

تهیه استیک اسید: گذشته، حال، آینده

علی جهانگیر، علیرضا بدیعی*

آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی معدنی، پردیس علوم، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران

abadiei@khayam.ut.ac.ir

چکیده

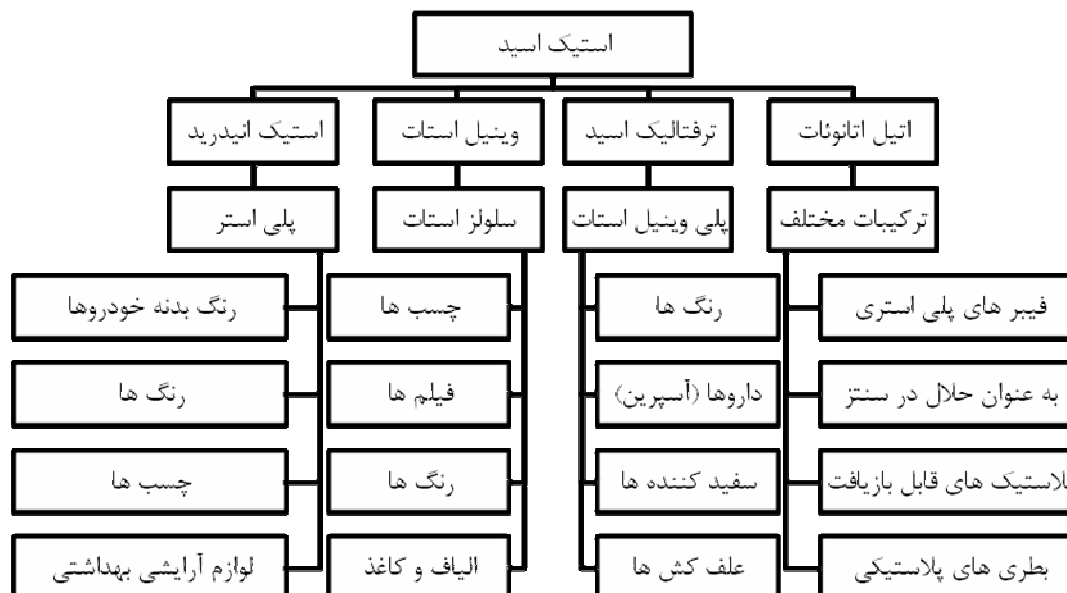
استیک اسید با کاربردهای فراوان همواره مورد توجه بوده است. در سال‌های دور ترکیباتی مانند اتیلن، اتین، بوتان و پنتان برای تهیه استیک اسید استفاده می‌شد. کمپانی BASF برای اولین بار از گاز طبیعی (متان) به عنوان پیش ماده‌ی تهیه‌ی استیک اسید استفاده کرد. اما برای استفاده از متان به عنوان پیش ماده هزینه بالایی صرف می‌شد. بنابراین سنتز مستقیم استیک اسید به عنوان هدف نهایی تعریف گردید. شرکت Mobil توانست با بکار بردن کاتالیزور رودیوم و ایریدیوم و پیشنهاد روش‌های Monsanto و Cativa به این هدف نزدیک شود. امروزه تحقیقات برای رسیدن به روش مستقیم با بازده بالا توسط دانشمندان ادامه دارد. در این مقاله ضمن بررسی کامل روش‌های گذشته، سنتز یک مرحله‌ای استیک اسید از متان معرفی شده است. این روش جدید بیش از سایر روش‌ها قیمت استیک اسید را کاهش خواهد داد. این واکنش بازده پایینی دارد.

واژگان کلیدی: اسید استیک، متان، Cativa Monsanto، تبدیل کاتالیتیکی مستقیم

مقدمه

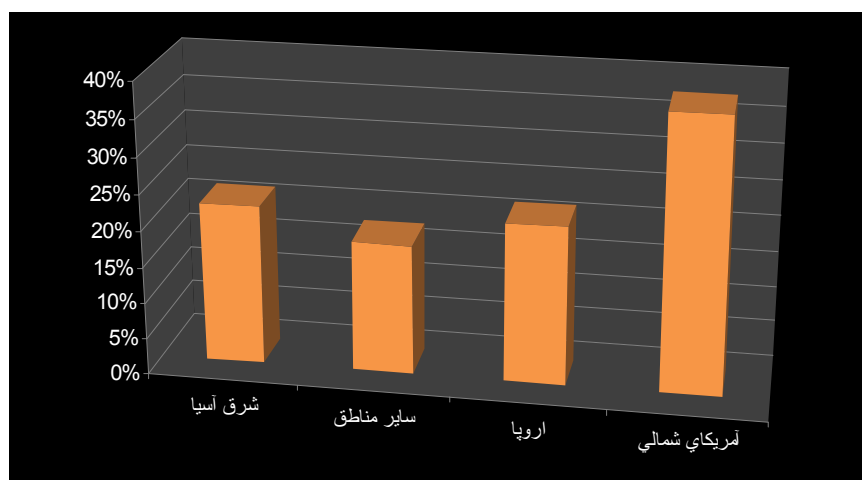
استیک اسید یا اتانوئیک اسید، یک اسید آلی با خاصیت خوردگی می‌باشد. این اسید بوی تندی دارد، قسمت اعظم سرکه را تشکیل می‌دهد و در آب اقیانوس‌ها، شوراب حوزه‌های نفتی، آب باران، و در غلظت‌های اندک در مایعات بسیاری از گیاهان و حیوانات وجود دارد [۱]. این اسید دارای ویژگی‌های بسیاری مفیدی است که آن را به ماده اولیه بسیاری از

ترکیبات و مواد صنعتی تبدیل کرده‌اند. وجود گروه کربونیل فعال در استیک اسید باعث شده‌است که از آن در تهیه مشتقات بسیار مفیدی استفاده شود. در نمودار ۱ مشتقات اصلی استیک اسید و موارد کاربرد آن‌ها به اختصار نشان داده شده است.



