

بررسی سینتیک سنتز اسید استیک در فرایند همگن کربونیل‌اسیون متانول با کاتالیست ایریدیم

علیرضا محمدرضایی، رضا گل‌حسینی بیدگلی و محمدرضا جعفری نصر*
شرکت ملی صنایع پتروشیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی
m.jafarinasr@npc-rt.ir

تحقیق در علوم و مهندسی نفت،
سال شانزدهم، شماره ۵۴
صفحه ۱۶-۳، ۱۳۸۵

چکیده

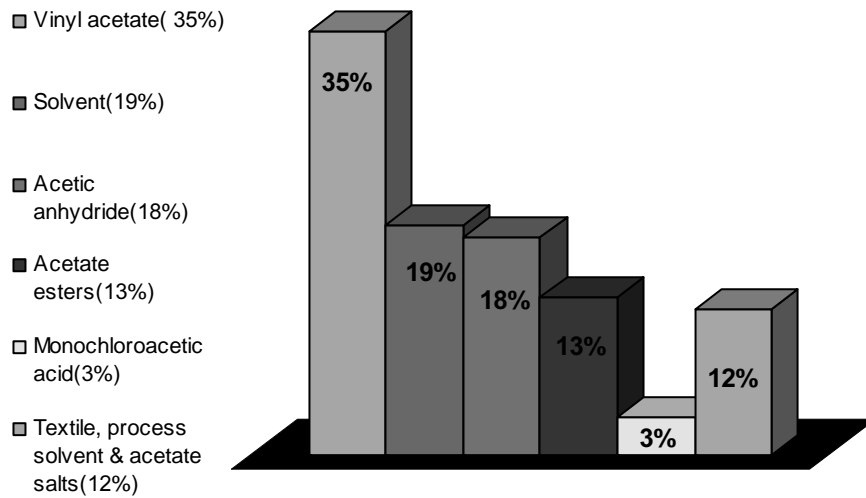
در این مقاله، سینتیک کربونیل‌اسیون متانول با استفاده از کاتالیست همگن ایریدیم و پیشبرنده متیل یدید در محیط اسیدی بررسی شده است. واکنش در فاز مایع، در فشارهای ثابت گاز منو اکسید کربن (۲۲-۴۰ atm) و در دماهای ثابت (170°C ، 185°C ، 195°C) انجام شده است. اثر فشار جزیی منو اکسید کربن، اثر غلظت پیشبرنده متیل یدید، متیل استات، آب و کاتالیست ایریدیم بر سرعت واکنش بررسی شده و پس از تجزیه و تحلیل نتایج مشخص شده است که سرعت واکنش وابسته به غلظت مواد اولیه و فشار جزیی منو اکسید کربن می‌باشد. با استفاده از قانون آرنیوس، انرژی اکتیواسیون و ضریب فرکانسی واکنش نیز محاسبه شد.

مقدمه

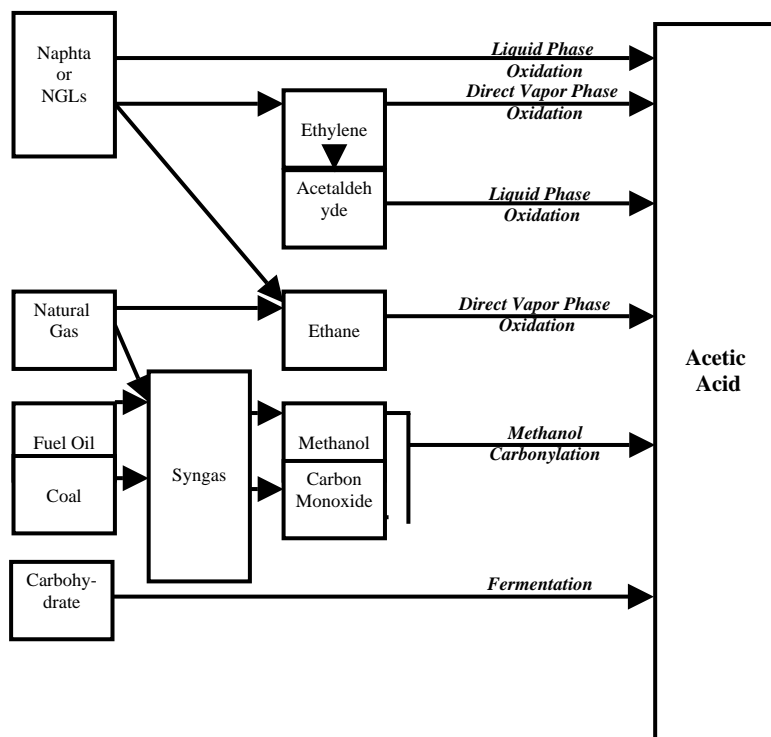
فرایند همگن کربونیل‌اسیون متانول، روشی مناسب و اقتصادی برای تولید اسید استیک می‌باشد. در حال حاضر حدود ۸/۵ میلیون تن از اسید استیک در صنایع مختلف استفاده می‌شود [۱]، و مطابق شکل ۱ در تولید مونومر وینیل استات (VAM)، استرهای استات، استات سلولز، انیدرید استیک، اسید منوکلرو استیک (MAC) و اسید ترفتالیک (PTA) کاربرد دارد. مطابق شکل ۲ یکی از روش‌های تولید اسید استیک، کربونیل‌اسیون متانول می‌باشد که در حدود ۶۰ درصد اسید استیک تولید شده را شامل می‌باشد [۲-۳]. فرایند کربونیل‌اسیون متانول توسط شرکت BASF در سال ۱۹۶۰ به صورت تجاری ارائه شد. در این فرایند از کبالت به عنوان کاتالیست واکنش و از متیل یدید به عنوان کمک کاتالیست استفاده شده است، شرایط عملیاتی این فرایند نیز دمای 250°C و فشار ۶۸۰ bar می‌باشد. در سال ۱۹۷۰ فرایند مونسانتو تولید اسید استیک بر اساس کاتالیست رودیم و کمک کاتالیست متیل یدید در دمای $200-150^{\circ}\text{C}$ و فشار ۶۰-۳۰ bar به صورت تجاری راه اندازی شد [۳-۲]، مشکل عمده در این فرایند، ته‌نشینی کاتالیست در فشارهای پایین منو اکسید کربن می‌باشد. شرکت شیمیایی BP در سال ۱۹۹۶ اعلام کرد که فرایند جدیدی از کربونیل‌اسیون متانول به نام فرایند Cativa را کشف کرده است که بر اساس کاتالیست ایریدیم با یک پیشبرنده می‌باشد. با توجه به بررسی سینتیک واکنش در حضور کاتالیست رودیم و ارائه مدل سینتیکی قابل قبول برای آن [۴] درصد بر آمدیم تا واکنش کربونیل‌اسیون متانول با کاتالیست ایریدیم را بررسی و مدل سینتیکی آن را ارائه نماییم. انجام این امر در راستای اهداف برنامه راهبردی شرکت ملی صنایع پتروشیمی برای توسعه و دستیابی به دانش فنی جدید در زمینه اسید استیک می‌باشد. کربونیل‌اسیون الکل‌ها یک واکنش گرمازا است که

