

بررسی نقاط ترسیب کاتالیست ردیوم و امکان هدر رفت آن در واحد استیک اسید پتروشیمی فن آوران

۱- محمد شاری، ۲- سارا زیلابی، ۳- علی زاپرپور، ۴- داراب اوستاد

۱- واحد تحقیق و توسعه پتروشیمی فن آوران^۱، ماهشهر

۲- واحد تحقیق و توسعه پتروشیمی فن آوران^۲، ماهشهر

۳- واحد آزمایشگاه پتروشیمی فن آوران^۳، ماهشهر

۴- واحد فرآیند پتروشیمی فن آوران^۴، ماهشهر

چکیده

یکی از فناوری‌های تولید استیک اسید، کربونیل‌اسیون متانول است. تولید استیک اسید در پتروشیمی فن آوران به روش مونسانتو صورت می‌گیرد. در روش مونسانتو کمپلکس ردیوم/یدید جهت کاتالیزه کردن واکنش کربونیل‌اسیون متانول و تولید استیک اسید استفاده می‌شود. در طول فرایند تولید به دلیل کاهش غلظت کاتالیست، مقداری کاتالیست به راکتور تزریق می‌گردد. ردیوم فلزی بسیار کمیاب و گران‌بها است، لذا با توجه به ارزشمند بودن فلز ردیوم جهت بررسی و شناسایی هدر رفت ردیوم در واحد اسید مطالعه پیش رو انجام شده است. با بررسی خروجی‌های واحد اسید که عبارتند از: جریان استیک اسید خالص، برش‌های سنگین L.O.S، حوضچه‌های جمع‌آوری پساب و فلر درام، نتایج مهمی که نشان دهنده نقاط قابل نشت ردیوم و همچنین هدر رفت ردیوم از طریق مکانیسم ترسیب می‌باشد، بدست آمد. هر کدام از این خروجی‌ها، جهت بررسی فلز ردیوم نمونه گیری شد و نتایج آزمایشگاهی نشان داده است که محل‌های نشست ردیوم، حوضچه‌های جمع‌آوری پساب و فلر درام می‌باشد، همچنین به طور میانگین در حوضچه‌ها و فلر درام مقدار ۱۳۳۱ ppm فلز ردیوم شناسایی گردید. با در نظر گرفتن مقدار لجن تخمین زده شده، مقدار ردیوم کل محاسبه گردید که در حوضچه‌ها ۵/۶ کیلوگرم نشت کاتالیست مشاهده شد. این مقدار کاتالیست در صورت نشت تجهیزات و یا از سرویس خارج شدن بخش‌ها از سیستم خارج شده و همراه با آب‌های شستشو وارد حوضچه‌ها می‌شود. در نتیجه با مقایسه تزریق ۶۰ کیلوگرم ردیوم دیدید در یک ماه مشخص می‌گردد که مقدار کاتالیست در این گونه واحدها بیشتر به صورت رسوب در درون سیستم کاهش می‌یابد هر چند مقدار مختصری نیز از طریق فلر از سیستم خارج می‌شود. در این تحقیق مشخص گردید مستعدترین بخش رسوب کاتالیست ردیوم در درون واحد بوده و در مجموعه راکتور، فلش تانک و برج برش‌های سبک این پدیده صورت می‌گیرد. همچنین تغییر در هر یک از شرایط عملیاتی راکتور و یا کاهش زیاد فشار در نقاطی از سیستم، موجب ترسیب کاتالیست و نشست ردیوم به فرم غیر فعال آن روی بدنه و کف راکتور، شیر کاهش فشار، فلش تانک و یا در برج برش‌های سبک می‌گردد.

واژه‌های کلیدی

استیک اسید، کربونیل‌اسیون متانول، فرایند مونسانتو، ترسیب و هدر رفت ردیوم.

