

ارتقاء کیفیت زیست سوخت‌های حاصل از پیرولیز لیگنین: فرآیند هیدرودی اکسیژناسیون انیسول با استفاده از کاتالیست پلاتین

پانته آ مرادی و مجید سعیدی*

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

تاریخ پذیرش:

تاریخ دریافت:

چکیده

در این پژوهش به بررسی فرآیند هیدرودی اکسیژناسیون کاتالیزوری انیسول مشتق شده از لیگنین بر روی کاتالیزور Pt/Al_2O_3 در دماهای ۶۷۳-۵۷۳ K، فشار ۱۴-۸ bar و سرعت فضایی $g_{\text{anisole}}/g_{\text{catalyst}} \times h_{20-3}$ در راکتور لوله‌ای با بستر ثابت در حضور گاز هیدروژن به‌عنوان یکی از واکنش‌دهنده‌ها پرداخته شده است. واکنش‌های اصلی در فرآیند تبدیل کاتالیستی انیسول، شامل هیدروژن کافت، هیدرودی اکسیژناسیون، هیدروژن زدایی و ترانس آلکیلاسیون می‌باشد. در این فرآیند، ابتدا طی واکنش هیدروژن کافت، انیسول به فنول تبدیل می‌شود. سپس، مشتقات فنولی شامل ۲-متیل فنول، ۲،۴-دی متیل فنول، ۲،۴،۵،۸-تترا متیل فنول طی فرآیندهای ترانس آلکیلاسیون و آلکیلاسیون تولید می‌شوند. بنزن نیز طی واکنش هیدرودی اکسیژناسیون تولید می‌شود. هم‌چنین، هگزا متیل بنزن به روش‌های آلکیلاسیون و هیدرودی اکسیژناسیون تشکیل می‌شود. شبکه واکنش و ثوابت سینتیکی واکنش‌ها براساس نتایج گزینش‌پذیری محصولات و میزان تبدیل انیسول، تعیین گردید. با توجه به نتایج به‌دست آمده از شبکه واکنش، فنول، ۲-متیل فنول و بنزن محصولات اولیه فرآیند هیدرودی اکسیژناسیون هستند. هم‌چنین براساس محاسبه‌های سینتیکی، تولید بنزن از سینتیک مرتبه اول پیروی نمی‌کند و تولید محصولات فنول، ۲،۴، ۶-تری متیل فنول، ۲، ۶-دی متیل فنول، ۲-متیل فنول، هگزا متیل بنزن و ۲،۴،۵،۸-تترا متیل فنول از سینتیک مرتبه اول پیروی کرده و انرژی فعال‌سازی برای تشکیل این محصولات به ترتیب $۲۵/۳ \text{ kJ/mol}$ ، $۴۰/۲ \text{ kJ/mol}$ ، $۴۳/۴ \text{ kJ/mol}$ ، $۵۵/۴ \text{ kJ/mol}$ ، $۷۰/۱ \text{ kJ/mol}$ و $۹۳/۶ \text{ kJ/mol}$ می‌باشد.

کلمات کلیدی: انیسول، ارتقا کاتالیستی، لیگنین، هیدرودی اکسیژناسیون، شبکه واکنش

مقدمه

این سوخت‌ها، هم‌چنین اثرات مخرب ناشی از انتشار گازهای گلخانه‌ای شامل CO ، SO_x و NO_x محققان بسیاری را برای تولید سوختی تجدیدپذیر و بدون آلاینده‌های زیستی تشویق کرده است.

کاهش منابع سوخت‌های فسیلی و افزایش قیمت

*مسئول مکاتبات

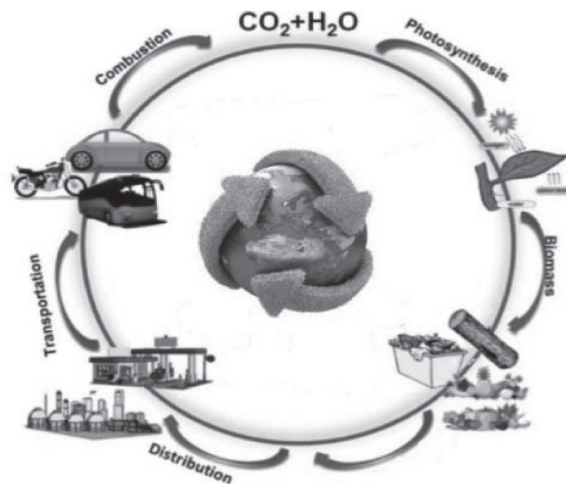
آدرس الکترونیکی

majid.saidi@ut.ac.ir

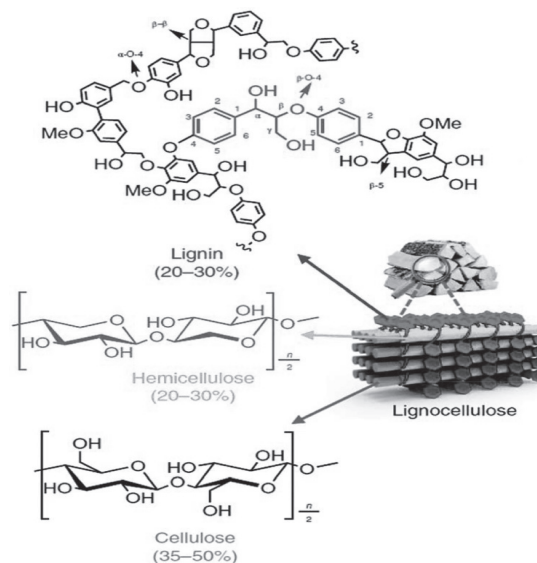
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2020.4104.2856)