واژه‌های کلیدی

سینتیک،
کربونیل‌اسیون متانول،
اسید استیک،
ایریدیم



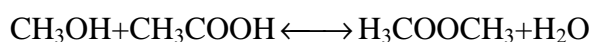
شکل ۱- موارد مصرف اسید استیک



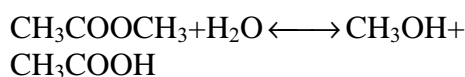
شکل ۲- فرایندهای تولید اسید استیک

مهاجرت می باشد [۲]. با توجه به بررسی های گرفته شده از واکنش کربونیل‌اسیون متانول با ایریدیم و تعیین سرعت واکنش از میزان مصرف گاز منو اکسید کربن و همچنین از نتایج اسپکتروسکوپی، شکل ۴ به عنوان چرخه کاتالیستی واکنش کربونیل‌اسیون متانول با کاتالیست ایریدیم معرفی شد [۸]. این چرخه شامل دو بخش آنیونی و خنثی می‌باشد که بخش آنیونی آن بسیار شبیه به چرخه کاتالیستی کربونیل‌اسیون با کاتالیست رودیم است و در غلظت های بالاتر از ۵ درصد آب فعال می‌باشد. بخش دیگر این چرخه در غلظت های پایین تر از ۵ درصد جرمی آب فعال می‌باشد [۳, ۱].

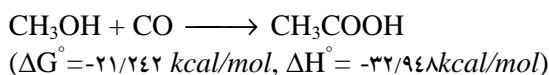
چنانچه اسید استیک به کار رفته در واکنش به عنوان محدود کننده واکنش پایین (واکنش استری شدن) باشد، تمام متانول تبدیل به متیل استات نخواهد شد در نتیجه با پیشرفت واکنش و تولید بیشتری از اسید استیک، واکنش استری شدن هم بیشتر انجام می‌شود که منجر به تولید آب و متیل استات می‌شود و در نتیجه، فرض استری شدن کامل در ابتدای واکنش صحیح نمی‌باشد:



برای رفع این مشکلات، از متیل استات به جای متانول استفاده می‌شد. لازم به ذکر است که در کربونیل‌اسیون متیل استات واکنش های زیر ظاهر می‌شوند که به دلیل کم بودن مقدار متانول حاصل از این واکنش ها در محیط واکنش، این دو واکنش با یکدیگر ترکیب می‌شود.



محصول آن اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشد [۵]. در این بررسی با ایجاد شرایط مناسب، متانول با منو اکسید کربن واکنش داده و اسید استیک تولید می‌شود:

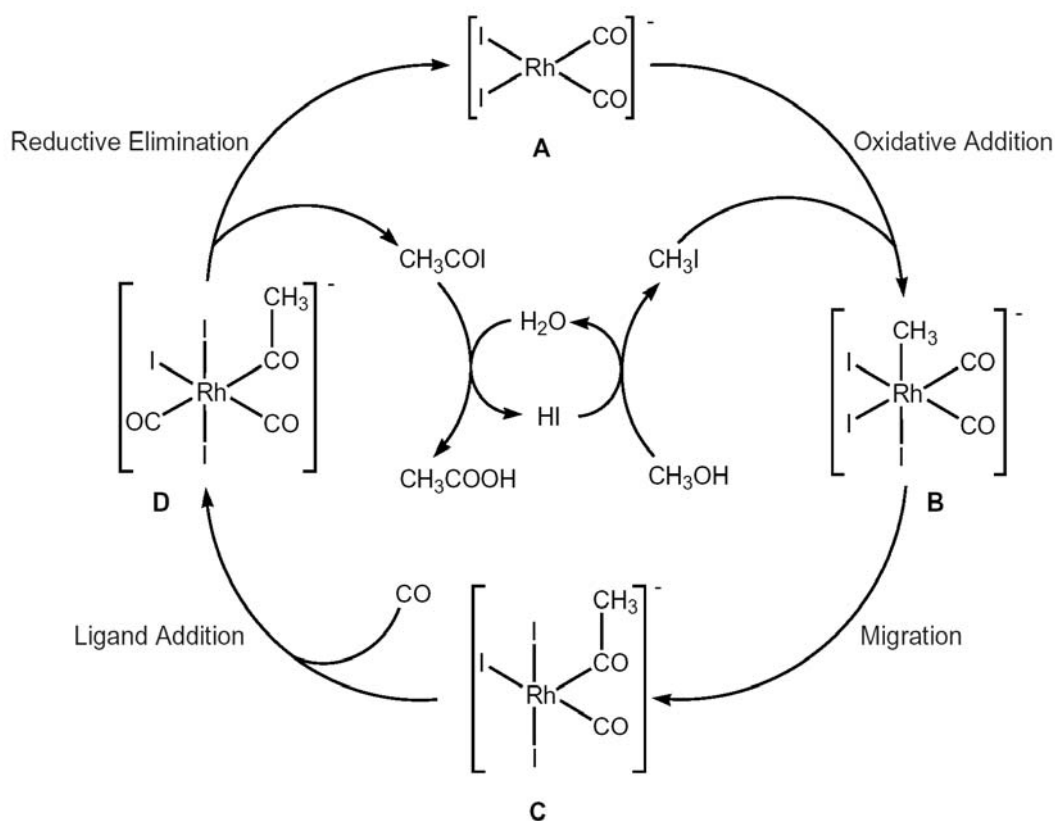


یکی از روش های مطالعه سینتیکی یا بررسی فعالیت کاتالیست در سیستم های گاز- مایع (یا گاز- مایع- جامد) ثبت مقدار گاز مصرفی در هر لحظه می‌باشد [۶]. به علت درصد تبدیل (<99٪ بر حسب متانول و یا متیل استات) و انتخاب پذیری (<99٪ بر حسب اسید استیک) بالای این واکنش، سرعت واکنش از مقدار گاز مصرف شده، تعیین می‌شود. به طور کلی، رابطه تجربی سرعت واکنش کربونیل‌اسیون کاتالیستی متانول با کاتالیست ایریدیم در محیط اسیدی به صورت رابطه ۱ بیان می‌شود [۲]:

