

بررسی سینتیک سنتز اسید استیک در فرایند کربونیلاسیون متانول

علیرضا محمد رضایی، رضا گل حسینی بیدگلی و محمد رضا جعفری نصر

شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

m.jafarinasr@npc-rt-ir*

چکیده

هدف از این مقاله مطالعه سینتیکی کربونیلاسیون متانول با استفاده از کاتالیست همگن رودیم و پیشبرنده (Promotor) متیل یدید در محیط اسیدی (فرایند مونسانتو) می باشد. واکنش در فاز مایع و در فشار ثابت گاز منواکسید کربن (۲۰، ۲۸ و ۴۰ Atm) و در دماهای ثابت (۱۷۰ و ۱۸۵ و ۱۹۶ °C) انجام می گیرد و در نهایت مشخص شد که سرعت واکنش مستقل از غلظت مواد اولیه واکنش و فشار منواکسید کربن می باشد و با توجه به کاتالیست و پیشبرنده متیل یدید، تقریباً از درجه یک است. با استفاده از قانون آرنیوس، انرژی اکتیواسیون و ضریب فرکانسی واکنش نیز محاسبه شده و با مقادیر موجود در مقالات دیگر مقایسه شده است.

Kinetic Study of Acetic Acid Synthesis by Methanol Carbonylation Process

A. Mohamamdrezaee, R. Golhosseini and M. R. J. Nasr*

Petrochemical Research Technology Company

P. O. Box: 14358, Tehran, Iran.

ABSTRACT

The aim of this paper is to study the kinetic study carbonylation of methanol using of the homogeneous rhodium catalyst and CH_3I as the promoter in acid media based on Monsanto Process. The reaction was carried out in liquid media in the constant pressures 20, 28 and 40 atm. and temperatures 170 to 185 °C, respect to the initial reactant

concentrations and CO pressure. It was identified that the reaction rate would be nearly first order dependence with respect to catalyst and promoter concentrations. The activation energy and frequency factor were calculated using of the Arrhenius formula and then the results are compared with those obtained from the literature.

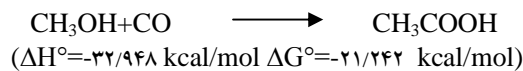
مقدمه

۶۰ درصد اسید استیک تولیدی در جهان از روش کربونیلاسیون متانول و مابقی از روشهای دیگر استحصال می شود.

شرکت پتروشیمی فن آوران، مستقر در منطقه ویژه اقتصادی

اسید استیک یک ماده شیمیایی مهم صنعتی است که در حال حاضر حدود ۸/۵ میلیون تن از آن در صنایع مختلف استفاده می شود و مطابق نمودار ۱ در تولید وینیل استات، انیدرید استیک، استرهای استات و ... کاربرد دارد. مطابق نمودار ۲،

نصب پایلوت آن در مرکز پژوهش و فناوری جنوب و با عنایت به این که شناخت و بهینه سازی فرایند و نیز توسعه و دستیابی به دانش فنی آن از اهداف برنامه راهبردی شرکت ملی صنایع پتروشیمی در زمینه اسید استیک می باشد، بررسی فرایند کربونیلاسیون متانول در مقیاس آزمایشگاهی برای تولید اسید استیک و مطالعه سینتیک آن برای شناخت فرایند انجام شد. کربونیلاسیون الکلها یک واکنش گرمازا است که محصول آن اسیدهای کربوکسیلیک می باشد.

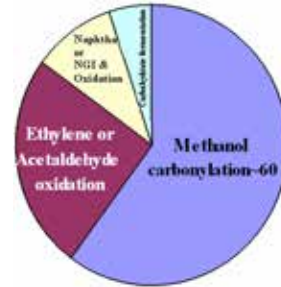


از آن جایی که کربونیلاسیون کاتالیستی متانول یک روش مناسب و اقتصادی برای تولید اسید استیک می باشد، مطالعات بسیاری در این زمینه در مقالات گزارش شده است [۱-۳]. یکی از روشهای مطالعه سینتیکی یا بررسی فعالیت کاتالیست در سیستمهای گاز-مایع (یا گاز-جامد) ثبت مقدار گاز مصرفی در هر لحظه می باشد. از این روش در بررسی سینتیک کربونیلاسیون استفاده می شود.