شبکه های سه بعدی نامنظم و پیچیده با ساختارهای آروماتیکی حاوی ترکیبات غیر اشباع اکسیژن دار می باشد. لیگنین هم چنین، یکی از محصولات جانبی صنایع کاغذسازی می باشد و با توجه به نیاز کمتر این صنایع به لیگنین عمدتاً از این زیست توده به عنوان سوخت استفاده می شود. تبدیل زیست توده به انرژی با استفاده از دو تکنولوژی فرآیندی اصلی شامل گرما شیمیایی و زیست شیمیایی یا بیولوژیکی صورت می گیرد. تکنولوژی گرما شیمیایی شامل چهار فرآیند سوختن مستقیم، گرماکافت، گازسازی^۱ و مایع سازی^۲ است [۴].

زیست توده لیگنوسلولوز از جمله منابع تجدیدپذیر، پاک و جایگزینی مناسب برای سوخت های فسیلی می باشد. زیست توده تنها منبعی است که قابلیت تبدیل آن به انواع مختلف انرژی شامل مایع، جامد و گاز را دارد و تشکیل چرخه کربن خنثی داده و با مصرف CO_2 ، باعث کاهش آلاینده گی CO_2 می شود (شکل ۱). این زیست توده متشکل از پلیمرهای آلی سلولوز، همی سلولوز و لیگنین می باشد (شکل ۲) [۱-۳]. بسیاری از زیست توده ها، متشکل از ۳۱-۲۱٪ وزنی لیگنین می باشند که در فضای بین سلول ها قرار گرفته است. لیگنین پلیمر غیر بلوری متشکل از



شکل ۱ چرخه کربن خنثی



شکل ۲ پلیمرهای تشکیل دهنده زیست توده

1. Gasification
2. Liquefaction

امروز ارائه شده است که غالباً شامل واکنش با هیدروژن در حضور کاتالیست برای کاهش میزان اکسیژن می‌باشند که طی آن پیوندهای غیراشباع $C_{aromatic}-O$ و پیوندهای $C_{methyl}-O$ از طریق هیدروژن‌کافت و هیدرودی‌اکسیژناسیون (HDO)^۱ می‌شکنند. فرآیند کاتالیستی هیدرودی‌اکسیژناسیون (HDO)^۲ از روش‌های نوین و کاربردی در ارتقای زیست‌توده و تولید محصولات آروماتیکی به منظور استفاده سوختی و دارای پایداری حرارتی، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است [۱۱ و ۱۲]. واکنش HDO بسیار شبیه به واکنش هیدرودی‌سولفوریزاسیون (HDS) است که برای حذف گوگرد از مواد آلی در پالایشگاه‌ها استفاده می‌شود. در روش‌های HDS و HDO از هیدروژن برای خارج‌سازی اتم مورد نظر به‌صورت H_2O و یا H_2S استفاده می‌کنند. ارتقاء کیفی انیسول در فرآیند HDO شامل دو مرحله انتقال شاخه متیلی و اکسیژن‌زدایی می‌باشد [۱۳]. در تجزیه حرارتی گروه متوکسی در ترکیباتی مانند انیسول، اکسیژن‌زدایی مرحله اصلی می‌باشد و منجر به تشکیل محصولات هیدروکربنی و تک حلقه مانند بنزن، تولوئن و زایلن‌ها (BTX)^{۱۰} و آب می‌شود. در فرآیند انتقال شاخه متیلی غالباً ترکیبات فنولی همراه گروه متوکسی تولید می‌شوند. هم‌چنین، این محصولات فنولی می‌توانند در فرآیند اکسیژن‌زدایی شرکت کرده و ترکیبات هیدروکربنی مانند نفتن و سیکلوآلکان‌ها را تولید کنند. بنابراین با دریافتن مکانیزم این مرحله می‌توان محصولات مشتق شده مطلوب را مشخص کرد و با توجه به آن از کاتالیزور مناسب برای افزایش تولید محصول مطلوب استفاده کرد.

از جمله فرآیندهای ترموشیمیایی که برای تبدیل این زیست‌توده به محصولات با ارزش سوختی بالا استفاده می‌شود، می‌توان به پیرولیز^۱ و گازی‌سازی اشاره کرد [۵ و ۶]. از روش‌های متداول برای تولید محصولات آروماتیکی با هدف تولید سوخت، پیرولیز سریع می‌باشد [۷]. محصولات حاصل از این فرآیندها شامل: بایوچار(جامد)^۲، سوخت زیستی (مایع)^۳ و گاز زیستی^۴ می‌باشد. سوخت زیستی معمولاً به رنگ سیاه مایل به قهوه‌ای است. خواص متفاوت سوخت‌های زیستی، نتیجه ترکیبات تشکیل‌دهنده آن می‌باشد که با توجه به شرایط فرآیند و خوراک متغیر می‌باشد و در نتیجه آن تفاوت زیادی با نفت حاصل از چاه‌های نفت دارد. زیست سوخت مخلوطی پیچیده از صدها ترکیب آلی شامل اسیدها، الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها و فنول‌ها و اولیگومرهای لیگنین می‌باشد [۱۱]. گروه متوکسی در بیشتر ترکیبات مشتق شده از پیرولیز سریع مانند انیسول^۵، گواپیکول^۶ و سرینگول^۷ و مشتقات آن‌ها حضور دارد [۳]. انیسول (متوکسی بنزن) مشتق شده از لیگنین، به‌دلیل عدم حضور گروه‌های سولفیدی در ساختار و به‌دنبال آن، عدم انتشار گازهای مضر زیست‌محیطی در اثر سوختن، تجزیه‌پذیری زیستی و غیرسمی بودن به‌دلیل مشتق شدن از منبع زیستی به‌عنوان زیست سوخت، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۸]. از جمله خواص نامطلوب سوخت زیستی انیسول که محدوده کاربرد آن را محدود کرده است، میزان بالای آب و امتزاج‌ناپذیری این سوخت زیستی در سایر سوخت‌های فسیلی، به‌دلیل ساختار قطبی آن می‌باشد. هم‌چنین، ارزش حرارتی محدود، پایداری حرارتی کم و تمایل به بسپارش شدن در حرارت، به‌دلیل حضور گروه عاملی اکسیژن دار در ساختار سوخت زیستی می‌باشد. علاوه‌بر موارد ذکر شده، حضور گروه عاملی اکسیژن‌دار، موجب خوردگی این سوخت زیستی در دماهای بالا می‌شود [۶، ۹ و ۱۰]. بنابراین راه‌کارهای مختلفی برای ارتقای کیفیت سوخت‌های زیستی تا به

