



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

تبیین روشی جدید در فرایند هیدرولیز متیل استات، جهت تولید اسید استیک و متانول

مهرداد احتشامی^{۱*}، نازی رحیمی^۱، محمدرضا جعفری نصر^۱

۱. شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

m.ehteshami@npc-rt.ir

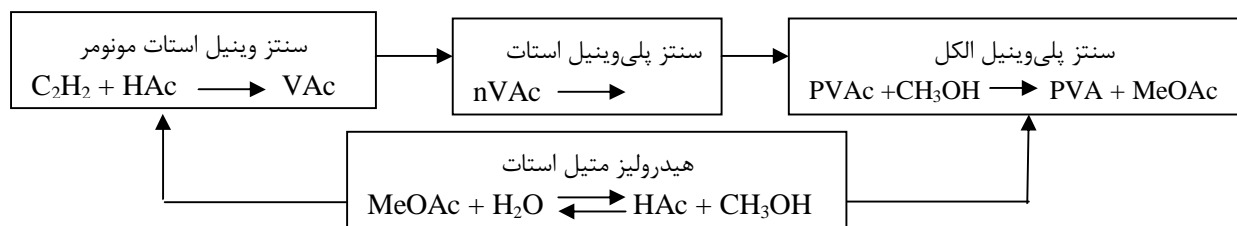
چکیده

هیدرولیز متیل استات توسط آب و تولید اسید استیک و متانول از آن که موضوع این تحقیق می باشد، فرایندی است که طی انجام آن ماده‌ای با ارزش اقتصادی پایین که به صورت محصول فرعی در واکنش‌های تولید پلی‌وینیل‌الکل و ترفتالیک اسید تولید می‌شود، را به دو ماده ارزشمند پتروشیمی تبدیل می‌نماید. در این مقاله روش فرایندی جدیدی که ضمن سهولت طراحی، منجر به کاهش هزینه‌های ثابت و عملیاتی می‌شود، ارائه می‌گردد. استفاده از ظرف جمع‌آوری مایع برگشتی از چگالنده (Reflux Drum) به عنوان راکتور واحد هیدرولیز، مبین مزایای فوق‌الذکر می‌باشد. در عین حال پارامترهای موثر بر کل فرایند شامل نسبت مولی آب به متیل استات در خوراک (R_m)، دمای منطقه واکنش (T_r)، نسبت حجم خوراک ورودی به راکتور به حجم کاتالیست (LHSV) و نیز دمای ریویولر در برج متیل استات، برای بهترین جداسازی بررسی و مقادیر بهینه گزارش گردیده‌اند. کلیه نتایج با مقادیر محاسبه شده توسط نرم‌افزار شبیه‌ساز Hysys مطابقت بسیار خوبی دارد.

کلمات کلیدی: هیدرولیز، متیل استات، تقطیر واکنشی، اسید استیک

مقدمه

ترفتالیک اسید از محصولات استراتژیک پتروشیمی است که جهت تولید پلی اتیلن ترفتالات استفاده می‌شود و همچنین پلی وینیل الکل نیز محصول دیگری است که جهت تولید فیبر، فیلم، مواد اولیه چسب‌ها و تهیه کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرد. در تولید هر دوی این مواد متیل استات به میزان زیادی به عنوان محصول فرعی تولید می‌شود که می‌توان با هیدرولیز آن مواد ارزشمند اسید استیک و متانول را تولید نمود. این کار در واحدهای ترفتالیک اسید با برخی محدودیت‌ها مواجه است، اما غیرممکن نیست ولی در واحدهای پلی وینیل الکل کاملاً امکان‌پذیر و اساساً ضروری است. شکل ۱ شمایی از تولید پلی وینیل الکل و ارتباط آن با دو محصول فوق‌الذکر را نشان می‌دهد.