نمودار ۱. مشتقات اصلی استیک اسید و کاربرد آن‌ها

در دیاگرام ۱، درصد تولید استیک اسید را به تفکیک مناطق مختلف جهان نشان داده شده است. با کمی دقت متوجه می‌شویم که کشورهایی که فاقد منابع گاز طبیعی هستند بیشترین تولید کننده استیک اسید در جهان می‌باشند. این کشور استیک اسید را به قیمت ارزان از کشورهای دارنده آن می‌خرند و پس از تبدیل آن به مواد و کالاهای مختلف، این محصولات را به چندین برابر قیمت به فروشندگان گاز طبیعی می‌فروشند. این افزایش قیمت تنها به این دلیل است که این کشورها دارنده تکنولوژی تبدیل گاز طبیعی به استیک اسید هستند.



دیاگرام ۱: درصد تولید استیک اسید به تفکیک مناطق مختلف [۲]

با توجه به مساله می‌توان نتیجه گرفت که ذهنیت ما در مورد این که کشورمان به دلیل داشتن منابع زیر زمینی مختلف کشوری ثروتمند است، ذهنیتی بی‌پایه است. در دنیای امروز کشوری ثروتمند تلقی می‌شود که تکنولوژی استفاده از منابع طبیعی را داشته باشد. این مساله همواره چنین خواهد بود. در مورد استیک اسید نیز این مساله صادق است. با کاربرد-های فراوانی که استیک اسید دارد، هر کشوری که بتواند زودتر به تکنولوژی تبدیل صنعتی گاز طبیعی به استیک اسید دست یابد در آینده نکتاز دنیای صنعت و اقتصاد خواهد شد.

سالیانه مقادیر عظیمی از این ماده در سراسر جهان تهیه می‌شود. تنها در ایالات متحده آمریکا سالیانه ۴/۷ بلیون پوند استیک اسید تولید می‌شود!! کاربردهای فراوان این ترکیب تمایل به تهیه و تولید انبوه آن را توجیح می‌کند. قبل از جنگ‌های جهانی این ترکیب از اکسایش اتیلن در حضور کاتالیست پالادیم تهیه می‌شد. پس از جنگ جهانی دوم به جای اتیلن از بوتان و پنتان برای اکسایش و تهیه استیک اسید استفاده شد. اما این روش‌ها به دلیل مشکلات فراوان، برای تهیه انبوه و صنعتی استیک اسید مناسب نبودند. از جمله این مشکلات، گزینش پذیری بسیار پایین و هزینه بری بسیار بالای آن‌ها بود.

همواره از دیدگاه صنعت و اقتصاد، صرفه و هزینه کم از شروط بسیار مهم استفاده از یک روش تولید بوده است. تلاش صنعت همواره بر این بوده که استیک اسید را با هزینه کم‌تر و بازده بالاتر به دست آورد. یکی از عوامل کاهش هزینه تولید یک محصول، ارزان و در دسترس بودن ماده اولیه آن است. هرچه ماده اولیه ارزان‌تر باشد، تهیه محصول ارزان‌تر تمام می‌شود و در نهایت صرفه اقتصادی آن بالا می‌رود. در همین راستا برای اولین بار شرکت BASF در آلمان از گاز طبیعی به عنوان ماده اولیه برای تهیه استیک اسید استفاده کرد و برای اولین بار گاز طبیعی به عنوان یک منبع ارزان و فراوان و در دسترس در نقش ماده اولیه تولید یک ترکیب به کار رفت.

نیاز ما به گاز طبیعی، به سوخت خودروها و سوخت لوازم گرمایشی محدود نمی‌شود، بلکه اغلب مواد خام مورد نیاز صنایع و تولیدات آن‌ها از رنگ گرفته تا پلاستیک تا کودهای شیمیایی اکثراً از گاز طبیعی تهیه می‌شوند. منابع گاز طبیعی در جهان فراوان ($10^{11} \times 1/4$) است. مساله اصلی استفاده بهینه از این منابع است. حدود ۸۰ تا ۹۰ درصد گاز طبیعی را گاز متان تشکیل می‌دهد. همیشه هنگام استخراج نفت مقداری گاز متان به همراه آن خارج می‌شود. برخلاف نفت که جمع‌آوری و انتقال آن به محل دلخواه به‌سادگی انجام پذیر است و ایمنی بالا دارد، متان به دلیل نقطه جوش پایین و اشتعال پذیری بالا بسیار خطرآفرین است. در بسیاری از مناطق نفتی برای رهایی از مشکلات جمع‌آوری و انتقال متان آن را وارد اتمسفر می‌کنند و یا می‌سوزانند که به دلیل تولید گاز دی‌اکسیدکربن باعث افزایش گازهای گلخانه‌ای می‌شود. جمع‌آوری و استفاده بهینه از این گاز بسیار مهم است. برای جمع‌آوری متان، ابتدا باید آن را به محصولات مایع (مانند استیک اسید) تبدیل کرد. این محصولات به دلیل مایع بودن و شرایط فیزیکی مناسب‌تر، برای حمل و نگهداری و استفاده مناسب‌تر

هستند. این تبدیل شامل دو مرحله اصلی است. ابتدا متان با بخار آب تحت دما و فشار بالا واکنش می دهد و syn-gas یا گاز سنتزی (ترکیبی شامل هیدروژن و مونوکسید کربن) تولید می کند سپس با استفاده از مکانیسم های با دمای بالا ابتدا متانول و پس از آن استیک اسید تهیه می شود. هر ساله مقادیر عظیمی از این ترکیبات در جهان تهیه می شود. همان طور که قبلا ذکر شد، تنها در ایالات متحده سالیانه ۱۱ میلیارد پوند متانول و ۴/۷ میلیارد پوند استیک اسید از طریق روش های غیر مستقیم تهیه می شود [۳].