1. Pyrolysis
2. Biochar
3. Bio oil
4. Bio gas
5. Anisole
6. Guayacol
7. Syringol
8. Hydro Deoxygenation
9. Hydro Desulfonation
10. Benzene, Toluene, Xylene

بخش تجربی

آماده سازی کاتالیست

در کلیه آزمایش ها از کاتالیست Pt/ γ -Al₂O₃ یک درصد وزنی که از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شده بود، استفاده شد. پس از مخلوط کردن کاتالیست با ۲ g ذرات غیرمخلخل و بی اثر α -Al₂O₃، کاتالیست ها به همراه پرکننده بر روی صفحه توری که در انتهای لوله ی راکتور تعبیه شده است، قرار داده می شود. اندازه ذرات کاتالیست مورد استفاده در تمامی آزمایش ها کمتر از ۱۴۹ μ m بوده که موجب فراهم آوردن سطحی هموار و افزایش فعالیت کاتالیست می شود. قبل از شروع فرآیند HDO، کاتالیست تا دمای واکنش گرم شده و ۲۰ min قبل از شروع خوراک دهی مایع، در حضور گازهای نیتروژن و هیدروژن احیا شد و در ادامه مواد واکنش دهنده وارد راکتور شدند.

شرح آزمایش

واکنش ها در راکتور لوله ای پیوسته با حجم cc ۲۰ به طول ۳۰۵ mm، قطر داخلی ۹ mm و قطر خارجی ۱۴/۵ mm از جنس استیل ضد زنگ (316-L stainless steel) با بستر ثابت انجام شدند. بستر متخلخل کاتالیست روی صفحه ای ثابت در انتهای این راکتور قرار گرفته است. هم چنین، جریان های واکنش دهنده های انیسول و گاز هیدروژن، به منظور فراهم آوردن میزان بیشینه انتقال جرم به صورت متقابل وارد راکتور شدند. جریان گاز خوراک ورودی پس از گذشتن از یک شیر، به وسیله یک سیستم کنترل کننده جریان گازی به درون راکتور تزریق گردید. گازهای ورودی قبل از ورود به راکتور وارد یک محفظه گرم می شوند. این محفظه شامل یک گرم کننده برقی است که به وسیله یک فن، هوای گرم درون محفظه جریان دارد. این سیستم از ایجاد جریان میعانات گازی قبل از ورود به راکتور جلوگیری می کند. گازهای ورودی پس از گذشتن از قسمت پیش گرمکن به منظور اختلاط و ترکیب شدن با یکدیگر وارد یک شیر

کاتالیست های فعال این واکنش ها فلزهای نجیب، سولفید فلزی، فسفید فلزی، نیتريد فلزی، کاربرد فلزی و اکسید فلزی می باشند. در این فرآیند، کاتالیست های فلزات نجیب و کاتالیست های دو فلزی نسبت به کاتالیست های تک فلزی فعال تر می باشند. هم چنین، بهره مندی از کاتالیست های فلزهای نجیب امکان انجام واکنش HDO و را در شرایط ملایم تری فراهم می آورد [۱۴]. هر کاتالیست به صورت انتخاب پذیر برای تولید محصولات مشخص عمل می کند که قطعاً این انتخاب پذیری در کاتالیست های مختلف متفاوت می باشد. برای مثال، فلزات نجیب گزینش پذیری بالایی برای هیدروژن زدایی ترکیبات آروماتیکی نسبت به اکسیژن زدایی دارند [۱۵]. واکنش انتقال شاخه متیلی در حضور کاتالیست های اسیدی در حضور پایه اسیدی مانند γ -Al₂O₃ بسیار سریع انجام می شوند. هر چند در حضور پایه های اسیدی در حین فرآیند HDO حلقه های آروماتیکی اشباع نمی شوند [۱۶]. هم چنین، پایه های فلزات واسطه قابل کاهش مانند TiO₂ و CeO₂ در مقایسه با کاتالیست های رایج فرآیندهای هیدروژن دار شدن مانند Ni فعالیت بیشتری برای تولید محصولات آروماتیکی دارند [۱۷]. لازم به ذکر است، کاتالیست های متشکل از فاز فعال فلزی پراکنده شده روی پایه جامد، فعالیت بسیار بالایی در کاتالیز کردن فرآیندهایی دارند که منجر به تولید ترکیبات آروماتیکی می شوند. هم چنین، اشباع کردن حلقه های آروماتیکی، قبل از شرکت در واکنش HDO نیز از واکنش های کاتالیز شده توسط این کاتالیزورها می باشد [۱۸]. در این پژوهش، سازوکار تشکیل محصولات طی فرآیند HDO کاتالیستی در فشارهای ۱۴-۸ و دماهای ۶۷۳-۵۷۳ K و با هدف افزایش امتزاج پذیری زیست سوخت با سوخت های فسیلی، افزایش ارزش حرارتی، افزایش عدد ستان و پایداری انجام شد و هم چنین، سینتیک تولید محصولات مورد بررسی قرار گرفت.

