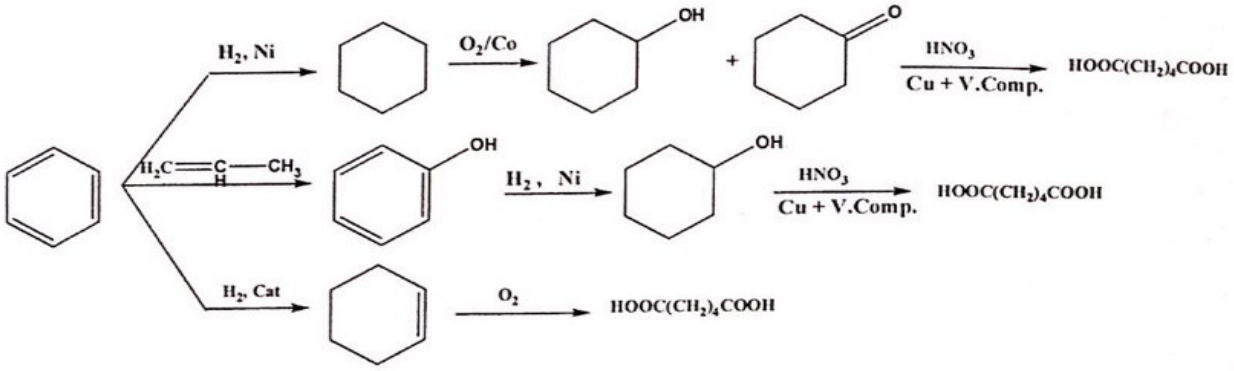
٤- الاكسدة لصناعة حامض الاديبيك $[HOOC(CH_2)_4COOH]$

يعتبر من المشتقات البتروكيمياوية المهمة حيث يستهلك في صناعة الياف النايلون وفي صناعة الملدنات ومواد التشحيم الصناعية وفي صناعة البولي يوريثان . والمواد الاولية لتحضيره مثل البنزين والفينول حيث يتم هدرجتها الى الهكسان الحلقي والسايكلوهكسانول على التوالي ثم تتبع ذلك اكسدة اضافية بواسطة الهواء والضغط والحرارة وعامل مساعد مثل (Mn, Co) لتكوين السايكلوهكسانون، ومن ثم يتم اكسدته باستخدام حامض النتريك وبوجود مركبات النحاس والفناديوم كعوامل مساعدة .



نظراً لارتفاع اسعار الهيدروكاربونات الاروماتية ، فقد اقترح استخدام البيوتاداين والاثيلين كمادة اولية لتحضير حامض الاديبيك من خلال تكوين السايكلوهكسين . ويمكن استخدام البيوتاداين مع اول اوكسيد الكاربون بوجود $RhCl_3$ كعامل مساعد لانتاج حامض الاديبيك.

٥-الاكسدة لانتاج حامض الخليك:-

يعتبر حامض الخليك من المنتجات البتروكيمياوية المهمة في العديد من الصناعات الكيمياوية، وهناك ثلاث مهمة لانتاج حامض الخليك وهي كالاتي:-

أ-اكسدة الاستلديهايد :- تعتبر من اهم الطرق القديمة لانتاج حامض الخليك

$$CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}H \xrightarrow{O_2} CH_3COOH$$

ب-اكسدة البيوتان:-

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} 2CH\text{-}CHO + H_2O$$

تنتج كميات كبيرة من حامض الخليك من عمليات اخرى مثل اضافة اول اوكسيد الكاربون الى الكحول المثيلي في مفاعل حاوي على عامل مساعد يتكون من الروديوم واليود تحت ظروف معتدلة من ضغط ودرجة حرارة ونحصل على حامض الخليك من هذه العملية بنقاوة ٩٩%.

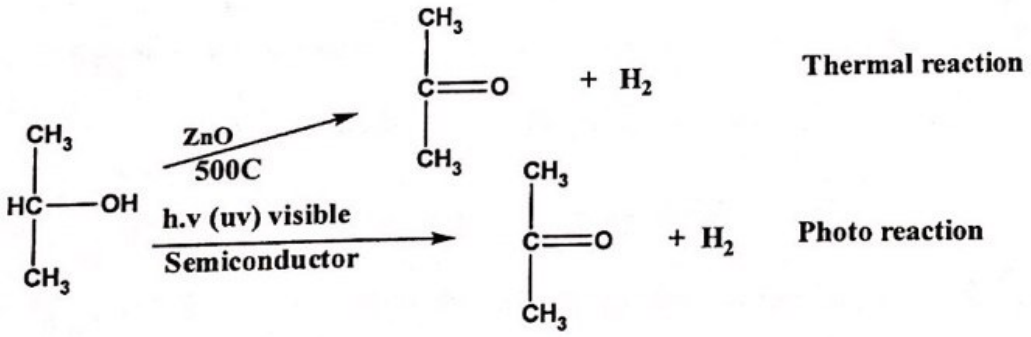
ج- صناعة حامض الخليك اللاماني من اكسدة الاسيتلديهايد :-