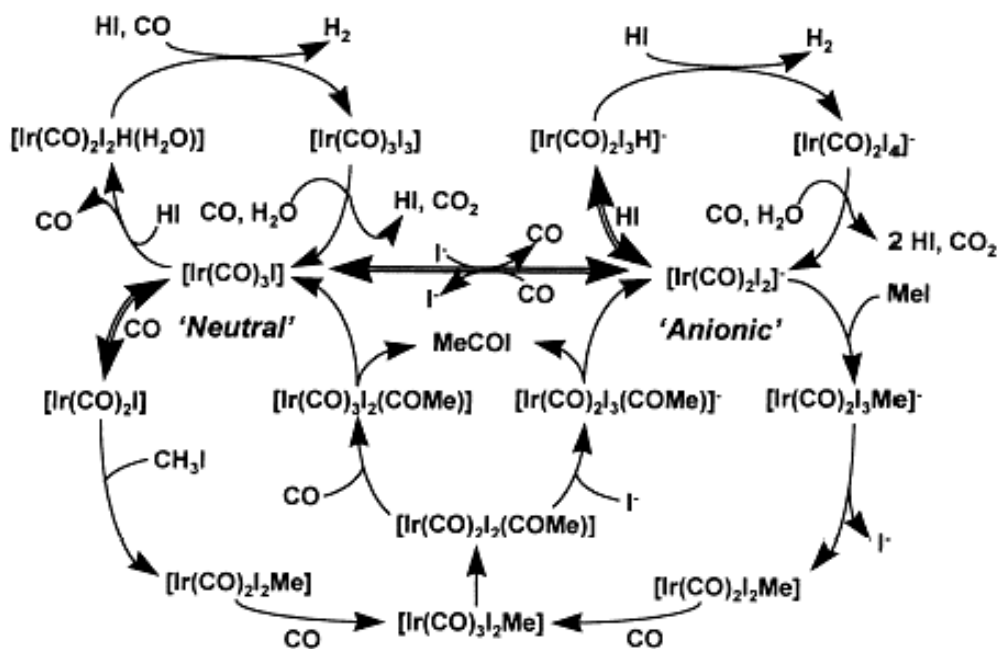
$$\text{Rate} \propto \frac{[\text{Ir}][\text{CO}]}{[\text{I}]^-} \quad (1)$$

مدل سینتیکی

پس از نتایج به دست آمده از کاربرد کاتالیست رودیم در کربونیل‌اسیون متانول، شکل ۳ به عنوان چرخه این فرایند معرفی شد [۷]. اگر چه این شکل بیانگر یک چرخه کلاسیک واکنش هموزن می‌باشد اما قسمت مهم چرخه کاتالیستی ایریدیم نیز شبیه این چرخه آنیونی است و به طور کلی شامل واکنشهای مهم انجام گرفته با کاتالیست ایریدیم نیز می‌باشد. مرحله کنترل کننده واکنش در کربونیل‌اسیون با رودیم، مرحله افزایشی-اکسایشی (Oxidative Addition) است، حال آنکه در کربونیل‌اسیون با ایریدیم مرحله کنترل کننده واکنش، مرحله



شکل ۳- چرخه کلاسیک ارایه شده توسط Forster در واکنش کربونیلایون متانول با کاتالیست رودیم



شکل ۴- چرخه ارایه شده توسط Forster در فرایند کربونیلایون متانول با کاتالیست ایریدیوم

پس از جایگذاری مقدار $[CH_3Ir(I)L_m]^-$ بر حسب مقادیر قابل اندازه‌گیری در سیستم واکنش با استفاده از فرض تقریب پایدار کوشی در مورد کمپلکس‌های موجود در مکانیسم واکنش، رابطه ۳ به دست می‌آید:

$$Rate_{CH_3COOCH_3} = \frac{K(H_2O)(CH_3COOCH_3)(I) - (IrL_m)_0(CO)}{K'(H_2O)(CH_3COOCH_3)(I) - + K''(CH_3COOH)^2}$$

$$K = k_2 k_3 k_4 (CH_3I)$$

$$K' = 1 + k_2 (CH_3I)$$

$$K'' = \left(\frac{1}{k_1 k_6 k_7}\right) \left(1 + \frac{1}{k_5}\right) (CH_3I)$$

استفاده از پیشبرنده‌هایی چون روتیم، رنیم و اسمیم تاثیر زیادی بر افزایش سرعت واکنش خواهد داشت [۳]. این مواد موجب افزایش سرعت واکنش مرحله ۳ می‌شوند. چنانچه مرحله ۳ به عنوان کنترل‌کننده واکنش فرض شود رابطه زیر بیانگر سرعت تئوری واکنش می‌باشد.

$$Rate = k_3 [CH_3Ir(I)L_m]^- \quad (۴)$$

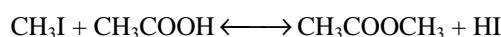
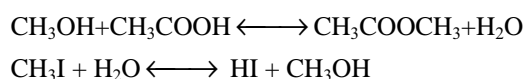
$$Rate_{CH_3COOCH_3} = \frac{K(H_2O)(CH_3COOCH_3)(I) - (IrL_m)_0}{K'(H_2O)(CH_3COOCH_3)(I) - + K''(CH_3COOH)^2}$$

$$K = k_2 k_3 (CH_3I)$$

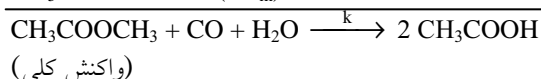
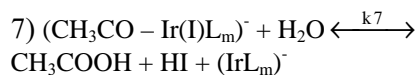
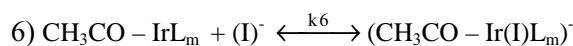
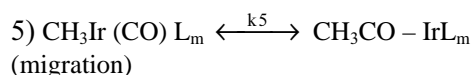
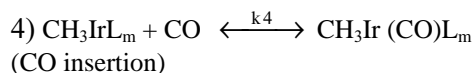
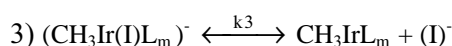
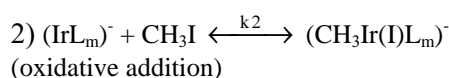
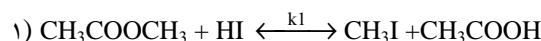
$$K' = 1 + k_2 (CH_3I)$$

$$K'' = \left(\frac{1}{k_1 k_6}\right) \left(1 + \frac{1}{k_5} + \frac{1}{k_4 k_5 (CO)}\right) (CH_3I)$$

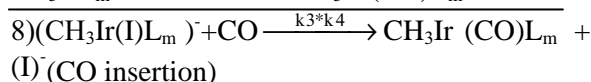
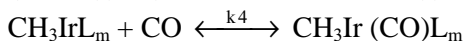
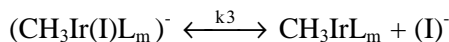
با مقایسه روابط ۳ و ۴ با رابطه تجربی ۱، مشخص شد که رابطه ۳ برای ارایه سرعت واکنش مناسب است و واکنش‌های ۳ و ۴ مراحل کنترل‌کننده واکنش می‌باشند.



