

تعیین سینتیک و شبکه واکنش فرایند بهبود کیفیت سوخت‌های زیستی به دست آمده از لیگنین در حضور هیدروژن

مجید سعیدی*، آنتیا پارسایی

دانشگاه تهران، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، بهبود کیفیت سوخت سیکلو هگزانون به عنوان نماینده‌ای از سوخت‌های زیستی به دست آمده از لیگنین در فرایند تصفیه هیدروژنی در حضور کاتالیست $Pt/\gamma-Al_2O_3$ با استفاده از واکنشگاه پیوسته بستر ثابت در بازه دمایی $573-673\text{ K}$ ، فشار 14 bar و سرعت فضایی در بازه‌ی (گرم کاتالیست $h \times$ / گرم سیکلو هگزانون) $3-120$ بررسی شد. به منظور تعیین شبکه و سینتیک واکنش‌ها، میزان تبدیل سیکلو هگزانون و انتخاب پذیری به فرآورده‌ها در شرایط عملیاتی گسترده ارزیابی شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد شبکه‌ی اصلی واکنش تصفیه هیدروژنی سیکلو هگزانون از فرایندهای هیدروژناسیون، دی هیدروژناسیون، فرایند تراکم، بالاترین انرژی فعال‌سازی ظاهری را دارد. بررسی‌های سینتیکی نشان داد در بین فرایندهای گوناگون، فرایند تراکم، بالاترین انرژی فعال‌سازی ظاهری را دارد. بررسی‌های آزمایشگاهی نشان داد انرژی فعال‌سازی ظاهری مربوط به تولید فنول، به عنوان یکی از فرآورده‌های اصلی این فرایند برابر با 17 kJ/mol می‌باشد. همچنین میزان ثابت سرعت شبه مرتبه اول برای تشکیل فرآورده‌های اصلی تبدیل سیکلو هگزانون، به صورت فنول < 2 - سیکلو هگزیلیدن سیکلو هگزان $1-1$ - اون < 2 - متیل فنون $<$ سیکلو هگزیل بنزن $<$ سیکلو هگزان $<$ بی فنیل < 2 - سیکلو هگزن $1-1$ - اون < 2 - سیکلو هگزیل سیکلو هگزان $1-1$ - اون < 2 - فنیل فنول $<$ سیکلو هگزن < 2 - سیکلو هگزیل فنول می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: زیست توده؛ سوخت زیستی؛ تصفیه هیدروژنی؛ سینتیک واکنش؛ لیگنین؛ سیکلو هگزانون.

KEYWORDS: Biomass, Bio-oil; Hydrotreating; Reaction kinetics; Lignin; Cyclohexanone.

مقدمه

گرما داده می‌شود و به فرآورده‌هایی با غلظت‌های بالای اکسیژن تبدیل می‌شود [۶]. سوخت‌های زیستی به دست آمده از این فرایند به دلیل چگالی پایین انرژی، گرانبوی بالا، پایداری شیمیایی و واکنش ناپذیری با سایر هیدروکربن‌ها، نیازمند به بهبود کیفیت پیش از استفاده به عنوان سوخت می‌باشند [۷]. طی فرایند تصفیه هیدروژنی کاتالیستی، با حذف اکسیژن از ساختار سوخت‌های زیستی، سوختی با ویژگی‌های دلخواه تولید خواهد شد [۸-۱۰].

امروزه به دلیل معیارهای زیست‌محیطی و کمبود منابع‌های انرژی، پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه جایگزینی سوخت‌های فسیلی با سوخت‌های زیستی صورت گرفته است [۱]. لیگنین یکی از کم کاربردترین زیست‌توده‌ها می‌باشد که به مقدارهای فراوانی موجود است. لیگنین شامل واحدهای آروماتیکی در یک ساختار پلیمری است و به همین دلیل شباهت ساختاری زیادی به نفت خام دارد [۲-۵]. در فرایند پیرولیز، لیگنین در غیاب هوا تا دمای $800-650\text{ K}$

*عده دار مکاتبات

+E-mail: majid.saidi@ut.ac.ir , majid.saidi@khayam.ut.ac.ir

بررسی نمودند [۱۸]. هیدرودی اکسیژناسیون سیکلوهگزان منجر به تشکیل سیکلوهگزان شود که در ادامه به بنزن تبدیل می‌شود. از نتیجه‌ها اینطور بر می‌آید که کاتالیست‌های دارای مولیبدن در فشارهای جزئی پایین هیدروژن نسبت به شکستن پیوند C-O انتخاب پذیرند. بررسی بهبود کاتالیستی سیکلوهگزانون در حضور کاتالیست نیکل توسط مایر^(۸)، شین و کیان^(۹) نشان داد فرآورده‌های عمده‌ی این فرایند سیکلوهگزانون، فنول، بنزن، سیکلوهگزان و سیکلوهگزان هستند [۱۹،۲۰]. در میان کاتالیست‌هایی که برای تصفیه هیدروژنی سیکلوهگزانون بررسی شده‌اند، فلزهای نجیبی از جمله پلاتین می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند که فعالیت زیادی برای HDO و هیدروژناسیون حلقه‌ی آروماتیک نشان می‌دهند [۲۱-۲۳]. در نتیجه در این پژوهش از کاتالیست Pt/ γ -Al₂O₃ استفاده شده است. به منظور شناسایی مسیر انجام واکنش و تعیین سرعت واکنش‌های اصلی، نتیجه‌ها در شرایط گوناگون عملیاتی تعیین شده است. نتیجه‌های ارایه شده در این مقاله می‌تواند به منظور توسعه‌ی فرایند تولید سوخت‌هایی مانند سوخت جت و سوخت‌های دیزلی برگرفته از لیگنین، به کار برده شود.

بخش تجربی

مواد

سیکلوهگزانون (۹۹٫۸٪) از مرک تهیه شد. مواد استاندارد استفاده شده برای شناسایی فراوان‌ترین فرآورده‌های واکنش کاتالیستی این آزمایش برگرفته از فرآورده‌های سیگما آلدريج می‌باشد. کاتالیست پودری Pt/ γ -Al₂O₃ (>۱۰ mesh) دارای ۱٪ وزنی پلاتین از سیگما آلدريج تهیه شد. سطح کاتالیست (BET)^(۱۰) اندازه‌گیری شده با میکرومتر ASAP 2020/g برابر با ۱ m² ± ۰٫۰۶ بود و پخش پلاتین با جذب شیمیایی هیدروژن با آنالیزگر Micromeritics Autochem II Chemisorption با در نظر گرفتن استوکیومتری یک اتم هیدروژن به یک اتم پلاتین، برابر با ۰٫۲۵ بود.

آزمون کاتالیست

نخست پودر Pt/ γ -Al₂O₃ با ۲ ذره‌های نامتخلخل و بی اثر

شیمی بهبود کاتالیستی ترکیب‌های سوخت‌های زیستی مشتق شده از لیگنین به طور ویژه بر آروماتیک‌ها تمرکز دارد و جانشین‌هایی مانند گروه -OH و -OCH₃ شامل فنول‌ها، انیسول و گواياکول^(۱) را به هم پیوند می‌دهد [۱۱-۱۳]. یکی از فرآورده‌های تبدیل این ترکیب‌ها با هیدروژن سیکلوهگزانون است و در این پژوهش واکنش کاتالیستی سیکلوهگزانون با هیدروژن به طور کمی بررسی شده است. هدف اصلی این پژوهش بررسی شبکه‌ی واکنش تبدیل سیکلوهگزانون با هیدروژن و ارایه‌ی مبنایی کمی برای آن، و همچنین تعیین سرعت واکنش‌های اصلی در حضور کاتالیست Pt/ γ -Al₂O₃