قطر ۰/۳۲ mm می‌باشد. در این دستگاه، از گاز حامل هلیوم با سرعت ۵۰ mL/min استفاده می‌شود. پس از شناسایی مواد موجود در ترکیب، انواع استاندارد این مواد به دستگاه گاز کروماتوگراف مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای تزریق می‌شود تا زمان‌های اقامت آنها تعیین گردد و طیف‌های جرمی حاصله با طیف جرمی کتابخانه وایلی انطباق داده شد. استانداردهای استفاده شده برای طیف گیری ترکیبات از محصولات شرکت سیگما-آلد ریچ بود. برای شناسایی ترکیبات، ابتدا محصولات با استون رقیق و سپس توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت.

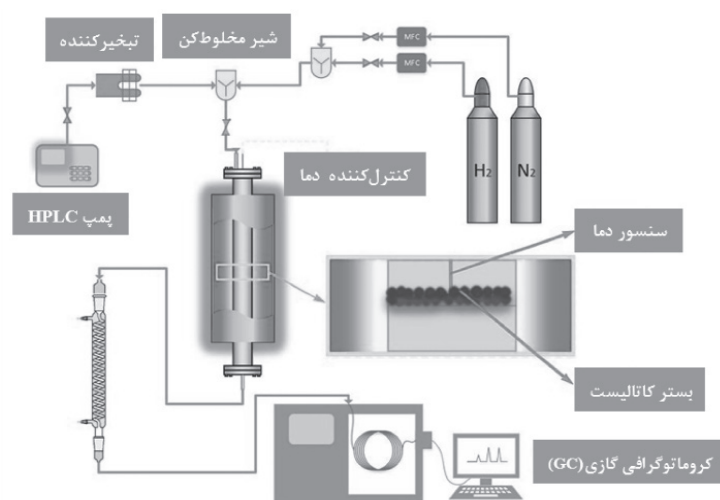
نتایج و بحث

در این پژوهش، فرآیند HDO انیسول در دمای K ۵۷۳-۶۷۳ و فشار ۸-۱۴ bar مورد بررسی قرار گرفت. در این فرآیند، پایه کاتالیستی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به دلیل داشتن خاصیت اسیدی، پتانسیل بالایی برای تشکیل کک بر روی پایه و انسداد حفرات و فاز فعال و در نتیجه، غیر فعال شدن کاتالیست دارد. بنابراین، در ابتدا به بررسی امکان غیر فعال شدن کاتالیست در مدت زمان فرآیند پرداخته شد. همان‌طور که در شکل ۴ که نمودار میزان درصد تبدیل کاتالیستی بر حسب مدت زمان عملکرد کاتالیست را نشان می‌دهد.

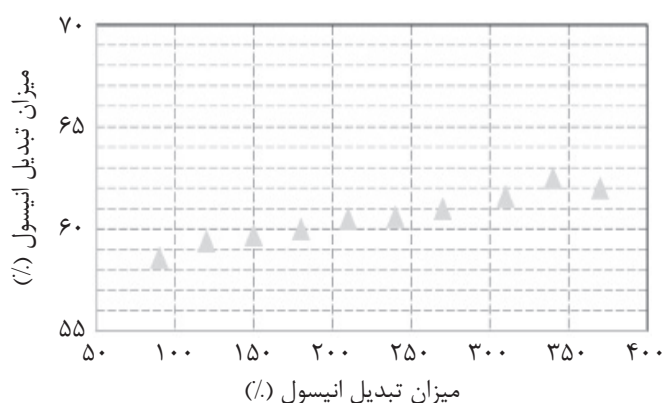
که شش مسیر ورودی و خروجی دارد، می‌گردد. این شیر توسط یک سیستم کنترل بادی که هم از طریق رایانه و هم از طریق صفحه نمایش روی خود راکتور می‌توان کنترل کرد، عمل می‌کند. همچنین، سوخت زیستی انیسول به‌عنوان خوراک مایع ابتدا توسط تبخیرکننده‌ای که درون محفظه تزریق راکتور^۱ گرم شده تا به‌طور کامل به فاز گاز تبدیل و آماده واکنش گردد و سپس از طریق پمپ HPLC، برای انجام واکنش وارد راکتور می‌شود. دما محفظه تزریق ۴۵۳ K و دمای راکتور ۶۷۳-۵۷۳ K تنظیم شد. به منظور ثابت ماندن دما، راکتور در آن قرار داده شد. تصویر راکتور استفاده شده در آزمایش‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. در هر آزمایش، مقدار ۲ g کاتالیست تازه استفاده شد و مقدار سرعت فضایی وزنی (WHSV) $3\text{-}20\text{ g anisole/g catalyst.h g}$ تنظیم گردید. هر آزمایش ۶ h به طول انجامید.

