



مروری بر کمپلکس های نوین کاتالیستی سنتز استیک اسید از واکنش کربونیل اسیون متانول

محمد شاری^۱، سارا زیلابی^{۲*}، عبدالله چهارازی^۳، مهدی تجدد^۴

۱- اداره پژوهش و توسعه، پتروشیمی فن اوران، سایت ۳ منطقه ویژه اقتصادی ماهشهر m.sharei@fnppcc.com

۲- اداره پژوهش و توسعه، پتروشیمی فن اوران، سایت ۳ منطقه ویژه اقتصادی ماهشهر sara.zilabi@gmail.com

۳- اداره بهره برداری، پتروشیمی فن اوران، سایت ۳ منطقه ویژه اقتصادی ماهشهر

۴- اداره خدمات فنی، پتروشیمی فن اوران، سایت ۳ منطقه ویژه اقتصادی ماهشهر

چکیده

استیک اسید در تولید مونومر ونیل استات، استرهای استات، استات سلولز، انیدرید استیک، اسید منو کلرو استیک و حلال برای سنتز ترفتالیک اسید کاربرد دارد. یکی از روش های تولید استیک اسید کربونیل اسیون متانول می باشد. کربونیل اسیون متانول با استفاده از کاتالیزورهای همگن و ناهمگن برای سال های متمادی مورد مطالعه قرار گرفته اند. کاتالیست های همگن صنعتی که برای سنتز استیک اسید با کربونیل اسیون متانول فاز مایع گزارش شده است شامل کمپلکس های آلی-فلزی از جمله کاتالیست های همگن مبتنی بر کبالت، نیکل، ایریدیوم، رودیوم، ترکیب ایریدیوم و روتنیوم می باشد. اگرچه استفاده از کمپلکس های همگن رودیوم یا ایریدیوم در صنعت تولید استیک اسید راندمان بالای نشان داده است، استفاده از کاتالیست های ناهمگن دارای مزایایی از جمله جداسازی آسان و عملکرد در فاز بخار می باشد که هدر رفت کاتالیست را کمتر می کند. مواد مختلفی مانند کربن فعال، خاک رس، آلومینا، سیلیس، زئولیت یا سایر جاذب ها به عنوان پایه کاتالیستی برای توسعه کاتالیست های ناهمگن مورد بررسی قرار گرفته اند. زئولیت، نیکل، مس، طلا، پلاتین، پالادیوم، اسمیوم، ترکیب مس-نیکل، ترکیب موردنیت-مس، ترکیب پالادیوم و سریم، ترکیب روتنیوم و رودیوم، ترکیب لانتانیوم و رودیوم از جمله ترکیباتی بوده اند که جهت کربونیل اسیون متانول در فاز مایع یا بخار مورد توجه قرار گرفته اند. اصلاح کاتالیست همگن مبتنی بر رودیوم با افزودن لیگاند از روش های دیگر جهت افزایش فعالیت کاتالیستی می باشد. لیگاند های فسفین و مشتقات آنها در بین مطالعات مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. پژوهش حاضر، فرایندهای شیمیایی تجاری شده با سیستم کاتالیستی بر پایه رودیوم و ایریدیوم در واکنش کربونیل اسیون فار مایع مانند Monsanto، Acetica، Cativa و همچنین تعدادی از سیستم های کالیستی جایگزین از جمله کاتالیست های ناهمگن جهت تولید استیک اسید برای حل برخی مشکلات فرایندی مانند جداسازی کاتالیست همگن در محیط واکنش خورنده را مورد بررسی قرار داده است.

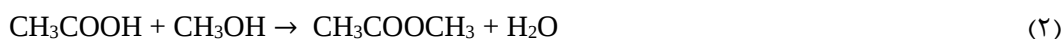
واژه های کلیدی: استیک اسید، کربونیل اسیون متانول، فرایند مونسانتو، کاتالیست همگن، کمپلکس های رودیوم.



۱- مقدمه

استیک اسید یکی از مهمترین مواد شیمیایی صنعتی و تجاری می باشد که به میزان بیش از هشت میلیون تن در سال تولید می گردد و دارای کاربرد وسیعی در صنعت می باشد [۱]. استیک اسید (CH_3COOH , AA) به طور گسترده به عنوان یکی از واسطه های شیمیایی مهم برای کاربردهای صنعتی مانند مواد اولیه جهت سنتز مونومر وینیل استات (VAM)، استات سلولز یا استات انیدرات، استر استات و حلال برای سنتز اسید ترفتالیک خالص و غیره استفاده شده است [۲]. استیک اسید همچنین تا حد زیادی برای تولید سرکه (تقریباً ۴-۸٪ استیک اسید رقیق شده در آب) استفاده شده است. تولید استیک اسید از سال ۲۰۱۵ به طور قابل توجهی در حال رشد است، از ۱۳ میلیون تن به ۱۸ میلیون تن در سال ۲۰۲۰ رسیده است، بنابراین رشد سالانه تقریباً ۵ درصد است [۳]. بیش از ۶۵ درصد استیک اسید تولیدی در دنیا از طریق سنتز وینیل استات یا تولید مونومر آن به پلیمرها تبدیل می شود. بیشتر پلی وینیل استات برای مواد تشکیل دهنده رنگ ها و پوشش ها یا برای تولید پلی وینیل الکل و همچنین پلاستیک ها استفاده شده است. توسعه فرایند کاتالیستی کارآمد برای تولید استیک اسید تا حد زیادی بر روی بهینه کردن کاتالیست های ناهمگن و همگن تجاری برای واکنش کربونیلسیون فاز مایع متمرکز شده است [۴].

فرآیندها و کاتالیست های جدید اسید استیک از دهه ۱۹۵۰ به طور پیوسته معرفی و تجاری شده و بهبود یافته اند. هدف از توسعه فرآیندهای جدید اسید استیک کاهش مصرف مواد خام، ملزومات انرژی و هزینه های سرمایه گذاری بوده است. مزیت هزینه تمام شده قابل توجه، به استفاده از مونوکسید کربن (مشتق شده از گاز طبیعی) و متانول ارزان قیمت (از گاز سنتز) به عنوان مواد اولیه منجر شد. در حال حاضر، از بین فرآیندهای صنعتی تولید استیک اسید، کربونیلسیون متانول غالب است [۵].



کربونیلسیون متانول توسط کمپلکس های فلز واسطه گروه VIII به ویژه توسط رودیوم، ایریدیوم، کبالت و نیکل کاتالیزه می شود. تمامی فرآیندهای کربونیلسیون متانول به ترکیبات یدی به عنوان پروموتور نیاز دارند، متیل یدید برای واکنش پیش برنده است و فلز واسطه درگیر را آلکیل دار می کند. به غیر از استیک اسید، کربونیلسیون متانول (معادل ۱)) منجر به تشکیل متیل استات مطابق معادله ۲ نیز می شود. در برخی از فرآیندهای کربونیلسیون (Cativa)، متیل استات به عنوان حلال استفاده می شود [۵].

فرآیندهای تجاری مختلفی برای تولید استیک اسید از جمله فرآیندهای BASF، Monsanto، Cativa و Acetica تحت واکنش فاز مایع با استفاده از کاتالیست های همگن مبتنی بر رودیوم و ایریدیوم انجام شده است با این حال، مشکلات زیادی وجود دارد که باید حل شوند مانند جداسازی دشوار کاتالیست های همگن از محیط واکنش فاز مایع خورنده و تشکیل آسان نمک های فلزی و غیره. بنابراین چندین فرایند مستقیم فاز بخار یا غیرمستقیم برای کاهش مشکلات فاز مایع از طریق اکسیداسیون مستقیم هیدروکربن ها یا واکنش های چند مرحله ای غیرمستقیم از طریق سنتز دی متیل اتر یا واسطه های متیل استات مورد بررسی قرار گرفته است که به عنوان فرایند BP-SaaBre شناخته شده است. از نظر امکان سنجی اقتصادی فرآیندهای تجاری تولید استیک اسید از مواد اولیه مختلف، فرآیند Monsanto و Cativa جهت واکنش کربونیلسیون فاز مایع در مقایسه با اکسیداسیون مستقیم هیدروکربن ها موثرترین فرآیندها بوده اند. مقاله حاضر خلاصه ای از فرآیندهای تجاری فاز مایع با سیستم کاتالیستی آنها و همچنین تجزیه و تحلیل برخی سیستم های کاتالیستی جدید برای واکنش کربونیلسیون متانول با استفاده از کاتالیست های همگن و ناهمگن ارائه می دهد.

۲- فرآیندهای صنعتی متانول به استیک اسید

کربونیلسیون متانول فاز مایع به استیک اسید با استفاده از متانول و مقدار اضافی مونوکسید کربن انجام می شود، تبدیل تعادلی را می توان با افزایش فشار واکنش و دمای واکنش در جهت مخالف از طریق واکنش های زیر افزایش داد.



چندین کاتالیست همگن تجاری شده برای سنتز استیک اسید توسط کربونیلایسیون متانول فاز مایع گزارش شده است که کمپلکس های فلزی-آلی مانند کبالت، روتنیوم، ایریدیم، نیکل یا کاتالیزورهای همگن مبتنی بر رودیم هستند. از اواسط دهه ۱۹۶۰، واکنش کربونیلایسیون متانول فاز مایع با کاتالیست های همگن مبتنی بر کبالت یا رودیم تحت مجوز BASF (کاتالیست مبتنی بر کبالت) و Monsanto (کاتالیست مبتنی بر رودیم) تجاری شد. علاوه بر این، وجود پروموتورهای هالوژنی مانند متیل یدید یا اسید یدید، برای کربونیلایسیون فاز مایع کمپلکس های فعال فلزی از طریق مکانیسم واکنش اکسایش-کاهش ترکیبات اجتناب ناپذیری هستند. نقش افزودنی های هالوژنی، فعال کردن پیوند C-O در مولکول متانول بر روی کمپلکس های فلز واسطه است. به منظور وارد کردن مونوکسید کربن به پیوندهای C-O متانول به طور انتخابی، یک مولکول واکنشی مانند پروموتور یدید معمولاً مورد نیاز است تا متانول از طریق واکنش ۴ تبدیل به متیل یدید شود. متیل یدید تشکیل شده از طریق معادله ۵ با مونوکسید کربن واکنش داده و استیل یدید تشکیل می دهد، که می تواند به سرعت به محصول نهایی استیک اسید از طریق واکنش ۶ هیدرولیز شود [۶].