تبدیل کاتالیستی سیکلوهگزانون با کاتالیست Pt/ γ -Al₂O₃ در حضور هیدروژن توسط نیمان و ودیونگ^(۲) بررسی شده است. نتیجه‌های ارایه شده توسط این گروه نشان می‌دهد واکنش‌های اصلی فرایند شامل هیدروژناسیون، دی‌هیدروژناسیون، هیدرودی-اکسیژناسیون (HDO)، آب‌زدایی، ایزومریزاسیون، آلکیلاسیون و تراکم است. آلوارز و همکاران^(۳) طرح واکنشی برای انتقال سیکلوهگزانون کاتالیز شده با Pt/HZSM-5 ارایه دادند [۱۴]. آن‌ها شاهد تشکیل فرآورده‌هایی از خانواده ی C₆ حلقوی و C₁₂ هیدروکربن‌های دو حلقه‌ای، کتون‌های سه حلقه‌ای، سیکلوهگزانیل سیکلوهگزانون، سیکلوهگزیل، سیکلوهگزانون و فیل سیکلوهگزانون بودند. در پژوهش همانند دیگری، سیلوا و همکاران^(۴) دیدند که سیکلوهگزانون طی مرحله‌های تراکم آلدولی، آب‌زدایی شده و طی فرایند هیدروژناسیون بر روی کاتالیست دو عاملی Pt/HFAU به هگزیل سیکلوهگزانون تبدیل می‌شود [۱۵]. اولیوا و همکاران^(۵) از کاتالیست سولفیدی Ni/W برای هیدروژناسیون سیکلوهگزانون استفاده کردند و نشان دادند که این سولفیدهای دوتایی واکنش‌پذیرتر از سولفیدهای یگانه هستند [۱۶]. آن‌ها شاهد انتخاب‌پذیری بالای سیکلوهگزان بودند. پراسومسری و همکاران^(۶) برای تهیه‌ی هیدروکربن‌های سیر نشده از کاتالیست MoO₂ در HDO سیکلوهگزانون استفاده کردند [۱۷]. دوراند و همکاران^(۷) فرایند هیدروژنی گوگردزدایی با کاتالیزگر سولفیدی NiO-MoO₃/ γ -Al₂O₃ برای HDO گروهی از الکل‌ها و کتون‌ها (از جمله سیکلوهگزانون) را

(۱) Guaiacol

(۲) Nimmanwudipong et al.

(۳) Alvarez et al.

(۴) Silva et al.

(۵) Olivas et al.

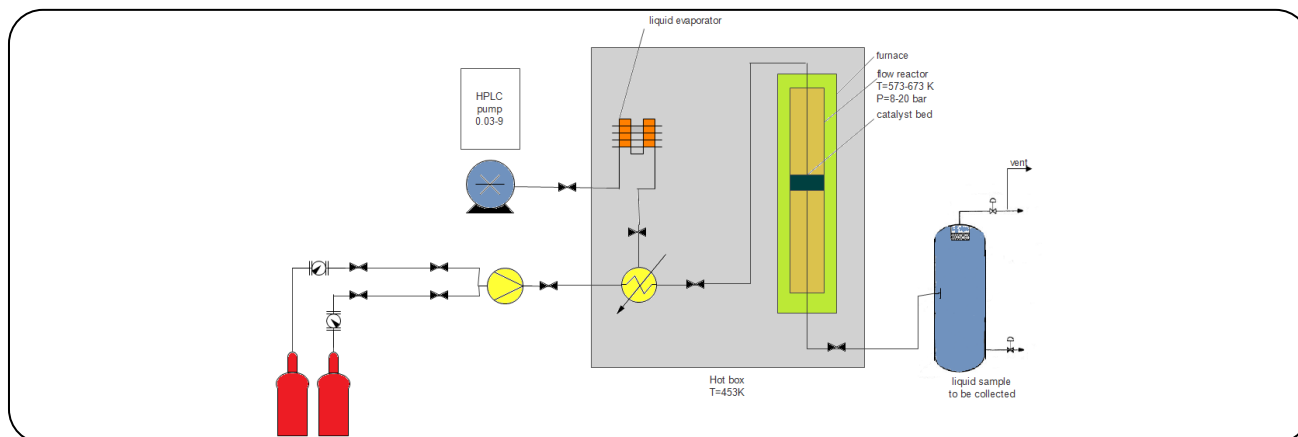
(۶) Prasomsri et al.

(۷) Durand et al.

(۸) Maier et al.

(۹) Shin and Keane

(۱۰) Brunauer-Emmett-Teller (BET)



شکل ۱- نمای از سامانه آزمایشگاهی واکنشگاه پیوسته بستر کاتالیستی ثابت

که در دمای ۲۸۰-۲۷۵ K عمل می‌کند، می‌شوند. این سامانه، چگالش مایع‌ها را در دمای پایین امکان پذیر می‌کند. فراورده‌ی مایع تولید شده در فاصله‌های زمانی معین، جمع‌آوری و توزین می‌شود.

آنالیز فراورده‌ها

اسپکترومتر جرمی کروماتوگرافی گازی (GC-MS) شیمیدوز QP 50/50 برای آنالیز فراورده‌های مایع استفاده شد که با ستون موبینگ SGE BPX5 با گاز هلیم (۵۰ mL/min) به عنوان گاز حامل تجهیز شده است. قله‌ها در کروماتوگرام بر اساس تطابق با طیف جرمی کتابخانه‌ی وایلی^(۲) شناسایی شده است. فراورده‌های مایع، با استون رقیق شدند تا تشکیل یک فاز دهند و سپس فراورده‌های مایع توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی بروکر ۴۵۰ تجهیز شده با شناسگر یونیزاسیون شعله کیفیت سنجی شد. دستگاه کروماتوگرافی گازی با ستون موبینگ (۰/۲۵ μm × ۳۰ m × ۰/۳۲ mm) اپتیم ۵ ماکری - نیجل^(۳) تجهیز شد. پارامترهای کروماتوگرافی گازی بدین ترتیب می‌باشند: دمای دتکتور: ۵۴۸ K، دمای تزریق کننده: ۵۷۳ K، دمای برنامه در ۳۲۳ K با سیر صعودی k/min: ۲۰، حجم نمونه ۰/۵ μL و نرخ جریان گازها به این ترتیب است: H₂ ۳۰ mL/min؛ هوا ۳۰۰ mL/min. نرخ جریان آرگون به عنوان گاز حامل درون ستون ثابت بوده و به همراه جریان جبرانی به نرخ جریان ترکیبی ۳۰ mL/min می‌رسد. میزان تبدیل سیکلوهگزانون، بر اساس نرخ جریان سیکلوهگزانون مایع به درون

α-Al₂O₃ مخلوط و بر روی صفحه‌ی متخلخل درون واکنشگاه گذاشته شد. سپس به همراه تعداد مول مساوی H₂ + N₂ و شدت جریان ۲۰ L(NTP)/h تا دمای مورد نیاز واکنش گرم شده و پیش از آغاز جریان، واکنشگاه به مدت ۳۰ دقیقه در این دما نگه داشته شد. کاتالیست تازه (۲/۰۰-۰/۲۵) برای هر آزمایش استفاده شد و هر آزمایش به طور پیوسته ۶ ساعت انجام شد. نرخ جریان سیکلوهگزانون مایع در بازه‌ی ۰/۵ - ۰/۰۳ mL/min و نرخ جریان گازهای N₂ و H₂ هر کدام ۲۰ L(NTP)/h بود. سرعت فضایی بر مبنای جرم در بازه‌ی ۱۲۰-۳/۸ (گرم کاتالیست × h / گرم سیکلوهگزانون) است که بسته به تغییر جرم کاتالیست و نرخ جریان مایع متغیر است.

