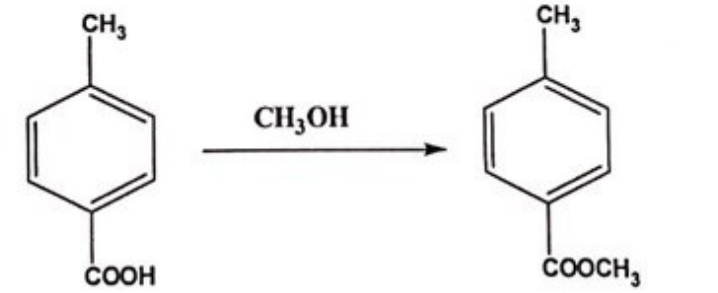
لعل اهم سلبيات عملية اموكو لانتاج حامض التيرفثاليك(استخدام مركبات البروم عند درجات حرارية مرتفعة نسبيا اعلى من ١٥٠ درجة منوية والتي لها طبيعة اكالة وعليه تكون جميع اجزاء الوحدة مصنوعة من سبائك التيتانيوم المقاومة للتأكل .

اما لصناعة تيرفيثالات الداي مثيل Dimethyl terephthalate DMT وذلك من اكسدة البارازايلين بواسطة حامض النتريك وبوجود الهواء وتتواجد بعض العوامل المساعدة الذائبة المتكونة من املاح الكوبلت عند درجة حرارة ١٥٠ درجة منوية وضغط ٦ جو ،ومن ثم يتم استرته بالكحول المثيلي وتعرف هذه الطريقة صناعيا بطريقة فيتن (Witten process) وتتم بخطوتين:-

١- اكسدة البارازايلين الى حامض التولويك p-toluic acid : -



٢- استرة حامض التولويك بواسطة الكحول المثيلي وبوجود الهواء :-



p-tolyic acid

p-Tolyic acid methyl ester