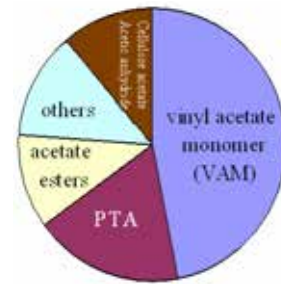
به طور کلی، معادله تجربی سرعت واکنش به صورت زیر در نظر گرفته می شود:

$$\text{Rate} \propto [\text{Rh}]_0 [\text{I}]_1 [\text{CO}]^a [\text{CH}_3\text{OH}]^b \quad (1)$$

بر حسب این که محیط واکنش اسیدی یا آبی باشد، ضرایب a و b مطابق جدول ۱ گزارش داده شده است.



نمودار ۱- موارد مصرف اسید استیک



نمودار ۲- فرایند تولید اسید استیک

بندرامام، مجری طرحهای متانول سوم، اسید استیک، منواکسید کربن و منومر وینیل استات می باشد. این طرحها از جمله طرحهای استراتژیک شرکت ملی صنایع پتروشیمی است که برای صادرات و استفاده صنعت پتروشیمی و صنایع پایین دستی به مواد تولیدی آن در نظر گرفته شده است. با توجه به اجرای طرح اسید استیک در مجتمع فن آوران و

جدول ۱- مقادیر ضرایب a و b [۳]

محیط اسیدی		محیط آبی		ضرایب
فشار > ۱۰ (atm)	فشار < ۱۰ (atm)	فشار > ۱۰ (atm)	فشار < ۱۰ (atm)	
۱	۰	۱	۰	a
۰	۰	۰/۶۴	۰/۶۴	b

مدل سینتیکی

در بیشتر مقالات وابستگی سرعت واکنش با توجه به کاتالیست و پیشبرنده تقریباً از مرتبه یک در نظر گرفته شده است [۶-۲]، و تنها اختلاف قابل ملاحظه در عوامل گزارش شده، مربوط به مقدار ضریب فرکانسی است که بر اساس تحقیقات انجام گرفته و دلیل آن نادیده گرفتن تعادل متیل یدید در فاز گاز و مایع می باشد. در نتیجه، رابطه صحیح واکنش با در نظر گرفتن تعادل متیل یدید در فاز گاز و مایع در محیط اسیدی و در فشارهای بالا به صورت زیر در نظر گرفته می شود:

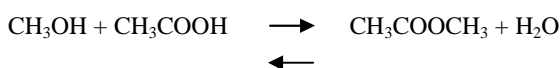
$$\text{Rate} = k_0 \exp(-E/RT) [I]_1^a [Rh]^b \quad (2)$$

در تحقیقی که توسط Nowicki و همکارانش انجام گرفته است مقدار متیل یدید موثر در واکنش (مقدار متیل یدید در فاز مایع) از رابطه زیر مشخص می شود [۴].

$$[I]_1 = [I]_0 / (1 + K_I) \quad (3)$$

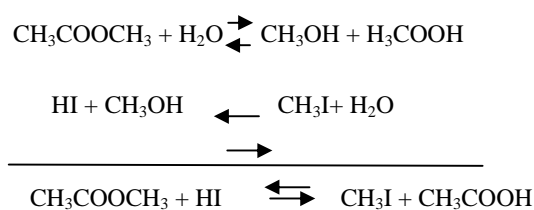
$$K_I = (n_I)_g / (n_I)_l \quad (4)$$

از اسید استیک به دلیل حلالیت مناسب متیل یدید، به عنوان حلال واکنش استفاده می شود. چنانچه اسید استیک به کار رفته در واکنش به عنوان محدود کننده واکنش پایین (واکنش استری شدن) باشد، تمام متانول تبدیل به متیل استات نخواهد شد در نتیجه با پیشرفت واکنش و تولید بیشتری از اسید استیک، واکنش استری شدن هم بیشتر انجام می شود که منجر به تولید آب و متیل استات می شود. در نتیجه نمی توان فرض استری شدن کامل را در ابتدای واکنش داشت.

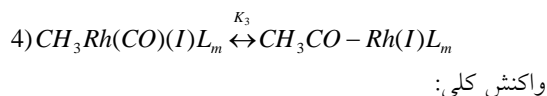
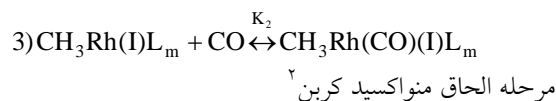
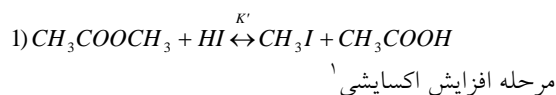