آنالیز محصولات

این بخش متشکل از یک کروماتوگراف گازی/طیف‌سنج جرمی (GC/MS) و یک کروماتوگراف گازی (GC) مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای است. دستگاه کروماتوگراف گازی/طیف‌سنج جرمی مورد استفاده در این تحقیق از نوع Shimadzu QP ۵۰/۵۰ و مجهز به ستون موئین SGE BPX ۵ با طول ۳۱ m و



شکل ۳ نمای سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده



شکل ۴ نمودار درصد تبدیل انیسول برحسب مدت زمان عملکرد کاتالیست

۱۴ و دمای K ۶۷۳ می باشد.

(۱) تبدیل میزان = (ورودی انیسول مول) - (خروجی

انیسول مول) / (ورودی انیسول مول)

(۲) گزینش پذیری = (i محصول مولی جریان سرعت) /

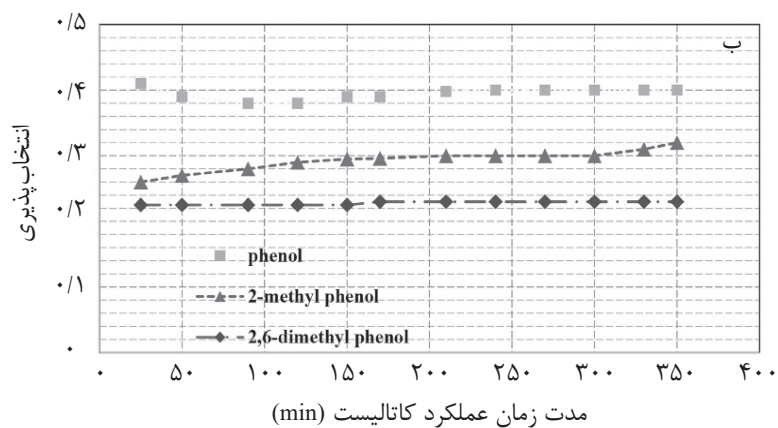
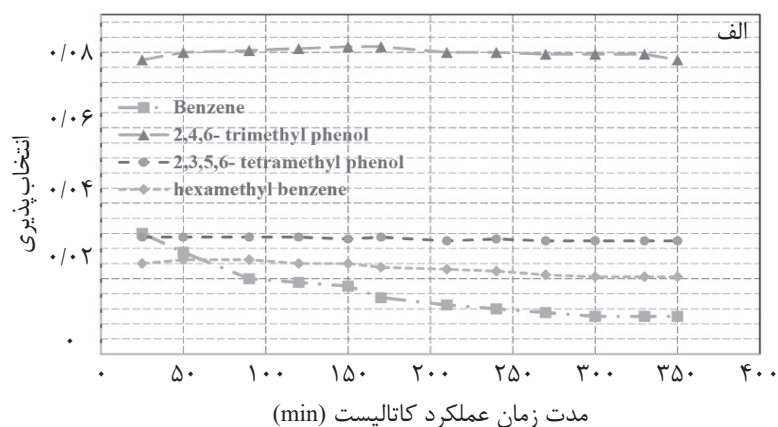
(شده مصرف انیسول مولی جریان سرعت)

در شکل ۵ نمودار انتخاب پذیری تولید محصولات به عنوان تابعی از مدت زمان عملکرد کاتالیست در فشار ۱۴ bar و دمای K ۶۷۳ نشان داده شده است. با توجه به نمودارهای شکل ۵ می توان دریافت که، بین محصولات مختلف تولید شده در طی فرآیند ارتقاء کیفیت انیسول بر روی کاتالیست Pt/Al_2O_3 فنول دارای بالاترین میزان انتخاب پذیری (۰/۴) می باشد. همچنین، انتخاب پذیری برای تولید فنول همواره در طول واکنش ثابت بوده و با غیرفعال شدن کاتالیست نیز کاهش نمی یابد و مشابه با مشاهدات او و همکاران [۸] می باشد. همچنین، انتخاب پذیری برای تشکیل محصولات ۲- متیل فنول، ۲،۶- دی متیل فنول به ترتیب ۰/۳ و ۰/۲۲ بوده و در مقایسه با انتخاب پذیری برای تشکیل محصولات، ۲،۴،۶- تری متیل فنول (۰/۰۸)، ۲،۳،۵،۶- تترا متیل فنول، بنزن (۰/۰۳)، بنزن و هگزا متیل بنزن (۰/۰۲۵۱) بیشتر است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که در این فرآیند گزینش پذیری برای انجام واکنش ترانس آلکیلاسیون، نسبت به انتخاب پذیری در واکنش هایی که در آنها تشکیل محصول با شکست پیوند $C_{aromatic}-O$ همراه است بیشتر است.