با توجه به اعداد ارائه شده، یافتن روشی مستقیم و به طبع آن ارزان تر گاهی مانند هدف اصلی صنایع شیمیایی به نظر می رسد. در نتیجه، توسعه کاتالیزورهای جدید و گزینشی، برای تبدیل مستقیم متان به محصولات مفید یکی از مهم ترین چالش های پیش روی شیمی امروز است. اما برای استفاده از متان به عنوان ماده اولیه یک مشکل عمده وجود دارد و آن فعال کردن مولکول متان است.

تبدیل متان، به عنوان بلوک سازنده برای عامل دار کردن محصولات و هیدروکربن های بزرگ تر، یکی از مهم ترین اهداف صنعت امروز است. اما متان کمترین فعالیت را در بین هیدروکربن ها دارد و کنترل گزینش پذیری محصول به دلیل فعالیت بیشتر محصولات عامل دار شده در مقایسه با متان دشوار است و نیز از نظر ترمودینامیکی احتراق کامل متان با اکسیدهای کربن و آب انجام می شود، بنابراین شرایط مناسبی از واکنش برای دستیابی به تبدیل بالایی از متان بدون اکسیداسیون کامل مورد نیاز است. رقابت های علمی در دو دهه اخیر برای توسعه روش های پیشرفته تر تبدیل متان به مواد شیمیایی و سوخت های جامد و یا مایع ارزشمند، مانند متانول، فرمالدئید، اتیلن، استیلن و استیک اسید حجم زیادی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است.

در این مقاله ابتدا روش های تهیه استیک اسید در سال های گذشته مطرح خواهد شد. در ادامه روش هایی که امروزه در صنایع برای تهیه استیک اسید به کار می روند معرفی خواهند شد و در نهایت روش هایی که برای صنایع آینده در حال طراحی هستند مطرح می شوند.

تهیه استیک اسید

پیشینه تهیه

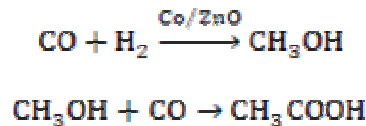
سرکه اولین محصولی بود که اکثر آن را استیک اسید تشکیل می داد. این محصول در اثر واکنش تخمیری تهیه می شد. این روش شاید برای مصارف خانگی مناسب باشد اما در مقیاس صنعتی روشی نا مناسب بود. برای همین اولین بار، شیمیدانان از اتیلن (C_2H_4)، ویا اتین (C_2H_2)، به عنوان هیدروکربن پیش ماده تهیه استیک اسید استفاده کردند، اما پس

از جنگ جهانی دوم، واکنش بر پایه اکسایش بوتان (C_4H_{10})، ویا پنتان (C_5H_{12})، صورت گرفت؛ ولی هیچ کدام از این روش ها گزینش پذیری کافی نداشت و جداسازی استیک اسید بسیار گران تمام می شد، پس لازم بود که روش های بهتری به کار گرفته شود.

روش های امروزی

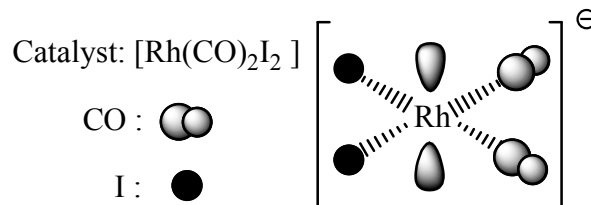
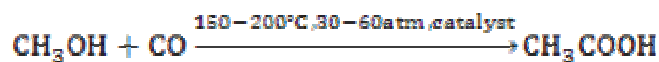
کربونیل‌اسیون متانول:

در سال ۱۹۶۰ دانشمندان شرکت BASF، در آلمان فرایند جدیدی را برای ساختن اسیداستیک پیشنهاد دادند که شامل واکنش متانول بامونوکسیدکربن بود [۴]:



برای بهبود فعالیت کاتالیتیکی، فلز کبالت به عنوان کاتالیست مورد استفاده در این واکنش، از نمک یدید استفاده می شد. این واکنش در ۳۰۰ درجه و ۷۰۰ اتمسفر و با بازده ۹۰٪ انجام می شد. از پیشرفت های این واکنش، مواد واکنش دهنده آن است که از گاز طبیعی ویا زغال سنگ به دست می آید. این روش به دلیل استفاده از ماده اولیه ارزان در نوع خود پیشرفت مهمی محسوب می شد. یکی از شرایط صنعتی شدن روش محقق شده بود. اما این روش به دلیل نیاز آن به دما و فشار بسیار بالا از نظر صنعتی هنوز حائز شرایط کافی نبود.