۱. مقدمه

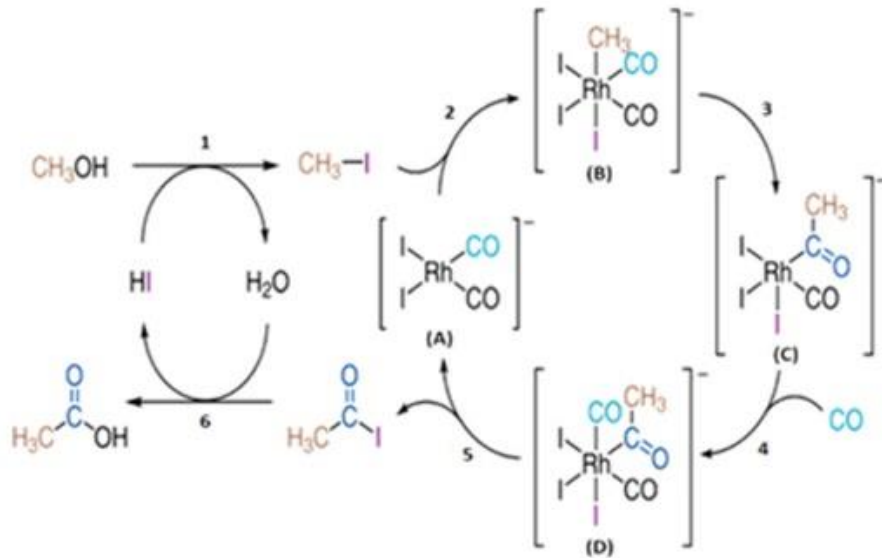
اسید استیک با ظرفیت تولید سالانه ۹ میلیون تن در جهان، یک ماده شیمیایی بسیار مهم می‌باشد. کاربرد اصلی آن (۴۰٪) تولید وینیل استات است که مونومری بسیار مهم در بخش پلیمر است [۱]. از مشتقات مهم دیگر آن می‌توان به استرهای استات اشاره کرد، همچنین مونوکلرواستیک اسید که یک واسطه مهم در تولید آفت کش‌ها است. با دهیدراسیون اسید استیک می‌توان انیدرید استیک تولید کرد که به عنوان یک عامل استیل کننده به عنوان مثال در تولید استات سلولز استفاده می‌شود. اسید استیک همچنین کاربرد عمده‌ای به عنوان حلال برای اکسیداسیون زایلین به اسید ترفتالیک دارد، که در مقیاس بزرگ برای ترکیب با پلی‌اتیلن ترفتالات مورد نیاز است [۲]. یکی دیگر از کاربردهای استیک اسید، تولید سرکه می‌باشد. تولید استیک اسید از سال ۲۰۱۵ به طور قابل توجهی در حال رشد است [۳]. بخش اعظم استیک اسید تولیدی از طریق سنتز وینیل استات یا تولید مونومر آن به پلیمرها تبدیل می‌شود. بیشتر پلی‌وینیل استات برای مواد تشکیل‌دهنده‌ی رنگ‌ها و پوشش‌ها یا برای تولید پلی‌وینیل الکل و همچنین پلاستیک‌ها استفاده می‌شود [۴].

از بین فرآیندهای صنعتی تولید استیک اسید، کربونیل‌اسیون متانول با سهمی حدود ۶۰ درصد، روش غالب است. از اواسط دهه ۱۹۶۰، واکنش کربونیل‌اسیون متانول فاز مایع با کاتالیست‌های همگن مبتنی بر کبالت یا ردیوم تحت مجوز BASF (کاتالیست مبتنی بر کبالت) و مونسانتو (کاتالیست مبتنی بر ردیوم) تجاری شد. علاوه بر این، وجود پروموتورهای هالوژنی مانند متیل یدید یا اسید یدید، برای کربونیل‌اسیون فاز مایع کمپلکس‌های فعال فلزی از طریق مکانیسم واکنش اکسایش-کاهش، ترکیبات اجتناب‌ناپذیری هستند. [۵]. شرکت‌های شیمیایی از جمله BASF، Monsanto، BP، Chiyoda، Celanese، تولیدکنندگان استیک اسید با راندمان بیش از ۹۹٪ با استفاده از کمپلکس‌های مختلف همگن آلی-فلزی مبتنی بر Rh، Co، یا Ir یا کاتالیست‌های همگن-ناهگن بر پایه Rh هستند [۶].

اولین فرایند تجاری کربونیل‌اسیون متانول فاز مایع با استفاده از کاتالیست همگن جهت تولید استیک اسید، 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 [۷]. فرآیند مونسانتو در سال ۱۹۶۶ با استفاده از یک کاتالیست همگن مبتنی بر Rh بهبود یافته برای کربونیل‌اسیون متانول فاز مایع و متیل یدید بعنوان پیش برنده واکنش، تجاری شد که در مقایسه با فرایند BASF دارای فشار و دمای نسبتاً پایین‌تری بود. فرآیند مونسانتو در محدوده فشار ۶-۳ مگاپاسکال و محدوده دمای ۲۰۰-۱۵۰ درجه سانتیگراد عمل می‌کند که شرایط واکنش، ملایم‌تر از فرایند BASF می‌باشد. اکنون نزدیک به ۴۰ سال از معرفی فرآیند کاتالیزور ردیوم توسط مونسانتو جهت تولید اسید استیک توسط کربونیل‌اسیون متانول می‌گذرد و هنوز فرآیند مونسانتو یکی از موفق‌ترین نمونه‌های کاربرد تجاری کاتالیزور همگن و روش غالب ساخت اسید استیک است [۸].

مکانیسم فرآیند مونسانتو در شکل ۱ نشان داده شده است. چرخه فرآیند مثالی از فرآیند کاتالیستی همگن است و از ۶ واکنش مجزا اما بهم پیوسته تشکیل شده است. در طول کربونیل‌اسیون متانول، متیل یدید (CH_3I) از واکنش متانول (CH_3OH) اضافه شده به یدید هیدروژن (HI) تولید می‌شود. گونه اصلی کاتالیزور ردیوم حاضر در واکنش $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ (A) است. متیل یدید به صورت اکسایشی به این گونه ردیوم اضافه و کمپلکس ردیوم-متیل (B) تشکیل می‌شود. نکته کلیدی چرخه کاتالیستی این است که کمپلکس ردیوم-متیل دچار یک تغییر سریعی می‌شود که در آن گروه متیل به همسایگی یک گروه کربونیل (C) منتقل می‌شود. بعد از افزودن یک گروه CO، کمپلکس ردیوم به فرم آسیل (D) تغییر می‌کند. حذف کاهشی گونه‌های آسیل و واکنش با مولکول‌های آب می‌تواند منجر به آزاد کردن کمپلکس اصلی؛ دی‌کربونیل دی‌یدید ردیوم $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ و تشکیل اسید استیک و هیدروژن یدید HI شود [۹، ۱۰].