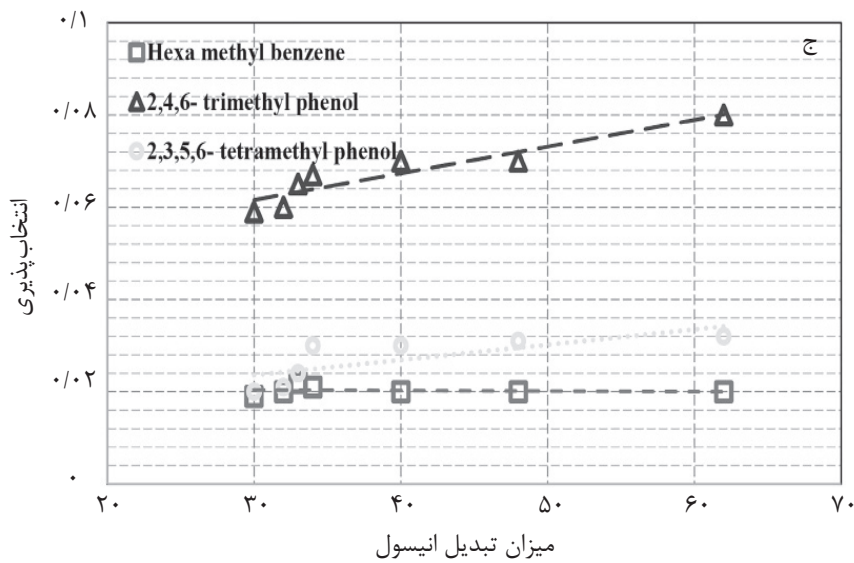
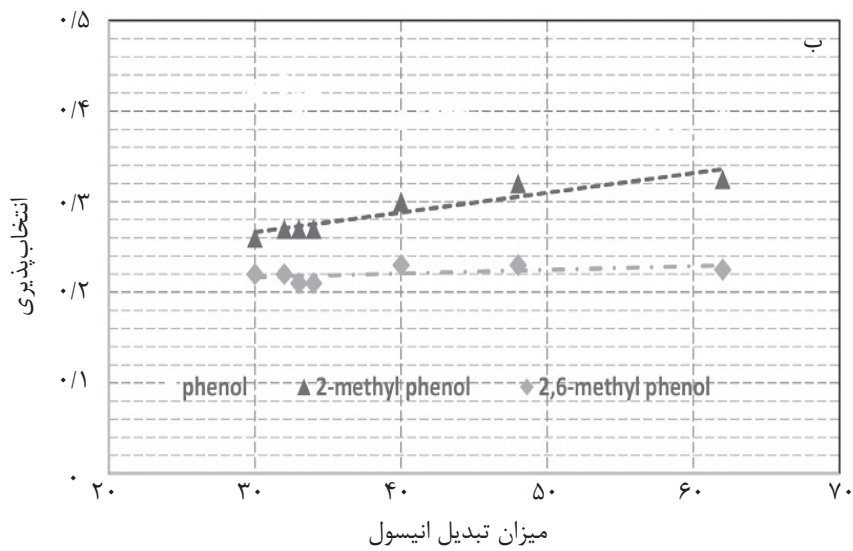
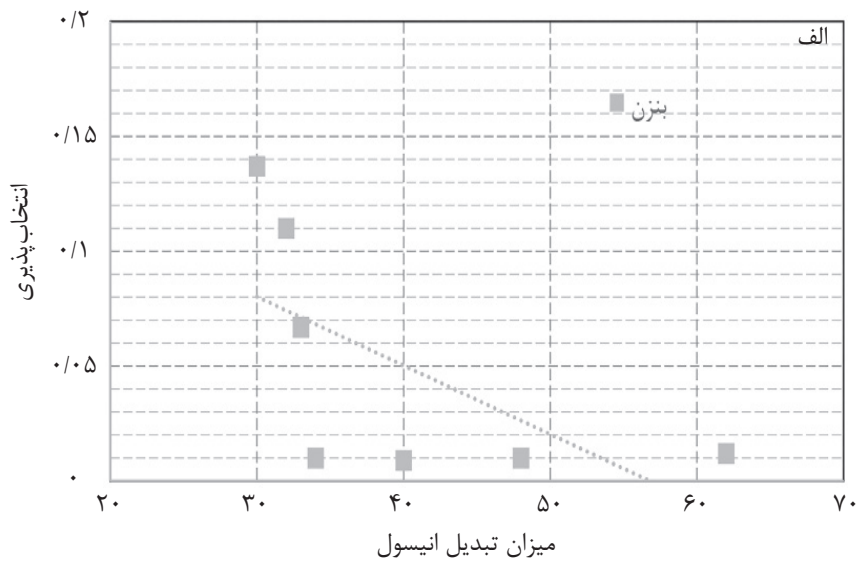
در طی فرآیند در فشار ۱۴ bar و دمای K ۶۷۳، فعالیت کاتالیست ثابت بوده و غیر فعال شدن کاتالیست با سرعت بسیار کمی رخ می دهد که امکان نمونه برداری برای بررسی تغییرات ایجاد شده در آن را فراهم می کند. در این آزمایش، همچنین، موازنه جرم بررسی شد. جرم ورودی انیسول را با دانستن میزان جریان حجمی و دانسیته آن محاسبه و جرم خروجی محصولات مایع تولید شده از اختلاف جرم مبرد در ابتدا و انتهای واکنش محاسبه شد و با استفاده از فشار بخار جزیی در دمای کندانسور، میزان بخار محاسبه شد. در تمامی آزمایش ها میزان جریان ورودی انیسول ۵ mL/min و جرم تجمع یافته ۱ g بود. با توجه به داده های محاسبه شده، موازنه جرم با دقت $\pm 5\%$ صحیح می باشد. اطلاعات مربوط به این آزمایش ها در جدول ۱ ارائه شده است. درصد تبدیل انیسول و انتخاب پذیری آن برای تشکیل محصولات (که در روابط ۱ و ۲ نحوه محاسبه آنها ارائه شده است) در دمای K ۶۷۳-۵۷۳ و فشار ۱۴-۸ بار اندازه گیری شد. با توجه به نتایج حاصل شده، مشخص شد که بالاترین میزان تبدیل در فشار ۱۴ bar و دمای K ۶۷۳ می باشد. بنابراین نتایج ذکر شده در این پژوهش، شامل میزان تبدیل انیسول برحسب مدت زمان عملکرد کاتالیست شکل ۴، گزینش پذیری برای تولید محصولات برحسب مدت زمان عملکرد کاتالیست شکل ۵ و گزینش پذیری برحسب میزان تبدیل انیسول شکل ۶ در فشار bar