برای از بین این مشکلات، از متیل استات به جای متانول استفاده می شود. لازم به ذکر است که در کربونیل‌اسیون متیل

استات واکنشهای زیر ظاهر می شوند که به دلیل آنکه مقدار متانول حاصل از این واکنشها در محیط واکنش بسیار کم می باشد می توان این دو واکنش را با یکدیگر ترکیب کرد:



برای بررسی واکنش کربونیل‌اسیون، مکانیسم زیر پیشنهاد شده است [۷]:



1- Oxidative Addition

2- Cis-Insertion

به غیر از یک با رودیم و متیل یدید رابطه دارد در نتیجه معادله سرعت به صورت زیر بیان می شود:

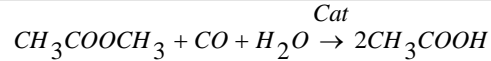
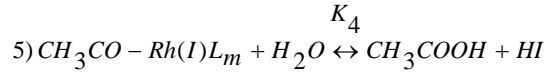
$$\text{Rate}_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3} = K_1 [\text{CH}_3\text{I}]^\alpha [\text{RhLm}]^\beta \quad (۶)$$

بخش تجربی

پس از توزین متیل استات، اسید استیک، متیل یدید، آب و محلول کاتالیست رودیم، به میزان ۳۰۰ گرم، ترکیب این مواد با فشار گاز نیتروژن به راکتور تزریق می شود. پس از شستشوی راکتور با گاز منواکسید کربن برای تخلیه هوای داخل آن، محتویات راکتور تحت فشار ۵-۳ اتمسفر از منواکسید کربن تا دمای واکنش گرم می شود. برای از بین بردن اثرات انتقال جرم در مطالعه سینتیک واکنش، همزن با دور ۱۰۰۰-۱۳۰۰ دور بر دقیقه تنظیم می شود. شمانیک سیستم مورد استفاده شده در آزمایشات، در نمودار ۳ ارایه شده است. نمودار ۴ بخشی از سیستم را نمایش می دهد. آزمایشات کربونیلایون در یک راکتور اتوکلاو ۴۵۰ سی سی تحت شرایط جدول ۲ انجام می گیرد.

جدول ۲: شرایط عملیاتی کربونیلایون	
پارامترهای عملیاتی	محدوده
دما (°C)	۱۷۰-۱۹۶
کاتالیست (kmol/m ³)	۰/۰۰۱۵۴ - ۰/۰۰۴۹
متیل یدید (kmol/m ³)	۰/۲۷۵ - ۱/۷۷۷
متیل استات (kmol/m ³)	۳/۵۹ - ۷/۵۵
آب (kmol/m ³)	۷/۵۵
فشار (atm)	۲۰ - ۴۰

با شروع واکنش، گاز منواکسید کربن مصرف می شود. میزان مصرف گاز منواکسید کربن در طول واکنش بر حسب زمان ثبت می شود. واکنش تا زمانی که مقدار مصرف گاز به صفر



RhL_m نمایانگر کمپلکس های Rh(CO)₃I و Rh((CO)₂I)₂ در محیط واکنش به عنوان کاتالیزور می باشد. با در نظر گرفتن مرحله دوم مکانیسم به عنوان کنترل کننده واکنش و استفاده از فرض تقریب پایدار کوشی در مورد کمپلکس های (I)، (II)، (III) معادله سرعت واکنش به صورت رابطه ۵ بیان می شود:

$$\text{Rate}_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3} = \frac{KK'[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{K''[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}_2\text{O}] + K''[\text{CH}_3\text{COOH}]^2[\text{CH}_3\text{I}]}$$