شکل ۱- شمایی از فرایند تولید پلی وینیل الکل

مقدار متیل استات تولیدی در واحدهای تولید پلی وینیل الکل، به ازای یک کیلوگرم از این محصول حدود ۱/۷-۱/۵ کیلوگرم می‌باشد که مقدار بسیار قابل توجهی است. براساس واکنش هیدرولیز فوق‌الذکر:

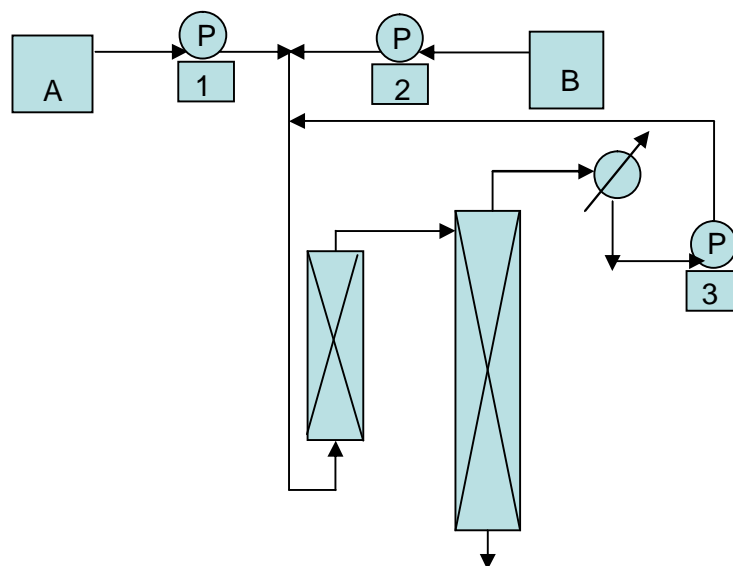
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}_3] - [\text{H}_2\text{O}]}$$

مقدار تئوری K حدود ۲۶٪ است، اما در روش فرایندی قدیم مقادیر ۰/۱۲-۰/۱۴ هم به سختی، حاصل می‌گردید [۱]. در صورت انجام واکنش در یک راکتور بستر ثابت مقادیر زیادی از متیل استات واکنش نکرده که توسط ستون‌های تقطیر از محصول واکنش جدا شده‌اند، در سیستم چرخش می‌کند. بنابراین ظرفیت تولید در این روش، به مقداری مشخص محدود می‌شود و از طرف دیگر مصرف انرژی به طور قابل ملاحظه‌ای بالا است. استفاده از روش تقطیر واکنشی (Reactive Distillation Column) در حال حاضر روش مرسوم برای تبدیل هرچه بیشتر واکنشگرها در واکنش‌های تعادلی است. میزان بازدهی فرایند تقطیر واکنشی در مورد این واکنش به طور اصولی به فراریت نسبی واکنشگرها در مقایسه با محصولات واکنش بستگی دارد. در سیستم‌های شیمیایی که فراریت واکنشگرها بین فراریت محصولات واکنش قرار می‌گیرند، استفاده از تقطیر واکنشی مفید خواهد بود. در این سیستم واکنش نقطه جوش استاندارد واکنشگرها (متیل استات و آب) به ترتیب $57/1^\circ\text{C}$ و 100 و محصولات (اسید استیک متانول) به ترتیب $118/1^\circ\text{C}$ و $64/7$ است. بنابراین هیدرولیز متیل استات یک نمونه از سیستم‌های شیمیایی با فراریت‌های مرتب شده در بالا می‌باشد [۲]. در طراحی و روش مورد استفاده در این تحقیق، شرایط عملیاتی به فرایند تقطیر واکنشی بسیار نزدیک است. در این روش

یک ستون تقطیر مورد استفاده قرار گرفته که خوراک آن محصول خروجی از راکتور می‌باشد و مشابه ستون RD، از بالاترین سینی تأمین می‌شود. راکتور واحد هم ظرف جمع‌آوری مایع چگالش یافته از چگالنده همین برج می‌باشد. تنها محصول خروجی، محصول پایین برج است که با تنظیم شرایط ریویولر میزان متیل استات واکنش نکرده در خروجی آن را به حدود صفر و به ترتیب درصد وزنی اسید استیک و متانول را تا مقادیر حدود ۳۱٪ و ۱۳٪ رسانده‌ایم.