روش Monsanto [۵]:



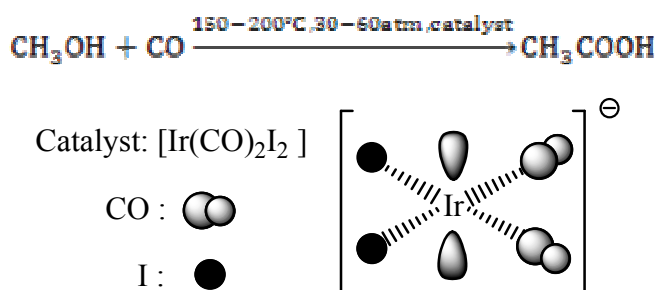
شکل ۱. کمپلکس رودیوم به کار رفته در فرایند Monsanto

این روش در سال ۱۹۷۰ پیشنهاد شد. در این روش به جای فلز Co از فلز Rh که در گروه ۹ عناصر واسطه و در زیر عنصر Co قرار گرفته است، استفاده شد. در مقایسه با روش BASF این روش نیاز به دما و فشار بسیار پایین تری داشت. علاوه

بر این گزینش پذیری واکنش نیز بسیار بهبود پیدا کرده بود. این موارد از نظر صنعت بسیار مطلوب بود و همین مساله باعث شد که وارد صنعت شود. تا سال ۲۰۰۰ این روش در صنعت برای تهیه استیک اسید به کار می رفت. اما این روش نیز مشکلاتی داشت که نیاز به ابداع روش بهتر را الزامی می نمود. از معایب این روش گران بودن فلز رودیم است، علاوه بر آن رودیم و یدید نمک های نامحلول تشکیل می دهند. برای حل این مشکل، غلظت آب به طور نسبی بالا نگه داشته می شود، ولی مصرف زیاد آب (۱۵٪)، در مرحله خالص سازی، هزینه زیادی در بردارد. تشکیل نمک های نامحلول باعث می شد تا برای تخلیه آن ها پایلوت تهیه استیک اسید متوقف شود و پس از تخلیه و پاکسازی، پایلوت دوباره شروع به کار کند. این مساله یعنی متوقف شدن و شروع به کار دوباره باعث تحمیل هزینه بسیار بالایی می شد که برای صنعت خوشایند نبود. برای حل این مشکل، محققین به دنبال کاتالیستی بودند تا در غلظت پایین تری از آب عمل کند، بدون این که مشکل رسوب کاتالیست وجود داشته باشد. روشی که در آن فلز استفاده می شد، فرایند *Cativa* نام گرفته است.

روش *Cativa* [۶]:

برای حل مشکلات Monsanto دانشمندان شرکت BP کاتالیست ایریدیوم/یدید را معرفی کردند.



شکل ۲. کمپلکس ایریدیوم به کار رفته در فرایند *Cativa*

در سال ۱۹۹۶ شیمیدان های شرکت نفتی BP روشی جدید تحت عنوان *Cativa* برای تهیه استیک اسید از متان پیشنهاد کردند. مشابه واکنش Monsanto، در این فرایند، واکنش از نظر تئوری بازده بسیار بالایی دارد. در این روش از سیستم کاتالیزوری ایریدیوم / یدید استفاده شده است. استفاده از ایریدیوم / یدید به عنوان کاتالیست، برتری هایی نسبت به رودیم / یدید دارد:

۱. قیمت ایریدیوم تقریباً یک پنجم قیمت رودیم است.
۲. واکنش سریع تر انجام می شود و به کاتالیست کمتری نیاز دارد.

۳. گزینش پذیری ایریدیم نسبت به متانول بیشتر است، بنابراین درصد محصول را نسبت به محصولات جانبی افزایش می دهد و هزینه خالص سازی را پایین می آورد.

۴. حلالیت کمپلکس های ایریدیم نسبت به رودیم بیشتر است، بنابراین با رسوب از بین نمی روند و مقدار آب کمتری (۰.۵٪) مورد نیاز است و در نتیجه مراحل خالص سازی با این سیستم، کمتر است.

کاتالیست ارزان تر، پایلوت با حجم کمتر و در کل صرفه اقتصادی بالاتر باعث گردید تا این روش به جایگزین مناسبی برای روش Monsanto تبدیل گردد. پس از سال ۲۰۰۰ تاکنون این روش در بسیاری از مجتمع های پتروشیمی جایگزین روش Monsanto شده است. اما نکته ای که در این جا باعث شگفتی و شرمندگی است، این است که هنوز در مجتمع پتروشیمی اراک از روش BASF برای تهیه استیک اسید استفاده می شود نکته جالب تر این که امروزه که در سراسر دنیا پایلوت های روش Monsanto در حال جمع آوری و جایگزینی با پایلوت Cativa می باشد، صنایع پتروشیمی کشور سفارش خرید این پایلوت ها را داده است!!

تا کنون مسیر تهیه استیک اسید به این قرار بود که ابتدا متان گاز طبیعی به متانول تبدیل می شد و سپس توسط روش های Monsanto یا Cativa به استیک اسید تبدیل می شد. اما تبدیل متان به متانول به تنهایی هزینه بسیاری دارد و همین مساله انگیزه ای شده است تا دانشمندان به دنبال ابداع روش های مستقیم تر باشند. به این معنی که استیک اسید از خود متان به طور مستقیم تهیه شود. هر چه استیک اسید مستقیم تر از متان تهیه شود، هزینه تولید کاهش می یابد و در نتیجه هزینه تولید محصولات بعدی از استیک اسید نیز کاهش چشمگیر می یابد. رسیدن به این نقطه، صنعت را به آرزوی خود یعنی تهیه استیک اسید به طور مستقیم از متان می رساند.