بسیاری از شرکت های شیمیایی مانند Celanese, Chiyoda, BP, Monsanto, BASF، و سایر تولیدکنندگان برای تولید استیک اسید با راندمان بیش از ۹۹٪ با استفاده از کمپلکس های مختلف همگن آلی-فلزی مبتنی بر Co, Rh یا Ir با کاتالیست های همگن-ناهمگن بر پایه Rh اختراعات مخصوص به خود را به ثبت رسانیده اند. مقایسه بین فرایندهای تجاری تولید استیک اسید در فاز مایع در جدول (۱) خلاصه شده است.

جدول ۱. فرآیندهای تجاری برای کربونیلایسیون فاز مایع متانول به استیک اسید

Chiyoda-UOP(Acetica)	Modified Cativa	Cativa	Monsanto	BASF	
Rhodium ناهمگن	Iridium/MeI	Iridium/iodide	Rhodium/MeI	Cobalt/MeI	نوع کاتالیست
-	[Ru(CO) _x I _y]	CH ₃ I, H ₂ O, MA	-	-	پروموتور
۱۶۰-۲۰۰	۱۹۰	۱۹۰	۱۵۰-۲۰۰	۲۳۰	دمای (°C)
۳-۶	۲/۸	۲/۸	۳-۶	۶-۸	فشار (MPa)
۹۹	>۹۹	>۹۹	۹۹	۹۰	بازده (بر اساس متانول، %)
استر، اتر و آب	گزارش نشده	گزارش نشده	گزارش نشده	متان، استالدهید، اتانول و اترها	محصولات جانبی

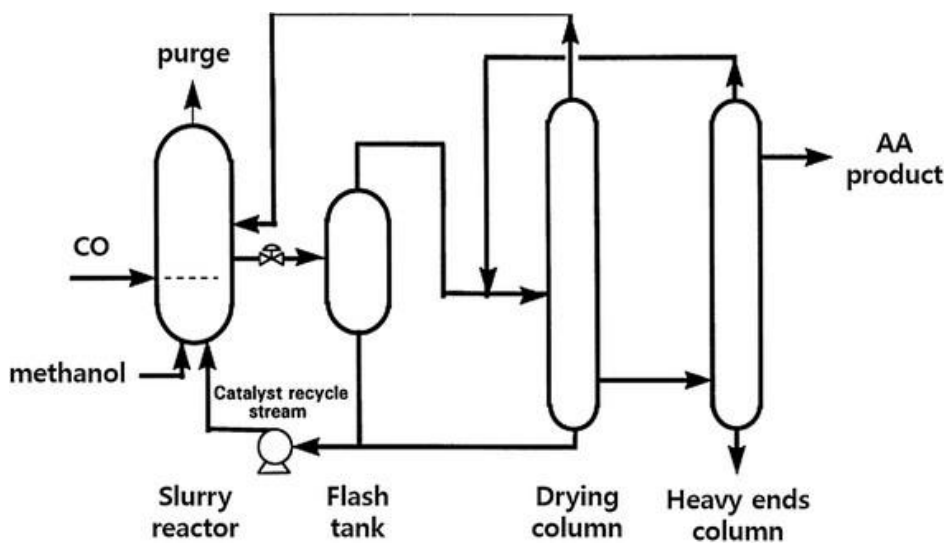
فرایندهای تجاری تولید استیک اسید با استفاده از کربونیلایسیون متانول در فاز مایع مانند فرایندهای BASF, Monsanto, Celanese, Cativa, Acetica به صورت شماتیکی در شکل ۱ نشان داده شده است. فرآیندهای تجاری عمدتاً از سه بخش از جمله راکتور دوغابی فاز مایع، جداسازی کاتالیست توسط فلش تانک و دو یا سه ستون جداسازی مثل ستون خشک کردن و ستون برش های



سنگین تشکیل شده اند [۷]. با این وجود، مشکل اصلی این سیستم های کاتالیستی همگن تجاری، جداسازی دشوار کمپلکس فلزات گران بهای همگن از محصولات خورنده فاز مایع است که به طور کلی شامل برخی نمک های فلزی با واکنش دهنده CH_3I و همچنین محصول جانبی HI می باشد [۵]. در بخش های بعدی، برخی از فرآیندهای تجاری سازی شده برای سنتز استیک اسید از کربنیلایون فاز مایع بر اساس مکانیسم واکنش کاتالیستی همگن با ویژگی های آنها توضیح داده شده است.

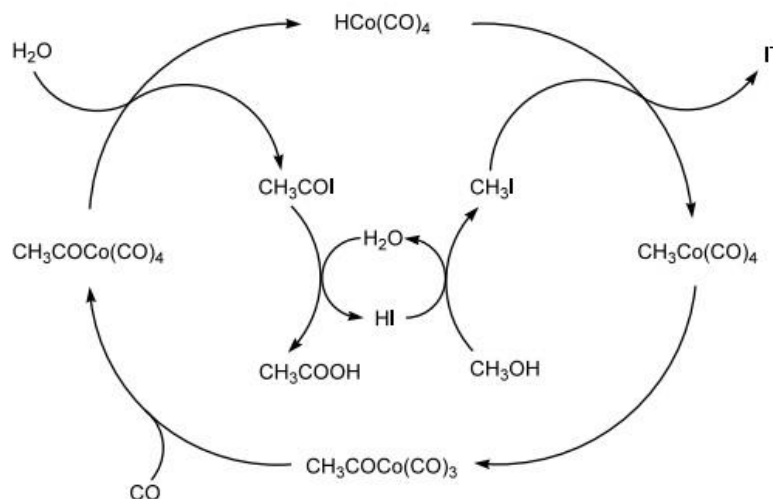
۱-۱- فرآیند BASF با کاتالیست همگن بر پایه کبالت Co

اولین فرایند تجاری تولید استیک اسید، کربونیلایون متانول فاز مایع با استفاده از کاتالیست همگن، فرایند BASF در اوایل سال ۱۹۶۰ بود. فرایند BASF با استفاده از کاتالیست همگن مبتنی بر کبالت و پروموتور یدید، در فشار بالای ۸-۶ مگاپاسکال و دمای بالای ۲۳۰ درجه سانتیگراد انجام شد. ۰/۱ مولار کاتالیست همگن مبتنی بر کبالت استفاده شد و بازده استیک اسید بر اساس واکنش دهنده CO، ۷۰٪ و بر اساس واکنش دهنده متانول ۹۰٪ گزارش شد [۱]. محصولات جانبی مانند متان، استالید، اتانول و اترها در طول واکنش به مقدار کمی تولید شد. مکانیسم واکنش پیشنهاد شده، نشان می دهد که گروه کربونیل کبالت-هیدرید $\text{HCo}(\text{CO})_4$ یک سایت فعال برای کربونیلایون با کمک پروموتور CH_3I است و آب تشکیل واسطه CH_3COI را تقویت می کند، همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱. طرح کلی فرآیندهای تجاری سنتز استیک اسید با کربونیلایون متانول در فاز مایع [۷]

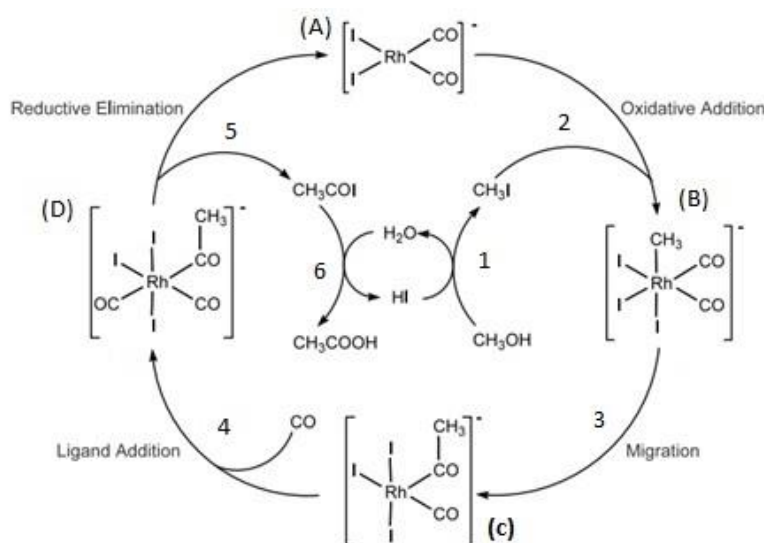
در فرآیند BASF، حضور یدید برای تبدیل متانول به متیل یدید قبل از کربونیلایون متانول ضروری به نظر می رسد، به این دلیل که متیل یدید بسیار فعال می تواند به طور موثر متانول را برای کربونیلایون فعال کند [۷]. بنابراین گونه های یدید نقش مهمی برای شکستن واسطه های آلکیل از طریق تشکیل واسطه استیل یدید ایفا می کنند. بدون حضور پروموتور یدید، مولکول CO به جای وارد شدن به پیوند C-O متانول برای تشکیل استیک اسید، ترجیح می دهد وارد پیوند O-H متانول برای تشکیل متیل فورمات (methyl formate) شود. اگرچه فرایند BASF به فشار و دمای نسبتاً بالایی نیاز دارد، گزارش شده است که فشار عملیاتی می تواند با اصلاح کمپلکس مبتنی بر کبالت با پروموتورهای Ru، Ir، Pd، Pt یا Cu به طور قابل توجهی کاهش یابد [۵].



شکل ۲. چرخه کاتالیستی پیشنهادی واکنش کربونیلاسیون متانول کاتالیز شده با کبالت (فرآیند BASF)

۱-۲- فرآیند مونسانتو با کاتالیست مبتنی بر رودیوم

فرآیند مونسانتو در سال ۱۹۶۶ با استفاده از یک کاتالیست همگن مبتنی بر Rh بهبود یافته برای کربونیلاسیون متانول فاز مایع با متیل یدید بعنوان پیش برنده واکنش تجاری شد که در مقایسه با فرآیند BASF دارای فشار و دمای نسبتاً پایین تری بود. فرآیند مونسانتو در محدوده فشار ۳-۶ مگاپاسکال و محدوده دمای ۲۰۰-۱۵۰ درجه سانتی گراد عمل می کند که شرایط واکنش، ملایم تر از فرآیند BASF می باشد. گزینش پذیری استیک اسید بر اساس واکنش دهنده متانول حدود ۹۹٪ گزارش شده است [۸]. مکانیسم واکنش کاتالیستی روی کاتالیست همگن رودیوم تقویت شده با متیل یدید توسط فرآیند مونسانتو با ۶ مرحله اصلی چرخشی از طریق تشکیل ۴ واسطه میانی مختلف ارائه شد که در شکل ۳ نشان داده شده است [۹].