تجهیزات آزمایشگاهی و شرح فرآیند

طراحی تجهیزات آزمایشگاهی مطابق شکل ۲ شامل یک برج تقطیر شیشه‌ای به ارتفاع ۷۰ cm، پر شده با ذرات کروی α -آلومینا و راکتور شیشه‌ای پر شده با رزین تبادل یونی Amberlit IR-120 ساخت شرکت Merk آلمان، با خاصیت اسیدی قوی می‌باشد که ارتفاع این بستر ۳۵ cm است. سه عدد پمپ پراستالتیک جهت تزریق مواد با دبی بسیار پایین و به صورت پیوسته مورد استفاده قرار گرفته‌اند که به ترتیب آب، متیل استات و مایع چگالش یافته از چگالنده را به بخش واکنش تزریق می‌نمایند. از دو سیرکولاتور جهت تأمین انرژی مورد نیاز سیستم استفاده می‌شود که اولی جهت کنترل و حفظ دمای بستر راکتور و دومی جهت تأمین گرما و بخار مورد نیاز برج تقطیر، به کار می‌رود. کل فرآیند تحت شرایط اتمسفری انجام می‌گیرد. در ابتدا پس از رسیدن دمای راکتور به شرایط مورد نظر عملیاتی، توسط پمپ شماره ۱ آب از مخزن A به تنهایی به راکتور تزریق می‌شود و پس از مدت زمان معین، متیل استات نیز با دبی مشخص به این جریان افزوده می‌شود. پس از گذر از بستر کاتالیستی، مخلوط هیدرولیز شامل آب، اسید استیک، متانول و متیل استات واکنش نکرده در بالاترین نقطه وارد برج تقطیر پر شده می‌شوند و با طی عملیات تعادلی انتقال



شکل شماره ۲- شمایی از تجهیزات آزمایشگاهی هیدرولیز متیل استات با روش جدید

- جرم، مخلوطی از آب، متیل استات و متانول به صورت بخار از بالای برج خارج شده و توسط چگالنده برج میعان یافته و در این جا پمپ سوم محصول چگالش یافته را با دبی مشخص به مجموع جریان ورودی به راکتور برمی گرداند. تحت شرایط طراحی، مزایای زیر برای کل سیستم متصور است [۳]:
- استفاده از راکتور به عنوان ظرف جمع آوری محصول چگالنده (Reflux Drum) که در واقع باعث بازگشت مواد اولیه واکنش نکرده شامل آب و متیل استات به راکتور می شود. از آنجایی که تمامی اسید استیک و بخش عمده متانول تولیدی از پایین برج تقطیر جدا می شوند، بر طبق اصل لوشاتلیه واکنش تعادلی هیدرولیز با سرعت بیشتر به جلو می رود.
 - طراحی پیچیده برج های تقطیر واکنشی که مجموعه بخش واکنش و جداسازی در یک جا واقع شده اند را برطرف می سازد و باعث کاهش هزینه ثابت فرایندی می شود.
 - کنترل شرایط انجام واکنش در فاز مایع مطابق مقادیر تعیین شده دما و نسب مولی خوراک به خوبی تنظیم می شود که علاوه بر حذف مشکلات مربوط به وجود مقاومت فازی برای انتقال جرم و انجام واکنش مشکل بین دو فاز بخار (متیل استات) و مایع (آب)، نیاز به تجهیزات عملیاتی بزرگتر، نیز کاهش خواهد یافت.