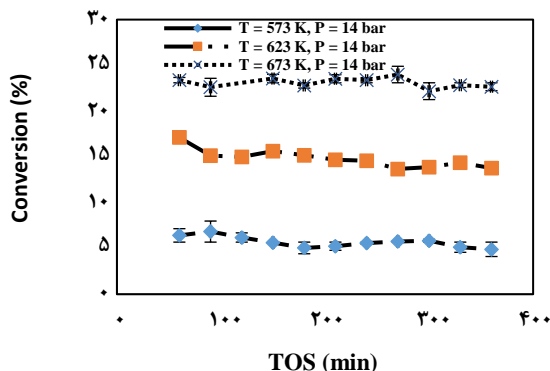
سامانه آزمایشگاهی

شکل ۱ نمای از واکنشگاه پیوسته بستر کاتالیستی ثابت بر روی صفحه متخلخل را نشان می‌دهد. جریان گازهای واکنش‌دهنده (N₂ گاز حامل و H₂ گاز واکنش‌دهنده) توسط کنترل‌های جریان به درون واکنشگاه وارد می‌شوند. سیکلوهگزانون مایع توسط پمپ جابه‌جایی مثبت^(۱) کروماتوگرافی با کارایی بالا در بازه‌ی ۰/۵ - ۰/۰۳ mL/min به درون واکنشگاه تزریق می‌شود. جریان مایع و بخار به درون محفظه داغ که شامل یک گرمکن الکتریکی و یک کنترل کننده است وارد می‌شود تا کلیه مواد تبخیر شوند و با حفظ دمای خط‌های جریان در ۴۵۳ K از چگالش در خطوط لوله جلوگیری می‌شود. در خروجی واکنشگاه، فراورده‌ها وارد یک جداکننده‌ی گاز - مایع

(۱) Made by Gilson (Model 307)

(۲) Wiley library

(۳) Macherey-Nagel



شکل ۲- تبدیل سیکلوهگزانون کاتالیز شده با $Pt/\gamma-Al_2O_3$ در واکنشگاه جریان با سرعت فضایی (گرم کاتالیست $\times h$ / گرم سیکلوهگزانون) $3/8$.

که کاتالیست به آهستگی غیر فعال می‌شود. طی برون‌یابی خطی ساده تا TOS صفر، میزان تبدیل اولیه تعیین می‌شود. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد که میزان تبدیل اولیه در سرعت فضایی (گرم کاتالیست $\times h$ / گرم سیکلوهگزانون) $3/8$ ، 573 K و 14 bar ، برابر با 7% است. با افزایش دما به 623 K ، میزان تبدیل به 18% و با افزایش دما به 673 K ، میزان تبدیل به 25% بهبود می‌یابد.

به منظور تعیین واکنش‌های اصلی در دماهای گوناگون، میزان انتخاب‌پذیری تشکیل فراورده‌های گوناگون در میزان تبدیل‌های پایین تعیین و در جدول ۱ خلاصه شده است. تشکیل فنول از سیکلوهگزانون نشانگر انجام واکنش دی‌هیدروژناسیون است. همچنین واکنش هیدرودی‌اکسیژناسیون (HDO) نیز نوع دیگری از واکنش است که به تشکیل بنزن از فنول مربوط می‌شود. مشاهده‌ی فراورده‌های دو حلقه‌ای نشانگر انجام واکنش تراکم دو مولکول سیکلوهگزانون یا فراورده‌های تبدیل سیکلوهگزانون مانند بنزن، سیکلوهگزن و ... است. همچنین حذف اکسیژن از ساختار سیکلوهگزانون به صورت تشکیل مولکول آب بدون نیاز به گاز هیدروژن طی فرایند آگیری صورت می‌پذیرد.

تعیین شبکه واکنش

برای تعیین و مشخصه‌یابی شبکه واکنش فرایند بهبود سیکلوهگزانون کاتالیز شده با کاتالیست $Pt/\gamma-Al_2O_3$ در حضور گاز هیدروژن در دمای $573-673\text{ K}$ و 1 bar ، انتخاب‌پذیری تولید فراورده‌های اصلی بر اساس میزان تبدیل سیکلوهگزانون

واکنشگاه و نرخ جریان مایع چگالیده و جریان فراورده‌گازی، از آنالیز چگالنده و فراورده تعیین می‌شود. میزان تبدیل (X) و انتخاب‌پذیری نسبت به فراورده‌های متفاوت i (S_i) بر اساس رابطه‌های زیر تعیین می‌شوند:

$$X = \frac{\text{خروجی} \cdot (\text{مول سیکلوهگزانون}) - (\text{مول سیکلوهگزانون ورودی})}{\text{ورودی} \cdot (\text{مول سیکلوهگزانون})} \quad (1)$$

$$S_i = \frac{\text{نرخ مولی فراورده‌ی ورودی جریان } i}{\text{نرخ جریان مولی سیکلوهگزانون مصرف شده}} \quad (2)$$

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌ها

آنالیز فراورده‌های تبدیل کاتالیستی سیکلوهگزانون در حضور کاتالیست $Pt/\gamma-Al_2O_3$ و گاز هیدروژن در دمای $573-673\text{ K}$ نشانگر تشکیل بیش از ده فراورده‌ی عمده از جمله بنزن، سیکلوهگزانون، سیکلوهگزن، فنول و ۲-سیکلوهگزن-۱-اون، و همچنین ترکیب‌های دو حلقه‌ای (C_{12})، شامل سیکلوهگزایل بنزن، بی‌فنیل، ۲-سیکلوهگزایل سیکلوهگزانون-۱-اون، ۲-فنیل فنول، ۲-سیکلوهگزایل فنول، و ۲-سیکلوهگزایل سیکلوهگزانون-۱-اون بود. فراورده‌های با فراوانی کم‌تر شامل سیکلوهگزانون، بی‌سیکلوهگزانون، ۲-سیکلوهگزایل سیکلوهگزانون، ۲-متیل فنال، ۲-متیل فنول، پنتیل بنزن، هگزایل بنزن، ۳-فنیل-۱،۴-سیکلوهگزادی‌ان، ۲-متیل بی‌فنیل، ۴-متیل بی‌فنیل، آنتراسن، ۲-۱-سیکلوهگزن-۱-ایل) سیکلوهگزانون، ۲۰ فنیل سیکلوهگزانون و آب می‌باشند [۲۶-۳۳]. نتیجه‌های واکنش تبدیل سیکلوهگزانون نشانگر نبود وابستگی کاتالیست به جرم (در بازه‌ی $2/00-0/25$) و مقدارهای مشخص سرعت فضایی (WHSV) در بازه‌ی (گرم کاتالیست $\times h$ / گرم سیکلوهگزانون) $120-3/8$ می‌باشد. از هدف‌های این آزمایش، تعیین مسیر انجام واکنش و تعیین سرعت واکنش تبدیل سیکلوهگزانون در حضور گاز هیدروژن بود. همه آزمایش‌ها در زمان‌های کوتاه، به منظور جلوگیری از غیر فعال شدن کاتالیست، با نمونه‌های تازه‌ی آن انجام گرفتند.

