استیک اسید(اتانوئیک اسید): CH_3COOH ACETIC ACID

۱-خواص عمومی: مایعی است خورنده، بی رنگ با بوی تند که قابل اختلاط (Miscible) با الکل، اتر، گلیسرول و آب است ولی در کربن دی سولفید نامحلول میباشد. تنفس استیک اسید خالص باعث ایجاد مسمومیت خفیف میشود.با ۴٪ حجمی در هوا و دمای $°C$ ۵۹ قابل انفجار است[۵،۶]. در جدول ۱ خواص فیزیکی استیک اسید ارائه شده است.

جدول ۱- خواص فیزیکی استیک اسید

نقطه ذوب ($°C$)	وزن مولکولی	نقطه انجماد برای غلظت۹۹/۶٪ ($°C$)	نقطه اشتعال ($°C$)	نقطه جوش ($°C$)	چگالی نسبی ($۲۰/۴°C$)
۱۶/۷۵	۶۰/۰۵	۱۵/۸۴	۴۳	۱۱۸	۱/۰۴۹۲

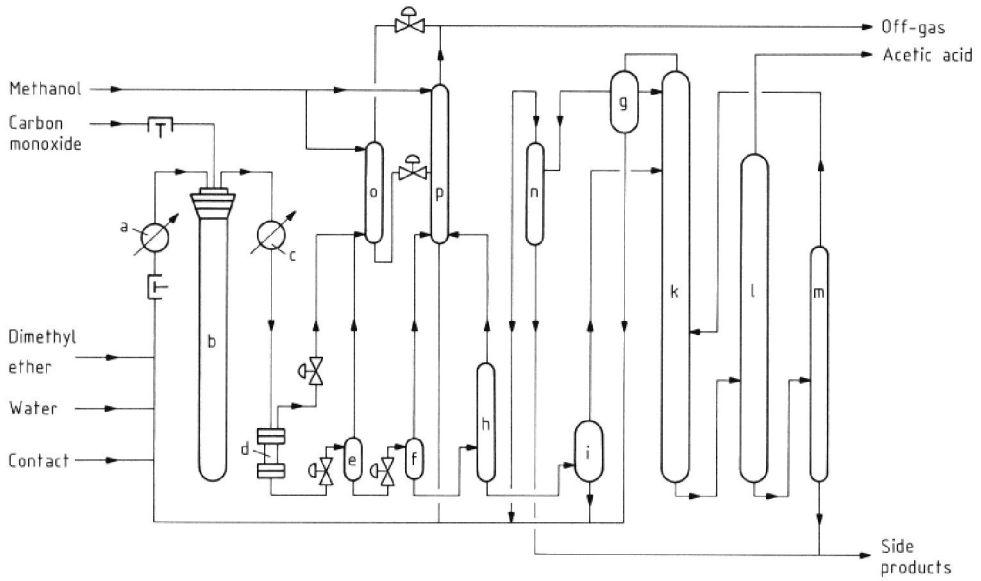
۲- روشهای تولید: با توجه به اهمیت این ماده، روشهای متعددی برای تولید وجود دارد که ۲ روش مهم که متداولترین هستند در این مجموعه ارائه شده است :

روشهای کربونیلاسیون متانول (دو روش) و اکسیداسیون استالدهید در این گزاش شرح داده شده اند.

۲-۱- روش اول: تولید استیک اسید از متانول و کربن مونوکسید با روش کربونیلاسیون توسط فرآیند BASF، شکل۱ [۲].

کربن مونوکسید، متانول (محتوی تا ۶۰درصد متیل اتر)، کاتالیزور بازگشتی، کاتالیزور جبرانی و یدیدمتیل برگشتی (از ستون شستشو)، به راکتور فشار بالا که از جنس فولاد ضدزنگ و پوشش داده شده توسط آلیاژ(Hastelloy) (b) است، فرستاده میشوند. مقدار کمی از گرمای واکنش صرف پیش گرم کردن خوراک شده و بقیه از راکتور خارج میشود. محصول واکنش خنک شده و به یک جداکننده فشار بالا فرستاده میشود. گاز خروجی از راکتور به ستون شستشو (o) میرود و مایع خروجی از راکتور در یک جدا کننده فشار متوسط، فشارش تا MPa ۱-۰/۵ کاهش داده میشود. گاز آزاد شده از این جدا کننده نیز به ستون شستشو(o) منتقل میشود. مایع خروجی از جداکننده فشار متوسط (e) به محفظه انبساط (f) فرستاده میشود. گازهای خروجی از این محفظه به گازشوی (p) میرود. گازهای خروجی از ستون گازشوی و اسکرابر به محیط تخلیه میشوند. ستون شستشو وگازشوی هر دو از متانول استفاده میکنند تا یدیدمتیل و دیگر ترکیبات فرار متیل را بازیافت کنند. این محلول متانولیک (Methanolic) به راکتور باز میگردد. ترکیب گاز خروجی به اتمسفر بر مبنای درصد حجمی عبارت است از: ۷۵-۶۵ درصد کربن مونوکسید، ۲۰-۱۵ درصد کربن دی اکسید، ۵-۳ درصد متان و مقداری متانول. استیک اسید بدست آمده از محفظه انبساط حاوی ۴۵ درصد وزنی استیک اسید و ۳۵ درصد آب و ۲۰ درصد استرها که عمدتا" متیل استات است، میباشد. اسید حاصل در ۵ ستون تقطیر، تخلیص میشود. در ستون اول(h) محصول خام