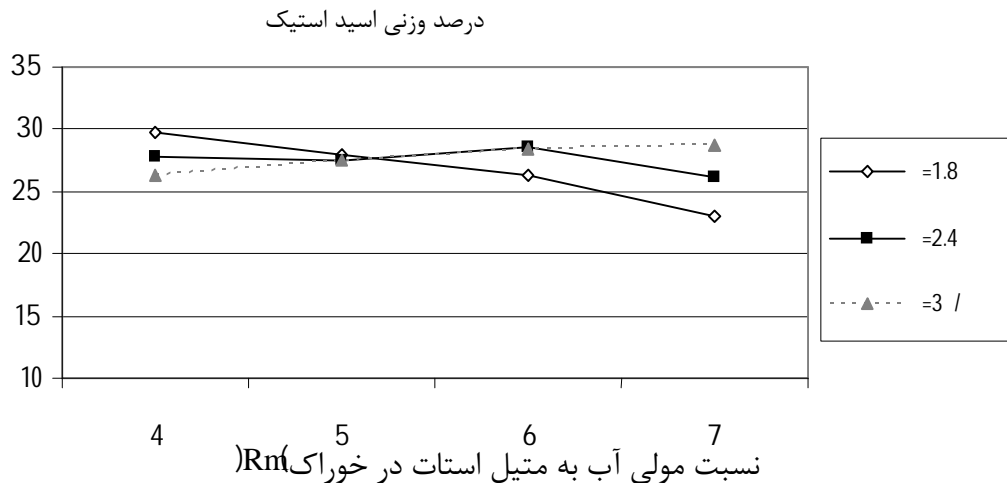
پارامترهای عملیاتی موثر، نتایج و بحث

در فرایند هیدرولیز متیل استات پارامترهای مهم عملیاتی عبارتند از، نسبت مولی آب به متیل استات در خوراک (R_m)، دبی خوراک ورودی به راکتور (LHSV)، دمای راکتور (T_r)، نسبت حجمی متیل استات موجود در جریان برگشتی از چگالنده به متیل استات موجود در خوراک (R_f) و نهایتاً دمای ریبویلر برج تقطیر (نقش مهمی در جداسازی متیل استات واکنش نکرده از محصولات اصلی در برج را بازی می کند) [۴].

در پژوهش انجام شده برای شرایط گوناگون عملیاتی، دمای ریبویلر برای جداسازی کامل متیل استات از مخلوط هیدرولیز و رسانیدن آن در محصول پایین برج به حدود صفر، بین 110°C - 108°C حاصل شد. در مورد R_f به دلیل محدودیت های سیستم در عملیات ارسال مجموعه مخلوط خوراک و جریان برگشتی، دبی جریان برگشتی از 1 ml/min تا $1/8$ متفاوت است که نسبتی در حدود $0/8$ تا $1/2$ را برای R_f ایجاد می نماید که بهینه کردن این مورد به کار پژوهشی بیشتر نیاز داشته و در مراحل بعدی صورت می پذیرد. پارامترهای عملیاتی بهینه شده در بخش های ذیل مورد بحث قرار گرفته اند.

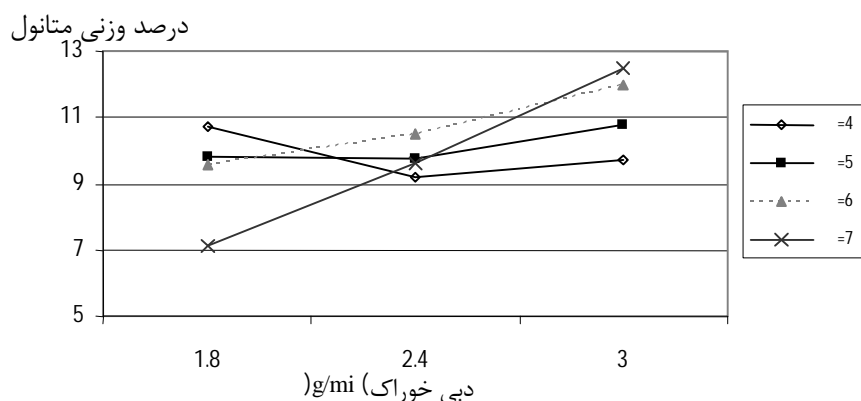
نسبت مولی آب بر متیل استات در خوراک (R_m)

این پارامتر به عنوان مهمترین و موثرترین پارامتر عملیاتی در هیدرولیز متیل استات مطرح است و اصولاً در تقطیر واکنشی، با افزایش آن نرخ تبدیل متیل استات به سرعت افزایش می یابد [۵]. اما مقادیر بالاتر از ۷ ضمن این که میزان آب را در محصول خروجی به شدت افزایش داده و هزینه های عملیاتی بخش های بعدی جداسازی را نیز بالاتر می برد، افزایش قابل توجهی در میزان تبدیل ایجاد نمی کند. براین اساس مقادیر بین ۴ الی ۷ در این کار مدنظر قرار گرفته که نتایج آن در شکل های ۳ و ۴ آورده شده است.