تبدیل سیکلوهگزانون نسبت به زمان

تبدیل سیکلوهگزانون به عنوان تابعی از زمان - جریان (TOS)^(۱) در دمای عملکردهای گوناگون ارایه شده در شکل ۲ نشان می‌دهد

(۱) Time on Stream

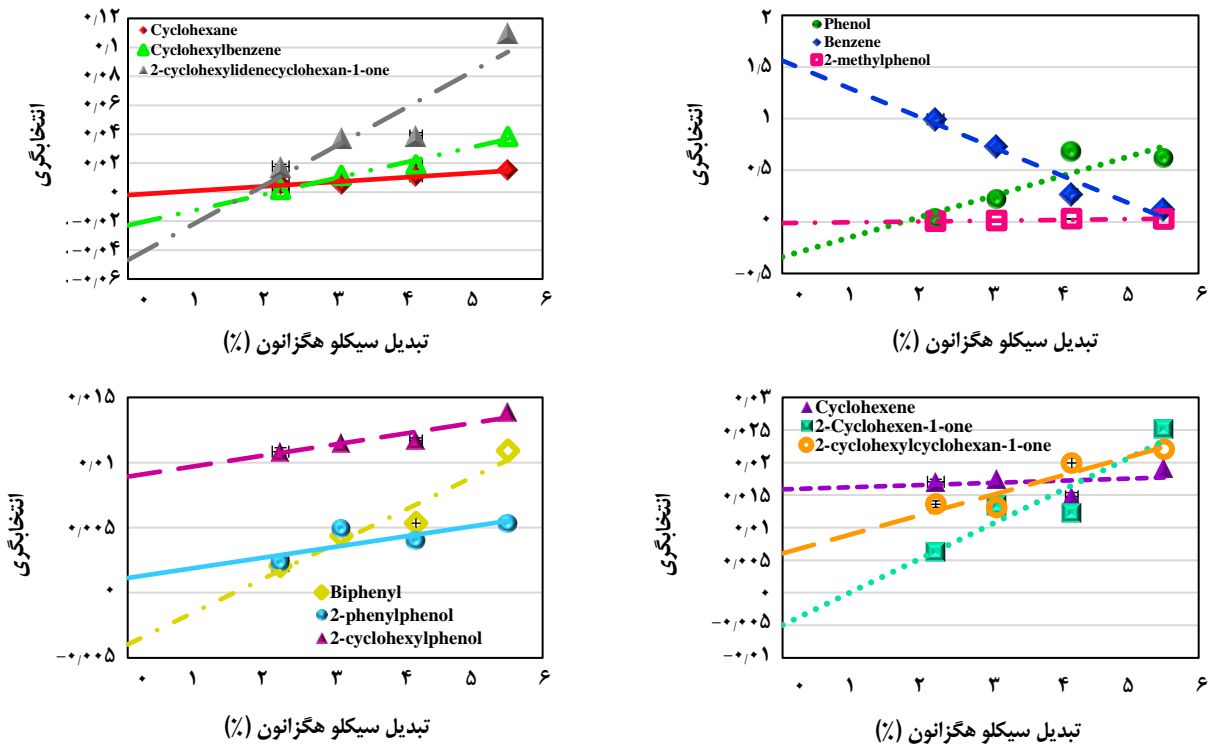
جدول ۱- انتخاب پذیری اولیه فراورده‌های اصلی در سرعت فضایی (گرم کاتالیست $\times h$ / گرم سیکلوهگزانون) $3/8$ و 14 bar .

انتخاب پذیری در $P=14 \text{ bar}$ و $T=673 \text{ K}$	انتخاب پذیری در $P=14 \text{ bar}$ و $T=623 \text{ K}$	انتخاب پذیری در $P=14 \text{ bar}$ و $T=573 \text{ K}$	فراورده
۰/۹۹	۰/۸۸	۰/۸۳	بنزن
۰/۰۳۱	۰/۰۱۷	۰/۰۲۴	سیکلوهگزن
۰/۰۲۰	۰/۰۲۳	۰/۰۰۴	سیکلوهگزان
۰/۰۱۲	۰/۰۱۴	۰/۰۰۷	۲-سیکلوهگزن-۱-اون
۰/۹۷۶	۰/۶۳	۰/۱۲۶	فنول
۰/۱۱	۰/۰۳۶	۰/۰۰۵	۲-متیل فنول
۰/۰۰۶	۰/۰۰۵	۰/۰۵۲	سیکلوهگزیل بنزن
۰/۰۲۶	۰/۰۲۲	۰/۰۲۰	بی فنیل
۰/۰۲۹	۰/۰۱۰	۰/۰۰۰	۲-سیکلوهگزیل سیکلوهگزان-۱-اون
۰/۰۴۴	۰/۰۰۵	۰/۰۱۷	۲-سیکلوهگزیلیدین سیکلوهگزان-۱-اون
۰/۰۴۲	۰/۰۰۵	۰/۰۱۸	۲-سیکلوهگزیل فنول
۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	۲-فنیل فنول

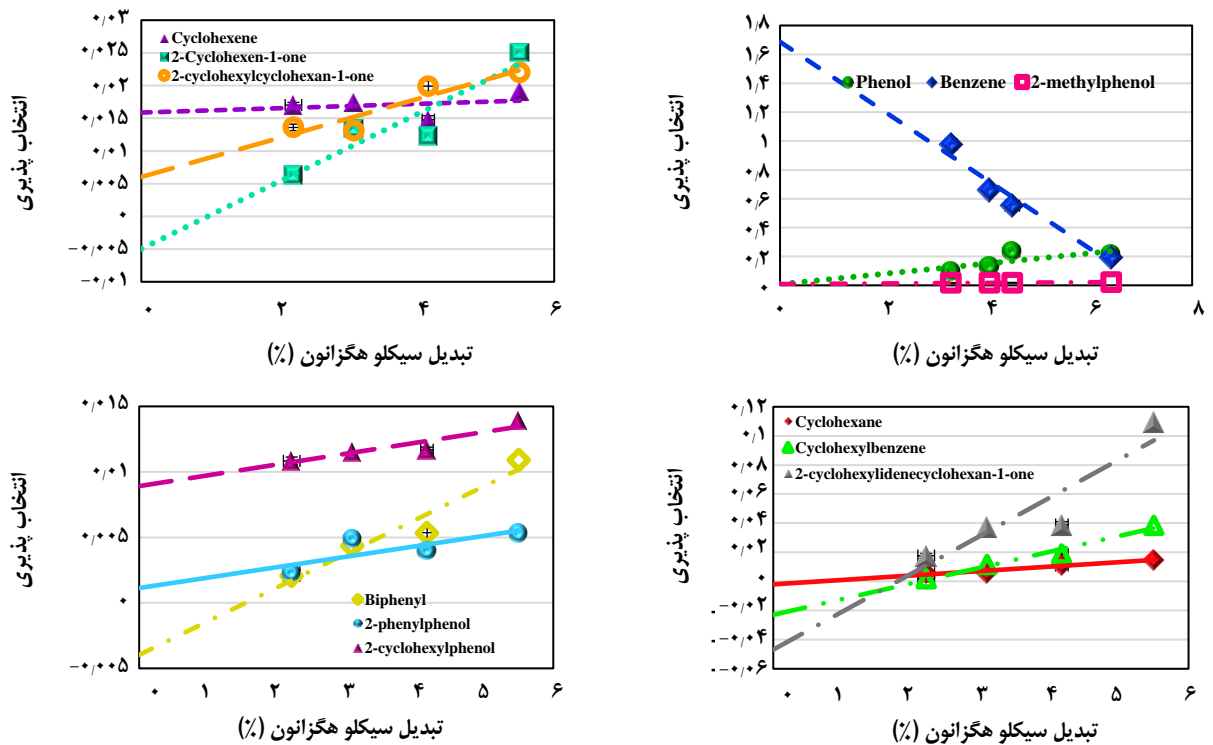
یک حد واسط واکنش پذیر است که به مواد دیگر از جمله سیکلوهگزن و سیکلوهگزان تبدیل می شود. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد بنزن و فنول در میان فراورده‌های اصلی، دارای بیش‌ترین میزان انتخاب پذیری می‌باشند.