بر طبق شکل ۴، برای بررسی واکنش کربونیل‌اسیون با کاتالیست ایریدیم از مکانیسم زیر استفاده می‌شود که بر اساس سیکل آنیونی نوشته شده است:

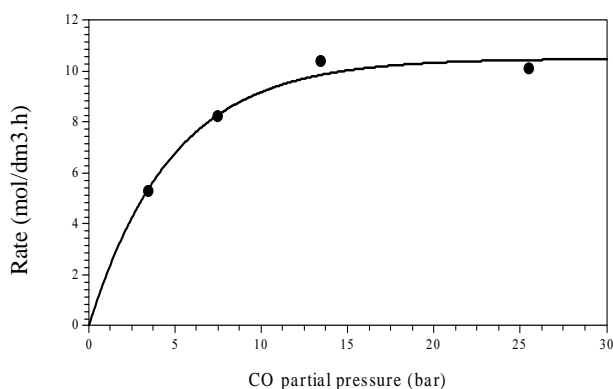


IrL_m نمایانگر جزء فعال کاتالیست ایریدیم یعنی کمپلکس $[Ir(CO)_2I]^-$ در محیط واکنش می‌باشد. با در نظر گرفتن مرحله سوم و چهارم مکانیسم به عنوان کنترل‌کننده واکنش، از واکنش ۸ معادله سرعت واکنش به صورت رابطه ۲ بیان می‌شود.



$$Rate = k_3 k_4 [CH_3Ir(I)L_m]^- [CO] \quad (۲)$$

شدیدتری می‌یابد. علت کاهش شدید سرعت واکنش به دلیل تبدیل ایریدیم به دو کمپلکس فعال $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3\text{Me}]$ و غیر فعال $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]$ می‌باشد که در مکانیسم آنیونی^۱ موجود می‌باشند. شکل غیر فعال کاتالیست، موجب افزایش واکنش شیفت گاز-آب می‌شود. کاهش شدید سرعت واکنش در فشارهای جزئی پایین‌تر از ۱۰ بار نشان دهنده افزایش واکنش شیفت گاز-آب و در نتیجه، تولید دی اکسید کربن و کاهش انتخاب پذیری این واکنش نسبت به اسید استیک در این شرایط عملیاتی می‌باشد.



شکل ۵- اثر فشار جزئی منو اکسید کربن بر سرعت واکنش

جدول ۲- داده‌های آزمایش در بررسی اثر فشار جزئی منو اکسید کربن

فشار کل (barg)	فشار جزئی منو اکسید کربن (bar)	سرعت واکنش (mol/(dm ³ .h))
۴۰	۲۵/۵	۱۰/۱
۲۸	۱۳/۵	۱۰/۴
۲۲	۷/۵	۸/۲
۱۸	۳/۵	۵/۳

اثر غلظت پیشبرنده متیل دید در سرعت واکنش

برخلاف واکنش کربونیل‌اسیون متیل استات با کاتالیست رودیم، سرعت واکنش کربونیل‌اسیون در حضور کاتالیست ایریدیم (همانطوری که در شکل ۶ مشخص شده است) در ابتدا با افزایش متیل دید، افزایش می‌یابد سپس با افزایش

بخش تجربی

شرایط عملیاتی واکنش‌ها در جدول ۱ مشخص شده است. شرح روش کار با سیستم آزمایشگاهی و انجام آزمایش‌ها، همچنین شماتیک سیستم آزمایشگاهی در مرجع ۴ موجود می‌باشد تنها تفاوت موجود در این آزمایش‌ها استفاده از محلول کاتالیست ایریدیم می‌باشد.

در پایان واکنش، آنالیز گاز کروماتوگرافی فاز گاز، تشکیل کمتر از ۲٪ دی اکسید کربن (واکنش شیفت گاز-آب) را در واکنش‌هایی با فشار جزئی منو اکسید کربن بالاتر از ۱۰ بار نشان می‌دهد. همچنین آنالیز گاز کروماتوگرافی فاز مایع نمایانگر این است که متیل استات با انتخاب پذیری ۹۹٪ تبدیل به اسید می‌شود. انجام دوباره آزمایشات نیز با خطای ۷-۵٪ انجام گرفته است.

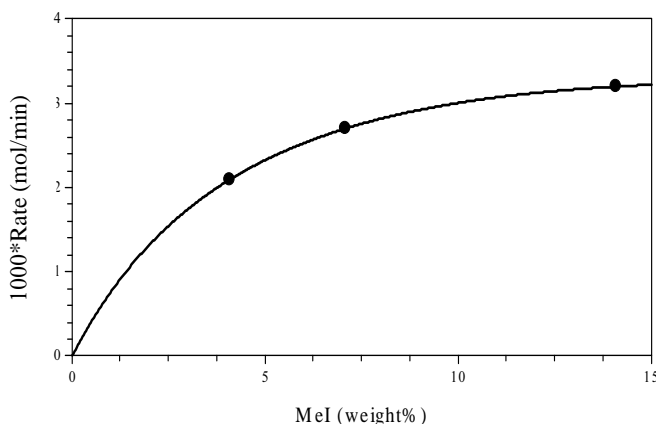
جدول ۱- شرایط عملیاتی واکنش‌ها

محدوده	شرایط عملیاتی
۱۷۰-۱۹۵	دما (°C)
$(0.135-0.498) \times 10^{-5}$	کاتالیست (Kmol/m ³)
۰/۵۱۳-۱/۶۶۹	متیل دید (Kmol/m ³)
۲/۱۱۰-۸/۵۳۰	متیل استات (Kmol/m ³)
۴/۶۳۰-۱۰/۰۲۰	آب (Kmol/m ³)
۲۲-۴۰	فشار (atm)

تجزیه و تحلیل نتایج

اثر فشار جزئی منو اکسید کربن در سرعت واکنش

از نقطه نظر ترمودینامیکی، فشار در دماهای زیر ۵۵۰ درجه کلویین تاثیری بر میزان درصد تبدیل تعادلی واکنش کربونیل‌اسیون ندارد [۹]. اما به دلیل تاثیر حلالیت منو اکسید کربن بر سرعت واکنش، اثر فشار جزئی منو اکسید کربن بر سرعت واکنش کربونیل‌اسیون متیل استات با کاتالیست ایریدیم، در شکل ۵ مشخص شده است هر چه فشار جزئی منو اکسید کربن از ۱۰ بار کمتر شود سرعت واکنش کاهش

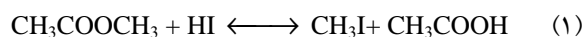


شکل ۶- اثر درصد وزنی متیل یدید بر سرعت واکنش

جدول ۳- داده‌های آزمایش در بررسی اثر غلظت پیش‌برنده متیل یدید

فشار (psig)	دما (°C)	MeI (Wt %)	Cat (ppm)	H ₂ O (Wt %)	MeOAc (Wt %)	AcOH (Wt %)	سرعت × ۱۰ ^۳ (mol/min)
۴۰۰	۱۸۵	۷/۰۷	۱۵۰/۹۶۷	۱۶/۱	۲۷/۱	۴۹/۸	۲/۷
۴۰۰	۱۸۵	۴/۱	۱۵۰/۹۶۷	۱۶/۱	۲۷/۱	۵۲/۸	۲/۱
۴۰۰	۱۸۵	۱۴/۱	۱۵۰/۹۶۷	۱۶/۱	۲۷/۱	۵۶/۸۹	۲/۳

می‌شود که با افزایش غلظت متیل استات از غلظت HI کاسته می‌شود. چون HI با $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ گونه غیرفعال کاتالیست $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ را تولید می‌کند، اثر منفی شدیدی روی سرعت کربونیل‌اسیون دارد. با افزایش متیل استات در واکنش کربونیل‌اسیون با ایریدیم، غلظت متیل یدید افزایش می‌یابد که در نتیجه موجب افزایش سرعت واکنش می‌شود. یکی از دلایل اصلی اختلاف در سرعت واکنش کربونیل‌اسیون رودیم و ایریدیم در اثر غلظت متیل استات، اختلاف در مراحل تعیین‌کننده سرعت می‌باشد.