شکل ۳- تاثیر R_m بر روی درصد وزنی اسید استیک خروجی از انتهای برج تقطیر در دمای ۶۲ درجه سانتیگراد

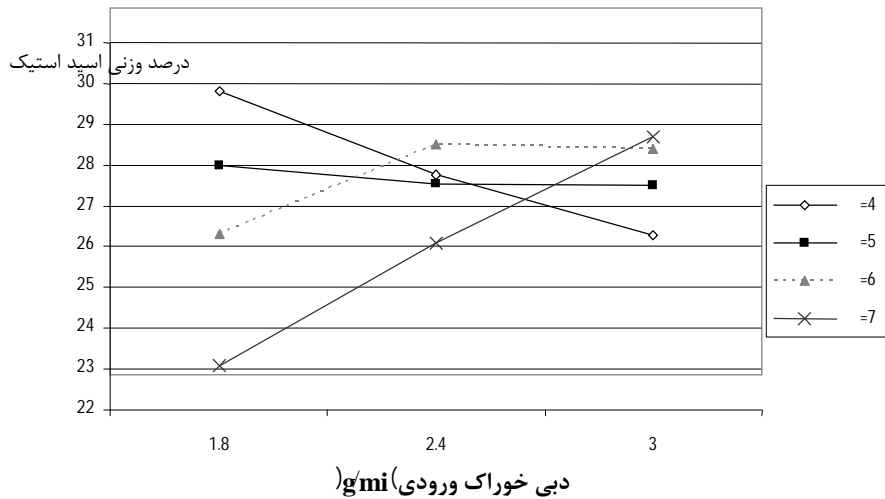
بر اساس نتایج تجربی به دست آمده، در دبی‌های کمتر خوراک ورودی به راکتور، با افزایش آب موجود در خوراک، درصد تبدیل به اسید استیک و متانول کاهش می‌یابد. در دبی‌های بالا نظیر ۳ ml/min، با افزایش آب موجود در خوراک درصد تبدیل اسید استیک و متانول، افزایش می‌یابد. برای مثال با توجه به نمودارهای شکل‌های ۳ و ۴، درصد وزنی اسید استیک خروجی از برج تقطیر برای دبی ۱/۸ در $R_m=4$ ، حدود ۳۰٪ می‌باشد که با حرکت به طرف $R_m=7$ به حدود ۲۶-۲۷٪ رسیده است. در دبی ۲/۴ می‌توان اذعان داشت که شرایط سیستم در R_m های مختلف ورودی، تقریباً مشابه عمل می‌کند و بالاترین تبدیل در ۵ و $R_m=6$ به دست می‌آید. همچنین با ملاحظه شکل‌های ۷ و ۸ می‌توان به طور کلی نتیجه‌گیری کرد که با افزایش درصد آب در خوراک ورودی، درصد تبدیل کاهش می‌یابد. نمودارهای مربوط به درصد وزنی اسید استیک و متانول در شرایط ۵ و $R_m=6$ ، بالاتر از نمودار $R_m=7$ قرار دارند.



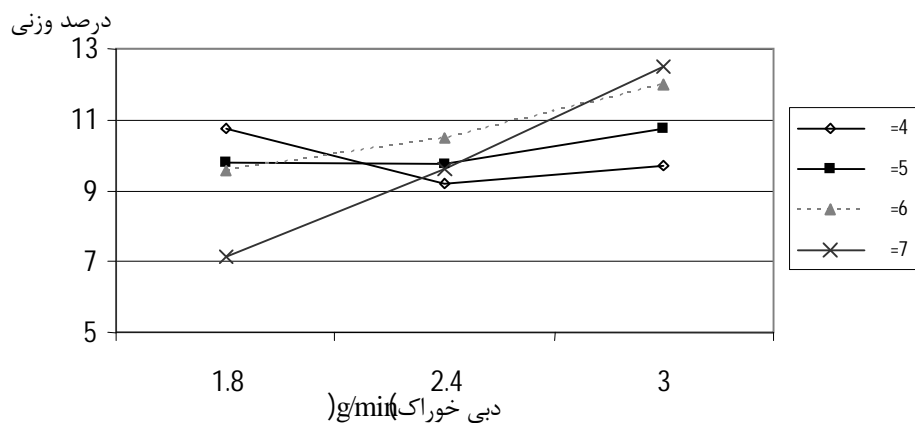
شکل ۴- تاثیر دبی خوراک بر روی درصد وزنی متانول خروجی از برج تقطیر در دمای ۶۲ درجه سانتیگراد

نسبت حجم خوراک ورودی به راکتور به حجم کاتالیست (LHSV)

از آنجائیکه حجم بستر کاتالیستی در کل آزمایشات انجام شده، یکسان و ثابت است، تغییر دبی حجمی خوراک ورودی به راکتور نشان دهنده تغییرات سرعت فضائی (LHSV) می‌باشد. در تقطیر واکنشی با کاهش دبی، درصد تبدیل متیل استات افزایش می‌یابد.