برای تعیین سرعت اولیه واکنش‌هایی که فراورده‌های اصلی در آن تولید می‌شوند، نمودار میزان تبدیل سیکلوهگزانون به هر یک از فراورده‌های اصلی به عنوان تابعی از عکس سرعت فضایی رسم شد. شکل ۶ میزان تبدیل سیکلوهگزانون به فنول بر اساس وارون سرعت فضایی در دما و فشار 573 K و 14 bar را نشان می‌دهد. همان‌گونه که نمودار تبدیل بر حسب وارون سرعت فضایی نشان می‌دهد، نتیجه‌ها در خط راستی که از مبدا می‌گذرد قرار دارند. در نتیجه این واکنش از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند و شیب این خط سرعت واکنش را نشان می‌دهد. برای تحلیل و ساده‌سازی نتیجه‌ها، واکنش‌های اصلی انجام شده در بهبود سیکلوهگزانون به صورت واکنش‌های مرتبه اول در نظر گرفته شده‌اند. معادله‌های (۳) تا (۷) روند محاسبه ثابت‌های سرعت مرتبه اول هر یک از واکنش‌های انجام شده در شبکه را ارائه می‌نماید:

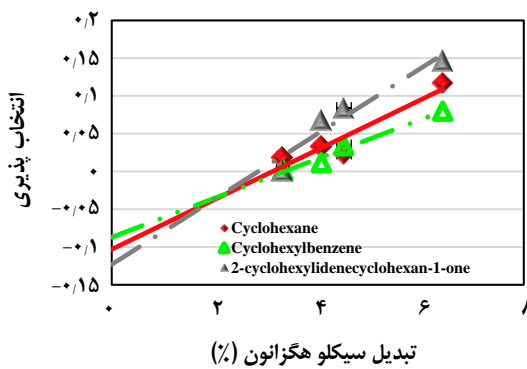
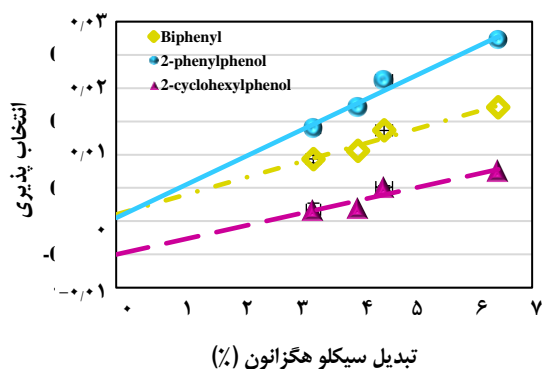
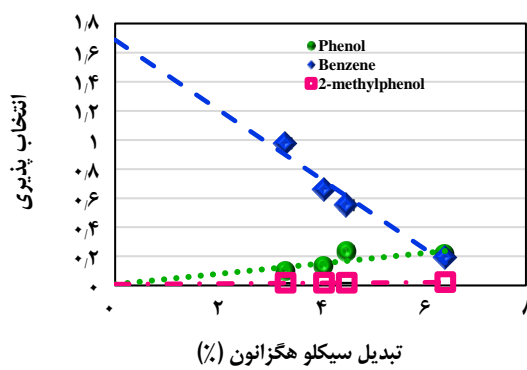
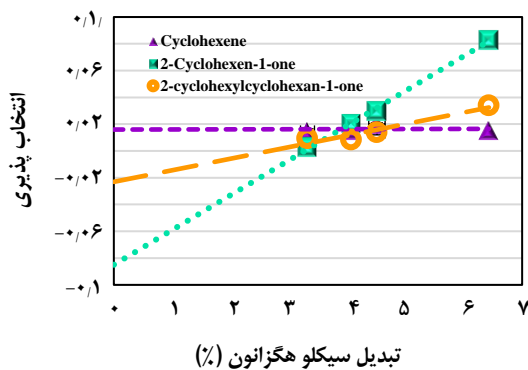
بررسی شده است. در نمودارهای میزان تبدیل سیکلوهگزانون - انتخاب‌پذیری تولید فراورده‌ی (شکل‌های ۳ تا ۵)، مقدارهای مثبت انتخاب‌پذیری در میزان تبدیل نزدیک صفر (تقاطع مثبت نمودار انتخاب‌پذیری - تبدیل با محور عمودی) نشانگر تولید آن فراورده در ابتدای واکنش و در نتیجه فراورده‌ی اولیه است. همچنین فراورده‌های غیر اولیه بر اساس انتخاب‌پذیری صفر یا منفی در میزان تبدیل نزدیک صفر (تقاطع نزدیک به صفر یا منفی) تعیین می‌شوند، بدین معنی که آن فراورده در آغاز فرایند تشکیل نمی‌شود و در ادامه فرایند از تبدیل فراورده‌های اولیه به دست می‌آید. بررسی نتیجه‌های نمودار تبدیل - انتخاب‌پذیری در دمای 573 K ، 623 K و 673 K نشان می‌دهند که بنزن و سیکلوهگزن فراورده‌های اولیه، فنول، ۲-سیکلوهگزن-۱-اون، ۲-سیکلوهگزیل سیکلوهگزان-۱-اون، سیکلوهگزیل بنزن، ۲-سیکلوهگزیلیدین سیکلوهگزان-۱-اون، سیکلوهگزان، ۲-سیکلوهگزیل فنول، بی فنیل و ۲-فنیل فنول فراورده‌های غیر اولیه می‌باشند. همان‌گونه که در شکل‌های ۳ تا ۵ نشان داده شده است، انتخاب‌پذیری تشکیل بنزن با افزایش میزان تبدیل سیکلوهگزانون کاهش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که بنزن



شکل ۳- انتخاب پذیری برای تشکیل فرآورده‌های به دست آمده در تبدیل سیکلو هگزانون کاتالیز شده با Pt/γAl₂O₃ در حضور گاز هیدروژن در T=۵۷۳K و P=۱۴bar.



شکل ۴- انتخاب پذیری برای تشکیل فرآورده‌های به دست آمده در تبدیل سیکلو هگزانون کاتالیز شده با Pt/γAl₂O₃ در حضور گاز هیدروژن در T=۶۲۳K و P=۱۴bar.



شکل ۵ - انتخاب پذیری برای تشکیل فراورده‌های به دست آمده در تبدیل سیکلو هگزانون کاتالیز شده با $Pt/\gamma Al_2O_3$ در حضور گاز هیدروژن در $T=673K$ و $P=14bar$.

فراورده‌ها به صورت فراورده اولیه نبوده و سرعت و همچنین ثابت‌های سرعت تجربی می‌باشند، که نشانگر این است که واکنش‌ها در شبکه‌ی پیچیده‌ای در حال انجام است. به عنوان نمونه فنول می‌تواند در یک واکنش تولید و بی‌درنگ در واکنش دیگر به سایر فراورده‌ها تبدیل شود. سرعت تشکیل فراورده‌های اصلی به ترتیب فنول ۲-سیکلو هگزیلیدن سیکلو هگزان-۱-اون < ۲-متیل فنول < سیکلو هگزیل بنزن < سیکلو هگزان < بی فنیل < ۲-سیکلو هگزان-۱-اون < سیکلو هگزیل سیکلو هگزان-۱-اون < ۲-فنیل فنول < سیکلو هگزان < ۲-سیکلو هگزیل فنول می‌باشد.