$$K = K_1 [\text{CH}_3\text{I}] [\text{RhL}_m]$$

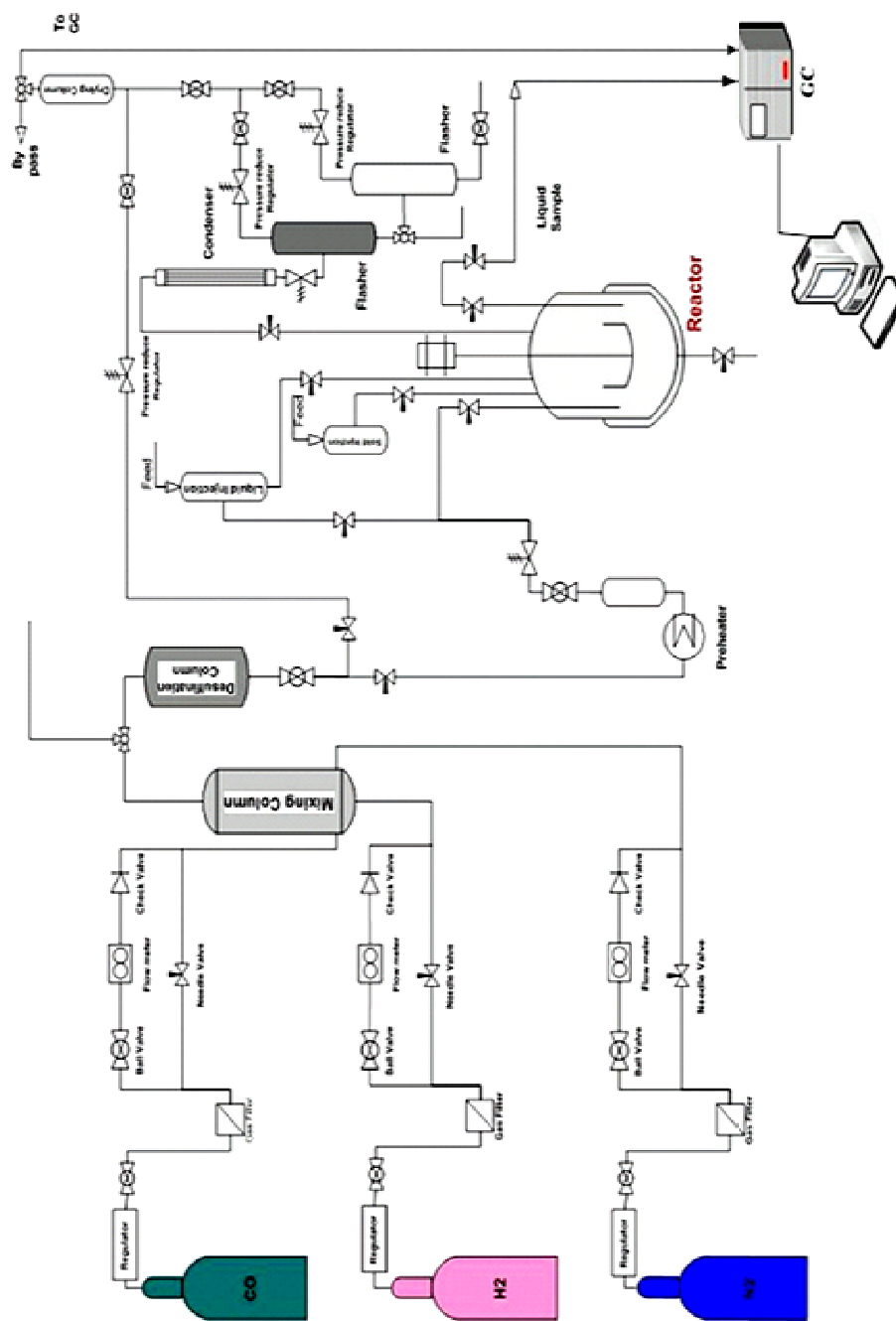
$$K'' = 1/(K_2 K_3 K_4) [\text{CO}] + 1/(K_3 K_4) + 1/K_4$$

با انجام واکنشها در فشارهای مختلف و رگرسیون معادله سرعت واکنش با داده های تجربی، ثابت K، K'، K'' تعیین می شوند. پس از بررسی این ثوابت مشخص می شود که با حذف ثابت K'' در رگرسیون معادله سرعت واکنش، هیچ تاثیری در دقت رگرسیون حاصل نمی شود و مقادیر ثابت K، K'، پس از رگرسیون همانند حالت قبل به دست می آید. تاثیر نداشتن ثابت K'' در رگرسیون دلیلی بر سرعت زیاد واکنشهای ۳، ۴، ۵ و عدم تاثیر فشار بر واکنشها می باشد. با حذف عامل فشار در تعیین ثوابت، نیازی به استفاده از قانون هنری برای محاسبه غلظت منواکسید کربن در فاز مایع نمی باشد. همچنین پس از رگرسیون مشخص می شود که سرعت واکنش با توانی

$$1 - (I) = \text{CH}_3\text{Rh}(\text{I})\text{L}_m, (II) = \text{CH}_3\text{Rh}(\text{CO})(\text{I})\text{L}_m, (III) = \text{CH}_3\text{CO} - \text{Rh}(\text{I})\text{L}_m$$