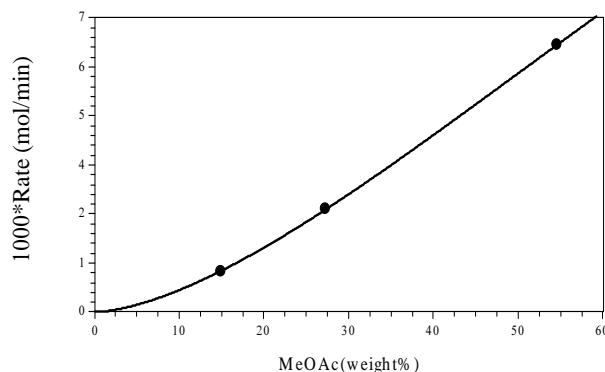
اثر غلظت آب در سرعت واکنش

مطابق شکل ۸، سرعت واکنش در برابر مقدار درصد جرمی آب در محیط واکنش دارای یک نقطه اپتیمم (۵-۶٪) می‌باشد.

بیشتر از ۶-۷ درصد جرمی متیل یدید، افزایشی نخواهد داشت و تقریباً ثابت می‌ماند. این نسبت در توافق با مرحله سریع مکانیسم افزایشی-اکسایشی می‌باشد در این مرحله کمپلکس $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ تبدیل به $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3\text{Me}]^-$ به عنوان عامل فعال واکنش می‌شود، با افزایش متیل یدید تا ۶-۷ درصد جرمی، این مرحله با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد با افزایش بیشتر متیل یدید، از سرعت این مرحله تا حد جزیی کاسته می‌شود.

اثر غلظت متیل استات در سرعت واکنش

از شکل ۷ مشخص است که با افزایش غلظت متیل استات به عنوان خوراک اصلی در آزمایشات کربونیل‌اسیون، سرعت واکنش افزایش می‌یابد. در آزمایشاتی که قبلاً با کاتالیست رودیم انجام گرفت مشخص شد که سرعت واکنش در محدوده وسیعی از شرایط عملیاتی مستقل از غلظت مواد اولیه واکنش می‌باشد [۴]. اثر مثبت غلظت متیل استات بر اساس واکنش ۱ که در محیط واکنش انجام شد، به این ترتیب بیان



نمودار ۷- اثر درصد وزنی متیل استات بر سرعت واکنش

(دمای واکنش: ۱۸۵ °C، فشار: ۲۶/۸/۴۲۶ psig، جرمی آب، ۱/۱۴٪ جرمی متیل یدید و ۲۵۰ ppm کاتالیست)

آزمایشگاهی بر این واکنش ها بررسی می شود. چنانچه از نمودار ۹ مشخص است سرعت کلی واکنش با یک چند جمله ای خطی با هشت عامل برازش می شود. لازم به ذکر است چون داده های صفر با هیچ یک از توابع موجود در Datafit برازش نمی شود، برای برازش این داده ها از آزمایش شماره ۱۴ نیز در رگرسیون استفاده شده است.

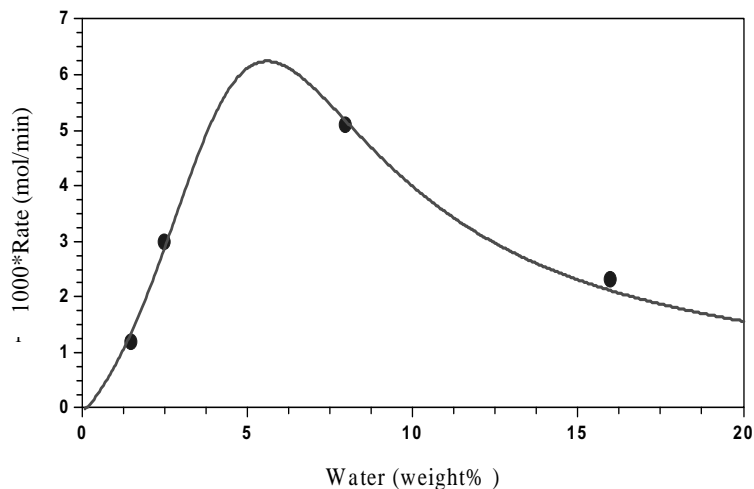
در نمودار ۱۰، مقدار Prob(t) در برابر ثوابت رگرسیون ترسیم شده است. میزان درصد Prob(t) هر ثابت، نمایانگر احتمال صفر بودن آن ثابت و در حقیقت، میزان عدم تاثیر عامل مربوط به آن ثابت می باشد. لازم به ذکر است که هر چه مقدار Prob(t) یک ثابت نزدیک به صفر باشد با حذف این ثابت، خطای قابل ملاحظه ای در رگرسیون ایجاد خواهد شد. در صورتی که مقدار Prob(t) یک ثابت نزدیک به یک باشد می توان آن ثابت را در رگرسیون صفر فرض کرد بدون آنکه تاثیری در دقت رگرسیون حاصل شود. چنانچه از شکل ۱۰ مشخص است متغیرهای فشار و متیل یدید کمترین اثر و بقیه عوامل نیز همچنانکه مشخص است اثر زیادی بر سرعت واکنش داشته و تقریباً اثر آنها بر سرعت واکنش قابل ملاحظه می باشد و با تغییر هر یک از این متغیرها، سرعت واکنش دستخوش تغییر زیادی می شود.

این مقدار، تابعی از متغیرهای فرایند همچون غلظت اسید استیک، متیل استات، متیل یدید و فشار واکنش می باشد. طبق تحقیقاتی که توسط محققان صورت گرفته است [۳]، در محدوده غلظت های بالای آب بعد از نقطه ایتیم، کاتالیست مطابق با رژیم کاتالیستی آنیونی^۱ (شکل ۳) عمل می کند و ایریدیم به دو صورت $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_3\text{Me}]^-$ و $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ در محلول واکنش مشاهده می شود. در محدوده غلظت های پایین آب، قبل از نقطه ایتیم، کاتالیست مطابق با رژیم کاتالیستی خنثی^۲ (شکل ۴) عمل می کند و ایریدیم به دو صورت $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}]$ و $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{I}_3]$ در محلول واکنش مشاهده می شود، در حقیقت وجود نقطه ایتیم به دلیل تغییر در مکانیسم رژیم کاتالیستی می باشد.