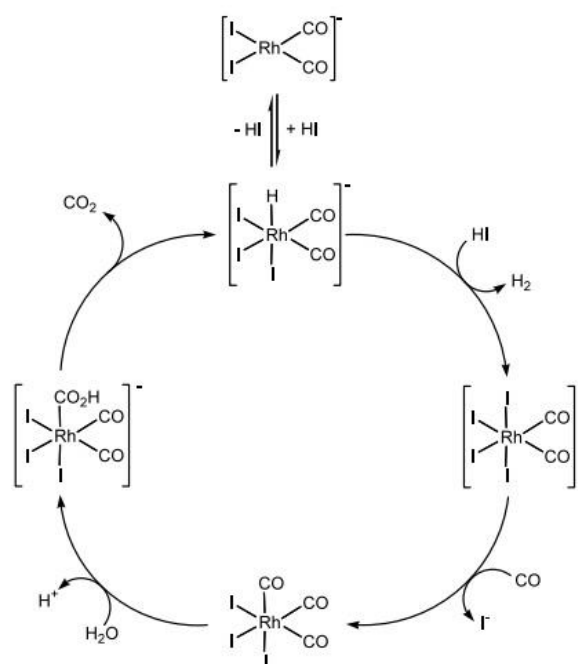
شکل ۳. چرخه کاتالیستی پیشنهادی واکنش کربونیلاسیون متانول کاتالیزه شده با رودیوم (فرآیند مونسانتو) [۱۰]



جزئیات بیشتر مراحل فرآیند مونسانتو را می تواند به صورت زیر خلاصه کرد.

مرحله ۱: متانول در ابتدا با گونه های یدید واکنش می دهد تا واسطه میانی متیل یدید (CH_3I) و همچنین آب تشکیل شود. مرحله ۲: گونه های آنیونی $[\text{cis-Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ (A) به عنوان گونه فعال اولیه تشکیل می شوند، که با CH_3I تشکیل شده از مرحله ۱ برهم کنش می دهد. در مرحله ۲ کمپلکس شش کوردیناسیونی $[(\text{CH}_3)\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ تشکیل می شود که از نظر سنتیکی گونه ناپایدار است. مرحله ۳: گونه های $[(\text{CH}_3)\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ تشکیل شده (B) به کمپلکس استیل هم ترکیب پنج کوردیناسیونی $[(\text{CH}_3\text{CO})\text{-Rh}(\text{CO})\text{I}_3]^-$ (C) تبدیل می شود که نتیجه مهاجرت گروه متیل به لیگاند CO می باشد. مرحله ۴: کمپلکس (C) به سرعت با CO واکنش می دهد تا کمپلکس دی کربونیل شش کوردیناسیونی $[(\text{CH}_3\text{CO})\text{-Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$ (D) تشکیل شود. مرحله ۵: کمپلکس دی کربونیل شش کوردیناسیون (D) واسطه CH_3COI را حذف می کند که در نهایت کمپلکس رودیوم اصلی دوباره تولید می شود. کمپلکس رودیوم دوباره تولید شده (A) چرخه کاتالیستی بعدی را آغاز می کند. مرحله ۶: سرانجام استیک اسید از هیدرولیز استیل یدید با آب تولید می شود، که در حضور مقدار آب زیاد بسیار سریع است [۱۰].

سرعت واکنش کمپلکس های رودیوم تقویت شده با متیل یدید، مستقل از غلظت متانول و مونوکسید کربن است. افزودن اکسیدکننده متیل یدید به مرکز کمپلکس رودیوم (A) در مرحله ۲ می تواند به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت برای کربونیلاسیون متانول نیز پیشنهاد شود. علاوه بر این، به نظر می رسد سرعت واکنش نسبت به متانول و متیل یدید در شرایط عادی مرتبه اول باشد. بنابراین، مقدار مناسب آب اضافی (۱۴-۱۵ درصد وزنی) اساسا برای به دست آوردن فعالیت کاتالیستی بالا و حفظ پایداری کاتالیست همگن مبتنی بر Rh مورد نیاز است. در غیر این صورت، مقدار آب کمتر باعث تغییر مرحله تعیین کننده سرعت به مرحله حذف کاهشی گونه های استیل در مرحله ۵ به صورت تغییر توزیع محصول شود. اگرچه به نظر می رسد آب در کربونیلاسیون متانول فاز مایع ضروری است، مقدار اضافی آب با واکنش انتقال آب به گاز (WGS) تمایل به تشکیل CO_2 دارد، که به طور کلی با واکنش کربونیلاسیون متانول رقابت می کند، همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است [۱۰].



شکل ۴. چرخه کاتالیستی کمپلکس رودیوم در طول سنتز استیک اسید و واکنش WGS



بنابراین، کربونیلآسیون متانول روی کاتالیست آنیونی مبتنی بر رودیوم فعال $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ با پروموتور HI می تواند سرعت تشکیل $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3\text{H}]^-$ را افزایش دهد. واسطه میانی ناپایدار $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3\text{H}]^-$ می تواند با آزاد کردن H_2 با HI دیگری واکنش داده و کمپلکس تترا یدید $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ را تشکیل دهد. بنابراین افزایش غلظت آب در محیط واکنش می تواند تشکیل واسطه میانی $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ را سرعت بخشد تا گونه های بازی همتای خود مانند $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ را تشکیل دهد. این مکانیسم های چرخه ای قویا نشان می دهد که مقدار مناسب آب می تواند هم به پایداری کمپلکس رودیوم در سایت های فعال اصلی خود و هم به جلوگیری از رسوب نمک های رودیوم غیرفعال و غیره کمک کند [۵].

۳-۱- فرآیند Celanese با کاتالیست مبتنی بر رودیوم همگن

فرآیند Hoechst-Celanese فرآیند تجاری تولید استیک اسید با کربونیلآسیون متانول فاز مایع، با استفاده از کاتالیست همگن مبتنی بر Rh با یک پروموتور لیتیوم یدید (LiI) برای فعال کردن عملیات در غلظت های کم اسید یدید و آب در سال ۱۹۸۶ به ثبت رسانیده شد [۶]. به دلیل غلظت کم آب، فعالیت WGS را می توان با کاهش غلظت واسطه $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ به حداقل رسانید، همانطور که در شکل ۳ نشان داده شد. به دلیل واکنش احتمالی متیل استات با پروموتور LiI همانطور که در واکنش معادله ۱۱ و سپس واکنش معادله ۱۲ نشان داده شده است، احتمالاً می توان غلظت بالایی از واسطه متیل استات را برای فرآیند Celanese اعمال کرد.



به طور خلاصه، غلظت بالای واسطه میانی متیل استات، غلظت پایین HI را نتیجه دهد، که مانع از اکسیداسیون واسطه $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ برای تشکیل $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ می شود. این اثرات مثبت پروموتور لیتیوم یدید می تواند واکنش WGS را متوقف کند، که به طور چشم گیری برای پایداری طولانی مدت کاتالیست تحت شرایط واکنش کربونیلآسیون مفید است [۹].

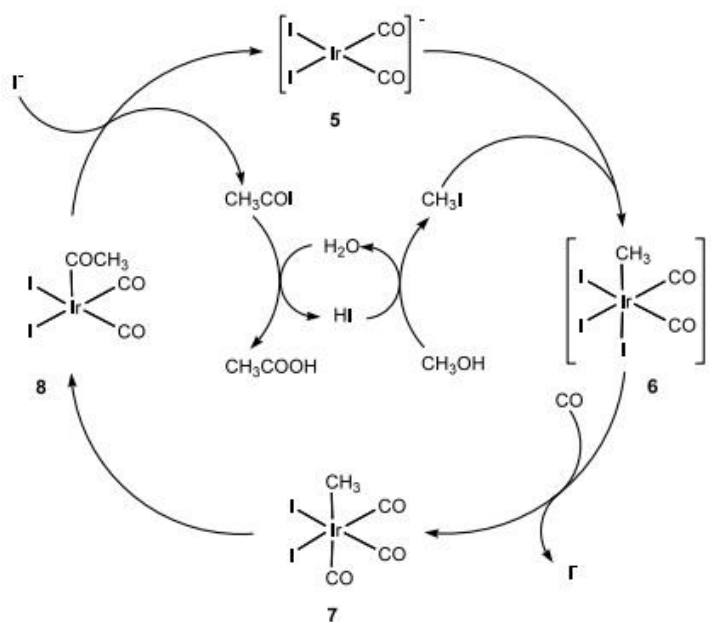
۴-۱- فرآیند Cativa با کاتالیست همگن مبتنی بر ایریدیوم

فرآیند CativaTM برای اولین بار توسط BP Chemicals در سال ۱۹۹۶ اعلام شد که از کاتالیست همگن مبتنی بر ایریدیوم Ir استفاده شد. فرآیند Cativa در مقایسه با فرآیند مونسانتو (کمپلکس مبتنی بر Rd) بهبود چشم گیری از جمله بهبود پایداری کاتالیست، فعالیت بالا حتی در غلظت کم آب و کاهش تشکیل محصول جانبی ایجاد کرد [۱۱]. فرآیند Cativa همچنین به عنوان یک فرآیند سبزتر و کارآمدتر از فرآیند مونسانتو شناخته شده است. مصرف آب و برق و هزینه ساخت کارخانه را می توان تا ۳۰٪ کاهش داد، زیرا طرح های فرآیند Cativa ساده شده و تشکیل محصول جانبی کمتر است. به عنوان مثال، مرحله تصفیه را می توان به دلیل شرایط عملیاتی فشرده با غلظت آب کمتر و تشکیل محصول جانبی کمتر ساده کرد، که می تواند اندازه راکتور و هزینه عملیاتی را در مقایسه با فرآیند مونسانتو کاهش داد [۱۲]. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، مکانیسم واکنش کمپلکس ایریدیوم آنیونی مشابه کاتالیست همگن مبتنی بر رودیوم فرایندهای مونسانتو و Celanese است. هرچند سرعت افزودن گونه اکسایشی متیل یدید به کمپلکس ایریدیوم می تواند تا ۱۵۰ برابر سریعتر از کاتالیست همگن مبتنی بر رودیوم باشد [۱۱].