جدول ۱ اطلاعات مربوط به موازنه جرم

آزمایش	زمان	جرم انیسول ورودی (g)	جرم انیسول خروجی (g)	جرم بخار (g)	درصد موازنه جرم
۱	۱۲۰ min	۵۹/۷۰	۵۷/۵۶	۱/۶۱	۱۰۰/۸
۲		۵۹/۷۷	۵۷/۰۴	۱/۶۳	۹۹/۸
۳		۵۹/۷۰	۵۷/۷۶	۱/۵۹	۱۰۱/۱
۴	۱۸۰ min	۸/۹۶	۷/۴۸	۰/۲۲	۹۷/۱
۵		۸/۹۶	۷/۷۸	۰/۲۵	۱۰۰/۸
۶		۸/۹۶	۷/۶۵	۰/۲۴	۹۹/۲



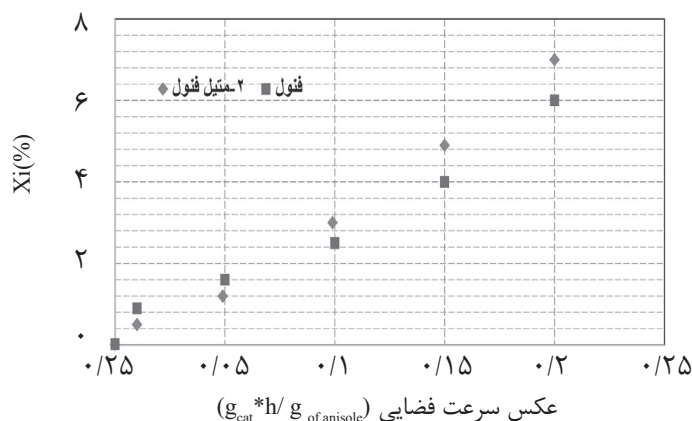
شکل ۵ نمودار گزینش پذیری بر حسب مدت زمان عملکرد کاتالیست



شکل ۶ نمودارهای گزینش پذیری برحسب درصد تبدیل انیسول

تبدیل صفر، محصولات اولیه می‌باشند که مطابق با مشاهدات ونگ و همکاران [۳] و لی و همکاران [۱۲] می‌باشد. هم‌چنین محصولات ۲،۶- دی متیل فنول ۲،۴،۶- تری متیل فنول ۲،۳،۵،۶- تترا متیل فنول و هگزامتیل بنزن با میزان گزینش پذیری نزدیک به صفر در میزان تبدیل صفر، محصولات ثانویه این فرآیند هستند که از طریق واکنش‌های ترانس آلکیلاسیون از محصولات اولیه مشتق می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۷ برای دو محصول فنول و ۲-متیل فنول نشان داده شده است، برای تعیین سرعت اولیه تولید هر کدام از محصولات طبق رابطه‌های ۳-۶، میزان تبدیل انیسول به هر یک از محصولات به‌صورت تابعی از معکوس سرعت فضایی، در دماهای ۵۷۳-۶۷۳ K رسم شده است. شیب این خط سرعت اولیه واکنش را برای تبدیل محصول مورد نظر نشان می‌دهد. جدول ۲ ارائه دهنده سرعت‌های اولیه تشکیل محصولات اولیه در دمای ۵۷۳-۶۷۳ k می‌باشد. به منظور تعیین پارامترهای سینتیکی از جمله ثابت‌های سرعت (K) و انرژی فعال‌سازی (E_a) واکنش‌ها طبق رابطه ۷، میزان تبدیل در مقیاس لگاریتمی برحسب عکس سرعت فضایی رسم شد. طبق نمودارهای رسم شده، نمودارهایی که شیب آن خطی بوده از سینتیک واکنش مرتبه اول پیروی می‌کند. برای مثال، با توجه به شکل ۸، تولید بنزن از انیسول از سینتیک واکنش مرتبه اول پیروی نمی‌کند.