روش هایی برای صنایع آینده

در تمام واکنش هایی که تا اینجا بررسی شده است همواره از متانول برای تهیه استیک اسید استفاده می شد. چیزی که مطلوب است تهیه مستقیم استیک اسید از متان می باشد. استفاده از متانول به علت طولانی تر شدن مسیر واکنش هزینه بیشتری دارد. هر چه قدر بتوان مسیر واکنش را کوتاه تر کرد و مستقیم به محصول رسید هزینه کمتری صرف می شود. از نظر اقتصادی آن روشی مطلوب تر است که هزینه کمتر و بازده بیشتر داشته باشد. دانشمندان تحقیقات فراوانی را با هدف رسیدن به روشی مستقیم برای تهیه استیک اسید انجام داده اند، این تلاش ها هم چنان ادامه دارد.

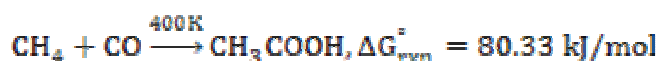
از بین روش ها و واکنش های مختلف آزموده شده برای تبدیل متان به استیک اسید، واکنش های فاز محلول با استفاده از کاتالیست فلزی هموزن به صورت روشی مؤثر تشخیص داده شده است. تبدیل مستقیم متان به استیک اسید از طریق این روش با استفاده از گاز های CO و یا CO₂ انجام می شود.

Huang [۷-۹] پیشنهاد کرد که یک مکانیسم دو مرحله ای برای تبدیل متان به اسید استیک وجود دارد:

۱- متان روی کاتالیزور جذب می شود

۲- متان جذب شده با CO و یا CO₂ برای تولید اسید استیک واکنش می دهد.

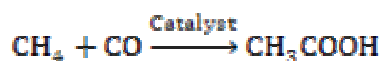
واکنش با استفاده از CO₂ از نظر ترمودینامیکی، مطلوب نمی باشد و تغییر انرژی آزاد گیبس در ۴۰۰ کلوین برابر ۸۰/۳۳ kJ/mol است:



این واکنش معمولاً با CO₂ درصد پایینی از محصول را می دهد. سنتز اسید استیک با CO و به وسیله کاتالیست های مختلف و در شرایط بهینه متفاوت، گزارش شده است.



در سال ۱۹۹۲، اولین تبدیل کاتالیتیکی متان به اسیداستیک با استفاده از K₂S₂O₈ (اکسنده)، در حضور کاتالیست های فلزات واسطه در TFA توسط Y.Fujiwara [۱۷-۱۰] و همکارانش از دانشگاه Kyushu گزارش شد. سیستم های کاتالیستی که آنها استفاده کردند، عبارت بودند از:



Catalyst 1: Pd(OAc)₂/Cu(OAc)₂/K₂S₂O₈/CF₃COOH

Catalyst 2: Cu(OAc)₂/K₂S₂O₈/CF₃COOH

درصد محصول و گزینش پذیری در سیستم های کاتالیست شده با این فلزات پایین بود، به همین دلیل تحقیقات برای بهبود شرایط واکنش ادامه پیدا کرد.

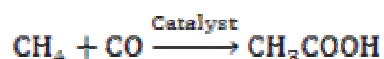
در سال ۱۹۹۸ همین گروه واکنش کربوکسیلاسیون مستقیم متان و CO تحت سیستم کاتالیتیکی و شرایط بسیار ملایم گزارش کردند. آنها این واکنش را در آب و با استفاده از ترکیبات لانتانیدها انجام دادند و متوجه شدند که در سری ترکیبات لانتانیدی، ایتربیم استات فعال ترین کاتالیست برای انجام این واکنش است. تحت شرایط یکسان، محصول Yb(OAc)₃ تقریباً ۱۵ برابر بیشتر از YbCl₃ است و این اثر لیگند را نشان می دهد.



Catalyst: Yb(OAc)₃/Mn(OAc)₂/NaClO/H₂O

در ادامه مطالعات Taniguchi و همکارانش فهمیدند که برای فعال سازی پیوند C-H، VO(acac)₂ در حضور

CF₃COOH و K₂S₂O₈ مقدار بیشتری از استیک اسید را تولید می کند [۱۸].



Catalyst: VO(acac)₂/K₂S₂O₈/ CF₃COOH

در این آزمایشات، K₂S₂O₈ به عنوان اکسنده (به مقدار ۵/۰ mmol) در CF₃COOH (۵/۰ ml) به کار رفت.

فشار گاز متان، ۴۰ atm و فشار گاز CO، ۲۰ atm بود.

به دلیل پایداری بسیار زیاد VO(acac)₂ و حلالیت آن در CF₃COOH این ترکیب به عنوان کاتالیست برتر در بین

ترکیبات وانادیم برای تولید اسید استیک معرفی شد.

در سال ۲۰۰۰ Y. Fujiwara و گروه همکار او سنتز اسید استیک را با استفاده از یک کاتالیست ارزان گزارش

کردند. آن‌ها ترکیبات مختلف کلسیم را مورد آزمایش قرار دادند و متوجه شدند بیشترین بازده به وسیله کلسیم کلرید دوآبه

(CaCl₂.2H₂O) به دست می آید و دیگر ترکیبات، محصول خیلی کمی را تولید می کنند. هم چنین برای به دست آوردن

شرایط بهینه استفاده از این کاتالیست، واکنش را تحت شرایط مختلف انجام دادند. بهترین شرایط به دست آمده در جدول ۱

آورده شده است.