برسد انجام می گیرد که نمایانگر تبدیل کامل متیل استات به اسید استیک می باشد. برای بررسی نتایج، نمونه های گرفته شده از راکتور با یک دستگاه گاز کروماتوگراف (GC) آنالیز می شود. همچنین برای اندازه گیری مقدار آب هر نمونه از

دستگاه کارل - فیشر استفاده می شود. با توجه به نتایج گاز کروماتوگرافی مبنی بر تبدیل متانول به متیل استات در راکتور و چنانچه گفته شد برای کاهش خطاهای عملی، از متیل استات به عنوان خوراک استفاده می شود. با به کار بردن اسید استیک



نمودار ۳- شماتیک سیستم آزمایشگاهی



نمودار ۴- بخشی از سیستم آزمایشگاهی

با توجه به انجام واکنشها در فشارهای ۲۰-۴۰ اتمسفر و عدم تاثیر فشار در سرعت واکنش، پس از رگراسیون نتایج، نمودار ۱ بدست می آید که مشابه نمودارهای مقالات گزارش شده می باشد [۲]. با توجه به اینکه در فشارهای پایین ۲۰ اتمسفر آزمایشی انجام نگرفته است، اما نمودار ۵ مبین این است که در فشارهای پایین تر از ۱۰ اتمسفر سرعت واکنش وابسته به فشار می باشد، که این نیز مطابق با نتایج به دست آمده از کار سایر محققین می باشد [۲-۳].

از نمودارهای ۶ و ۷ مشخص است که تغییرات سرعت واکنش با غلظتهای رودیم و متیل یدید کاملاً خطی است، شیب این خط نسبت به رودیم (sec-1) 0.158 و نسبت به متیل یدید (sec-1) 0.0014 می باشد.

به عنوان حلال در واکنش کربونیلاسیون (محیط اسیدی)، مساله تغییر حلالیت متیل یدید در محیط واکنش تا حد زیادی رفع می شود و حلالیت متیل یدید وابسته به غلظت متانول و یا متیل استات به عنوان خوراک نمی باشد. در پایان واکنش، آنالیز گاز کروماتوگرافی فاز گاز، تشکیل کمتر از ۵ درصد دی اکسید کربن (با واکنش شیف-گاز-آب) را نشان می دهد. همچنین آنالیز گاز کروماتوگرافی فاز مایع نمایانگر این است که متیل استات با انتخاب پذیری ۹۹٪ تبدیل به اسید می شود. انجام دوباره آزمایشات نیز با خطای ± 7 درصد انجام گرفته است.

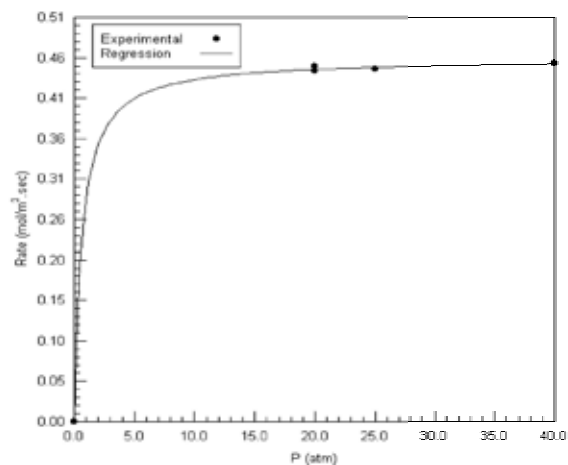
بحث و نتیجه گیری

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{COOCH}_3)}{d(t)} = \frac{d(\text{H}_2\text{O})}{d(t)} =$$

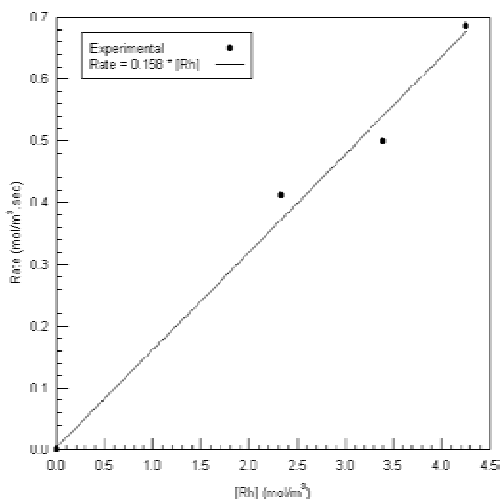
$$\frac{-0.5 * d(\text{CH}_3\text{COOH})}{d(t)} = \frac{-d(\text{CO})}{d(t)} = F(t)$$

پس از حل معادله ۷ از روش رانگ کاتا و با در نظر گرفتن غلظت‌های اولیه آب، اسید استیک و متیل استات و رابطه مصرف منواکسید کربن $F(t)$ ، که از رگرسیون داده های حاصل از ثبت مصرف این گاز به دست می آید، تغییرات غلظت آب، اسید استیک و متیل استات برحسب زمان در راکتور واکنش مشخص و با داده های تجربی مقایسه می شوند، نتیجه این محاسبات چنانچه در نمودارهای ۸ تا ۱۱ مشخص است توافق خوبی را بین داده های حاصل از حل معادلات با داده های تجربی نشان می دهد.