گاززدایی میشود. گاز خروجی به ستون گاز شوی منتقل میشود. کاتالیزور به عنوان محصول استیک اسید تغلیظ شده توسط استریپ کردن (Stripping) ترکیبات فرار در ستون جداکننده کاتالیزور (i)جدا میشود. اسید حاصل توسط تقطیر آزوتروپی در برج خشک کن (k)، خشک میشود. محصول خروجی از بالای برج خشک کن شامل استیک اسید، فرمیک اسید، آب و محصولات جانبی که با آب آزوتروپ تشکیل میدهند، میباشد. این محصول خروجی از بالای برج به صورت یک سیستم دوفازی است که در مخزن (g) جدا میشود. قسمتی از فاز آلی که عمدتا" ترکیبات استری هستند به ستون (k) بازگردانده میشوند که به عنوان یک عامل تشکیل آزوتروپ عمل میکند. باقیمانده فاز آلی به ستون کمکی (n) میرود که در آنجا محصولات سنگین از ته ستون خارج میشوند و استرهای سبک از بالای ستون خارج شده و به راکتور باز میگردند. محصول آبی و محلول کاتالیزور به راکتور بازگردانده میشوند. محصول اصلی حاصل از برج خشک کن به ستون تمام کننده (l) میرود و در آنجا استیک اسید خالص از بالای ستون گرفته میشود. مواد خارج شده از ته ستون (l) به ستون مواد پسماند (m) فرستاده میشوند که محصولات این ستون به ستون آب زدا باز میگردد. پسماندهای خارج شده از ته این ستون حاوی ۵ درصد وزنی از پروپیونیک اسید است که قابل بازیافت است.

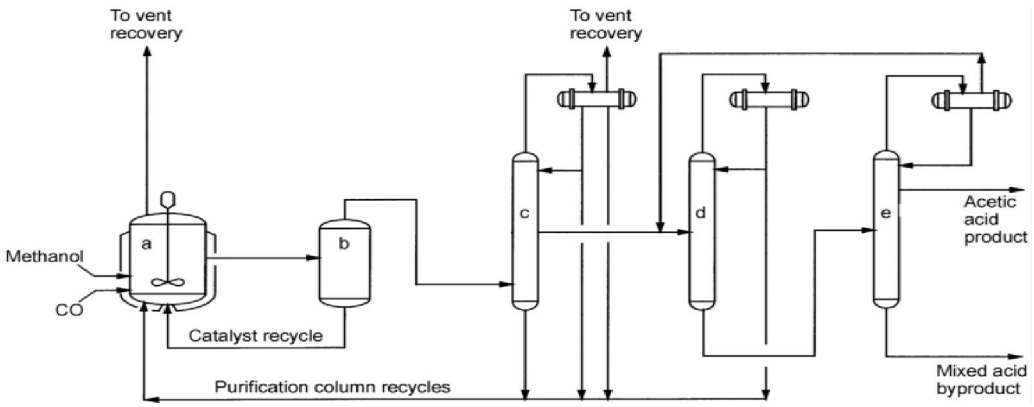


a) Preheater; b) Reactor; c) Cooler; d) High-pressure seParator; e) Intermediate pressure seParator; f) ExPansion chamber; g) SeParation chamber; h) Degasser column; i) Catalyst seParation column; k) Drying column; l) Pure acid column; m) Residue column; n) Auxiliary column; o) Wash column; p) Scrubbing column

شکل ۱-فلودیاگرام فرآیند تولید استیک اسید توسط فرآیندBASF

۲-۲ – روش دوم: تولید استیک اسید از متانول و کربن مونوکسیدبا روش کربونیلاسیون توسط فرآیند Monsanto ،شکل۲[۲].