شکل ۵- تاثیر دبی خوراک ورودی بر درصد وزنی اسیداستیک خروجی از انتهای برج تقطیر در دمای ۶۲ درجه سانتیگراد



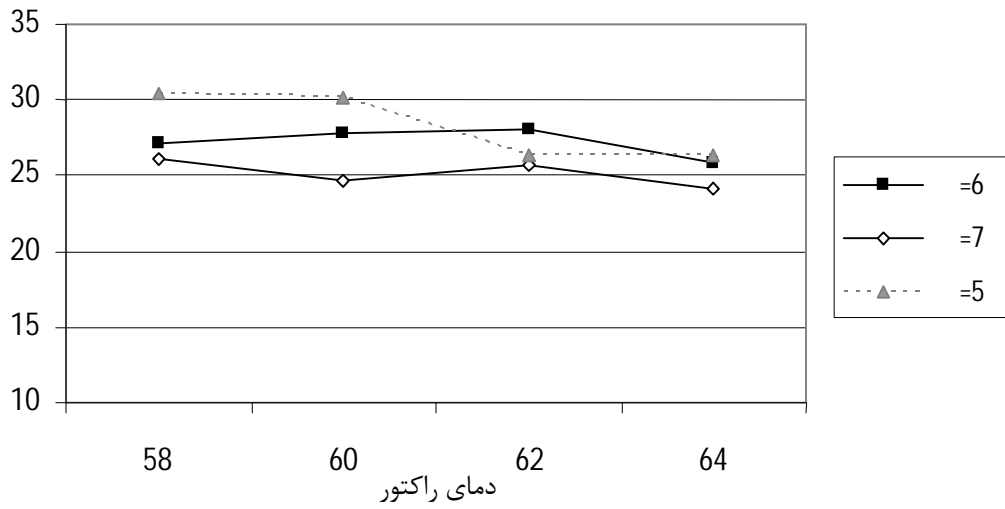
شکل ۶- تاثیر دبی خوراک بر روی درصد وزنی متانول خروجی از برج تقطیر در دمای ۶۲ درجه سانتیگراد

نتایج به دست آمده از شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهند که درصد تبدیل متیل استات به محصولات، در دبی‌های حجمی پائین، با کاهش آب موجود در خوراک افزایش پیدا می‌کند. برای مثال در $R_m=4$ با دبی $1/8 \text{ ml/min}$ ، درصد وزنی اسید استیک حدود ۳۰٪ می‌باشد، در حالی که با افزایش دبی به ۳، این درصد به حدود ۲۶/۵٪ کاهش یافته است. در مقادیر R_m های بالاتر نظیر $R_m=7$ ، میزان اسید استیک تولیدی، با شیب تند از مقدار حدود ۲۴٪ در دبی $1/8 \text{ ml/min}$ به حدود ۲۹٪ در دبی ۳، افزایش یافته است.

– تأثیر دمای بخش واکنش (T_r)