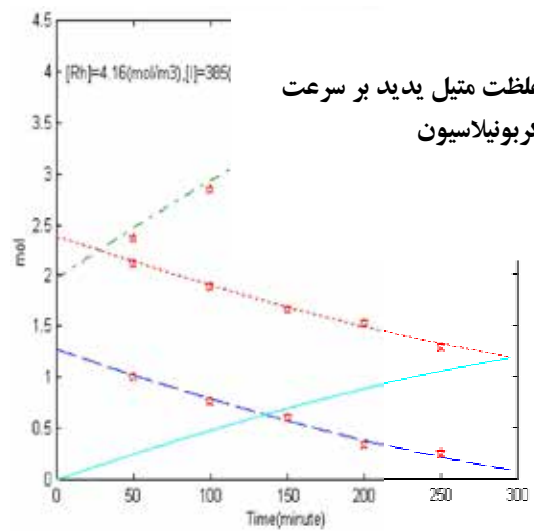
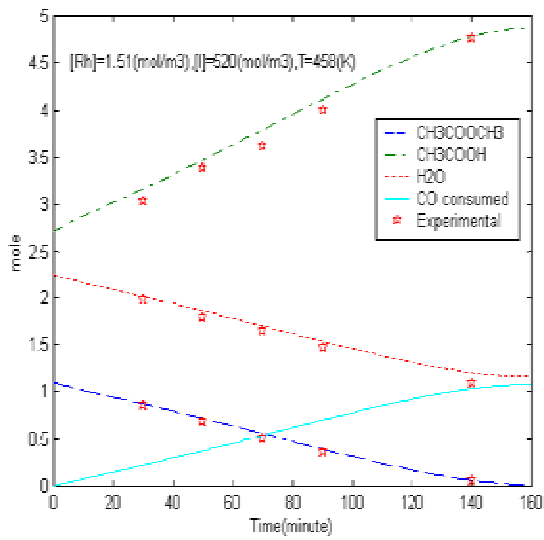
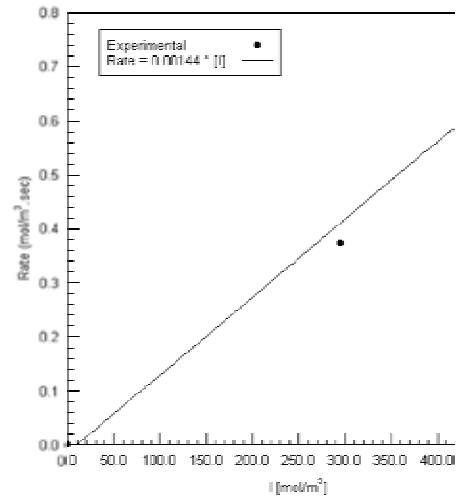
(V)