گزارش شده است که اضافه شدن اکسیدکننده متیل یدید به کمپلکس ایریدیوم مرحله تعیین کننده سرعت نیست، اگرچه این مرحله، مرحله تعیین کننده سرعت کاتالیست مبتنی بر رودیوم بوده است. مرحله تعیین سرعت کاتالیست Cativa مبتنی بر ایریدیوم مرحله ورود مولکول CO به گونه ایریدیوم-آسیل از طریق حذف یدید یونی از واسطه کمپلکس ایریدیوم (شکل ۵) مطرح شده است [۱۲]. به منظور بهبود فعالیت کاتالیست همگن مبتنی بر ایریدیوم، انواع مختلفی از پروموتورهای فلزی مورد بررسی قرار گرفتند، پروموتورهای فلزی می توانند غلظت I^- را کاهش دهند که می تواند به مصرف یدید در طول چرخه کاتالیستی کمک کند. به عنوان مثال، افزودن پروموتور رتنیوم با نسبت مولی ۱ به ۵ رتنیوم به ایریدیوم می تواند فعالیت کاتالیستی، کاتالیست مبتنی بر Ir را با فعالیت تقریباً



سه برابر بیشتر از کاتالیست مبتنی بر رودیوم بهبود بخشید. بر اساس کاتالیست همگن مبتنی بر ایریدیوم با پروموتور رتنیوم، فرایند Cativa در سال ۱۹۹۵ توسط BP Chemicals با موفقیت تجاری شد [۱۱].

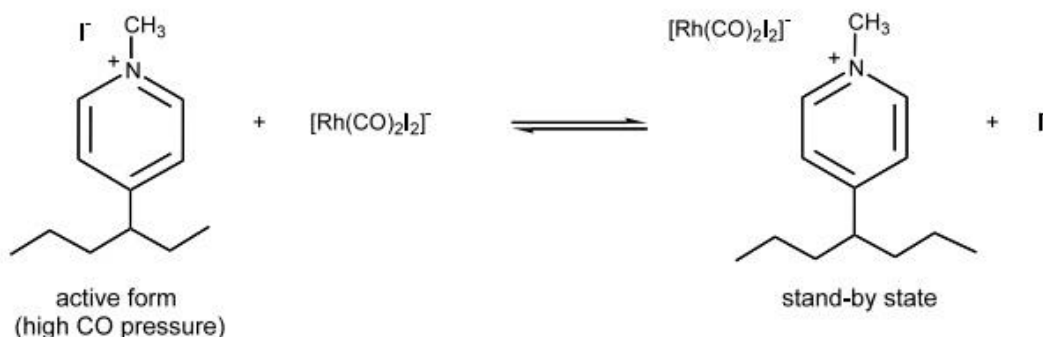


شکل ۵. چرخه کاتالیستی آنیونی مبتنی بر ایریدیوم (فرآیند Cativa) [۱۱]

۵-۱- Acetica Chiyoda/ UOP با کاتالیست همگن-ناهمگن مبتنی بر رودیوم Rh

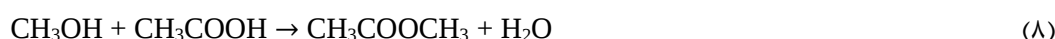
فرآیند Chiyoda/UOP استفاده از کاتالیست همگن-ناهمگن مبتنی بر رودیوم را برای اولین بار تجاری کرد. مهمترین پیشرفت فرآیند Chiyoda/UOP استفاده از کمپلکس رودیوم ساکن شده روی یک رزین پلیمری جدید بود. کاتالیست همگن-ناهمگن فعالیت بالا، پایداری طولانی مدت و هدر رفت ناچیز رودیوم در واکنش کربونیلاسیون فاز مایع نشان داد [۱۳]. فرایند توسعه داده شده توسط Chiyoda همراه با UOP به نام فرآیند Acetica™ نامیده شد و کاتالیست همگن-ناهمگن آن کمپلکس رودیوم ساکن شده روی رزین پلی وینیل پروپیلن (PVP) بود. کاتالیست Acetica قادر به تحمل دما و فشار بالا است. بنابراین، با محدود شدن موثر روی رزین PVP، اتلاف کمپلکس فلزی گران قیمت رودیوم ناچیز است [۱۴].

رزین PVP دارای اتم های نیتروژن انتهایی است که پس از تشکیل پیوند چهارگانه با پروموتور متیل یدید به صورت مثبت باردار می شود. علاوه بر این، سایت های فعال رودیوم را می توان به شکل فعال آنیون کاتالیستی $[Rh(CO)_2I_2]^-$ تبدیل کرد که از طریق برهمکنش الکترواستاتیک قوی با رزین PVP در ماتریس پلیمری گنجانیده شده است، همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است. بنابراین، کمپلکس رودیوم آنیونی فعال به شکل $[Rh(CO)_2I_2]_2$ را می توان بر روی ماتریس پلیمری با بار مثبت پس از تبادل یونی متقابل تثبیت کرد [۱۵].



شکل ۶. مکانیسم پیشنهادی تثبیت کمپلکس رودیوم روی رزین PVP مورد استفاده در فرآیند Acetica

در فرآیند Acetica، کربونیل‌اسیون متانول تحت شرایط دمایی ۲۰۰-۱۶۰ °C و فشار ۳-۶ MPa انجام می‌شود. در طول واکنش، محصولات جانبی مانند متیل استات و دی متیل اتر عمدتاً از طریق واکنش استریفیکاسیون احتمالی اسید با متانول به ترتیب طی معادله واکنش ۸ و هیدروژن‌زدایی دو مولکول متانول طی معادله واکنش ۹ تولید می‌شوند. حدود ۳-۸٪ آب نیز می‌تواند در طی این دو واکنش جانبی تولید شود که می‌تواند پیش‌تر با پروموتور متیل یدید واکنش داده تا HI و آب برای واکنش تبدیل آب به گاز طی معادله واکنش ۱۰ و ۱۱ تشکیل شود. علاوه بر این، واکنش‌های احتمالی احیای متانول به متان نیز طی واکنش ۱۲ گزارش شده است [۱۵]. واکنش جانبی مانند WGS و احیای متانول می‌تواند روی کاتالیست همگن-ناهمگن مبتنی بر رودیوم رخ دهد، با این حال، از دست دادن CO و متانول از طریق واکنش جانبی معمولاً کمتر از ۱٪ شناخته شده است.



گزارش شده است که کاتالیست همگن-ناهمگن مبتنی بر رودیوم ساکن شده Acetica حتی بعد از عملیات پیوسته با بیش از ۷۰۰۰ ساعت با مشکل ناچیز لچینگ به دلیل تثبیت کمپلکس فعال روی رزین PVP، به طور ناچیز غیرفعال شده است. از آنجایی که مقدار آب حدود ۳-۸ درصد در فرآیند Acetica به طور قابل توجهی کمتر از کاتالیست همگن مبتنی بر رودیوم با حدود ۱۵ درصد است. تشکیل ناچیز CO_2 ، H_2 و CH_4 کمتر از ۱٪ نیز می‌تواند مزایای فرایند Acetica باشد. تولید HI با کاهش CH_3I با آب نیز می‌تواند به دلیل غلظت آب کمتر کاهش یابد که در نتیجه می‌تواند از مشکل خوردگی نیز جلوگیری کند [۱۴].

۲- بهبود کاتالیست واکنش کربونیل‌اسیون متانول

سنز استیک اسید توسط کربونیل‌اسیون متانول با استفاده از کاتالیزورهای همگن و ناهمگن مبتنی بر Rh یا Ir از طریق فرآیندهای مونسانتو، Cativa و Acetica در بخش قبلی معرفی شدند. با این حال، فرآیند جداسازی دشوار کمپلکس‌های فلزات گرانبها از محصولات خورنده در فرآیندهای تجاری فوق، عموماً هزینه محصول را افزایش می‌دهد. بنابراین، تلاش‌های زیادی به منظور بهبود سیستم‌های کاتالیستی ناهمگن کارآمد با بهره‌وری بالای استیک اسید در شرایط عملیاتی ملایم‌تر تا حد زیادی انجام شده است. توسعه برخی از سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن جدید با استفاده از کاتالیزور کاملاً ناهمگن که تحت واکنش فاز مایع یا فاز بخار کار کند، برای



جداسازی آسان کاتالیزور از محیط واکنش مایع شامل محصولات اسیدی بسیار جذاب بوده است. برخی از تلاش ها برای توسعه کاتالیزورهای ناهمگن برای واکنش کربنیلایسیون فاز بخار نیز تا حد زیادی برای سهولت بازیابی کاتالیزور و محصول مورد بررسی قرار گرفته اند. اخیراً مواد مختلفی به عنوان پایه مانند کربن فعال، خاک رس، آلومینا، سیلیس، ژئولیت یا جاذب های دیگر برای توسعه کاتالیزورهای ناهمگن مورد استفاده قرار گرفته اند. در بخش بعدی، برخی از تحقیقات مربوط به توسعه کاتالیست همگن و ناهمگن برای کربنیلایسیون متانول فاز مایع را بررسی می کنیم.