مونوکسیدکربن و متانول به طور پیوسته در دمای $150\text{-}200\,^{\circ}C$ و فشار bar ۳۰-۶۰ وارد راکتور Back-Mixing فاز مایع (a) میشوند. محصولات فرعی غیرقابل کندانس (کربن مونوکسید، هیدروژن و متانول) برای کنترل فشار جزیی مونوکسیدکربن در راکتور، از راکتور خارج میشوند. گاز خروجی از راکتور و گاز خروجی بخش های تخلیص فرآیند با یکدیگر ترکیب شده و به سیستم بازیافت گازهای زائد منتقل میشوند. در آنجا هیدروکربنهای سبک شامل یدیدهای آلی مانند متیل یدید قبل از اینکه گازهای خروجی زائد سوزانده شوند، شسته میشوند. هیدروکربنهای سبک بدست آمده از سیستم بازیافت از گازهای زائد خروجی به راکتور باز میگردند. محلول حاصل از راکتور به مخزن فلش (Flasher)(b) میرود و در آنجا کاتالیزور به عنوان یک جریان باقیمانده از استیک اسید جدا شده و به راکتور بازگردانده میشود. استیک اسید خام که شامل متیل یدید، متیل استات و آب است از بالای ستون (b) گرفته شده و به ستون باقیمانده های سبک (c)منتقل میگردد. ترکیبات سبک (متیل یدید، متیل استات وآب) به صورت یک جریان دوفازی بالای ستون به راکتور باز میگردند در حالیکه استیک اسید تر به عنوان یک جریان جانبی از(c) جدا شده و به ستون آبگیری (d) فرستاده میشود. جریان استیک اسید آبی حاصل از بالای ستون (c) به راکتور برمیگردد و جریان ته ماند استیک اسید خشک به ستون باقیمانده های سبک (e) میرود. پروپیونیک اسید مایع که اصلی ترین محصول فرعی این فرآیند است همراه با کربوکسیلیک اسیدها که نقطه جوش بالایی دارند از ته ستون (e) جدا میشوند. استیک اسید محصول به عنوان یک جریان جانبی از ستون (e) استخراج میشود و جریان خارج شده از بالای ستون به بخش تخلیص فرآیند فرستاده میشود.

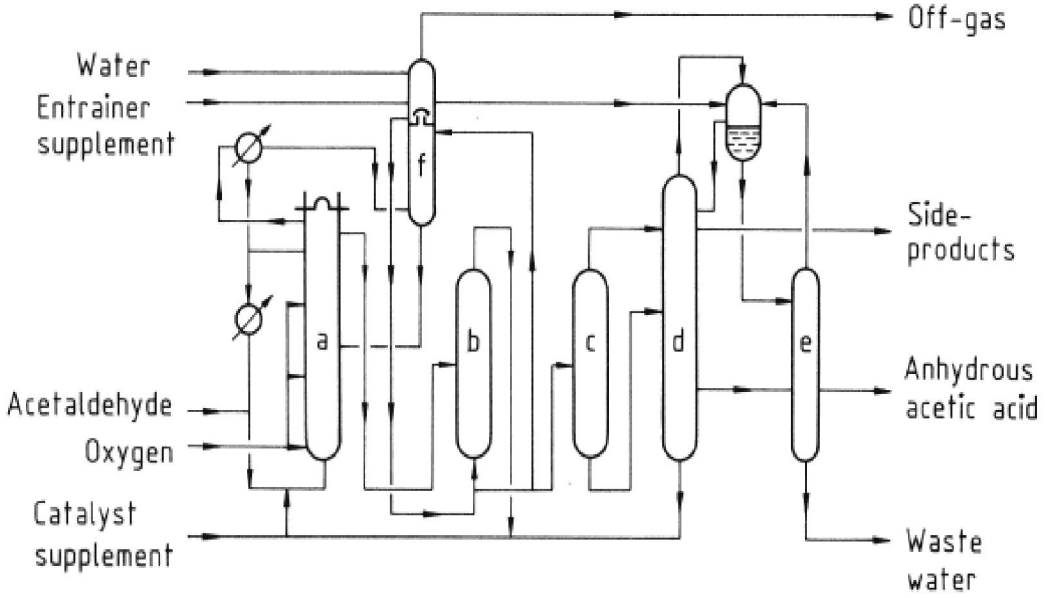


a) Reactor; b) Flasher; c) Light-ends column; d) Dehydration column; e) Heavy-ends column

شکل ۲- فلودیاگرام فرآیند تولید استیک اسید توسط فرآیندMonsanto

۲-۳- روش سوم: تولید استیک اسید توسط روش اکسیداسیون استالدهید، شکل۳[۲].