حامض الخليك اللاماني يدخل في عدة صناعات مهمة مثل صناعة استرات السليلوز وفي صناعة الاسبرين .يتم اكسدة الاستدلديهايد بوجود مزيج من العوامل المساعدة من خلات الكوبلت والنحاس او خلات المنغنيز ، وتكمن اهمية هذه العوامل المساعدة في منع تكون كميات كبيرة من المواد المتفجرة من حامض البيرخليك (CHCOOOH) ويجري التفاعل عند درجة حرارة بين ٥٠-٧٠ درجة منوية . والتفاعل العام حسب الخطوات الاتية:-

1- $CH_3CHO + O \longrightarrow CH_3COOOH$

2- $CH_3COOOH + CH_3CHO \longrightarrow (CH_3CO)_2O + H_2O$

٦-أكسدة الايزوبروبانول لانتاج الاسيتون.



- الفرق بين التفاعلات الضوئية والحرارية هو ان الضوئية تكون اقتصادية توفر درجات حرارة.

ثانيا :- الاكسدة المتضمنة على الجذور الحرة (غير المحفزة) في الطور الغازي :-

يعتبر هذا النوع من الاكسدة اقل اهمية من الاكسدة السابقة لانتاج المشتقات البتروكيمياوية ولكن ها النوع من الاكسدة مهم عند اجراء الاكسدة عند درجات حرارية مرتفعة التي في الغالب تؤدي الى تكوين نواتج الحل الحراري والازالة الهيدروجينية . وعلى سبيل المثال اخذ اكسدة البيوتان فيتكون مزيج من الاثيلين والبروبلين في ضوء الميكانيكية الاتية :-

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

2- $CH_3CH_2CH_2CH_2^{\cdot} \longrightarrow CH_2CH_2^{\cdot} + CH_2=CH_2$

3- $CH_2CH_2^{\cdot} + O_2 \longrightarrow CH_2=CH_2 + HO_2^{\cdot}$

اما عند اجراء الاكسدة عند درجات حرارية اقل من ٤٠٠ درجة منوية يتكون مزيج من المركبات الاوكسجينية مثل الكحول والالديهايدات ، ومثال عليها اكسدة البيوتان لانتاج الاسيتالديهايد والميثانول والفورمالديهايد كما في المعادلة الاتية :-

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\sim 400\ ^{o}c]{air} CH_3CHO + HCHO + CH_3OH$$

ثالثا :- الاكسدة في الطور السائل غير المتضمنة على الجذور الحرة

توجد بضع عمليات صناعية معتمدة على هذه الطريقة من الاكسدة منها **طريقة واكر جيمي Wacker Chemie لانتاج الاسيتالديهايد** ، تتلخص الطريقة باكسدة الاثيلين بوجود عوامل مساعدة مثل البلاديوم المثبت على الفحم الحيواني:

$$CH_2=CH_2 + PdCl_2/H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$

اما لاستعادة العامل المساعد البلاديوم يتم ذلك باضافة كلوريد النحاسيك وفق المعادلة الاتية :-

$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + (CuCl)_2^{-}$$

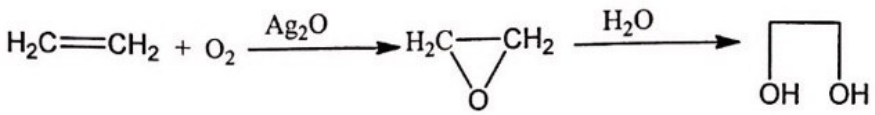
حيث يتأكسد كلوريد النحاسوز الناتج بسرعة الى كلوريد النحاسيك بوجود الاوكسجين :

$$(CuCl)_2^{-} + 2HCl + 1/2\ O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

رابعا :- الاكسدة في الطور الغازي باستعمال العوامل المساعدة غير المتجانسة .