جهت جلوگیری از رسوب کاتالیست، شرایط درون راکتور واکنش باید در محدوده خاصی نگه داشته شوند. این محدودیت‌ها شامل غلظت آب، متیل استات، متیل یدید و ردیوم می‌باشد. محدوده‌ی مطلوب فشار جزئی CO، ۸،۳-۱۳،۸ بار است. نیاز به حضور آب با غلظت بالای ۱۳/۵٪ وزنی برای جلوگیری از رسوب کاتالیست و دستیابی به سرعت‌های بالای واکنش باعث افزایش هزینه‌های عملیاتی از نقطه نظر جداسازی آب از استیک اسید در بخش تقطیر می‌شود [۹]. در صورت از بین رفتن شرایط عملیاتی، کمپلکس ردیوم به فرم غیر فعال خود RhI_3 رسوب کرده و با کاهش غلظت کاتالیست درون راکتور، نیاز به شارژ مجدد کاتالیست می‌باشد. به دلیل کمیاب و گران‌بها بودن کاتالیست ردیوم نیاز است از هدر رفت ردیوم تا جای ممکن جلوگیری شود یا فرم غیر فعال آن را دوباره به حالت فعال برگرداند. در واحد تولید استیک اسید پتروشیمی فن‌آوران هر ساله مقدار زیادی کاتالیست مصرف می‌شود. مطالعه حاضر جهت ردیابی رسوب کاتالیست ردیوم در این واحد انجام شده است.



شکل ۱. چرخه واکنش مونسانتو کاتالیز شده با ردیوم کربونیل‌سیون متانول به اسید استیک

۱.۱.۱ شرح واحد اسید

بخش‌های طراحی شده جهت تولید اسید شامل: بخش راکتور واکنش، بخش خالص‌سازی، بخش بازیابی برش‌های سبک، بخش تهیه کاتالیست، بخش ذخیره‌سازی روزانه محصول و فرآورده‌ها با مشخصات پایین‌تر از حد مورد نیاز می‌باشد.

۱.۱.۱.۱ فرآیند واکنش بخش راکتور

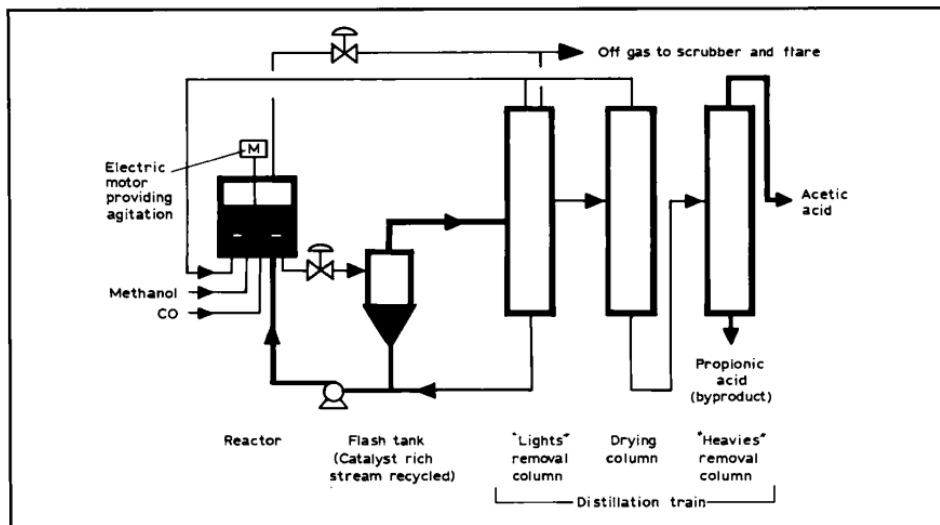
استیک اسید از واکنش پیوسته بین مونوکسید کربن و متانول در یک راکتور گاز/مایع مجهز به همزن تولید می‌شود. مایع از طریق یک شیر کاهش فشار (Flashing) از راکتور خارج شده سپس وارد یک فلش تانک آدیاباتیک می‌شود. در فلش تانک اجزای سبک مثل متیل استات، متیل یدید، مقداری آب و محصول استیک اسید به صورت بخار از بالای تانک خارج می‌شوند. این محصولات جهت خالص‌سازی بیشتر به بخش تقطیر ارسال می‌شوند. مایع باقی‌مانده در فلش تانک که حاوی کاتالیزور محلول است، به راکتور برگردانده می‌شود. یکی از محدودیت‌های اصلی فناوری کربونیل‌سیون متانول کاتالیزه شده با ردیوم، ناپایداری کاتالیزور در محل‌های دارای کمبود CO مخصوصاً در فلش تانک می‌باشد. از دست دادن CO از کمپلکس‌های ردیوم می‌تواند منجر به تشکیل گونه‌های غیرفعال مانند $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ و در نهایت از بین رفتن ردیوم به صورت RhI_3 نامحلول شود. تشکیل این کمپلکس‌ها در زیر نشان داده شده است [۹]:



۲.۱.۱ واحد خالص‌سازی

بخارات خروجی از فلش تانک به عنوان خوراک وارد بخش خالص‌سازی می‌شوند. این بخش شامل ۳ برج می‌باشد. در برج اول (برج برش‌های سبک Light Ends Column) متیل یدید فرار از بالای برج، هیدروژن یدات از پایین برج و استیک اسید از طریق جریان جانبی گرفته می‌شود. در صورت وجود ردیوم در جریان ورودی به این برج از طریق دمیسترهای (فیلتر جدا کننده مایعات از گاز) کار گذاشته، با جریان ته برج به فلش تانک برگشت داده می‌شود. خوراک ورودی به برج دوم (برج خشک کن Drying Column) جریان جانبی برج برش‌های سبک می‌باشد. در این برج استیک اسید از آب جدا شده و یدات هیدروژن در اثر واکنش با مقداری متانول ورودی تبدیل به متیل یدید شده و از بالای برج حذف می‌شود. جریان خروجی از ته برج خشک کن به عنوان خوراک وارد برج سوم (برج برش‌های سنگین Heavy

(Ends) می شود. بخش کوچکی از برش های سبک از بالای برج حذف شده و پروپیونیک اسید و دیگر برش های سنگین به عنوان L.O.S در درامی ذخیره می شود. استیک اسید خالص از مجاور برج گرفته شده و پس از خنک شدن به سیستم ذخیره سازی پمپ می شود.



شکل ۲. شماتیک واحد تولید استیک اسید از طریق واکنش کربونیل‌اسیون متانول

۳.۱.۱. واحد بازیابی برش های سبک

این بخش شامل برج جذب فشار بالا، برج جذب فشار پایین، و جداکننده می باشد. وظیفه این بخش بازیابی متیل یدید از جریان گاز، قبل از ارسال به فلر می باشد. در هر دو برج جذب فشار بالا و فشار پایین اسید استیک بعنوان ماده جاذب متیل یدید بکار می رود. در برج جذب فشار بالا، متیل یدید موجود در گازهای خروجی از راکتور واکنش و در سیستم جذب فشار پایین، متیل یدید موجود در گازهای خروجی از بخش خالص سازی بازیابی می شود. اسید استیک (ماده جاذب) در مبدل حرارتی و توسط آب چیلر سرد می شود. این موضوع بمنظور افزایش راندمان جذب متیل یدید در فشار پایین ضروری است. در برج جدا کننده، متیل یدید جذب شده در استیک اسید جدا می شود. بخار متیل یدید جهت بازیابی به سیستم خالص سازی برگشت داده می شود و استیک اسید تمیز در برج های جذب سیرکوله می شود.

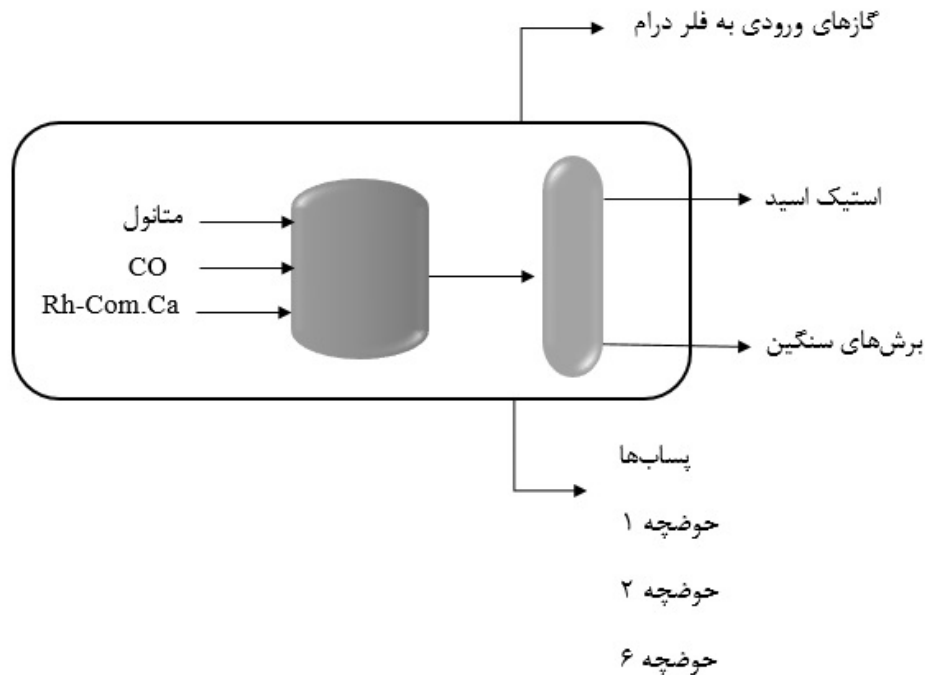
۲. بخش آزمایش و روش کار

۱.۲. ورودی و خروجی های واحد اسید

جهت ردیابی هدر رفت ردیوم در واحد اسید، ابتدا کل واحد اسید به صورت یک بلوک در نظر گرفته شده و کل ورودی ها و خروجی ها از این بلوک همانطور که در زیر نام برده شده، مشخص گردید. این سیستم به صورت شماتیکی در شکل ۳ و جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. ورودی و خروجی واحد اسید