رگرسیون داده های آزمایش

چنانچه در جدول ۴ مشخص است، سرعت برخی از واکنش ها صفر می باشد که برای تایید نتایج، این آزمایش ها دوبار انجام شده اند. پس از رگرسیون داده های تجربی، تاثیر عامل هایی مختلف بر واکنش مشخص شد. رگرسیون داده های موجود در جدول ۴ با نرم افزار DataFit ۶/۱ انجام شده است. پس از رگرسیون واکنش های با سرعت صفر، تاثیر شرایط

1. Anionic Catalytic Regime
2. Neutral Catalytic Regime

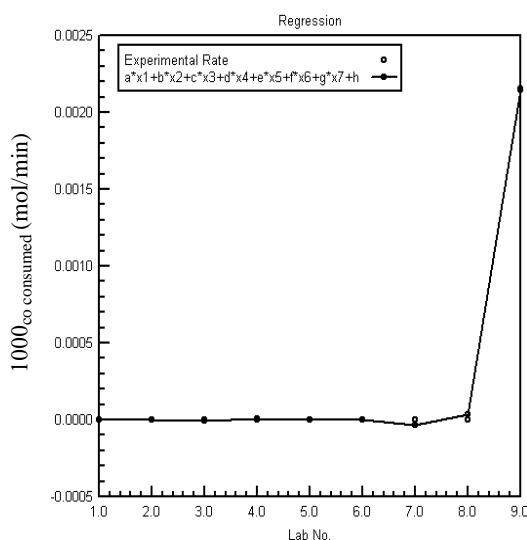


شکل ۸- اثر درصد وزنی آب بر سرعت واکنش

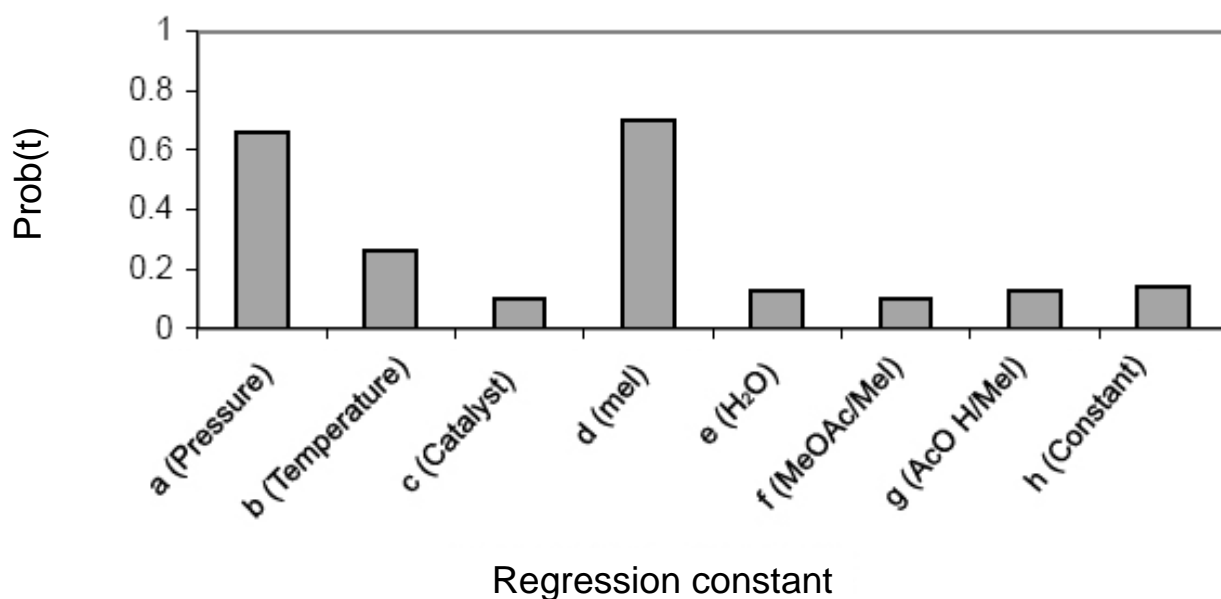
دمای واکنش: ۱۸۵ °C، فشار: ۵۸۰ psig، ۲۷٪ جرمی متیل استات، ۷٪ جرمی متیل یدید و ۷۶ ppm کاتالیست

جدول ۴- داده‌های آزمایش کربونیل‌اسیون

شماره آزمایش	فشار (psig)	دما (°C)	H ₂ O (gr)	MeOAc (gr)	MeI (gr)	AcOH (gr)	Cat (ppm)	10 ³ *Rate CO (mol/min)
۱	۴۰۰	۱۷۰	۴۸/۶۰۰	۱۶۸/۰۵۰	۴۱/۹۰۰	۴۰/۵۴۰	۷۵/۴۹۶	۰
۲	۴۰۰	۱۷۰	۴۸/۱۱۰	۱۶۸/۰۰۰	۴۲/۰۸۰	۳۹/۰۵۰	۷۶/۴۳۸	۰
۳	۴۰۰	۱۸۵	۲۴/۲۵۰	۱۶۸/۰۸۰	۴۲/۰۴۰	۶۰/۱۴۰	۱۵۰/۱۹۸	۵/۷۱۵
۴	۴۰۰	۱۸۵	۴۸/۵۷۰	۸۱/۸۸۰	۲۱/۳۸۰	۱۴۴/۲۹۰	۱۵۰/۹۶۷	۲/۷۰۰
۵	۴۰۰	۱۸۵	۴۸/۴۰۰	۸۱/۱۰۰	۲۱/۱۰۰	۱۴۸/۶۰۰	۳۷/۸۶۰	۳/۳۵۳
۶	۴۰۰	۱۷۰	۲۴/۴۶۰	۸۱/۰۹۰	۲۱/۱۴۰	۱۷۱/۱۵۰	۷۶/۷۳۶	۱/۴۵۴
۷	۵۸۰	۱۸۵	۴۸/۵۴۰	۱۶۸/۳۰۰	۲۱/۲۴۰	۶۰/۳۲۰	۷۶/۹۸۳	۱/۸۳۱
۸	۵۸۰	۱۷۰	۲۴/۰۰۰	۱۶۸/۲۴۰	۲۱/۴۴۰	۸۱/۰۲۰	۱۵۰/۲۴۸	۴/۶۵۸
۹	۵۸۰	۱۷۰	۴۸/۱۸۰	۸۰/۸۵۰	۴۲/۱۲۰	۱۲۳/۵۰۰	۱۴۹/۶۲۸	۱/۲۸۸
۱۰	۵۸۰	۱۸۵	۲۴/۱۲۰	۸۱/۰۴۰	۴۲/۳۲۰	۱۵۰/۰۸۰	۷۶/۶۶۱	۵/۱۱۰
۱۱	۳۰۸	۱۸۵	۳۶/۲۸۰	۸۱/۰۲۰	۶۳/۳۲۰	۱۱۴/۰۴۰	۱۵۰/۲۴۸	۰
۱۲	۳۳۸	۱۸۵	۳۶/۳۵۰	۸۱/۰۴۰	۶۳/۰۶۰	۱۱۴/۷۰۰	۱۵۰/۰۰۰	۰
۱۳	۳۰۸	۱۹۵	۲۴/۳۰۰	۸۱/۰۰۰	۶۳/۲۵۰	۱۲۲/۱۵۰	۲۵۰/۰۴۱	۰.۰۰۰
۱۴	۴۲۶	۱۸۵	۳۵/۹۹۰	۴۵/۱۶۰	۶۳/۴۰۰	۱۴۶/۱۵۰	۲۵۰/۱۶۵	۲/۱۵۵
۱۵	۴۲۶	۱۹۵	۳۶/۲۵۰	۱۶۸/۰۳۰	۴۲/۵۲۰	۴۸/۰۲۰	۱۴۹/۳۳۱	۰
۱۶	۴۲۶	۱۹۵	۳۶/۶۸۰	۱۶۸/۲۸۰	۴۲/۲۸۰	۴۸/۱۸۰	۱۵۰/۴۲۱	۰
۱۷	۴۲۶	۱۸۵	۲۴/۱۱۰	۱۶۸/۰۵۰	۴۲/۲۸۰	۵۶/۳۱۰	۲۵۰/۱۶۵	۶/۷۷۸
۱۸	۳۰۸	۱۹۵	۳۶/۰۴۰	۴۵/۰۰۰	۴۲/۰۲۰	۱۶۷/۱۰۰	۲۵۰/۱۹۰	۰
۱۹	۳۰۸	۱۸۵	۲۴/۱۴۰	۴۶/۲۴۰	۴۲/۰۹۰	۱۸۳/۵۵۰	۱۵۰/۱۲۴	۰/۹۶۰