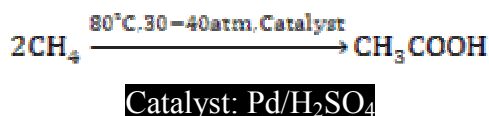
جدول ۱. شرایط بهینه سنتز اسید استیک با استفاده از CaCl₂

T (°C)	CO (atm)	K ₂ S ₂ O ₈ (mmol)	TFA (ml)	CH ₄ (atm)	CaCl ₂ (mmol)	Time (h)	Yield (mmol) %
۸۵	۳۰	۵	۵	۲	۰/۵	۱۴۰	۱/۵۲ ۹۸/۸

همان‌گونه که از داده‌های جدول برمی‌آید، این سیستم کاتالیستی از نظر فشار و دمای مورد نیاز واکنش شرایط بسیار ملایمی را طلب می‌کند. بازده واکنش نیز بسیار مطلوب است. این واکنش برای صنعت شرایط بسیار مناسبی دارد. اما هنوز زمان واکنش عددی غیر قابل قبول است. زمان ۱۴۰ ساعت برای انجام واکنش سدی است در مقابل این روش برای ورود به صنعت. تحقیق بر روی این روش همچنان ادامه دارد و به طور یقین در سال‌های آینده با حل مشکل زمان واکنش، شاهد حضور این کاتالیست به جای کاتالیست ایریدیوم روش Cativa، در صنعت تولید استیک اسید خواهیم بود.

تبدیل مستقیم کاتالیتیکی دو مولکول متان به استیک اسید در یک مرحله [۱۹]:

همان‌طور که در روش‌های بالا توضیح داده شد، چندین سیستم کاتالیزوری جدید برای تبدیل گزینشی متان به ترکیبات عامل دار از جمله استیک اسید ارائه شده است. اما تاکنون هیچ‌گاه استیک اسید به‌طور مستقیم از متان تهیه نشده است. در روش‌هایی که بررسی شد حتماً عامل دیگری غیز از متان برای واکنش مورد نیاز بود. تاکنون هیچ روشی ارائه نشده است که در آن استیک اسید تنها و تنها از متان تهیه شده باشد. در تمام مواردی که پیش از این پیشنهاد شده است، گروه متیل اسید مشتق از متان و گروه کربوکسیل اسید از منابع دیگر کربنی مانند کربن مونوکسید مشتق می‌شود. با بررسی واکنش‌ها و روش‌های مختلف تبدیل متان به استیک اسید می‌توان متوجه شد که در سال‌های اخیر تبدیل مستقیم متان به استیک اسید تا حدودی محقق شده است. در آخرین تلاش و یکی از بهترین هدف‌گیری‌های محققان در این زمینه تلاش برای تبدیل دو مولکول متان به استیک اسید به نتیجه رسیده است. در سال ۲۰۰۵ گزارشی توسط پروفیسور پربانا و گروه همکارش ارائه شد مبنی بر اینکه با استفاده از سیستم کاتالیزوری تبدیل مستقیم دو مولکول متان به استیک اسید در یک مرحله انجام گرفته است. در گزارش مورد بررسی از سیستم کاتالیتیکی $\text{Pd}/\text{H}_2\text{SO}_4$ به عنوان کاتالیزور تبدیل متان به استیک اسید استفاده شده است.



همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود گزینش پذیری واکنش وابسته به زمان است به طوری که در ساعت‌های اولیه شروع واکنش، گزینش پذیری به نفع متانول است و در ساعت‌های پایانی این برتری به نفع استیک اسید می‌باشد و پس از ۷ ساعت واکنش متوقف می‌شود.

جدول ۲. تبدیل متان به متانول و استیک اسید^a

Entry	Time hr	TON ^b	CH ₃ OH mM	CH ₃ CO ₂ H mM	CO ₂ mmol	Yield ^c %	% Carbon selectivity ^d			Additive
							CH ₃ OH H	CH ₃ CO ₂ H H	CO ₂	
۱	۱	۵	۳۵	۱۵	۰/۰۱	(۹۳) ۴ ^e	۵۴	۳۹	۷	-
۲	۳	۸	۴۴	۳۰	۰/۰۲	(۹۱) ۶	۳۹	۵۲	۹	-
۳	۳	۹	۴۰	۳۵	۰/۰۲	(۹۲) ۷	۳۳	۵۹	۸	٪۱۰ O ₂
۴	۷	۱۸	۳۸	۸۲	۰/۰۵	(۸۹) ۱۲	۱۷	۷۲	۱۱	-
۵	۳	<۱	۰	۸	۰/۱۶	~۱	۰	۱۷	۸۳	٪۵ CO

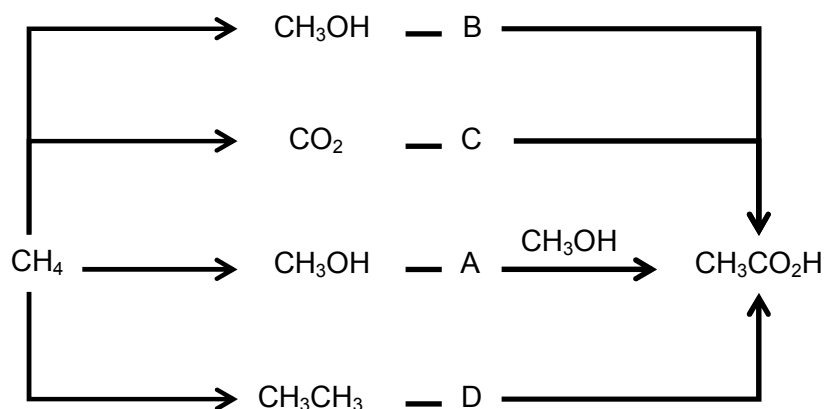
^a ۲۰ میلی مول PdSO₄، ۱۸۰ °C، ۴۰۰ psi_g CH₄، ۲/۰ میلی لیتر H₂SO₄ (96%)

$$\text{TON} = ((4 \times [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]) + [\text{CH}_3\text{OH}/\text{PdSO}_4])^b$$