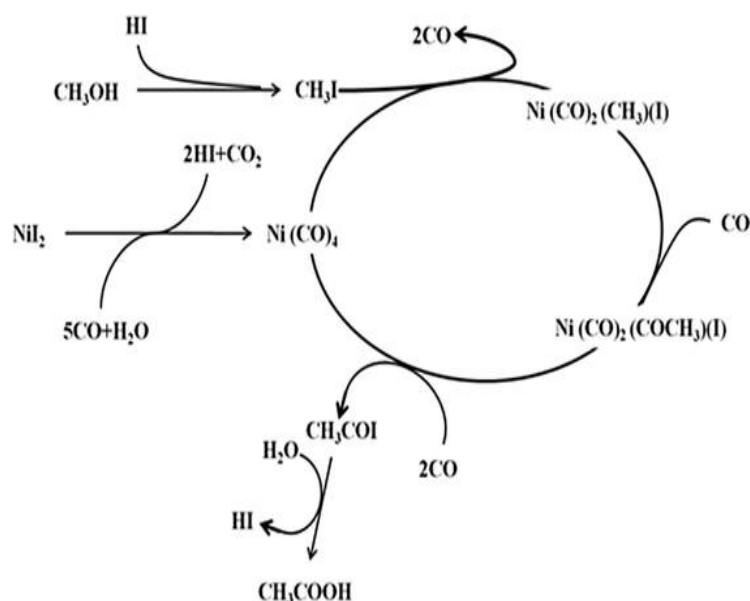
۲-۱- کاتالیست های همگن مبتنی بر نیکل Ni جایگزین

کاتالیست همگن برای جایگزینی کاتالیست های تجاری شده، کاتالیست مبتنی بر نیکل است، که به دلیل قیمت پایین آن در مقایسه با کاتالیست های مبتنی بر رودیوم یا ایردیوم جذاب است. گونه های فعال کاتالیست همگن مبتنی بر نیکل، گونه های کربونیل نیکل هستند، که می تواند در حضور ید طی واکنش زیر تولید شود:



گونه فعال کربونیل نیکل است و فرآیند واکنش روی کمپلکس های همگن نیکل مشابه کاتالیست مونسانتو مبتنی بر رودیوم تجاری است. مکانیسم واکنش احتمالی پیشنهادی کربنیلایسیون متانول روی کاتالیست همگن مبتنی بر نیکل به صورت شماتیکی در شکل ۷ نشان داده شده است [۱۶]. در ابتدا، گونه اسید یدید تشکیل شده طی مکانیسم چرخه ای، با متانول واکنش داده و به آلکیل هالید (CH_3I) تبدیل می شود، سپس با اضافه شدن CH_3I به $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ، استیل نیکل یدید $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{I})$ ایجاد می شود. اضافه شدن یک مولکول CO دیگر به گونه $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{I})$ می تواند $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{COCH}_3\text{I}$ را تشکیل دهد. طی ورود دو مولکول CO به کمپلکس، با آزادسازی استیل یدید (CH_3COI)، گونه فعال $\text{Ni}(\text{CO})_4$ دوباره تولید می شود. متعاقباً، واسطه میانی استیل یدید می تواند توسط آب یا الکل هیدرولیز شده و استیک اسید تشکیل شود [۱۷].

کاتالیزور همگن مبتنی بر نیکل در مقایسه با فرآیند مونسانتو حتی در غلظت آب کم تر به راحتی پایدار است و این فرآیند به دلیل استفاده از کمپلکس نیکل ارزان تر نسبت به کمپلکس رودیوم از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر است. در مورد کاتالیزور همگن مبتنی بر نیکل، واکنش همچنان به فشار و دمای نسبتاً بالایی برای به دست آوردن فعالیت کاتالیستی معقول نیاز دارد. با این حال، غلظت بالاتر پیش ساز یدید می تواند دما و فشار واکنش را بهینه کند. کاتالیزور همگن مبتنی بر نیکل اصلاح شده می تواند یک سیستم کاتالیزوری جایگزین برای برآوردن عملکرد کاتالیستی مشابه در مقایسه با کاتالیزورهای همگن مبتنی بر رودیوم باشد [۱۷]. متأسفانه، اگرچه به نظر می رسد که کمپلکس نیکل بسیار ارزان تر از کمپلکس های مبتنی بر رودیوم است، اما تاکنون هیچ فرآیند تجاری سازی شده ای به دلیل مشکلاتی چون سمیت واسطه $\text{Ni}(\text{CO})_4$ و بازده کمتر AA گزارش نشده است.



شکل ۷. چرخه واکنش پیشنهادی برای واکنش کربونیلاسیون متانول روی کاتالیست همگن مبتنی بر نیکل [۱۶]

۲-۲- کاتالیست های ناهمگن مبتنی بر نیکل در فاز بخار

کاتالیست های ناهمگن مبتنی بر نیکل برای کربونیلاسیون متانول در فاز بخار برای تولید متیل استات و استیک اسید مورد بررسی قرار گرفته است [۱۸، ۱۹]. کاتالیست های ناهمگن مبتنی بر نیکل نشانده شده روی پایه های مختلف مانند گاما آلومینا، سیلیکا و دیگر مواد مانند کربن اکتیو، گرافیت و کربن سیاه تحت شرایط واکنشی ۳۰۰ درجه سانتی گراد و ۱/۱ مگاپاسکال در فاز بخار در حضور پروموتور متیل یدید مورد بررسی قرار گرفت [۱۸، ۲۰]. کاتالیست های ناهمگن مبتنی بر نیکل نشانده شده روی پایه های مختلف بازده استیک اسید کمتری در مقایسه با نیکل نشانده شده روی کربن فعال نشان دادند. توزیع اندازه منافذ و متوسط قطر حفره پایه های کربنی تاثیر به سزای دارد. غیرفعال شدن کاتالیزورهای ناهمگن مبتنی بر نیکل با خاصیت جذب قوی تر نسبت به متانول و محصولات مرتبط است که می توانند منافذ کاتالیزور را مسدود کرده و به تدریج با گذشت زمان از نفوذ واکنش دهنده ها جلوگیری کند [۱۸]. کربونیلاسیون فاز بخار متانول با مونوکسید کربن با استفاده از کاتالیزور Ni/AC سال ها مورد مطالعه قرار گرفته است. در مقایسه با فرآیند کربونیلاسیون همگن سنتی، دارای مزایای کم هزینه بودن و جداسازی آسان است. با این حال، کاتالیزور Ni/AC به اندازه کافی برای کاربرد صنعتی پایدار نیست و مکانیسم غیرفعال سازی آن هنوز در دست بررسی است.

Fei Pang و همکاران [۲۱]، اثرات گروه های حاوی اکسیژن بر فعالیت و پایداری کاتالیزور Ni/AC را مورد بررسی قرار دادند. کربن فعال با غلظت های مختلف محلول HNO₃ برای تهیه کاتالیزورهای Ni/AC با مقادیر مختلف اکسیژن آماده سازی شد. رسوب سطحی کربن و تجمع ذرات نیکل باعث کاهش واکنش پذیری کاتالیزور شد که می تواند با عملیات تحت هیدروژن در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد بازسازی شود. مشخص شد که کاتالیزورهایی با مقدار کمتر گروه های حاوی اکسیژن، فعالیت اولیه بالاتر و نرخ غیرفعال سازی بالاتری نشان دادند که با نرخ تراکم گروه های حاوی اکسیژن، سازگار بود. محتوای بالای اکسیژن مانع از تجمع رسوبات کربنی حاوی اکسیژن می شود و در نتیجه پایداری کاتالیزوری بهتری برای کربونیلاسیون ایجاد می کند.

۲-۳- کاتالیست همگن مبتنی بر رودیوم جایگزین

اگرچه کاتالیزورهای همگن رودیوم منجر به گزینش پذیری بالا، ۹۹ درصد نسبت به اسید استیک و عدد تبدیل چشمگیر هستند، مطالعات زیادی برای بهبود بیشتر سرعت واکنش با جایگزینی لیگاند CO با یک لیگاند هسته دوست تر برای تسریع در مرحله افزودن



گونه اکسایشی CH_3I انجام شده است [۲۲]. لیگاند فسفین ترجیحا در اکثر این مطالعات انتخاب شده است، زیرا لیگاندهای فسفری این قابلیت را دارد که خصوصیات فلزات واسطه را با حالت اکسایش پایین تر تغییر دهد و همچنین انعطاف پذیر بودن اتم های فسفر ترکیب شده، در مبحث شیمی کوئوردیناسیون شناخته شده است [۲۳].

علاوه بر این، برخی لیگاندها، شامل اتم های نیتروژن نیز برای تهیه کاتالیست همگن مبتنی بر رودیوم، به دلیل تطبیق آسان انرژی اتصال در هر دو حالت اکسیداسیون کم و زیاد جذاب بوده است. برخلاف اتم فسفر، اتم نیتروژن تنها دارای خاصیت σ -دهنده (بدون π پذیرنده) می باشد که می تواند خصوصیات یونی بیشتری در پیوندهای لیگاند فلز واسطه نسبت به اتم فسفر ایجاد کند. بنابراین، لیگاند فلزی حاوی نیتروژن با قابلیت قوی σ -دهنده می تواند خاصیت هسته دوستی مرکز رودیوم را افزایش دهد که به نوبه خود، فعالیت کاتالیستی کمپلکس رودیوم در کربونیلاسیون متانول به استیک اسید را افزایش می دهد. بر اساس این ویژگی ها، بررسی کمپلکس های رودیوم حاوی گونه های پیریدین (Py) مانند لیگاندهای Py-2-COOH، Py-3-COOH، Py-4-COOH و انواع مختلف لیگاندهای بنزیل پیریدین برای مشخص شدن اثر لیگاند در کربونیلاسیون فاز مایع متانول به استیک اسید تا حد زیادی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۳، ۲۴]. با استفاده از کاتالیست های همگن مبتنی بر رودیوم اصلاح شده، عملکرد کاتالیستی معقولی همانطور که در جدول ۳ خلاصه شده است مشاهده شد [۲۵].