ردیف	ورودی واحد	خروجی واحد
۱	متانول (CH_3OH)	استیک اسید خالص
۲	مونوکسید کربن (CO)	برش های سنگین
۳	کاتالیست ردیوم (RhI_3)	حوضچه های جمع آوری پساب واحد: حوضچه ۱، حوضچه ۲، حوضچه ۶
۴		فلر درام



شکل ۳. شماتیک جریان‌های ورودی و خروجی واحد اسید استیک

بر اساس نقشه‌های فرایندی پساب‌های واحد وارد پیت‌های شماره ۱، شماره ۲، شماره ۶ و از حوضچه ۶ وارد حوضچه ۷ شده و در نهایت از واحد به سمت پتروشیمی فجر ارسال می‌گردد. گازهای خروجی بخش‌ها نیز در فلر درام جمع‌آوری و بعد به فلر ارسال می‌شود.

۲.۲. نمونه‌گیری از مسیرهای موجود

پس از مشخص شدن مسیر پساب واحد، جهت بررسی ترسیب ردیوم در هر محل نمونه‌هایی گرفته شد که این محل‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. محل‌های نمونه‌گیری

ردیف	مسیرها
۱	درام برش‌های سنگین
۲	فلر درام
۳	حوضچه ۶ شامل فاز مایع و فاز لجن حوضچه
۴	حوضچه ۲ شامل فاز مایع و فاز لجن حوضچه
۵	حوضچه ۱

نمونه‌گیری از حوضچه‌ها به این صورت انجام شد: از قسمت سرریز و همچنین پایین حوضچه ۲ نمونه گرفته شد. دو نمونه، دارای دو فاز مایع و لجن بود که از هر دو فاز؛ مایع رویی و فاز لجن تست فلز انجام شد. از ۳ جای مختلف حوضچه ۶ نیز نمونه گرفته شد. از نمونه‌های فاز مایع و لجن کف حوضچه ۶ نیز تست فلز انجام شد. از حوضچه ۱ به دلیل اینکه محتویات درون حوضچه لجن بوده فقط یک نمونه از لجن گرفته شد. در مجموع ۱۳ نمونه جهت تست ردیوم به آزمایشگاه تحویل داده شد. محل نمونه‌های گرفته شده در تصاویر زیر نشان داده شده است.



شکل ۴. نمونه‌گیری از وسط حوضچه ۶، نمونه شماره ۳



شکل ۵. محل نمونه‌گیری حوضچه شماره ۲



شکل ۷. نمونه‌گیری از حوضچه ۶، نمونه ۶، ۷ و ۸



شکل ۶. نمونه‌گیری از حوضچه ۶، نمونه شماره ۴ و ۵



شکل ۸. نمونه حوضچه شماره ۱، نمونه ۱۳

۳،۲. آنالیز فلزات سنگین، ردیوم و ترکیبات یدی نمونه‌ها

نتایج آنالیز نمونه‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است. مقادیر گزارش شده به ppm است. بیشترین مقدار فلز ردیوم مربوط به لجن حوضچه ۱، ۲ و ۶ می‌باشد. در فلر درام نیز مقداری ردیوم وجود دارد. مقدار ردیوم در مایع رویی حوضچه‌ها ناچیز بوده است. در جدول ۴ مقادیر فلز ردیوم در محل‌های شناسایی شده بر اساس یکای واحد به صورت وزنی تعریف شده است. مقدار فلزات در لجن به صورت وزنی/وزنی اندازه‌گیری شده است ولی در مایع فلر درام مقدار گزارش شده به صورت حجمی بوده است. برای تخمین مقدار ردیوم کل، به ابعاد پیت‌ها و دانسیته تقریبی لجن نیاز است.

جدول ۳. مقدار فلزات اندازه‌گیری شده نمونه‌ها با دستگاه جذب اتمی

شماره نمونه	حالت نمونه	محل نمونه-گیری	Rh (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	HI (%)
۱	مایع	برش‌های سنگین	trace	۹۷	۴۵	۱۵۵	trace
۲	مایع	فلر درام	۲۵	۱۵۰	۱۰۰	۵۳۵	۶/۵
۳	مایع	حوضچه ۶	trace	۱	۰/۱۲	۵/۵	Trace
۴	مایع	حوضچه ۶	trace	۱۴/۷	۱/۸۱	۵۷/۵	trace