^c درصد کربن حاصل از CH₃OH + CH₃CO₂H بر اساس CH₄

^d درصد گزینش پذیری کربن نسبت به مقادیر نهایی CH₃OH و CH₃CO₂H و CO₂ تولید شده

^e گزینش پذیری بدست آمده



شکل ۳. مسیرهای احتمالی تشکیل استیک اسید از متان

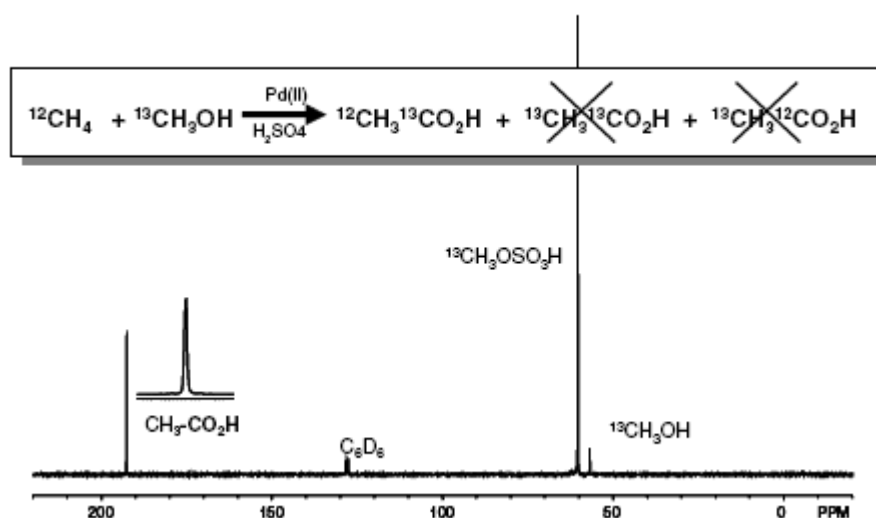
به دلیل جدید بودن روش تبدیل مستقیم متان به استیک اسید ما سعی کرده‌ایم جنبه‌های مهم مکانیسم واکنش را

آشکار کنیم. چیزی که اهمیت بیشتری دارد، پی بردن به این نکته است که چه حد واسطه‌هایی در طی واکنش تشکیل می-

شوند و چه فرایندهایی باعث تشکیل پیوند C-C در استیک اسید می‌گردد. تعدادی از مسیرهای احتمالی در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان‌طور که قبلاً ذکر شد گزینش‌پذیری این واکنش وابسته به زمان است. از این مساله می‌توان حدس زد که حد واسط واکنش بایستی متانول باشد. در مسیر A پیشنهاد می‌شود که دو مولکول متانول که هر دو از اکسایش متان حاصل شده‌اند به استیک اسید اکسیده می‌شوند. در مسیر B یک مولکول متانول که از اکسایش در جای متان حاصل شده است با متان واکنش می‌دهد. در مسیر C احتمال بر این می‌رود که متان تا حد دی‌اکسیدکربن اکسیده می‌شود و سپس با متان واکنش می‌دهد و در مسیر D نیز پیشنهاد می‌شود که اتان در غلظت‌های پایین ولی پایدار ایجاد می‌گردد و در اثر اکسایش به استیک اسید تبدیل می‌شود. از بین این روش‌ها روش C به دلیل شرایط ترمودینامیکی نامطلوب آن (۳،۲) حذف می‌شود. استیک اسید تولید شده از این واکنش در $^{13}\text{C-NMR}$ یک الگوی شکافتگی دوگانه برای هر دو اتم کربن استیک اسید نشان می‌دهد که دلیلی بر این حقیقت است که منشا هر دو آن‌ها متان می‌باشد.

برای تمایز بین روش‌های A، B، و D و مخلوط‌های $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{OH}$ و $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ برای بررسی واکنش آزموده‌شد. مخلوط $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ برای آزمایش انتخاب شد. نتایج $^{13}\text{C-NMR}$ برای مسیر A بایستی به یک الگوی شکافتگی دوگانه برای هر کدام از اتم‌های کربن استیک اسید منتهی شود (محصول عبارت است از $^{13}\text{CH}_3^{13}\text{CO}_2\text{H}$). مسیر B نیز باید یک الگوی تکی ایجاد کند (محصول باستی ساختار $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{CO}_2\text{H}$ داشته باشد) و در مسیر D نباید هیچ پیکی مشاهده شود (محصول ساختار $^{12}\text{CH}_3^{12}\text{CO}_2\text{H}$ دارد). نتایج $^{13}\text{C-NMR}$ نشان می‌دهد که تنها یکی از کربن‌ها ایزوتوپی می‌باشد و ساختار استیک اسید حاصل به صورت $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{CO}_2\text{H}$ تعیین می‌شود (شکل ۴).



شکل ۴. طیف $^{13}\text{C-NMR}$ محصول واکنش $^{12}\text{CH}_4$ و $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

پس تا این مرحله مسیرهای A و C حذف شده‌اند. برای انتخاب بین مسیرهای B و D واکنش را با استفاده از اتان خالص در حضور سیستم کاتالیزوری $\text{Pd}/\text{H}_2\text{SO}_4$ انجام می‌دهیم. همان‌طور که در مقالات قدیمی نیز اشاره شده است این واکنش گزینش‌پذیری پایینی دارد و همواره محصولات جانبی مانند متان سولفونیک‌اسید و پروپیونیک‌اسید نیز تولید می‌شود. اگر واکنش ما نیز از این مسیر انجام شود ما انتظار وجود چنین محصولات و در پی آن شکافتگی‌های مربوط به آن‌ها را در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ داریم. عدم وجود چنین پیک‌هایی مسیر D را نیز مردود می‌کند. پس از حذف مسیرهای C, A و D تنها مسیر تایید شده مسیر B است. پس واکنش تبدیل مستقیم متان به استیک اسید از طریق مسیر B انجام می‌پذیرد.