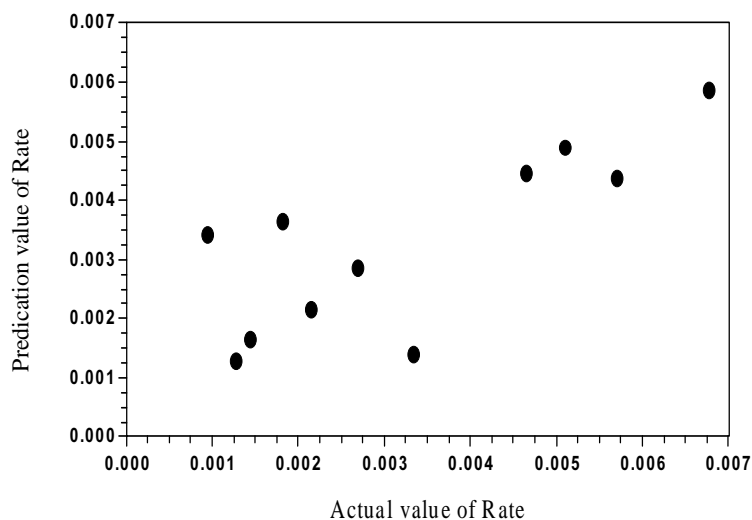
شکل ۹- رگراسیون سرعت واکنش در واکنش‌های با سرعت صفر



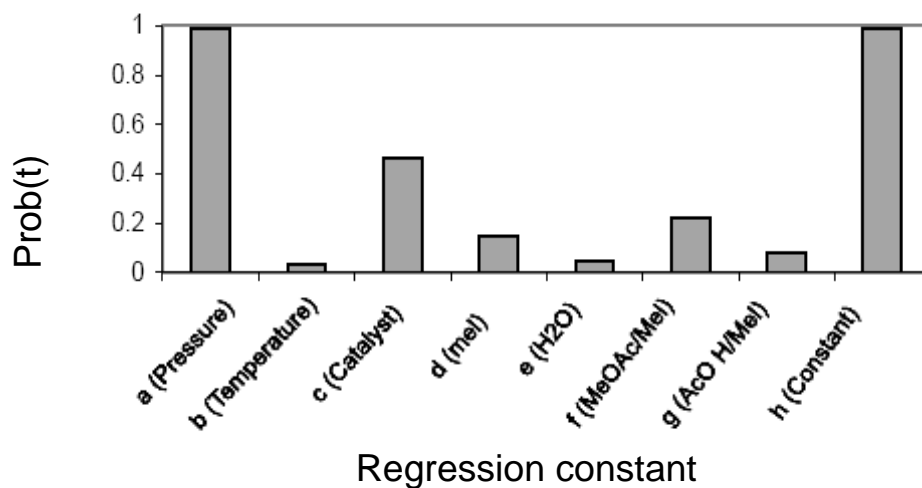
شکل ۱۰- تاثیر عامل‌های واکنش بر واکنش‌های با سرعت صفر

فشار بر سرعت واکنش صرفنظر نمود که این مطابق با شکل ۵ می‌باشد. همچنین ثابت چند جمله‌ای رگراسیون (h) نیز قابل صرفنظر کردن می‌باشد که دلیلی بر اعتبار رگراسیون می‌باشد. به جز متیل یدید و کاتالیست، عامل‌های دیگر دارای اثر قابل ملاحظه‌ای می‌باشند. مطابق شکل ۱۳ پس از حذف فشار، سرعت واکنش با رابطه ۵ (مدل انتخابی) رگراسیون می‌شود.

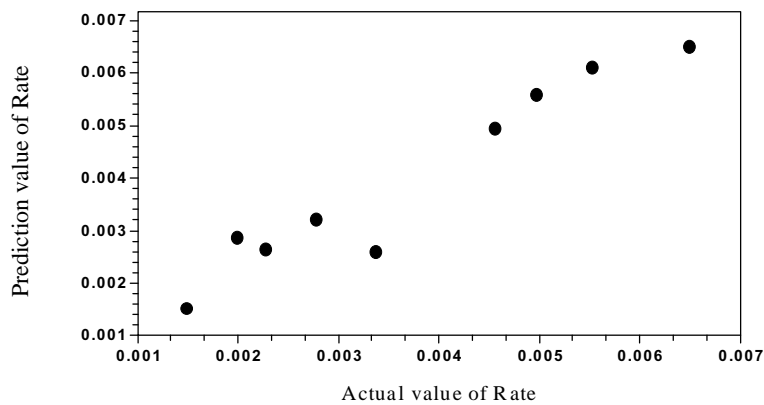
در شکل ۱۱ واکنش‌های با سرعت غیر صفر، با یک چند جمله‌ای خطی با هشت عامل رگراسیون شده است و تاثیر عامل‌های واکنش بر سرعت واکنش مورد بررسی قرار گرفته است. چنانچه در شکل ۱۲ دیده می‌شود در این آزمایش‌ها سرعت واکنش وابسته به فشار واکنش نمی‌باشد و می‌توان از تاثیر ترم



شکل ۱۱- رگرسیون سرعت واکنش در واکنش‌های با سرعت بالاتر از صفر



شکل ۱۲- تاثیر پارامترهای واکنش بر واکنش‌های با سرعت بالاتر از صفر



شکل ۱۳- رگرسیون سرعت واکنش در واکنش‌های با سرعت بالاتر از صفر با مدل انتخابی

$$[MeI]_l = \frac{[MeI]_o}{1 + K_I} \quad (۸)$$

پس از رگراسیون مقادیر K_I موجود در مرجع ۶ با دما، از شکل ۱۴ مشخص شد که این مقادیر با دما به صورت رابطه ۹ بیان می‌شوند. رابطه ۱۰ مقدار واقعی متیل یدید در فاز مایع را بیان می‌کند.

$$\frac{1}{1 + K_I} = \frac{1}{1 + (0.0112469T - 4.210169)} \quad (۹)$$

$$[MeI]_l = \frac{[MeI]_o}{1 + (0.0112469T - 4.210169)} \quad (۱۰)$$

پس از در نظر گرفتن رابطه ۱۰ در رگراسیون داده‌های آزمایشگاهی، رابطه ۱۱ به عنوان معادله سرعت واکنش به دست می‌آید. تنها تفاوت این رابطه با رابطه ۶، مقدار ثابت واکنش و انرژی اکتیواسیون می‌باشد.

$$Rate = \left[\frac{86549 \exp(-66164.853 / (8.314 * T)) (Cat)^{0.18} (MeI)^{2.25} (MeOAc/MeI)^{1.22}}{(AcOH/MeI)^{1.11}} \right] / (H_2O)^{1.08} \quad (۱۱)$$

نتیجه گیری

در این تحقیق اثر متغیرهای فرایند بر سرعت واکنش کربونیل‌اسیون در حضور کاتالیست ایریدیم مورد بررسی قرار گرفت:

- سرعت واکنش در فشار جزئی منو اکسید کربن بالاتر از ۱۰ بار، مستقل از فشار می‌باشد و در کمتر از آن به شدت کاهش می‌یابد.