این ثابت‌های سرعت ظاهری طبق رابطه‌ی آرنیوس برای تخمین انرژی فعال سازی ظاهری واکنش‌های اصلی استفاده شد. در میان انواع گوناگون واکنش‌ها، پایین‌ترین و بالاترین انرژی فعال سازی مربوط به واکنش‌های منجر به تشکیل فنول ۲-سیکلو هگزیل سیکلو هگزان-۱-اون می‌باشد. انرژی فعال سازی ظاهری برای تشکیل سیکلو هگزان و سیکلو هگزان به عنوان فراورده‌های اصلی فرایند هیدرودی اکسیژناسیون در حدود $100 kJ/mol$ و $76 kJ/mol$ می‌باشد.

$$r_i = \frac{dc_i}{d(c_{Cyclohexanone} / W H S V)} = k_i c_{Cyclohexanone} \quad (3)$$

$$c_i = c_{Cyclohexanone} X_i \quad (4)$$

$$c_{Cyclohexanone} = c_{Cyclohexanone} (1 - X_i) \quad (5)$$

$$r_i = \frac{dX_i}{d(c_{Cyclohexanone} / W H S V)} = k_i (1 - X_i) \quad (6)$$

$$\ln(1 - X_i) = -k_i (c_{Cyclohexanone} / W H S V) \quad (7)$$

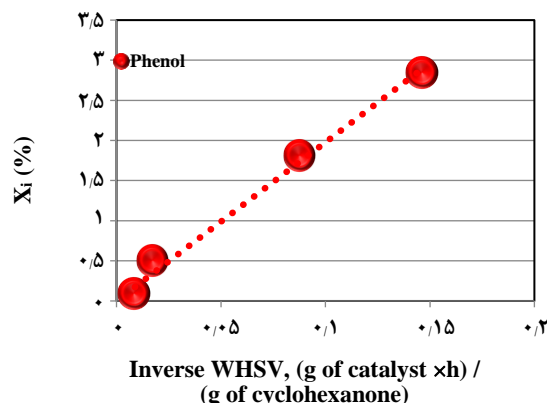
خلاصه‌ای از سرعت واکنش تشکیل فراورده‌های اصلی در دماهای گوناگون در جدول ۲ ارائه شده است و ثابت‌های سرعت مربوطه به واکنش تولید هر فراورده در جدول ۳ گزارش شده است. همان گونه که انتظار می‌رود سرعت‌ها و ثابت‌های سرعت با افزایش دما، افزایش می‌یابند. به طور نمونه با افزایش دما از $573 K$ به $673 K$ سرعت تولید فنول به عنوان یک فراورده‌ی اصلی از $(h \times \text{گرم کاتالیست})/مول$ $10^{-3} \times 1/97$ به $10^{-3} \times 3/0.8$ افزایش یافت. ولی تجزیه و تحلیل نتیجه‌ها در این پژوهش نشان می‌دهد که همه‌ی

بنابراین، پیشنهاد می‌شود که این فرآورده طی یک یا بیش‌تر از یک مسیر تشکیل می‌شود ولی اطلاعات پایه برای شناسایی آن در اختیار نمی‌باشد. برعکس، نتیجه‌های آرایه شده نشان‌دهنده تولید بنزن به عنوان یک فرآورده‌ی اولیه است ولی می‌دانیم تولید بنزن هم از طریق هیدروژن‌زدایی حلقه و هم از شکستن پیوند کربن - اکسیژن می‌باشد. بنزن فرآورده‌ای غیر اولیه بوده و پیش‌بینی می‌شود که به سرعت از یک یا چند حد واسط تشکیل شود. فنول فرآورده‌ی عمده‌ای است که ما به طور قطع آن را اولیه می‌دانیم، در حالی که نمودارهای انتخاب پذیری - تبدیل نشان می‌دهد که فنول مانند سیکلوهگزانونول از تبدیل چند حد واسط تشکیل شده است.

نشانه‌ی واکنش‌های تراکم، تشکیل ترکیب‌های ۱۲ کربنی دو حلقه‌ای به عنوان فرآورده‌های اصلی می‌باشد. پیش‌بینی می‌شود سیکلوهگزن به عنوان یک حدواسط در واکنش تراکم با سیکلوهگزانون شرکت کرده و ۲-سیکلوهگزیل سیکلوهگزان-۱-اون را تشکیل می‌دهد. افزون بر این سیکلوهگزیلیدن سیکلوهگزان-۱-اون که در اثر تراکم آلدولی سیکلوهگزانون تشکیل می‌شود می‌تواند در اثر هیدروژن‌زدایی، به فرآورده‌ی ۲-فنیل فنول تبدیل شود. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده این‌گونه استنتاج می‌شود که سیکلوهگزیل بنزن به عنوان فرآورده‌ی اصلی دیگر می‌تواند از واکنش آلکیلاسیون بنزن و سیکلوهگزن تشکیل شده و در ادامه در اثر هیدروژن‌زدایی سیکلوهگزیل بنزن، فرآورده‌ی بی‌فنیل تشکیل شود. بی‌فنیل می‌تواند از واکنش هیدرودی‌اکسیژناسیون ۲-فنیل فنول تولید شود و ۲-سیکلوهگزیل فنول می‌تواند از آلکیلشن فنول و سیکلوهگزن تشکیل شود [۶۰،۱۴]. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش، شبکه کلی واکنش پیشنهاد شده به صورت شبکه آرایه شده در شکل ۷ می‌باشد. پیش‌بینی می‌شود که واکنش‌های آلکیلاسیون و تراکم در حضور ناحیه‌های اسیدی کاتالیست یعنی بخش γ - Al_2O_3 انجام شوند و پلاتین واکنش‌های هیدرودی‌اکسیژناسیون و هیدروژناسیون حلقه‌ی آروماتیک را کاتالیز می‌نماید [۱۳-۱۰].

نتیجه‌گیری

بهبود کاتالیستی سیکلوهگزانون با کاتالیست Pt/γ - Al_2O_3 در حضور گاز هیدروژن منجر به تشکیل بنزن، سیکلوهگزن، فنل



شکل ۶- میزان تبدیل سیکلوهگزانون به فنول بر اساس وارون سرعت فضایی در دما و فشار ۵۷۳ K و ۱۴ bar.