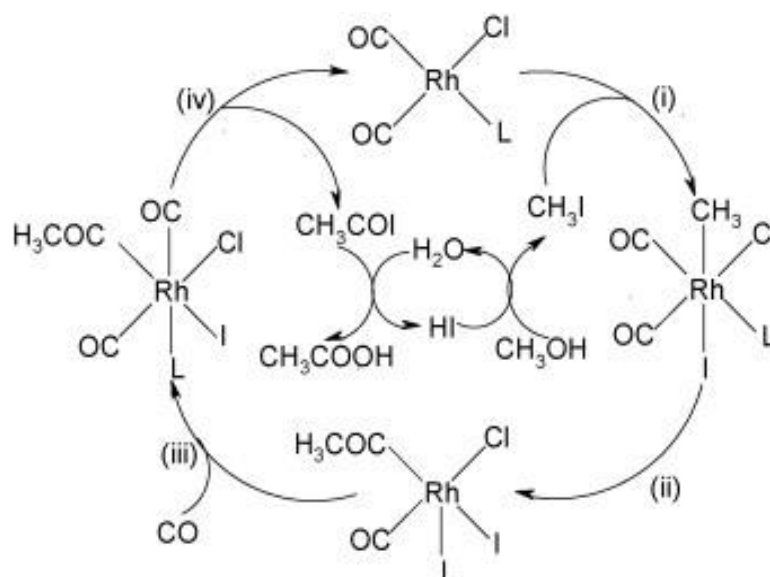
مکانیسم احتمالی واکنش پیشنهادی برای کربونیلاسیون متانول به استیک اسید با حضور پیش مواد لیگاند در کمپلکس فلزی رودیوم مانند Py-2-COOH و Py-3COOH به صورت شماتیکی در شکل ۸ نشان داده شده است. جزئیات مکانیسم کربونیلاسیون متانول با استفاده از کمپلکس همگن رودیوم شامل لیگاند پیریدین مشابه مکانیسم توضیح داده شده برای کاتالیست همگن رودیوم تجاری در قسمت قبلی می باشد.

جدول ۲. برخی از سیستم های کاتالیزوری پیشنهادی همگن برای کربونیلاسیون متانول به استیک اسید در فاز مایع

نوع کاتالیست	دما	فشار	بازده استیک اسید(%) بر مبنای متانول
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{L})]^a$	۱۳۰	۳۰	۳۲/۳
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{L})]^b$	۱۳۰	۳۰	۵۸/۸
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{L})]^c$	۱۳۰	۳۰	۴۶/۳
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{L})]^d$	۱۳۰	۳۰	۶/۲
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{L})]^e$	۱۳۰	۳۵	۹/۴
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{L})]^f$	۱۳۰	۳۵	۶/۶

L نشان دهنده انواع لیگاندها مانند:

^a 2-Benzoylpyridine, ^b 3-Benzoylpyridine, ^c 4-Benzoylpyridine, ^d Py-2COOH, ^e Py-3-COOH, ^f Py-4-COOH



شکل ۸. چرخه کاتالیزوری پیشنهادی برای کربونیلاسیون متانول با کمپلکس رودیوم حاوی لیگاندهای کربوکسیلیک پیریدین [۲۳]

کربونیلاسیون متانول با استفاده از کاتالیست شامل لیگاند تری اتیل فسفین $[\text{RhI}(\text{CO})(\text{P}(\text{Et}_3)_2)_2]$ توسط جان رنکین و همکاران مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آنها نشان داد که تحت شرایط عملیاتی دمای $120-150$ درجه سانتیگراد و فشار 27 بار، کمپلکس رودیوم خنثی حاوی تری اتیل فسفین $[\text{RhI}(\text{CO})(\text{P}(\text{Et}_3)_2)_2]$ برای کربونیلاسیون متانول به اسید اتانوئیک از $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ فعال تر است. برای کمپلکس خنثی تری اتیل فسفین $(\text{P}(\text{Et}_3)_3)$ ، مرحله افزایش CH_3I در دمای 25 درجه سانتیگراد 57 برابر سریعتر است در حالی که الحاق CO انتقالی، 38 برابر کندتر است [۲۶].

۴-۲- کاتالیست نا همگن مبتنی بر رودیوم جایگزین

Ji Su Nam و همکاران [۲۷]، یک نیتريد کربن گرافیتی ترکیب شده با رودیوم $(\text{Rh-g-C}_3\text{N}_4)$ برای کربونیلاسیون فاز مایع متانول به اسید استیک (AA) برای غلبه بر معایب کاتالیزورهای همگن بر پایه Rh تجاری تهیه نمودند. کاتالیزور ناهمگن $\text{Rh-g-C}_3\text{N}_4$ فعالیت کاتالیزوری قابل توجهی در کربونیلاسیون فاز مایع با بازده استیک اسید بالاتر از 82% تحت شرایط واکنش 413 کلوین و فشار CO 4.0 مگاپاسکال نشان داد، که واسطه‌ی میانی (متیل استات) تولید شده می‌تواند به راحتی هیدرولیز شده و به استیک اسید تبدیل شود. پراکندگی نانوذرات رودیوم گنجانده شده در ماتریس $\text{g-C}_3\text{N}_4$ مسئول فعالیت کاتالیزوری بالاتر با درجه لیچینگ کمتر فلزات رودیوم بوده است. فراتر از رزین‌های پلی وینیل پیریدین فرآیند AceticaTM، پلیمریزاسیون تریس (استیریل) فسفین (tris(styryl)phosphine) منجر به جامدی حاوی لیگاندهای فسفین به نام POL-PPh₃ می‌شود. کاتالیزور Rh-POL-PPh_3 برای کربونیلاسیون متانول در یک راکتور بستر ثابت پیوسته بکار برده شد و فعالیت بالاتری نسبت به $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$ در دمای 195 درجه سانتیگراد و 25 بار ($\text{TOF} = 1550 \text{ h}^{-1}$) با فعالیت تقریباً پایدار برای 180 ساعت نشان داد. بنابراین، POL-PPh₃ نه تنها به عنوان یک پایه پایدار عمل می‌کند، بلکه باعث ارتقای فرآیند کربونیلاسیون متانول نیز می‌شود [۲۸].

Shasha Zhang و همکاران [۲۹]، یک کاتالیزور Rh(I)/Ru(III) با ساختار فضایی دو فلزی طراحی و سنتز کردند. برهمکنش بین فلزات کاتالیزور دو فلزی و ساختار دایمر متصل شده می‌تواند اثر ممانعت فضایی را به طور موثر کاهش، سرعت واکنش را افزایش دهد و باعث



پایداری کاتالیزور شود. نتایج حاصل از کربونیلاسیون متانول با استفاده از کاتالیزور Rh/Ru نشان داد که نرخ تبدیل متیل استات و بازده اسید استیک در شرایط خاص ۹۶٪ است.

۲-۵- کاتالیست ناهمگن با زئولیت

از آنجایی که برخی از ترکیبات هالیدی، که به طور کلی بیشتر در فاز مایع واکنش کربنیلاسیون متانول استفاده شده اند، برای یک راکتور دوغابی بسیار خورنده هستند. بنابراین، استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن بدون هالید برای کاهش مشکلات خوردگی مورد بررسی قرار گرفته اند. چندین تلاش برای توسعه کاتالیزور ناهمگن بدون هالید با استفاده از مواد زئولیتی مانند Y، مس ترکیب شده با HZSM-5 و برخی کاتالیزورهای هتروپلی اسید حاوی فلزات فعال مانند گونه های تنگستوفسفریک رودیم یا ایریدیم انجام شده است [۳۰]. با این حال، هیچ یک از این کاتالیزورهای ناهمگن به دلیل امکان سنجی اقتصادی کم با بازده ضعیف استیک اسید و تشکیل زیاد هیدروکربن تحت شرایط واکنش کربنیلاسیون فاز بخار، تجاری نشده اند. به عنوان مثال، یک کاتالیزور ناهمگن بدون هالید حاوی یک مولکولارسیو فعال ترکیب شده با مس مانند زئولیت موردنیت (Cu-MOR) توسط مواد BP chemicals مورد بررسی قرار گرفت که سیستم کاتالیزوری موثر برای سنتز مستقیم AA با کربونیلاسیون متانول در فاز بخار نشان داد. اگرچه تبدیل متانول به مدت ۲۵ ساعت در جریان بیش از ۹۰ درصد بود، ترکیبات استیل مانند متیل استات و اسید استیک تنها پس از ۶ ساعت واکنش مشاهده شد [۳۰].

Youming Ni و همکارانش یک کاتالیزور زئولیت H-mordenite اصلاح شده با پیریدین بسیار پایدار، انتخابی، بدون هالید و بدون فلز نجیب برای کربونیلاسیون مستقیم متانول به استیک اسید سنتز کردند. این کاتالیزور می تواند به طور موثر ناسازگاری نرخ کربونیلاسیون کمتر در دمای پایین (به دلیل مهار آب جذب شده) و غیر فعال شدن کاتالیزور (به دلیل سرعت بالاتر تشکیل کک) در دمای بالای واکنش را حل کند. کانورژن متانول، گزینش پذیری استیک اسید می تواند به ترتیب به حدود ۱۰۰٪، ۹۵٪ در ۵۴۳ کلوین برسد. در طول واکنش ۱۴۵ ساعته تنها غیر فعال سازی اندکی در گزینش پذیری های بالاتر از ۹۰٪ استیک اسید و حدود ۹۸٪ محصولات استیل مشاهده شد. این فرآیند سبز برای تولید استیک اسید از طریق کربونیلاسیون مستقیم متانول روی کاتالیزور پیریدین موردنیت Py-MOR برای کاربردهای صنعتی امیدوار کننده است [۳۱].

۲-۶- کاتالیست با مس و طلا

Feng Peng و همکارانش، یک سری کاتالیزورهای کلرید فلزی بر پایه کربن فعال تهیه نمودند. آغشته کردن کربن فعال با $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ منجر به کاتالیزور CuCl_2/AC با سطح ویژه $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ و اندازه ذرات ۲۰-۴۰ نانومتر شد. نتایج نشان داد که NiCl_2/AC دارای تبدیل بالایی از متانول و CuCl_2/AC دارای گزینش پذیری بالایی نسبت به متیل استات برای کربنیلاسیون متانول فاز بخار بدون افزودن هیچ گونه پروموتوری در خوراک است. $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{AC}$ دارای فعالیت و گزینش پذیری کربونیلاسیون متانول بالاتر از NiCl_2/AC است و بازده متیل استات ۲۵ درصد افزایش یافت. ترکیب بهینه کاتالیزور کامپوزیتی ۵٪ NiCl_2 و ۱۵٪ CuCl_2 است. کاتالیزور جدید $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{C}$ دارای فعالیت بالا و پایداری خوبی برای کربونیلاسیون فاز بخار متانول بود. تحت شرایط بهینه، تبدیل متانول ۳۴/۵ درصد و گزینش پذیری کربونیلاسیون ۹۴/۷ درصد مولی به دست آمد [۳۲].