نمودار ۵- اثر فشار CO بر سرعت کربونیلاسیون

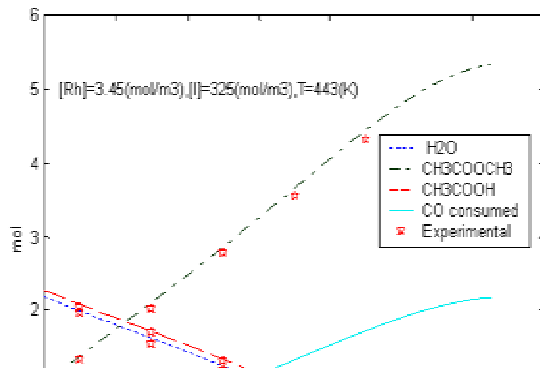


نمودار ۶- اثر غلظت رودیم بر سرعت کربونیلاسیون

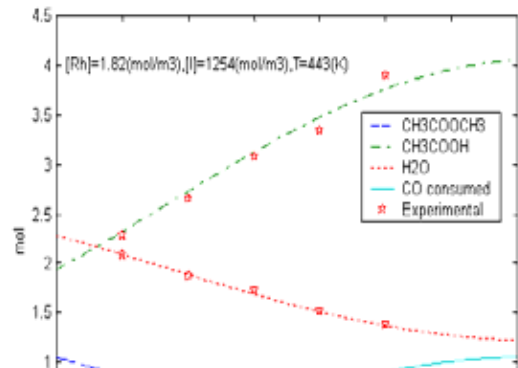


نمودار ۷- اثر غلظت متیل یدید بر سرعت کربونیلاسیون

نمودار ۹- تغییرات غلظت مواد واکنش در برابر زمان



نمودار ۸- تغییرات غلظت مواد واکنش در برابر زمان



نمودار ۱۰- تغییرات غلظت مواد واکنش در برابر زمان

نمودار ۱۱- تغییرات غلظت مواد واکنش در برابر زمان

از بررسی تعداد ۲۵ آزمایش در غلظت ثابتی از آب و از رگرسیون داده های مصرف منواکسید کربن، سرعت واکنش در شرایط عملیاتی مختلف تعیین می شود، که نتایج آن در جدول ۳ درج شده است. پس از رگرسیون این داده ها با رابطه ۲، ضرایب α ، β ، E و k_0 تعیین می شود. مقادیر این ضرایب در رابطه ۷ مشخص شده است. میزان خطای سرعت

پیش بینی شده از رگرسیون با داده های تجربی در جدول ۳ ارائه شده است.

(۸)

$$\text{Rate} = 156664276 \times \exp(-71407/RT) [I]_1^{1.055} [Rh]^{1.0096}$$

در جدول ۴، ضرایب به دست آمده با مقادیر موجود در مقالات، دنگ مقایسه شده است. [۴]

جدول ۳- داده های تجربی کربونیلاسیون

نما	$[CH_3I]_0$	$10^3 [Rh]$	10^3 Rate	10^3 Rate	% خطا
($^{\circ}K$)	($kmol/m^3$)	($kmol/m^3$)	(experimental) ($kmol/m^3.s$)	(regression) ($kmol/m^3.s$)	
۴۵۶	۰.۴۲۲	۳.۱۵	۰.۵۷۵	۰.۵۹۷	-۳.۹
۴۶۵	۰.۳۵۵	۳.۴۲	۰.۶۷۲	۰.۷۷۹	-۱۵.۹
۴۵۶	۰.۲۹۵	۳.۲۵	۰.۳۷۲	۰.۴۲۳	-۱۳.۶
۴۵۶	۰.۳۵۵	۳.۴۰	۰.۴۹۹	۰.۵۳۸	-۷.۸
۴۵۶	۰.۲۷۵	۳.۲۲	۰.۴۵۵	۰.۳۹۸	۱۴.۵
۴۴۳	۰.۳۲۵	۳.۴۵	۰.۲۵۳	۰.۲۸۷	-۱۳.۱
۴۶۹	۰.۳۱۸	۳.۱۵	۰.۶۷۸	۰.۷۴۷	-۱۰.۲
۴۵۶	۰.۳۸۵	۳.۳۱	۰.۴۴۲	۰.۵۷۰	-۲۹
۴۵۶	۰.۴۲۵	۳.۲۸	۰.۶۰۱	۰.۶۲۷	-۴.۳
۴۵۶	۰.۴۵۵	۳.۱۵	۰.۸۷۶	۰.۶۴۷	۲۶.۱
۴۵۶	۰.۴۸۷	۳.۲۲	۰.۷۰۸	۰.۷۱۱	-۰.۳
۴۵۶	۰.۳۷۵	۴.۲۶	۰.۶۸۵	۰.۷۱۶	-۴.۵
۴۵۶	۰.۳۸۷	۲.۳۳	۰.۴۱۲	۰.۴۰۲	۲.۴
۴۴۸	۰.۶۱۲	۳.۲۲	۰.۵۰۴	۰.۶۴۶	-۲۸.۲
۴۵۷	۰.۵۹۵	۳.۱۶	۰.۷۱۳	۰.۸۹۸	-۲۵.۹
۴۵۶	۰.۵۳۵	۴.۹۰	۱.۱۱۲	۱.۱۹۹	-۷.۸
۴۴۹	۰.۴۸۷	۳.۲۰	۰.۶۳۵	۰.۵۲۷	۱۷.۱
۴۴۲	۰.۳۸۵	۴.۱۶	۰.۳۹۸	۰.۳۹۶	۰.۵
۴۵۷	۰.۷۱۷	۴.۳۳	۱.۵۱۳	۱.۵۰۲	۰.۷
۴۵۸	۰.۵۲۰	۱.۵۱	۰.۴۵۲	۰.۳۸۶	۱۴.۵
۴۴۳	۱.۲۵۴	۱.۸۲	۰.۶۲۷	۰.۶۲۲	۰.۷
۴۶۸	۱.۷۷۷	۱.۹۴	۲.۸۷	۲.۷۱۰	۵.۶
۴۵۳	۰.۶۱۵	۴.۸۸	۱.۳۱۵	۱.۲۲۱	۷.۱
۴۵۶	۰.۵۹۵	۴.۸۸	۱.۲۱۵	۱.۳۳۶	-۹.۹
۴۵۳	۰.۶۱۵	۳.۱۸	۰.۸۰۵	۰.۷۹۲	۱.۶