هشتمین کنفرانس بین المللی مهندسی شیمی و نفت



The 8th International Conference on Chemical and Petroleum Engineering

۵	لجن خشک	حوضچه ۶	۴۷۳/۱۱	۷۱۳۶	۲۲۷۱	۳۷۸۴۹	trace
۶	مایع	حوضچه ۶	trace	۲۸/۲۵	۴/۱۲	۶۰	trace
۷	لجن خشک	حوضچه ۶	۴۶۵	۶۹۵۲	۲۱۰۵	۳۶۷۰۰	trace
۸	لجن خشک	حوضچه ۶	۴۵۴	۷۰۵۰	۲۱۳۰	۳۷۰۰۰	trace
۹	مایع	حوضچه ۲	trace	۷	۱/۴	۹۰	trace
۱۰	لجن خشک	حوضچه ۲	۵۱۸/۳۴	۴۱۹	۳۴۵	۲۸۳۱۰	trace
۱۱	مایع	حوضچه ۲	trace	۱۲	۲/۵	۸۸	trace
۱۲	لجن خشک	حوضچه ۲	۴۶۰	۴۳۵	۳۵۰	۲۹۸۰۰	trace
۱۳	لجن خشک	حوضچه ۱	۳۵۳	۱۴۱۰	۶۵۴	۱۴۷۴۳۶	trace

جدول ۴. مقدار رادیوم موجود در پیتها و فلر درام

شماره نمونه	حالت نمونه	محل نمونه گیری	Rh (ppm)	مقدار وزنی رادیوم
۱	مایع	فلر درام	۲۵	۲۵g Rh/1m ³ Liquid
۲	لجن خشک	حوضچه ۶	۴۷۳/۱۱	۰/۴۷۳g Rh/1kg Sludge
۳	لجن خشک	حوضچه ۶	۴۶۵	۰/۴۶۵g Rh/1kg Sludge
۴	لجن خشک	حوضچه ۶	۴۵۴	۰/۴۵۴g Rh/1kg Sludge
۵	لجن خشک	حوضچه ۲	۵۱۸/۳۴	۰/۵۱۸g Rh/1kg Sludge
۶	لجن خشک	حوضچه ۲	۴۶۰	۰/۴۶۰g Rh/1kg Sludge
۷	لجن خشک	حوضچه ۱	۳۵۳	۰/۳۵۳g Rh/1kg Sludge

۳. نتایج و بحث

۱.۳. تخمین مقدار ردیوم کل در بیت‌ها

بر اساس آنالیز مقدار فلز در نمونه حوضچه ۱ و همچنین حجم و دانسیته لجن، مقدار ردیوم کل حوضچه محاسبه و در جدول ۵ گزارش شده است. مقدار ردیوم موجود در حوضچه ۱، ۳۵۳ppm است به این معنی که در هر کیلوگرم لجن ۳۵۳ میلی‌گرم ردیوم وجود دارد، مقدار کل لجن حوضچه ۱ بعد از لایروبی حوضچه تقریباً ۹۸۰ کیلوگرم بدست آمد، در نتیجه مقدار کل ردیوم موجود در لجن، ۳۴۶ محاسبه شده است.

جدول ۵. تخمین مقدار ردیوم موجود در حوضچه ۱

حوضچه	حجم لجن لایروبی شده (m ³)	دانسیته لجن (kg/m ³)	مقدار لجن (kg)	میانگین مقدار ردیوم (mg/Kg)	مقدار کل ردیوم تقریبی (g)
حوضچه ۱	۰/۷	۱۴۰۰	۹۸۰	۳۵۳	۳۴۶

جهت مشخص شدن منشاء ردیوم حوضچه ۱، نقشه‌های P&ID مربوط به حوضچه مورد بررسی قرار گرفت با توجه به مسیرهای ورودی به حوضچه ۱، ورودی‌های احتمالی همراه با ردیوم، جریان آب‌های شستشوی سطحی سایت و یا دایک‌های تعبیه شده برای بخش ۲۱ و واحد آماده‌سازی پروموتور و کاتالیست در صورت توقف یا از سرویس خارج شدن اضطراری تجهیزات می‌باشد.

جهت تخمین ردیوم کل موجود در حوضچه ۲ و حوضچه ۶، ابعاد حوضچه ۲ و ۶ بر اساس نقشه‌های ساختار حوضچه‌ها استخراج گردید. با توجه به ارتفاع محتویات درون حوضچه‌ها، ارتفاع لجن به صورت تقریبی فرض شده است. مقدار ردیوم کل دو حوضچه بر اساس مقدار لجن تقریبی و نتایج آزمایشگاهی در جدول ۶ محاسبه شده است.