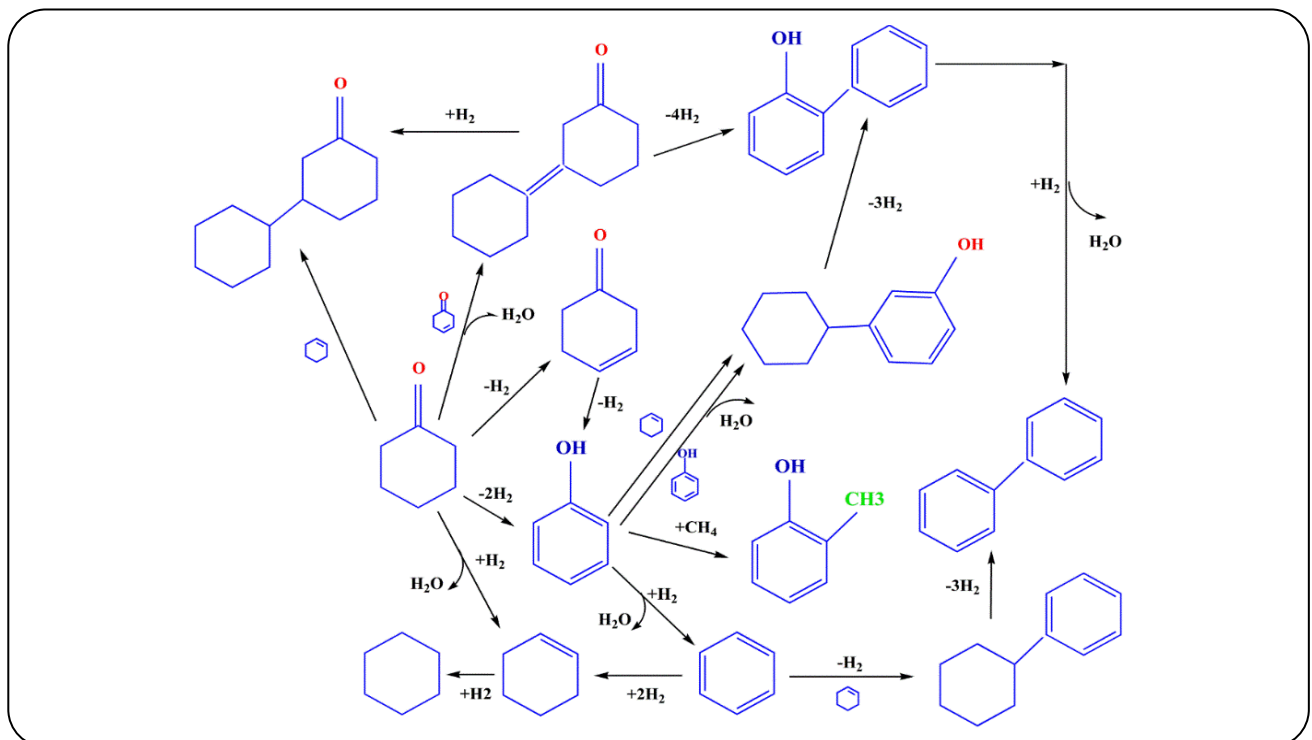
بحث

نتیجه‌های آرایه شده در این پژوهش به طور گسترده‌ای در تطابق با سایر پژوهش‌ها در این زمینه می‌باشد و اندک تفاوت موجود در فرآورده‌های اصلی به علت تفاوت در نوع کاتالیست و شرایط عملیاتی گوناگون می‌باشد [۲۰-۱۴]. در پژوهشی مرتبط با این موضوع در حضور کاتالیست Pt/γ - Al_2O_3 ، فنول به عنوان فرآورده‌ی اصلی شناخته شد (با انتخاب پذیری ۹۰٪) [۱۴]. در پژوهش مرتبط دیگر در حضور کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، سیکلوهگزان به عنوان فرآورده‌ی اصلی تولید شده است که این فرآورده در بین فرآورده‌های اصلی این پژوهش نیز دیده می‌شود [۲۰]. با این وجود، نتیجه‌های آرایه شده در پژوهش حاضر، کامل‌تر از نتیجه‌های داده شده در مقاله‌های پیشین برای تبدیل کاتالیستی سیکلوهگزانون در حضور کاتالیست Pt/γ - Al_2O_3 در شرایط تصفیه هیدروژنی می‌باشد. این نتیجه‌ها مبنایی برای یافتن انواع کلی واکنش‌ها فراهم نموده و به توضیح مسیره‌های واکنش کمک می‌کنند.

نتیجه‌های انتخاب پذیری - تبدیل آرایه شده در شکل‌های ۳ تا ۵ به منظور تشخیص فرآورده‌های اولیه و غیر اولیه استفاده شد. شایان تأکید است که در برخی موارد، اگر یک فرآورده‌ی ثانویه به سرعت از یک فرآورده‌ی اولیه تشکیل شود، ممکن است با معیار قطع کردن مثبت نمودار انتخاب پذیری - تبدیل، به نظر یک فرآورده اولیه بیاید. به طور نمونه، طبق فرض پیشین، ۲-سیکلوهگزن-۱-اون به عنوان فرآورده‌ی اولیه در اثر واکنش دی‌هیدروژناسیون سیکلوهگزانون تولید می‌شود، ولی با ارزیابی نمودار انتخاب پذیری-تبدیل در می‌یابیم که به طور تجربی، ۲-سیکلوهگزن-۱-اون یک فرآورده‌ی غیر اولیه است.

جدول ۲- سرعت تولید فراورده‌های اصلی در فرایند بهبود سیکلوهگزانون در حضور کاتالیست Pt/γ-Al₂O₃ در دماهای گوناگون.

سرعت واکنش (mol/g × h)			فراورده
T=۶۷۳ K	T=۶۲۳ K	T=۵۷۳ K	
۹/۱۴ × ۱۰ ^{-۴}	۴/۳۹ × ۱۰ ^{-۴}	۵/۱۸ × ۱۰ ^{-۵}	سیکلوهگزانون
۳/۸۱ × ۱۰ ^{-۴}	۲/۹۶ × ۱۰ ^{-۴}	۸/۲۷ × ۱۰ ^{-۵}	۲-سیکلوهگزون-۱-اون
۲/۰۶ × ۱۰ ^{-۴}	۱/۱۳ × ۱۰ ^{-۴}	۲/۲۲ × ۱۰ ^{-۵}	سیکلوهگزون
۳/۹۳ × ۱۰ ^{-۴}	۸/۷۸ × ۱۰ ^{-۵}	۲/۹۰ × ۱۰ ^{-۵}	بی فنیل
۹/۵۵ × ۱۰ ^{-۴}	۲/۲۷ × ۱۰ ^{-۴}	۹/۴۸ × ۱۰ ^{-۵}	۲-متیل فنول
۸/۱۹ × ۱۰ ^{-۴}	۲/۹۵ × ۱۰ ^{-۴}	۹/۶۷ × ۱۰ ^{-۵}	سیکلوهگزیریل بنزن
۱/۱۵ × ۱۰ ^{-۳}	۶/۱۹ × ۱۰ ^{-۴}	۲/۶۰ × ۱۰ ^{-۴}	۲-سیکلوهگزیریلیدن سیکلوهگزانون-۱-اون
۱/۳۱ × ۱۰ ^{-۴}	۱/۵۲ × ۱۰ ^{-۴}	۳/۶۷ × ۱۰ ^{-۶}	۲-سیکلوهگزیریل سیکلوهگزانون-۱-اون
۳/۰۸ × ۱۰ ^{-۳}	۲/۲۸ × ۱۰ ^{-۳}	۱/۹۷ × ۱۰ ^{-۳}	فنول
۱/۷۱ × ۱۰ ^{-۴}	۹/۶۵ × ۱۰ ^{-۵}	۹/۴۷ × ۱۰ ^{-۶}	۲-فنیل فنول
۱/۶۲ × ۱۰ ^{-۴}	۲/۷۷ × ۱۰ ^{-۵}	۲/۵۵ × ۱۰ ^{-۶}	۲-سیکلوهگزیریل فنول

شکل ۷- شبکه کلی واکنش بهبود کاتالیستی سیکلوهگزانون با کاتالیست Pt/γ- Al₂O₃ در حضور گاز هیدروژن

جدول ۳- ثابت‌های سرعت مرتبه اول و انرژی فعال‌سازی ظاهری واکنش‌های تبدیل سیکلوهگزانون در حضور گاز هیدروژن و کاتالیست $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

E, kJmol^{-1}	k_i , L/(g کاتالیست \times h)	T, K	فراروده
۷۶/۱	۱/۶۱	۵۷۳	سیکلوهگزان
	۱۰/۸	۶۲۳	
	۱۶/۷	۶۷۳	
۹۹/۸	۳/۸۲	۵۷۳	سیکلوهگزان
	۳۱/۳	۶۲۳	
	۸۳/۹	۶۷۳	
۵۶/۶	۷/۰۱	۵۷۳	۲-سیکلوهگزان-۱-اون
	۲۷/۳	۶۲۳	
	۴۰/۱	۶۷۳	
۱۷/۱	۱۸۳	۵۷۳	فنول
	۲۳۵	۶۲۳	
	۳۱۲	۶۷۳	
۷۹/۰	۸/۰۸	۵۷۳	۲-متیل فنول
	۲۰/۹	۶۲۳	
	۹۶/۹	۶۷۳	
۷۴/۰	۸/۳۵	۵۷۳	سیکلوهگزیل بنزن
	۲۷/۵	۶۲۳	
	۸۴/۳	۶۷۳	
۸۸/۷	۲/۵۴	۵۷۳	بی فنیل
	۶/۰۹	۶۲۳	
	۴۱/۹	۶۷۳	
۱۶۶/۳	۰/۲۰	۵۷۳	۲-سیکلوهگزیل سیکلوهگزان-۱-اون
	۱۱/۰	۶۲۳	
	۳۳/۵	۶۷۳	
۵۸/۰	۲۰/۱	۵۷۳	۲-سیکلوهگزیلیدن سیکلوهگزان-۱-اون
	۵۸/۳	۶۲۳	
	۱۲۲	۶۷۳	
۱۴۰/۲	۰/۲۱	۵۷۳	۲-سیکلوهگزیل فنول
	۲/۶۰	۶۲۳	
	۱۶/۵	۶۷۳	
۱۰۵/۶	۰/۶۵	۵۷۳	۲-فنیل فنول
	۸/۷۵	۶۲۳	
	۱۶/۸	۶۷۳	

آلکیلاسیون توسط ناحیه‌های اسیدی کاتالیست ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) کاتالیز شده است. همچنین با فرض واکنش‌های مرتبه اول، پارامترهای سینتیکی، شامل ثابت‌های سرعت و انرژی فعال‌سازی مربوط به شبکه واکنش ارائه شد.