Hai Xia Wang و همکاران [۳۳] کربنیلاسیون مستقیم متانول فاز بخار، بدون هیچ گونه متیل یدید در خوراک، روی کاتالیزورهای $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{HMOR}$ انجام دادند. آنها به این نتیجه دست یافتند که کاتالیزورهای $\text{NiCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{HMOR}$ فعالیت بالایی برای کربونیلاسیون متانول از خود نشان می دهند. ترکیب بهینه کاتالیزور، کامپوزیت ۵ درصد وزنی NiCl_2 و ۱۵ درصد وزنی CuCl_2 بوده است. علاوه بر این، اثرات فشار و دمای واکنش بر عملکرد کاتالیستی کاتالیزور $5\%\text{NiCl}_2\text{-}15\%\text{CuCl}_2/\text{HMOR}$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تبدیل متانول ۸۴/۲ درصد و گزینش پذیری نسبت به استیک اسید و متیل استات ۷۳/۵ درصد و بازده استیک

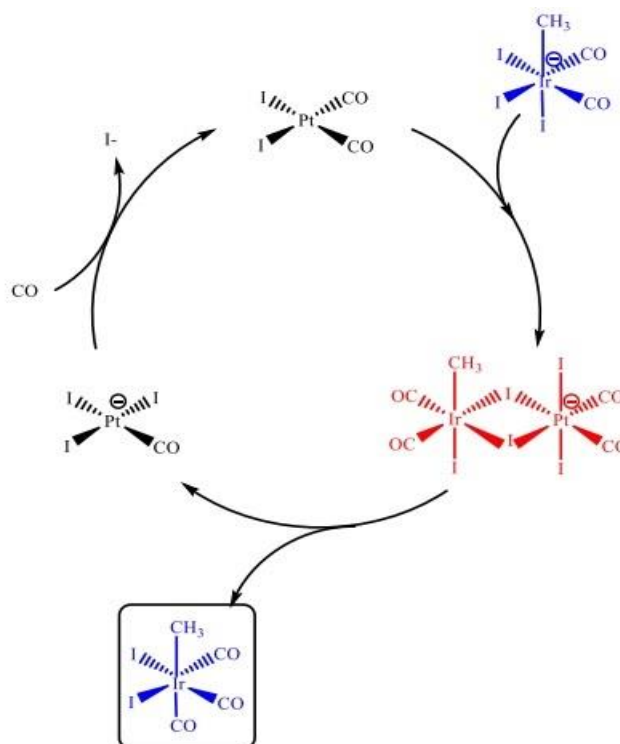


اسید و متیل استات ۶۱/۹ درصد، تحت شرایط بهینه واکنش $T=623K$ و $P=1.5MPa$ بدست آمد. شرکت Eastman Chemical در سال ۲۰۰۰، کربونیل سیون فاز بخار متانول به اسید استیک و متیل استات، با استفاده از طلای نشانده شده روی کربن یا کربن فعال (۱٪) (Au/AC) در حضور متیل یدید تحت شرایط عملیاتی با دمای ۲۴۰ درجه سانتیگراد و ۱۷ بار CO/H_2 را به ثبت رسانید [۳۴]. فعالیت کاتالیزور تهیه شده نزدیک به کاتالیزورهای ایریدیوم بود. تجزیه و تحلیل XRD نشان داد که قطر ذرات طلا برای دو کاتالیزور تهیه شده ۱۲ و ۲۸ نانومتر است. به دلیل حضور CH_3I در طی واکنش کربونیل سیون، گروه های کوچکی از طلا حاوی ۲ و ۳ اتم مشاهده شد که توسط یدید $(Au_2I)^{\delta+}$ و $(Au_3I_2)^{\delta+}$ تثبیت می شوند.

Martinez-Ramirez و همکاران [۳۵]، نمونه های طلا با پایه TiO_2 تهیه شده توسط لایه نشانی-رسوب گذاری به عنوان کاتالیزور برای کربونیل سیون متانول برای ایجاد متیل استات در فشار اتمسفر در حضور متیل یدید به عنوان کوکاتالیست مورد آزمایش قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که کربونیل سیون متانول، کاتالیز شده توسط طلا با پایه TiO_2 در حضور CH_3I با مکانیسم واکنشی مشابه با کاتالیزورهای با پایه Rh انجام می شود.

۷-۲- کاتالیست با ایریدیوم

علاوه بر فرآیند CativaTM که با Ir و Ru در ۵٪ وزنی آب کار می کند، در صورت تولید غلظت های بالای متیل استات، سرعت واکنش افزایش می یابد، یک همکاری مشابه نیز بین $[IrI_2(CO)_2]$ و $[PtI_2(CO)_2]$ مشاهده وجود دارد. نقش اصلی پروموتور پلاتین جدا کردن لیگاند یدید از $[IrI_3(CH_3)(CO)_2]^-$ است. در مورد پلاتین، جذب I^- از طریق یک گونه میانی دو هسته ای iridium-platinum ادامه می یابد، این کمپلکس کمپلکس خنثی $[IrI_2(CH_3)(CO)_3]$ و گونه آنیونی $[PtI_3(CO)]$ را تولید می کند که با از دست دادن I (شکل ۹) $[PtI_2(CO)_2]$ را دوباره تولید می کند [۳۶].



شکل ۹. جزئیات مسیر واکنش پلاتین روی گونه واسطه $[IrI_3(CH_3)(CO)_2]$



Lauren C. Gregor و همکاران [۳۷]، کمپلکس های ایریدیوم حاوی درشت حلقه های aza-crown مانند aza-18-crown-6 با مشارکت پروموتورهای مانند Li^+ ، K^+ ، Hf^+ در حضور نمک تترا بوتیل آمونیوم (tetrabutylammonium)، سنتز کردند. واکنش کربونیلاسیون از طریق حذف لیگاند I پس از افزایش اکسایشی CH_3I تسریع می شود. مانند مورد کاتالیزورهای Rh، کاتالیزور Ir با پایه کربن نیز عملکرد جالبی برای کربونیلاسیون متانول فاز بخار نشان داده است. در کاتالیزوری که توسط شرکت Eastman ثبت شده بر اساس Ir و یک پروموتور La است، کاتالیزور، گونه های مولکولی با سایت های متمایز است که از دو اتم فلز بر روی یک پایه کربن فعال تشکیل شده است. کاتالیزور Ir-La/AC واکنش پذیری و گزینش پذیری قابل مقایسه ای با سیستم همگن مشابه نشان داد. بر اساس مطالعات مکانیکی، محتمل ترین مکانیسم کربونیلاسیون بر روی کاتالیزور Ir-La/AC، به این صورت است که لانتانیوم، الحاق CO را با جذب ید از مرکز فعال Ir سرعت می بخشد. استفاده از La به عنوان پروموتور به جای Ru می تواند به کاهش هزینه کاتالیزور کمک کند [۳۸].

اخیرا Zhou Ren و همکاران [۳۹]، نشان دادند که افزودن گروه های اسیدی سولفوریک به کاتالیزور Ir-La/AC باعث افزایش کربونیلاسیون متانول با حفظ پراکندگی اتمی Ir بر روی پایه می شود. آنها کاتالیزور بسیار فعال Ir-La-S/AC با آغشته سازی همزمان یک حامل کربن فعال (AC) با محلول اسید سولفوریک گونه های Ir و La تهیه و با کاتالیزور قدیمی Ir-La/AC مقایسه کردند. ارزیابی Ir-La-S/AC به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن برای کربونیلاسیون متانول به acetyl، حداکثر TOF (فرکانس تبدیل) 2760 h^{-1} را نتیجه داد که به طور مشخص بالاتر از مقدار بدست آمده توسط کاتالیزور Ir-La/AC (تقریباً 1000 h^{-1}) است. افزودن اسید سولفوریک در طول فرآیند آماده سازی منجر به ایجاد سایت های اسیدی زیادی در Ir-La-S/AC نسبت به Ir-La/AC می شود که نقش کلیدی در افزایش الحاق CO به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت دارد.

۳- نتیجه گیری

کربونیلاسیون متانول یکی از قدیمی ترین واکنش های کاتالیزوری همگن است که عمدتاً به دلیل مسائل پایداری مرتبط با سیستم های ناهمگن به صورت صنعتی توسعه یافته است. کاتالیست های همگن صنعتی که برای سنتز استیک اسید توسط کربونیلاسیون متانول فاز مایع گزارش شده است، کمپلکس های فلزی-آلی از جمله کبالت، روتنیوم، ایریدیوم، نیکل و کاتالیست های همگن بر پایه رودیوم می باشد. اگرچه امروزه هنوز از کاتالیزورهای رودیوم یا ایریدیوم همگن قدیمی در صنعت استفاده می شود، اما تلاش هایی زیادی جهت بهبود این کاتالیزورها، به ویژه با افزودن لیگاندها، که می تواند فعالیت آنها را افزایش داد، انجام می شود. افزودن لیگاند می تواند منجر به سرعت واکنش بالاتر شود، مسائل پایداری اغلب، محدود کننده این استراتژی می باشد. پیشرفت های اخیر در طراحی لیگاندهای مناسب، عمدتاً مبتنی بر سیستم های حاوی فسفر، امکان سنتز کمپلکس های رودیوم بسیار فعال و پایدار را فراهم می کند. در این زمینه، مطالعات کاتالیزوری شامل بازیافت متعدد یا عملیات طولانی مدت مداوم باید توسعه داده شوند.

به موازات سیستم های همگن، امروزه چندین سیستم ناهمگن با تمرکز ویژه بر روی توسعه کاتالیزورهای مبتنی بر فلزات فراوان و ارزان قیمت، و اجتناب از پروموتور یدید. تحت بررسی هستند، در این زمینه، بسیاری از مطالعات نشان داده اند که استفاده از موردنیت ها یا ژئولیت ها به عنوان کاتالیزور یا پایه کاتالیزور موجب بهره روری و گزینش پذیری نسبتاً بالایی در اسید استیک می شود. با این حال، برای اینکه کاتالیزورهای ناهمگن بتوانند تحت سرعت های واکنش طولانی مدت کار کنند، باید در آینده به طور قابل توجهی بهبود یابند، هم از نظر فعالیت و انتخاب پذیری و هم از نظر پایداری.