جدول ۶. تخمین مقدار ردیوم موجود در حوضچه ۲ و ۶

ابعاد	حوضچه ۲ (سرریز)	حوضچه ۶
طول (m)	۱/۵	۱۲
عرض (m)	۳/۶	۸
ارتفاع پیت (m)	۲/۹	۳/۷
ارتفاع آب (m)	۱/۶	۳
ارتفاع تخمینی لجن (m)	۰/۱۰	۰/۱۰
حجم لجن مایع (m ³)	۰/۵۴	۹/۶
دانسیته تخمینی لجن مایع (Kg/m ³)	۱۱۷۰	۱۱۷۰

۱۰۵۶۰	۲۰۲۲	۶۳۲	مقدار لجن تخمینی (Kg)
۴۶۴	۴۶۰	۵۱۸	میانگین مقدار رادیوم (mg/Kg)
۴۹۰۰	۹۳۰	۳۲۷	مقدار کل رادیوم تخمینی (g)

در جدول فوق مقدار رادیوم کل محاسبه شده بر مبنای ارتفاع فرضی لجن موجود در حوضچه‌ها و همچنین مقدار دانسیته تخمینی لجن می‌باشد از آنجائیکه دانسیته و ارتفاع لجن هر دو به صورت تقریبی فرض شده‌اند، مقدار لجن موجود در حوضچه‌ها نیز تقریبی محاسبه شده است که موجب می‌شود مقدار رادیوم کل نیز کاملاً تقریبی بدست آید. مقدار کل رادیوم موجود در حوضچه ۶ در صورت وجود تقریباً ۱۰۵۶۰ کیلو لجن مایع، تقریباً ۴۹۰۰ گرم می‌باشد همینطور برای حوضچه ۲، در صورت وجود تقریباً ۲۶۵۴ کیلوگرم لجن ۱۲۵۷ گرم رادیوم وجود دارد.

بر اساس نقشه‌های فرایندی حوضچه ۲، تنها مسیری که احتمال دارد در بردارنده رادیوم باشد، ورودی از حوضچه شماره یک و آب‌های شستشوی سطحی سایت در صورت نشستی یا از سرویس خارج شدن تجهیزات به عنوان مثال پمپ توربینی (انتقال محتویات از فلش تانک به راکتور واکنش) می‌باشد.

۲.۳. تخمین رادیوم در فلر درام

فلر درام مخزنی جهت جمع‌آوری گازهای قابل کندانس خروجی از بخش‌های واحد قبل از ارسال به فلر می‌باشد. بعد از نمونه‌گیری از درام و قطعی شدن وجود رادیوم در آن با توجه به آنالیز آزمایشگاهی، بر اساس مقدار و حجم درام مقدار رادیوم در جدول شماره ۷ گزارش شده است.

جدول ۷. مقدار تخمینی کل رادیوم در فلر درام

مقدار رادیوم (ppm, g/m ³)	حجم درام (m ³)	فلر درام
۲۵gRh/1m ³ Liquid	۳۹/۹	D 3301

مقدار رادیوم موجود در فلر درام ۲۵ppm می‌باشد. در صورتی که حدود ۵ درصد از حجم فلر درام از مایع موجود باشد، به این معنی است که در ۲ متر مکعب مایع درون فلر درام حدود ۵۰ گرم رادیوم موجود است. وجود رادیوم در فلر درام نشان‌دهنده این امر می‌باشد که رادیوم همراه با گازهای خروجی بخش‌ها در مسیرهای منتهی به فلر درام جریان پیدا می‌کند که در نهایت در فلر درام تجمع پیدا می‌کند. از جمله مسیرهای شناسایی شده منتهی به فلر درام، گازهای خروجی بخش بازیابی برش‌های سبک، بخش خالص‌سازی، بخش ذخیره کاتالیست و بخش ساخت کاتالیست و پروموتور می‌باشند. با توجه به قابل توجه بودن مقدار رادیوم در فلر درام، احتمال دارد رادیوم همراه با گازهای خروجی از این مسیرها جریان پیدا کرده و وارد فلر درام شود. یک احتمال هم وجود دارد که رادیوم همراه با جریان، قبل از رسیدن به فلر درام روی سطوح داخلی لاین‌ها نشست کرده باشد.

۳.۳. بررسی وجود رادیوم در برج‌های بخش جذب و خالص سازی

بعد از شناسایی مسیرهای ورودی به فلر درام، از برج‌های بخش بازیابی برش‌های سبک، برج خالص‌سازی، و دکانتور برش‌های سبک جهت بررسی وجود رادیوم، از ورودی یا خروجی تجهیزات نمونه‌گیری انجام شد. نتایج بدست آمده به شرح زیر می‌باشد:

جدول ۸. بررسی وجود ردیوم در تجهیزات داخلی

مقدار HI (%)	مقدار Rh (ppm)	مقدار ردیوم	نمونه
Trace	Trace	خروجی برج برش‌های سبک به برج خشک کن	۱
Trace	-	فاز سنگین دکانتور بخش خالص‌سازی	۲
Trace	Trace	خروجی برج فشار بالا	۳
۱	۱/۱۷	خروجی برج برش‌های سبک به فلش تانک	۴
Trace	Trace	فاز سبک دکانتور بخش خالص‌سازی	۵

از نتایج خروجی برج‌ها مشخص شد که مقدار ردیوم در خروجی برج برش‌های سبک به برج خشک کردن و همینطور خروجی از برج فشار بالا ناچیز بوده است. خروجی برج برش‌های سبک به فلش تانک دارای مقدار کمی ردیوم است. احتمال می‌رود به دلیل نبود شرایط مطلوب حفظ حالت کمپلکسی کاتالیست در برج برش‌های سبک امکان رسوب ردیوم در این برج وجود داشته باشد.