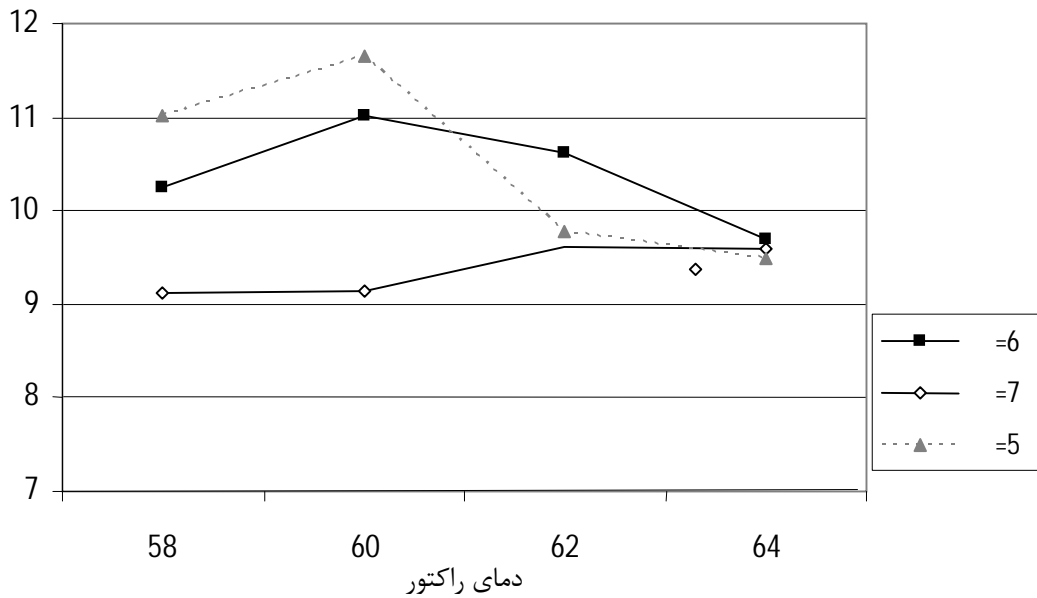
در این فرآیند افزایش دما تا محدوده عملکرد مفید رزین‌های تبادل یونی به نفع تبدیل بیشتر متیل استات است اما به دلیل اینکه نقطه جوش این ماده در فشار اتمسفریک برابر $57/1^\circ\text{C}$ است، امکان افزایش دما به بالاتر از 65°C وجود ندارد. ایجاد حبابهای زیادی که باعث به هم زدن شرایط تماس مناسب بین فاز بخار و مایع شده و سیستم را به حالت ناپایدار سوق می‌دهند، از دلایل این محدودیت است. با قراردادن راکتور تحت فشار تا حداکثر ۳ بار می‌توان از این پدیده جلوگیری نمود و بازده سیستم را در دماهای بالاتر (حداکثر ۷۵ درجه سانتی‌گراد) هم تست نمود که در پژوهش‌های آتی با طراحی یک راکتور فولادی این تاثیرات مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در هر حال نتایج حاصل از تغییرات دما در بستر کاتالیست، مطابق با نمودارهای موجود در شکل‌های ۷ و ۸ تغییر می‌کند. در شکل‌های مذکور تاثیر تغییرات دما بر روی درصد وزنی اسید استیک و متانول خروجی از انتهای برج تقطیر که در واقع مبین درصد تبدیل متیل استات می‌باشد، نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که در مقادیر R_m های پائین‌تر (درصد کمتر آب در خوراک ورودی)، دماهای پائین‌تر منجر به افزایش درصد تبدیل می‌شوند. همانطور که در شکل‌های ۷ و ۸ ملاحظه می‌شود در $R_m=5$ یا ۶، بالاترین تبدیل‌ها در دماهای $58-60^\circ\text{C}$ می‌باشد و با افزایش دما به 62°C و 64°C درصد تبدیل کاهش پیدا کرده است. به نظر می‌رسد در درصدهای بالاتر آب در خوراک ورودی، شدت تغییرات بستگی کمتری به دما دارد، ولی مجدداً با رفتن به دماهای بالاتر از 62°C ، درصد تبدیل کاهش پیدا کرده است.

درصد وزنی اسید استیک



شکل ۷- تاثیر دمای راکتور بر روی درصد وزنی اسید استیک در دبی خوراک ۲/۴ gr/min

درصد وزنی متانول



شکل ۸- تاثیر دمای راکتور بر روی درصد وزنی متانول در دبی خوراک ۲/۴ gr/min

در جدول شماره ۱ نتایج حاصل از شبیه‌سازی فرایند با کمک نرم افزار Hysys با شرایط مشابه آزمایشی، مورد مقایسه قرار گرفته است. این آزمایش در شرایط عملیاتی ذیل انجام شده است [۶]:

$$\Delta R_m = 10.8 T_{Reb} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_r = 5.8 T_r \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{ml/min/catalyst vol.} = 2 / \Delta \text{LH SV}$$

ارائه گردیده است.