۴- قدردانی

با تشکر از مدیر عامل محترم پتروشیمی فن اوران جناب آقای محمد جواد بدری به جهت فراهم نمودن بستر پژوهشی مناسب برای فعالیت تحقیقاتی در خصوص کمپلکس های کاتالیستی جدید سنتز اسید استیک و قدر دانی از زحمات مدیر محترم برنامه ریزی و توسعه پتروشیمی فن اوران جناب آقای مهندس یاسین بدری در خصوص حمایت و پشتیبانی از پروژه.

مراجع

- [1] Yoneda, N., et al., *Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid*. Applied Catalysis A: General, 2001. **221**(1-2): p. 253-265.
- [2] Haynes, A., et al., *Promotion of iridium-catalyzed methanol carbonylation: mechanistic studies of the Cativa process*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(9): p. 2847-2861.
- [3] Shah, K. and S. Consultant. *Acetic Acid: Overview & Market Outlook*. in *Indian Petrochem Conference*. 2014.
- [4] Sano, K.i., H. Uchida, and S. Wakabayashi, *A new process for acetic acid production by direct oxidation of ethylene*. Catalysis Surveys from Asia, 1999. **3**(1): p. 55-60.
- [5] Thomas, C.M. and G. Süß-Fink, *Ligand effects in the rhodium-catalyzed carbonylation of methanol*. Coordination Chemistry Reviews, 20 : (۲-۱) ۲۴۳ . ۰۳p. 125-142.
- [6] Haynes, A., *Catalytic methanol carbonylation*. Advances in catalysis, 2010. **53**: p. 1-45.
- [7] Forster, D. and T. Singleton, *Homogeneous catalytic reactions of methanol with carbon monoxide*. Journal of Molecular Catalysis, 1982. **1** : (۳-۲) ۲۹۹-314.
- [8] Howard, M., et al., *C1 to acetyls: catalysis and process*. Catalysis Today, 1993. **18**(4): p. 325-354.
- [9] Budiman, A.W., et al., *Review of acetic acid synthesis from various feedstocks through different catalytic processes*. Catalysis Surveys from Asia, 2016. **20**(3): p. 173-193.
- [10] Forster, D., *On the mechanism of a rhodium-complex-catalyzed carbonylation of methanol to acetic acid*. Journal of the American Chemical Society, 1976. **98**(3): p. 846-848.
- [11] Sunley, G.J. and D.J. Watson, *High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium: the Cativa™ process for the manufacture of acetic acid*. Catalysis Today, 2000. **58**(4): p. 293-307.
- [12] Jones, J.H., *The Cativa™ process for the manufacture of acetic acid*. Platinum Metals Review . ۲۰۰۰ , : (۳) ۴۴p. 94-105.
- [13] Yoneda, N., et al., *Process for the production of acetic acid from methanol and carbon monoxide using supported rhodium catalyst*. 1994, Google Patents.
- [14] Yoneda, N., et al. *Science and technology in catalysis*. in *Proceedings of the Third Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology*. 1998.
- [15] Noriyuki, Y., et al., *The chiyoda/uop acetica™ process: a novel acetic acid technology*, in *Studies in surface science and catalysis*. 1999, Elsevier. p. 93-98.
- [16] Kanel, J.S. and S.J. Okrasinski, *Nickel-catalyzed carbonylation process*. 1999, Google Patents.
- [17] Heck, R.F., *The mechanism of the allyl halide carboxylation reaction catalyzed by nickel carbonyl*. Journal of the American Chemical Society, 1963. **85**(13): p. 20.۲۰۱۴-۱۳



- [18] Fujimoto, K., et al., *Vapor phase carbonylation of methanol with supported nickel metal catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1982. **21**(3): p. 429-432.
- [19] Merenov, A.S. and M.A. Abraham, *Catalyzing the carbonylation of methanol using a heterogeneous vapor phase catalyst*. Catalysis today, 1998. **40**(4): p. 397-404.
- [20] Merenov, A.S., A. Nelson, and M.A. Abraham, *Support effects of nickel on activated carbon as a catalyst for vapor phase methanol carbonylation*. Catalysis today, 2000. **55**(1-2): p. 91-101.
- [21] Pang, F., et al., *Study on the influence of oxygen-containing groups on the performance of Ni/AC catalysts in methanol vapor-phase carbonylation*. Chemical Engineering Journal, 2016. **293**: p. 129-138.
- [22] Benyei, A., D. Cole-Hamilton, and A. Poole, *A highly efficient catalyst precursor for ethanoic acid production: [RhCl(CO)(PEt₃)₂]; X-ray crystal and molecular structure of carbonyldiiodo (methyl) bis (triethylphosphine) rhodium (III)*. Chemical Communications, 1997(19): p. 1835-1836.
- [23] Dutta, D.K., et al., *Rhodium carbonyl complexes containing pyridine carboxylic acid ligands: Reactivity towards various electrophiles and catalytic activity*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. **300**(1-2): (p. 29-35.
- [24] Borah, B.J., et al., *Dicarbonylrhodium (I) complexes of benzoylpyridine ligands: Synthesis, reactivity and catalytic carbonylation reaction*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. **319**(1-2): p. 66-70.
- [25] Lin, M. and A. Sen, *Direct catalytic conversion of methane to acetic acid in an aqueous medium*. Nature, 1994. **368**(6472): p. 613-615.
- [26] Benyei, A., A. Poole, and D. Cole-Hamilton, *The carbonylation of methanol catalysed by [RhI(CO)(PEt₃)₂]; crystal and molecular structure of [RhMeI₂(CO)(PEt₃)₂]*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1999(21): p. 3771-3782.
- [27] Nam, J.S., et al., *Novel heterogeneous Rh-incorporated graphitic-carbon nitride for liquid-phase carbonylation of methanol to acetic acid*. Catalysis Communications, 2017. **99**: p. 141-145.
- [28] Ren, Z., et al., *A highly efficient single site Rh-POL-PPh₃ catalyst for heterogeneous methanol carbonylation*. Molecular Catalysis, 2017. **442**: p. 83-88.
- [29] Zhang, S., et al., *Study on Rh (I)/Ru (III) Bimetallic Catalyst Catalyzed Carbonylation of Methanol to Acetic Acid*. Materials, 2020. **13**(18): p. 4026.
- [30] Ellis, B., et al., *Heterogeneous catalysts for the direct, halide-free carbonylation of methanol*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1996, Elsevier .p. 771-779.
- [31] Ni, Y., et al., *A green route for methanol carbonylation*. Catalysis Science & Technology, 2017. **7**(20): p. 4818-4822.
- [32] Peng, F. and F. Xiao-Bao, *Direct vapor-phase carbonylation of methanol at atmospheric pressure on activated carbon-supported NiCl₂-CuCl₂ catalysts*. Catalysis today, 2004. **93**: p. 451-455.
- [33] Wang, H.X., W.W. Guo, and L.J. Zhu. *A novel NiCl₂-CuCl₂/HMOR catalyst for direct vapor-phase carbonylation of methanol*. in *Applied Mechanics and Materials*. 2013. Trans Tech Publ.
- [34] Zoeller, J.R., et al., *Vapor phase carbonylation process using gold catalysts*. 2003, Google Patents.
- [35] Martinez-Ramirez, Z., et al., *Methanol carbonylation catalyzed by TiO₂-supported gold: An in-situ infrared spectroscopic investigation*. Applied Catalysis A: General, 2015. **502**: p. 254-261.
- [36] Gautron, S., et al., *Promoting role of [PtI₂(CO)]₂ in the iridium-catalyzed methanol carbonylation to acetic acid and its interaction with involved iridium species*. Organometallics, 2006. **25**(25): p. 5894-590.



- [37] Gregor, L.C., et al., *Salt-promoted catalytic methanol carbonylation using iridium pincer-crown ether complexes*. Catalysis Science & Technology, 2018. **8**(12): p. 3133-3143.
- [38] Hensley, A.J., et al., *Mechanistic understanding of methanol carbonylation: Interfacing homogeneous and heterogeneous catalysis via carbon supported IrLa*. Journal of Catalysis, 2018. **361**: p. 414-422.
- [39] Ren, Z., et al., *Acid-promoted Ir-La-S/AC-catalyzed methanol carbonylation on single atomic active sites*. Chinese Journal of Catalysis, 2018. **39**(6): p. 1060-1069.



Abstract

Acetic acid has been used as a significant reactant in some chemical processes such as production of vinyl acetate monomers, acetate esters, cellulose acetate, acetic anhydride, monochloroacetic acid, and a solvent for the synthesis of terephthalic acid. Methanol Carbonylation is one of the production methods of acetic acid. Methanol carbonylation has been studied using homogeneous and heterogeneous catalysts for many years. Some different supporting materials such as active carbon, clay, alumina, silica, zeolite or other adsorbents have been recently investigated for developing the effective heterogeneous catalysts. Several commercialized homogeneous catalysts have been reported for the synthesis of acetic acid by liquid-phase methanol carbonylation, which are metal–organic complexes such as cobalt, ruthenium, iridium, nickel or rhodium-based homogeneous catalysts. Although the use of homogeneous rhodium or iridium complexes in the acetic acid industry has shown high efficiencies, the use of heterogeneous catalysts has advantages such as easy separation and vapor phase performance that lead to the reduction of catalyst losses. Various materials such as activated carbon, clay, alumina, silica, zeolite or other adsorbents have been studied as catalytic bases for the development of heterogeneous catalysts. Zeolite, nickel, copper, gold, platinum, palladium, osmium, copper-nickel, copper/mordenite, palladium/cerium, ruthenium/rhodium, lanthanum/rhodium can also be used for the carbonylation of methanol in the liquid or vapor phase. Modification of a rhodium-based homogeneous catalyst with the addition of a ligand is another way to increase catalytic activity. Phosphine ligands and their derivatives have received more attention in studies. . The present paper summarizes commercialized chemical processes with rhodium and iridium-based catalytic systems in a liquid-phase carbonylation reaction such as Monsanto, Cativa, Acetica, as well as a number of alternative catalytic systems including heterogeneous catalysts to solve some process problems such as difficult separation of homogeneous catalysts from a corrosive liquid-phase reaction medium. It was found that homogeneous complexes containing phosphorus ligand and zeolites as catalyst support are promising systems in the production of acetic acid.