نتیجه‌گیری

سال‌ها قبل روش Monsanto به جای اتیلن و بوتان وارد صنعت شد (متاسفانه در پتروشیمی اراک هنوز از اتیلن برای تهیه استیک اسید استفاده می‌شود!!). پس از سال ۱۹۹۵ تا به امروز روش Cativa به تدریج در صنایع پتروشیمی جایگزین روش Monsanto شده است (علی‌رغم برچیده شدن پایلوت Monsanto در جهان، کشور ما در سال‌های اخیر برای اولین بار برای خرید و نصب پایلوت مذکور اقدام کرده است!!). این روش‌ها در حدود ۳۰ سال قبل از ورودشان به صنعت گزارش شده بودند و پس از بهینه‌سازی‌های شرایط انجام واکنش وارد صنعت شده‌اند. امروزه در مراکز تحقیقاتی سراسر دنیا تحقیق بر روی کاتالیست CaCl_2 به سرعت ادامه دارد. این روش با مزایای بسیار زیادی که دارد شاید در ۲۰ سال آینده جایگزین Cativa شود. روش‌های جدید تبدیل مستقیم متان به استیک اسید پی‌درپی گزارش می‌شوند.

در توضیح دیاگرام ۱ نوشتیم که کشورهای ثروتمند، فاقد ذخایر گاز طبیعی هستند اما بیشترین تولید استیک اسید جهان را در اختیار خود دارند. بر همین اساس نتیجه گرفتیم که ثروت، امروزه داشتن تکنولوژی بالاتر است نه ذخایر ارزان‌تر، چه با در نظر گرفتن کاربردهای بی‌حدی که ذخایر طبیعی دارند، نه تنها ارزان نیستند بلکه گنج‌هایی هستند که متاسفانه رایگان در اختیار کشورهای صاحب تکنولوژی‌های برتر قرار می‌گیرند.

تلاش برای بومی‌سازی تکنولوژی‌های برتر و پیشرفته مانند تکنولوژی تهیه مستقیم استیک اسید از متان در کنار داشتن ذخایر عظیم گاز طبیعی می‌تواند ایران را به یک تاز آینده اقتصاد و صنعت جهانی تبدیل کند. با داشتن دومین ذخایر گاز طبیعی جهان، کشورمان مستعد رسیدن به چنین جایگاهی است.

در راستای رسیدن جایگاه شایسته کشور، محققین و مراکز تحقیقاتی کشورمان وظیفه دارند بر روی تهیه استیک اسید تحقیقات جدی‌تری انجام دهند. دولت و سازمان‌های مسئول نیز بایستی برای تحقیق بر روی استفاده بهینه از منابع گاز ارزش بیشتری قائل شوند و حمایت‌های بیشتری از مراکز تحقیقاتی و محققین این زمینه انجام دهند.

به امید سال‌های درخشانی که نام ایران با در اختیار داشتن تکنولوژی‌های برتر بر تارک صنعت و اقتصاد جهان

بدرخشد.

مراجع:

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (vol I)
2. www.greenindustry.com
3. www.rps.psu.edu/sep98/index.html
4. H. Hoheuschutz, N. Von Kutepow, W. Himmele, *Hydrocarbon process.*, Vol. 45, 1966, pp 141.
5. D. Forster, *Adh, Organometal. Chem.* Vol. 17, 1979, pp 255.
6. *Chem. Br.* 1996, 32, 7. *Chem. Ind. (London)*, 1996, pp 483.
7. J. Green and H. Dalton, *J. Bid. Chem.*, Vol. 264, 1989, pp 17698.
8. F. Ruzicka, D. S. Huang, M. I. Donnelly and P. A. Frey, *Biochemistry*, Vol. 29, 1990, pp 1696.
9. A. S. Golstein and K. S. Drago, *J. Chem. SOC., Chem. Commun.*, 1991, pp 21.
10. Nishiguchi, T.; Nakata, K.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *Chem. Lett.* 1992, pp 1141.
11. Miyata, T.; Nakata, K.; Yamaoka, Y.; Taniguchi, Y.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *Chem. Lett.* 1993, pp 1005.
12. Nakata, K.; Miyata, T.; Jintoku, T.; Kitani, A.; Taniguchi, Y.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 66, 1993, pp 3755.
13. Nakata, K.; Yamaoka, Y.; Miyata, T.; Taniguchi, Y.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *J Organomet. Chem.* Vol. 473, 1994, pp 329.
14. Nakata, K.; Miyata, T.; Taniguchi, Y.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *J. Organomet. Chem.* Vol. 489, 1995, pp 71.
15. Fujiwara, Y.; Takaki, K.; Taniguchi, Y. *Synlett*, 1996, pp 591.
16. Kurioka, M.; Nakata, K.; Jintoku, T.; Taniguchi, Y.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *Chem. Lett.* 1995, pp 244.
17. M. Asadullah, Y. Taniguchi, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Appl. Organometal. Chem.* Vol. 12, 1998, pp 277.
19. Y. Taniguchi, T. Hayashida, H. Shibasaki, D. Piao, T. Kitamura, T. Yamaji, Y. Fujiwara, *org. lett.* Vol. 4, 1999, pp 557.