جدول ۱- مقایسه نتایج آزمایشی با نتایج محاسبه شده توسط نرم‌افزار Hysys

درصد وزنی ترکیبات خروجی از انتهای برج تقطیر				نتایج تجربی (آزمایشات)
اسید استیک	آب	متانول	متیل استات	
۳۰/۴۵۴	۵۸/۲۷۴	۱۱/۰۲۲	۰/۲۵	نتایج محاسبه شده با Hysys
۲۹/۷	۵۶/۸	۱۳/۵	—	

همان‌گونه که در جدول ۱ ملاحظه می‌شود، بین داده‌های به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی و اطلاعات محاسبه شده از نتایج شبیه‌سازی با Hysys، همخوانی بسیار بالایی وجود دارد که تأیید عملکرد set up و روش فرآیندی است.

نتیجه‌گیری

با توجه به این که فرایند جدید معرفی شده در مراحل اولیه پژوهشی قرار دارد و زمینه تحقیقات جهت تکمیل آن بر مبنای شرایط و پارامترهای موثر، نیاز به پژوهش‌های گسترده‌تری را طلب می‌کند، اما نتایج رضایت‌بخش آن نوید تبیین فرایندی مناسب را برای صنعت پتروشیمی کشور دارد. بر اساس نتایج حاصل شرایط بهینه برای طراحی فعلی عبارتند از:

$$\Delta R_m = 10.8 T_{Reb} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_r = 5.8 T_r \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{ml/min/catalyst vol.} = 2 / \Delta \text{LH SV}$$

که به علت حصول حدوداً ۳۱-۳۰٪ اسید استیک و ۱۲-۱۱٪ متانول، تبدیل متیل استات به حدود ۹۰ درصد مولی رسیده است. هر دو کاهش و افزایش زیاد نسبت آب به متیل استات در خوراک، برای این فرایند نامناسب است و عملکرد مطلوب سیستم با شرایط بهینه نسبت مولی آب به متیل استات در خوراک، صورت می‌پذیرد. محدوده دما در بالاتر از ۶۴ °C و کمتر از ۵۸ °C نیز شرایط نامطلوبی را فراهم می‌نماید. برای دبی‌های بالاتر از ۳ ml/min و کمتر از ۱/۸ ml/min، سیستم پاسخ‌های مناسبی نمی‌دهد که در واقع به زمان ماند ترکیبات در سیستم بستگی پیدا می‌کند. دمای مناسب ریویولر برای بهترین عملیات برج تقطیر در حدود ۱۰۸-۱۱۰ °C شناسایی شده است. شرایط بهینه اختلاط و ورود خوراک به راکتور و برج نیز تثبیت گردیده است.

علائم اختصاری

R_m : نسبت مولی اب به متیل استات در خوراک (mol/mol)

T_r : دمای بستر راکتور ($^{\circ}\text{C}$)

T_{Reb} : دمای ریویلر ($^{\circ}\text{C}$)

LHSV: سرعت فضایی (Liquid hourly space velocity) ($\text{m}^3/\text{h}/\text{m}^3$)

R_f : نسبت حجمی متیل استات در جریان برگشتی مایع از چگالنده به متیل استات در خوراک (cm^3/cm^3)

منابع و مراجع

1. Jian Xiao and et. La, Increase MeOAc Conversion in PVA Production by Replacing the Fixed Bed Reactor with a Catalytic Distillation Column, Chemical Engineering Science, 56 (2001), 6553-6562.
2. Jinfu Wang, Xudong Ge, Zhanwen Wang and Yong Jin, Experimental Studies, on the Catalytic Distillation for Hydrolysis of Methyl Acetate, Chem. Eng. Tech., 24 (2001), 2,155-159.
3. Choi Young, Kim Tae-jung, Lee Myron, Na Byung-ki, Song Hyung K., "Advanced Process of Methyl Acetate Hydrolysis", A Proposal From ANT Corporation to National Petrochemical Company (2001).
4. Kai Sundmacher & Achim Kienle, Reactive Distillation Status and Future Directions, Wiley- VCH, 2003.
5. Wang Chengxi, Study on Hydrolysis of Methyl Acetate in a Catalytic Distillation Column, Chinese J. of Chem. Eng., 9(4) (2001), 382-387.
۶. گزارش اول پروژه «بازیابی متیل استات خروجی از راکتور تولید ترفتالیک اسید جهت تولید اسید استیک و متانول» متعلق به شرکت پژوهش و فناوری، مهدی احتشامی. مهناز سلطانی، دی ماه ۱۳۸۱.