جدول ۴- عوامل سینتیکی کربونیلاسیون متانول

	Dake et al(1989)	Nowicki et al(1992)	This work
α	۱	۱	۱/۰۵۵
β	۱	۱	۱/۰۰۹۶
$K((m^3)^{\alpha+\beta-1}/(kmol)^{\alpha+\beta-1}.sec)$	$۱۷۰.۱۰^{-۶}$	$۱۵۸/۸.۱۰^{-۶}$	$۱۵۶/۶.۱۰^{-۶}$
$E(j/(k.mol))$	۷۲۳۰۰	۷۲۲۰۰	۷۱۴۰۷

لازم به ذکر است که در تحلیل نتایج از فرضیات Nowicki استفاده می شود و $K=۱$ در نظر گرفته می شود. در تعیین مقدار متیل یدید واقعی در فاز مایع توسط Nowicki، فاز بخار ایده ال در نظر گرفته شده است، همچنین مقدار K_1 نیز که در یک غلظت ثابتی از آب گزارش شده است بدون تاثیر میزان متیل یدید در فشار بخار مواد موجود در محیط واکنش می باشد.

قدردانی

این پروژه پژوهشی توسط شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی مصوب و با حمایت‌های مالی این شرکت و امکانات و شرایط لازم برای اجرای پروژه در مرکز تهران (پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران) فراهم آمده است، از این دو مرکز تشکر و قدردانی می شود.

نشانه های اختصاری

- E: انرژی اکتیواسیون (J/K.mol)
- I: غلظت متیل یدید ($kmol/m^3$)
- K1: ثابت واکنش
- R: ثابت گازها ($۸.۳۱۴ J/mol.k$)
- Rate: سرعت واکنش ($kmol/m^3$)
- Rh: غلظت رودیم ($kmol/m^3$)
- T: دما (K)
- []: غلظت ($kmol/m^3$)
- زیر نویس
- g: فاز گاز
- l: فاز مایع
- n: مول

منابع

- [1] Eby, R. T.; Singleton, T. C. Methanol Carbonylation to Acetic Acid. In Applied Industrial Catalysis; Academic Press: New York, Vol. 1, Chapter 10, 1980.
- [2] Hjortkjear, J.; Jensen, V, W. Rhodium Complex Catalyzed Methanol Carbonylation. J. Ind. Eng. Chem., Prod. Res.Dev., Vol. 15, No. 1, 46-49, 1976.
- [3] Dake, S. B.; Jaganathan, R.; Chaudhari, R. V. New Trends in the Rate Behavior of Rhodium-Catalyzed Carbonylation of Methanol. J. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, 1107-1110, 1989.
- [4] Nowicki, L.; Ledakowicz, S.; Zarzycki, R. Kinetic of Rhodium-Catalyzed Methanol Carbonylation. J. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 31, 2472-2475, 1992.
- [5] Matsumoto, T.; Mori, K.; Mizoroki, T.; Ozaku, A. The Effect of a Solvent on the Carbonylation of Methanol Catalyzed by Rhodium Complexes in the Presence of Methyl Iodide. Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 50 (9), 2337-2340, 1977.
- [6] Dake, S. B.; Kolhe, D. S.; Chaudhari, R. V. Carbonylation of Ethanol Using - Homogeneous Rh Complex Catalyst: Kinetic Study. J. Mol. Catal., Vol. 24, 99-113, 1984.
- [7] Roth, J. F., Graddock, J. H., Hershmann, A., Paulik, F. E., Low Pressure Process for Acetic Acid via Carbonylation of Methanol. Chem. Technol, Vol. 1, 600-605, 1971.