يقصد بهذه العمليات التفاعلات التي تحدث على سطح العوامل المساعدة الصلبة حيث تمدص المواد المتفاعلة والاوكسجين على سطح العامل المساعد ،وهذا النوع من تفاعلات الاكسدة باعث للحرارة ،فلهذا احيانا تسبب بعض المشاكل في تصميم المفاعل وتكمن اهميتها في كيفية التخلص من حرارة التفاعل الناتجة ،لان الحرارة تسبب تحطيم العامل المساعد وفقدان الناتج وكلفة معدات المشروع المستخدمة. فلهذا احيانا هذه الطريقة لاتفضل في عمليات الاكسدة. ومن المواد التي تحضر بهذا النوع من الاكسدة كالاتي :-

١- اوكسيد الاثيلين من اكسدة الاثيلين ويحول الى كلايكول الاثيلين.



ويتم السيطرة على تفاعلات الاكسدة في صناعة اوكسيد الاثيلين من خلال اضافة بعض مركبات الكلور مثل ١و٢-ثنائي كلورو ايثان ($ClCH_2CH_2Cl$) حيث تسيطر وتوقف التفاعل .

٢- تحضير كلايكول الاثيلين بعدة طرق:-

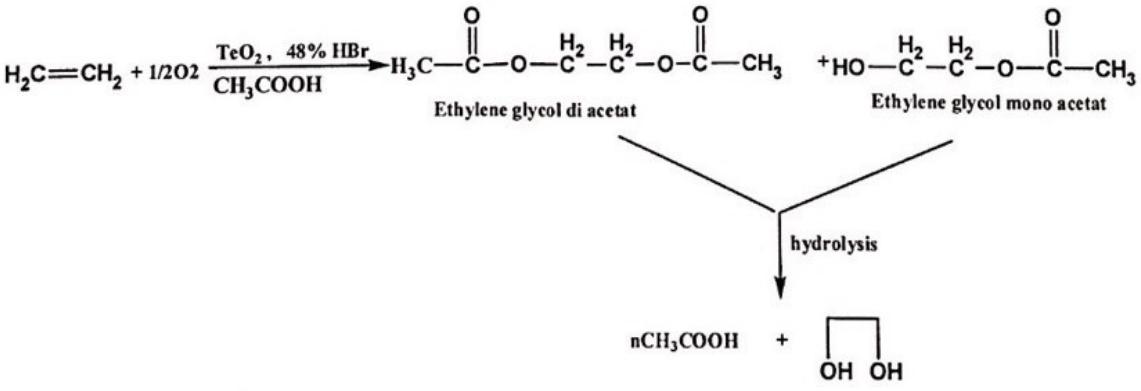
تعتبر كلايكول الاثيلين مهمة جدا في الصناعة ومن اهم استخداماتها :

- كمادة مضادة للانجماد للسيارات والمكائن.
- صناعة البولي استر .
- كمادة منشط للسطوح.
- صناعة ايثانول امين.
- صناعة الاصباغ.

هناك عدة طرق لانتاج كلايكول الاثيلين منها:-

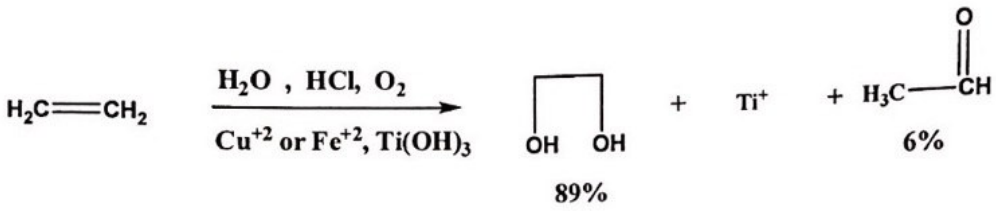
أ- Halcon process

تعتمد هذه الطريقة على اكسدة الاثيلين في الطور السائل بوجود حامض الخليك واوكسيد التريليوم TeO_2 ومركبات البروم HBr وحامض الخليك وبوجود الاوكسجين حيث تنتج احادي وثنائي خلات الكلايكول الاثيلين وحامض الخليك.



ب- Teijin process طريقة تايجين :

تتلخص العملية بامرار الاثيلين بمحلول مائي لحامض HCl بوجود هيدروكسيد التيتانيوم وأيونات الحديد أو النحاس كعامل مساعد بوجود الاوكسجين.



ج- Union process

تعتمد هذه الطريقة على استخدام الغاز الطبيعي $(CO+H_2)$ تحت ضغط عالي ودرجة حرارة 190-230C بوجود مركبات الروديوم كعامل مساعد للحصول على الكحول.