- آب در برابر سرعت واکنش دارای نقطه ایتیمم در غلظت ۵-۶ درصد جرمی از مخلوط واکنش می‌باشد.

- مقدار کمتر از ۷-۶ درصد جرمی متیل یدید موجب کاهش شدید سرعت واکنش می‌شود و کاهش مقدار آن در محدوده‌های بالاتر موجب کاهش اندکی در سرعت واکنش می‌شود.

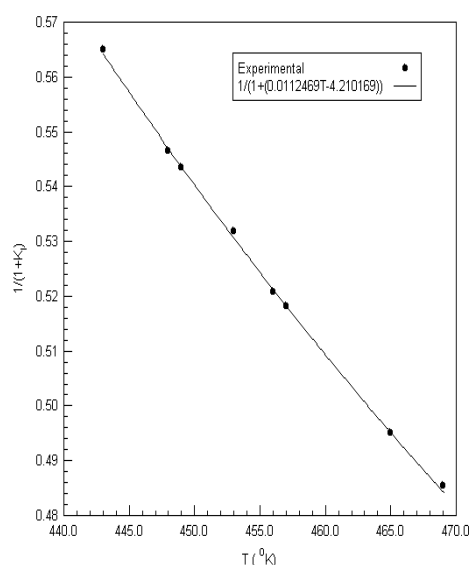
$$Rate = \left[\frac{k \exp(-E/(8.314 * T)) (Cat)^c (MeI)^i}{(MeOAc/MeI)^m (AcOH/MeI)^a} \right] / (H_2O)^h$$

پس از رگراسیون داده‌های تجربی با رابطه ۵، مشخص می‌شود که داده‌های حاصل از رگراسیون با داده‌های تجربی، دارای خطای قابل ملاحظه‌ای می‌باشد. با بررسی نتایج داده‌های ورودی، آزمایش‌های شماره ۶ و ۱۹، از رگراسیون حذف شد. با حذف این آزمایشات از رگراسیون، رابطه ۶ حاصل می‌شود.

$$Rate = \left[\frac{112999 \exp(-66978853 / (8.314 * T)) (Cat)^{0.18} (MeI)^{2.25}}{(MeOAc/MeI)^{1.22} (AcOH/MeI)^{1.11}} \right] / (H_2O)^{1.08} \quad (۶)$$

در تحقیقی که توسط Nowicki و همکارانش انجام گرفته است مقدار متیل یدید موثر در واکنش (مقدار متیل یدید در فاز مایع) از روابط ۷ و ۸ مشخص شده است [۶]. لذا اعداد گزارش شده در این مقاله می‌تواند به عنوان مرجعی مناسب برای تخمین مقدار واقعی متیل یدید در فاز مایع استفاده شوند.

$$K_I = \frac{(n_{MeI})_g}{(n_{MeI})_l} \quad (۷)$$



شکل ۱۴- تعیین مقدار $(1+K_I)$ در برابر دما از داده‌های مرجع ۶

قدردانی

بدینوسیله از کلیه حمایت های شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی در راستای اجرای این پروژه تشکر و قدردانی می شود.

- سرعت واکنش رابطه ای مستقیم با توانی در حدود یک با غلظت متیل استات و اسید استیک و توانی در حدود ۰/۲ با کاتالیست واکنش دارد.
- با استفاده از سرعت مصرف منو اکسید کربن، رابطه سرعت واکنش و انرژی اکتیواسیون واکنش $66/164 \text{ kJ/mol}$ تعیین شد.

علائم و نشانه ها

پارامترهای رگراسیون	زیر نویس و علائم	اختصارات
X1: فشار	g: فاز گاز	AcOH: اسید استیک
X2: دما	l: فاز مایع	Cat: کاتالیست
X3: ppm کاتالیست	n: مول	E: انرژی اکتیواسیون (J/mol.k)
X4: گرم متیل یدید	°: مقدار اولیه	l: غلظت یون یدید
X5: گرم آب	[]: غلظت	lr: غلظت ایریدیم
X6: نسبت گرم متیل استات بر گرم متیل یدید	∞: تناسب	k, K: ثابت واکنش
X7: نسبت گرم اسید استیک بر گرم متیل یدید		MeI: متیل یدید
		MeOAc: متیل استات
		R: ثابت عمومی گاز (۸,۳۱۴ J/mol.k)
		Rate: سرعت واکنش
		T: دما
		ΔG° : تغییر انرژی آزاد گیبس در شرایط استاندارد
		ΔH° : تغییر آنتالپی در شرایط استاندارد

منابع

- [1] A. Haynes and P.M. Maitlis, *Promotion of Iridium-Catalyzed Methanol Carbonylation: Mechanistic Studies of the Cativa Process*, JACS ARTICLES, Vol. 58, pp. 293-307, 2004.
- [2] H.J. Jones, *The CativaTM Process for the Manufacture of Acetic Acid*, Platinum Metals Rev., Vol. 40, No. 3, pp. 94-105, 2000.
- [3] G.J. Sunley and D.J. Watson, *High Productivity Methanol Carbonylation Catalysis Using Iridium The CativaTM Process for the Manufacture of Acetic Acid*, Catalysis Today, Vol. 58, pp. 293-307, 2000.
- [۴] ع. ر. محمد رضایی، ر. گل حسینی، م. ر. جعفری نصر، بررسی سینتیک سنتز اسید استیک در فرایند کربونیلاسیون متانول، تحقیق در علوم و مهندسی نفت، شماره ۵۱، صفحات ۱۲-۱، ۱۳۸۴.
- [5] J. Hjortkjear and V.W. Jensen, *Rhodium Complex Catalyzed Methanol Carbonylation*, J. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 15, No. 1, pp. 46-49, 1976.
- [6] L. Nowicki, S. Ledakowicz, R. Zarzycki, *Kinetic of Rhodium-Catalyzed Methanol Carbonylation*, J. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 31, pp. 2472-2475, 1992.
- [7] D.J. Forster, *On the Mechanism of a Rhodium-Complex-Catalyzed Carbonylation of Methanol to Acetic Acid*, J. Am. Chem. Soc., 98, pp. 846-848, 1976.
- [8] D.J. Forster, J. Chem. Soc., Dalton Trans., Vol. 31, p. 1639, 1979.
- [۹] ع. ر. محمد رضایی، ر. گل حسینی، ع. نادری فر، بررسی و مقایسه سینتیک سنتز اسید استیک در فرایند همگن کربونیلاسیون متانول با کاتالیست های رودیم و ایریدیم، یازدهمین کنگره مهندسی شیمی ایران، صفحه ۶۷۶، ۱۳۸۵.