۴.۳. تجهیزاتی که در آنها رسوب ردیوم شکل می‌گیرد

بخش راکتور و فلش تانک مهم‌ترین بخش از نظر حفظ فرم فعال کاتالیست ردیوم می‌باشد، جهت جلوگیری از رسوب کاتالیست شرایط راکتور از جمله غلظت آب، غلظت متیل استات، متیل یدید و ردیوم باید در محدوده خاصی حفظ شود. حداقل فشار جزئی CO نیز مورد نیاز است. اگر هر یک پارامترهای گفته شده از محدوده مقدار تعادلی خود تجاوز کند، کاتالیست به فرم غیرفعال خود RhI_3 رسوب می‌کند. از آنجائیکه در فلش تانک کمبود CO وجود دارد، احتمال رسوب کاتالیست وجود دارد که ممکن است در کف تانک ته‌نشین و همراه با جریان خروجی در استرینر پمپ جریان فلش تانک به راکتور جمع شود و یا به صورت پوششی روی دیواره داخلی فلش تانک نشست کند. در زیر مکان‌هایی که احتمال دارد ردیوم نشست کند، عنوان شده است.

- ❖ شیر کاهش فشار قبل ورودی به فلش تانک
- ❖ قسمت‌های پایین راکتور واکنش
- ❖ قسمت‌های پایین‌های فلش تانک
- ❖ پوششی از ردیوم روی دیواره فلش تانک
- ❖ پوششی از ردیوم روی دیواره تانک ذخیره کاتالیست
- ❖ استرینر پمپ بعد از فلش تانک
- ❖ احتمال رسوب ردیوم در دمیسترهای برج برش‌های سبک
- ❖ احتمال نشست روی سطوح داخلی لاین‌های ورودی و خروجی فلش تانک و راکتور
- ❖ احتمال نشست ردیوم روی سطوح داخلی تانک ذخیره کاتالیست
- ❖ پمپ انتقال کاتالیست تازه

۴. نتیجه گیری

با بررسی خروجی های واحد اسید که عبارتند از: جریان استیک اسید خالص، برشهای سنگین، Ios، حوضچه های جمع آوری پساب و فلر درام، نتایج مهمی که نشان دهنده نقاط قابل نشت ردیوم و همچنین هدر رفت ردیوم از طریق مکانیسم ترسیب می باشد، بدست آمد. هر کدام از این خروجیها، جهت بررسی فلز ردیوم نمونه گیری شد و نتایج آزمایشگاهی نشان داده است که محل های نشست ردیوم، حوضچه های جمع آوری پساب و فلر درام می باشد، همچنین به طور میانگین در حوضچه ها و فلر درام مقدار ۱۳۳۱ ppm فلز ردیوم شناسایی گردید. با در نظر گرفتن مقدار لجن تخمین زده شده، مقدار ردیوم کل محاسبه گردید که در حوضچه ها ۵,۶ کیلوگرم نشت کاتالیست مشاهده شد. این مقدار کاتالیست در صورت نشت تجهیزات و یا از سرویس خارج شدن بخشها از سیستم خارج شده و همراه با آب های شستشو وارد حوضچه ها می شود. در نتیجه با مقایسه تزریق ۶۰ کیلو گرم ردیوم یدید در یک ماه مشخص می گردد که مقدار کاتالیست در این گونه واحد ها بیشتر به صورت رسوب در درون سیستم کاهش می یابد هر چند مقدار مختصری نیز از طریق فلر از سیستم خارج می شود. در این تحقیق مشخص گردید مستعدترین بخش رسوب کاتالیست ردیوم در درون واحد بوده و در مجموعه راکتور، فلش تانک و برج برشهای سبک این پدیده صورت می گیرد. همچنین تغییر در هر یک از شرایط عملیاتی راکتور و یا کاهش زیاد فشار در نقاطی از سیستم، موجب ترسیب کاتالیست و نشست ردیوم به فرم غیر فعال آن روی بدنه و کف راکتور، شیر کاهش فشار، فلش تانک و یا در برج برشهای سبک می گردد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مدیر عامل محترم پتروشیمی فن آوران جناب آقای محمد جواد بدری و مدیر محترم برنامه ریزی و توسعه پتروشیمی فن آوران جناب آقای مهندس یاسین بدری در خصوص حمایت و پشتیبانی از پروژه کمال تشکر و قدردانی را داریم.

References :

- [1] Haynes, A., *Catalytic methanol carbonylation*. Advances in catalysis, 2010. **53**: p. 1-45.
- [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, 2003. **243**(1-2): p. 125-142.
- [6] 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.
- [7] 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.

- [8] Haynes, A., *Acetic acid synthesis by catalytic carbonylation of methanol*. Catalytic Carbonylation Reactions, 2006: p. 179-205.
- [9] Jones, J.H., *The Cativa™ process for the manufacture of acetic acid*. Platinum Metals Review, 2000. **44**(3): p. 94-105.
- [10] Kalck, P., C. Le Berre, and P. Serp, *Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid*. Coordination Chemistry Reviews, 2020. **402**: p. 213078.