استالدهید وارد راکتور (a) شده و هوا یا هوای غنی شده از اکسیژن در چند نقطه به داخل راکتور اسپری میشود. راکتور در دمای ۶۰-۸۰ $°C$ و فشار ۰/۳-۱MPa کار میکند. مخلوط واکنش سریعا" از میان یک مبدل داخلی عبور میکند تا گرمای واکنش خارج شود. گازهای زائد خروجی خنک شده، ابتدا توسط محصول خام بازگشتی (که به راکتور برمیگردد) و سپس توسط آب (که به ستون بازیافت آلدهید میرود) شسته میشود. محصولات حاصل از راکتور به ستون بازیافت آلدهید (b) و سپس به ستون (c) میرود که در آنجا متیل استات از این ستون خارج میشود. ستون بعدی ستون تمام کننده برای استیک اسید (d) میباشد که در این ستون آب با تقطیر آزئوتروپی از بالای ستون خارج میشود و محصول نهایی به صورت یک جریان جانبی بصورت بخار خارج میشود. بازده عمل معمولا" بالای ۹۰٪ و خلوص محصول بیشتر از ۹۹٪ است.



a) Reactor; b) Acetaldehyde column; c) Methyl acetate column; d) Finishing column; e) Column for recovering entrainer; f) Off-gas scrubber column

شکل ۳- فلودیاگرام فرآیند تولید استیک اسید از اکسیداسیون استالدهید

۲-۴-روشهای دیگر تولید :

۱- اکسیداسیون استالدهید
۲- تولید استیک اسید از اتیلن
۳- تولید استیک اسید از اتان
۴- تولید استیک اسید از میکرو ارگانیسمها (تخمیر)

۳- کاربردها: در تهیه استیک انیدرید، سلولز استات، مونومر وینیل استات، استرهای استیک، کلرو استیک اسید و همچنین در تولید پلاستیکها، رنگها، حشره کشها، مواد شیمیایی، افزودنیهای خـــوراکی و مواد دارویـــی استفاده میشود. همچنین به عنوان ماده افزودنی به آب جوش آور (Boiler Water)، منعقدکننده لاتکس و عامل اسیدی بکار میرود [۵،۶].

۴- میزان سرمایه گذاری: میزان سرمایه گذاری برآورد شده در سال ۲۰۰۰ برای روش مشابه و ظرفیتهای مختلف [۳] ، جهت اجراء در کشور آلمان در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- برآورد سرمایه گذاری برای سه روش تولید استیک اسید

روش اول	ظرفیت تولید (هزارتن در سال)	۵۴۰	۳۶۵	۱۸۲/۵
	میزان سرمایه گذاری ثابت (میلیون دلار آمریکا)×	۱۸۳/۳	۱۴۴/۴	۹۹/۹
روش دوم	ظرفیت تولید (هزارتن در سال)	۵۴۰	۳۶۵	۱۸۲/۵
	میزان سرمایه گذاری ثابت (میلیون دلار آمریکا)×	۲۲۲/۹	۱۶۸/۳	۱۰۷/۸
روش سوم	ظرفیت تولید (هزارتن در سال)	۲۷۰	۱۳۵	۶۷/۵
	میزان سرمایه گذاری ثابت (میلیون دلار آمریکا)×	۲۲۱/۴	۱۲۳/۱	۷۶/۸

× - با تقریب ۲۵ درصد تغییرات در میزان سرمایه گذاری

۵- میزان تولید و مصرف جهانی :

میزان تولید و مصرف جهانی استیک اسید درجدول ۳ ارائه شده است [۸].

جدول ۳- میزان تولید و مصرف جهانی استیک اسید

سال (میلادی)	مصرف (هزار تن)	تولید (هزارتن)
۱۹۹۸	۶,۹۱۰	۶,۹۱۵
۱۹۹۹	۷,۳۷۲	۷,۱۸۵
۲۰۰۰	۷,۶۲۸	۷,۶۲۸
۲۰۰۱	۷,۸۹۶	۷,۸۹۳
۲۰۰۵	۹,۰۷۵	۹,۰۷۲

۶- شرکتهای صاحب لیسانس :

شرکتهای صاحب لیسانس به تفکیک روش عبارتند از [۲]:

روش اول :BASF

روش دوم:Monsanto

۷- قیمت فروش محصول:

قیمت فروش محصول در اروپای غربی

در ۴ ماه اول سال ۲۰۰۲ [۱۶]: تن /$ US ۵۴۰-۵۴۹

قیمت فروش محصول در ایران

در اواخر سال ۱۳۸۰ [۱۷]: تن/ریال ۲,۴۲۰,۰۰۰ معادل با تن / ۳۰۲/۵US$

(یک دلار معادل ۸۰۰۰ ریال)

۸- وضعیت تولید در ایران :

ظرفیت کل تولید در ایران ۳۰۷۵۳ تن در سال می باشد[۳۰].