۲-سیکلوهگزان-۱-اون، ۲-سیکلوهگزیل سیکلوهگزان-۱-اون، سیکلوهگزیل بنزن، ۲-سیکلوهگزیلیدن سیکلوهگزان-۱-اون، سیکلوهگزان، ۲-سیکلوهگزیل فنول، بی فنیل و ۲-فنیل فنول و دیگر فراورده‌ها می‌شوند. واکنش‌های انجام شده در فرایند بهبود کاتالیستی سیکلوهگزانون شامل هیدروژناسیون، هیدروژن‌زدایی، هیدرودی‌اکسیژناسیون، آلکیلشن و تراکم می‌باشند. پلاتین کاتالیزگر واکنش‌های هیدروژناسیون، هیدروژن‌زدایی، و هیدرودی‌اکسیژناسیون است، در حالی که واکنش‌های تراکم و

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۳/۲۰

مراجع

- [1] Saidi M., Samimi F., Karimipourfard D., Nimmanwudipong T., Gates B.C., Rahimpour M.R., *Upgrading of Lignin-Derived Bio-Oils by Catalytic Hydrodeoxygenation*, *Energy & Environmental Science*, **7**: 103-129 (2014).
- [۲] میرشکرایبی، سید احمد؛ عبدالخانی، علی؛ همزه، یحیی؛ کریمی، علی نقی؛ مقایسه ساختار شیمیایی لیگنین‌های MWL و EL استخراج شده از چوب صنوبر دلتوئیدس، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴) ۳۰: ۶۷ تا ۸۲ (۱۳۹۰).
- [۳] صابری خواه، الهام؛ ابراهیمیان پوربازاری، آزاده؛ محمدی روشنده، جمشید؛ مطالعه سینتیک لیگنین زدایی ساقه گندم در فرایند خمیر کاغذسازی با گلیسرول، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱) ۳۴: ۵۱ تا ۵۷ (۱۳۹۴).
- [۴] یونسی کرد خیلی، حامد؛ بهروز، ربیع؛ کاظمی نجفی، سعید؛ استفاده از لیگنین کرافت به روش اختلاط حلال در ترکیب ماده مرکب آرد چوب - پلی پروپیلن، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۰: ۶۹ تا ۷۶ (۱۳۹۰).
- [5] Venderbosch R.H., Ardiyanti A.R., Wildschut J., Oasmaa A., Heeres H.J., *Stabilization of Biomass-Derived Pyrolysis Oils*, *J. Chem. Technol. Biot.*, **85**: 674-686 (2010).
- [6] Busetto L., Fabbri D., Mazzoni R., Salmi M., Torri C., Zanotti V., *Application of the Shvo Catalyst in Homogeneous Hydrogenation of Bio-Oil Obtained from Pyrolysis of White Poplar: New Mild Upgrading Conditions*, *Fuel*, **90**: 1197-1207 (2011).
- [7] Majhi A., Sharma Y.K., Bal R., Behera B., Kumar J., *Upgrading of Bio-Oils over PdO/Al₂O₃ Catalyst and Fractionation*, *Fuel*, **107**: 131-137 (2013).
- [8] Crossley S., Faria J., Shen M., Resasco D.E., *Solid Nanoparticles that Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface*, *Science*, **327**: 68-72 (2010).
- [9] Perego C., Bosetti A., *Biomass to Fuels: The Role of Zeolite and Mesoporous Materials*, *Microporous and Mesoporous Materials*, **144(1)**: 28-39 (2011).
- [10] Runnebaum R.C., Nimmanwudipong T., Block D.E., Gates B.C., *Catalytic Conversion of Compounds Representative of Lignin-Derived Bio-Oils: A Reaction Network for Guaiacol, Anisole, 4-methyl anisole, and Cyclohexanone Conversion Catalyzed by Pt/ γ -Al₂O₃*, *Catal. Sci. Technol.*, **2**: 113-118 (2012).

- [11] Runnebaum R.C., Lobo-Lapidus R.J., Nimmanwudipong T., Block D.E., Gates B.C., [Conversion of Anisole Catalyzed by Platinum Supported on Alumina: The Reaction Network](#), *Energ. Fuel.*, **25**: 4776-4785 (2011).
- [12] Nimmanwudipong T., Runnebaum R., Block D., Gates B., [Catalytic Reactions of Guaiacol: Reaction Network and Evidence of Oxygen Removal in Reactions with Hydrogen](#), *Catal. Lett.* **141** (2011) 779-783.
- [13] Nimmanwudipong T., Runnebaum R., Tay K., Block D., Gates B., [Cyclohexanone Conversion Catalyzed by Pt/ \$\gamma\$ -Al₂O₃: Evidence of Oxygen Removal and Coupling Reactions](#), *Catal. Lett.* **141**: 1072-1078 (2011).
- [14] Alvarez F., Magnoux, Ribeiro F.R., Guisnet M., [Transformation of Cyclohexanone on PtHZSM5 Catalysts — Reaction Scheme](#), *J. Mol. Catal.*, **92**: 67-79 (1994).
- [15] Silva A.I., Alvarez F., Ramôa Ribeiro F., Guisnet M., [Synthesis of Cyclohexylcyclohexanone on Bifunctional Pd Faujasites: Influence of the Balance between the Acidity and the Metallic Function](#), *Catal Today.*, **60**: 311-317 (2000).
- [16] Olivas A., Samano E.C., Fuentes S., [Hydrogenation of Cyclohexanone on Nickel-Tungsten Sulfide Catalysts](#), *Appl. Catal. A-Gen.*, **220**: 279-285 (2001).
- [17] Prasomsri T., Nimmanwudipong T., Roman-Leshkov Y., [Effective Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Oxygenates into Unsaturated Hydrocarbons by MoO₃ Using Low H₂ Pressures](#), *Energ. Environ. Sci.*, **6**: 1732-1738 (2013).
- [18] Durand R., Geneste P., Moreau C., Pirat J.L., [Heterogeneous Hydrodeoxygenation of Ketones and Alcohols on Sulfided NiO-MoO₃/ \$\gamma\$ -Al₂O₃ Catalyst](#), *J. Catal.*, **90**: 147-149 (1984).
- [19] Maier W.F., Bergmann K., Bleicher W., Schleyer P.v.R., [Heterogeneous Deoxygenation of Ketones](#), *Tetrahedron Lett.*, **22**: 4227-4230 (1981).
- [20] Shin E.-J., Keane M.A., [Gas-Phase Hydrogenation/Hydrogenolysis of Phenol over Supported Nickel Catalysts](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**: 883-892 (2000).
- [21] Zhao C., Kou Y., Lemonidou A.A., Li X., Lercher J.A., [Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes](#), *Angew. Chem. Int. Edit.*, **48**: 3987-3990 (2009).
- [22] Yan N., Yuan Y., Dykeman R., Kou Y., Dyson P.J., [Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols into Alkanes by Using Nanoparticle Catalysts Combined with Brønsted Acidic Ionic Liquids](#), *Angew. Chem. Int. Edit.* **49**: 5549-5553 (2010).
- [23] Şenol O.İ., Ryymin E.M., Viljava T.R., Krause A.O.I., [Effect of Hydrogen Sulphide on the Hydrodeoxygenation of Aromatic and Aliphatic Oxygenates on Sulphided Catalysts](#), *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **277**: 107-112 (2007).