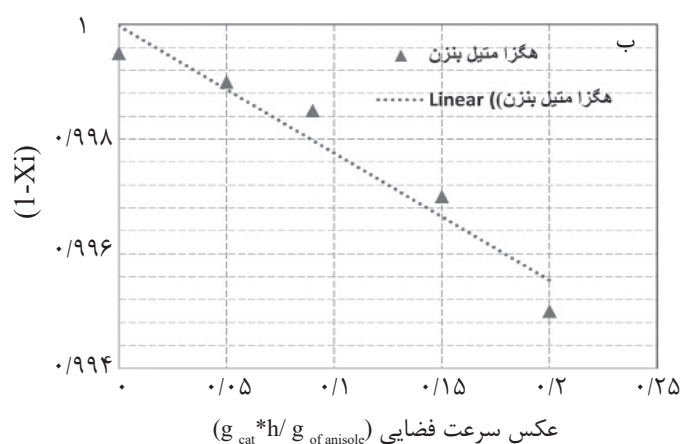
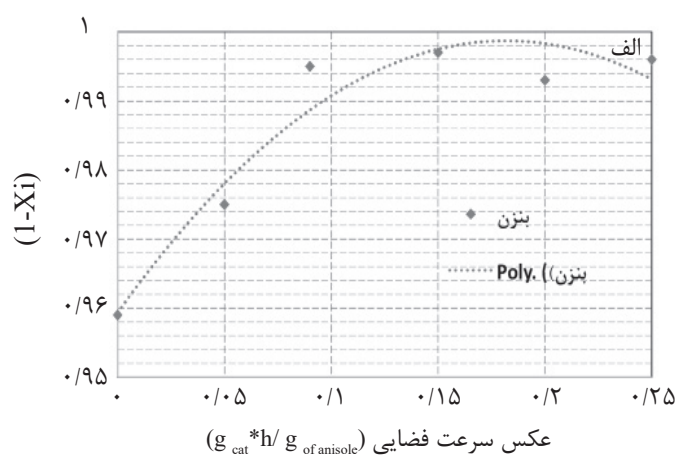
در نتیجه می‌توان دریافت که اثر غیر فعال شدن کاتالیست بر فرآیند هیدروژناسیون شدیدتر از فرآیند آلکیلاسیون می‌باشد. به منظور مشخص نمودن شبکه واکنش طی فرآیند هیدرودی اکسیژناسیون، ابتدا باید محصولات اولیه و سپس مسیر انجام واکنش انیسول برای تولید محصولات ثانویه مشخص گردد. با در نظر گرفتن این نکته که، محصولات اصلی و اولیه در فرآیندها، در مقدار تبدیل صفر دارای گزینش پذیری می‌باشند، با رسم نمودارهای گزینش پذیری برای هر محصول می‌توان محصولات اولیه را مشخص نمود [۱۹]. بنابراین، میزان گزینش پذیری برای تولید هر محصول در میزان تبدیل‌های کم با توجه به میزان تبدیل انیسول به محصولات و سپس میزان تبدیل انیسول به محصول مورد نظر طبق روابط ۱ و ۲ محاسبه شد. سپس با رسم نمودارهای گزینش پذیری برحسب میزان تبدیل انیسول که در شکل ۶ نشان داده شده‌اند و با تعیین عرض از مبدأ این خطوط، محصولات اولیه و ثانویه تعیین شدند. محصولاتی که عرض از مبدأ نمودار انتخاب‌پذیری- درجه تبدیل آنها مخالف صفر باشد، محصولات اولیه می‌باشند. با توجه به داده‌ها پس از گذشت زمان واکنش متیل انیسول، سیکلوهگزانون و سیکلوهگزانون مشاهده نشد. طبق محاسبات و ترسیم نمودار ذکر شده برای هر محصول، محصولات بنزن، فنول و ۲-متیل فنول به ترتیب با گزینش‌پذیری ۰/۱۲، ۰/۴ و ۰/۲۵ در میزان



شکل ۷ نمودارهای سرعت برحسب عکس سرعت فضایی انیسول

جدول ۲ سرعت اولیه تشکیل محصولات

محصول	سرعت (mol. g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)	ثابت سرعت (L g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)
فنول	۱۰ ^{-۳} ×۹۲/۲	۲۸/۳
هگزا متیل بنزن	۱۰ ^{-۳} ×۲/۷۵	۱/۲
۲-متیل فنول	۱۰ ^{-۳} ×۳/۴۱	۳۹/۶
۶،۴،۲-تری متیل فنول	۱۰ ^{-۴} ×۹/۱۳	۸/۵
۶،۵،۳،۲-تترا متیل فنول	۱۰ ^{-۴} ×۶/۰۱	۵/۵
۶،۲-دی متیل فنول	۱۰ ^{-۴} ×۱/۹۲	۲۲/۳



شکل ۸ نمودار میزان تبدیل لگاریتمی بر حسب عکس سرعت فضایی

دمای مختلف و براساس رابطه آرنیوس، میزان انرژی فعال سازی برای واکنش تولید هر کدام از محصولات تعیین گردید (جدول ۳). طبق نتایج محاسبه شده، میزان انرژی فعال سازی مورد نیاز برای تولید فنول از سایر محصولات کمتر بوده و سرعت تشکیل آن $2/92 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ می باشد.

برخلاف بنزن تولید سایر محصولات مانند هگزا متیل بنزن که نمودار لگاریتمی تبدیل بر حسب عکس سرعت فضایی آن در شکل ۸- ب نمایش داده شده است، از سینتیک مرتبه اول پیروی می کنند. با توجه به فرض مرتبه اول بودن کلیه واکنش ها، شیب هر نمودار برابر با ثابت سرعت (k) در آن دما خواهد بود. پس از تعیین ثابت های سرعت در سه

جدول ۳ انرژی فعال‌سازی برای تشکیل محصولات

محصول	انرژی فعال‌سازی (kJ/mol)
فنول	۲۵/۳
هگزا متیل بنزن	۷۰/۱
۲-متیل فنول	۵۵/۴
۲،۴،۶-تری متیل فنول	۴۰/۲
۲،۳،۵،۶-تترا متیل فنول	۹۳/۶
۲،۶-دی متیل فنول	۴۳/۴

و ترانس آلکیلاسیون می‌باشد. در این فرآیند، بنزن، فنول، ۲-متیل فنول، ۲،۶-دی متیل فنول، ۲،۴،۶-تری متیل فنول، ۲،۳،۵،۶-تترا متیل فنول و هگزا متیل بنزن به‌عنوان محصولات اصلی تولید شدند. محصولات اورتو زایلن، پارازیلن، تولوئن، ۴-متیل فنول، ۳،۲-دی متیل فنول، ۲،۶-دی متیل انیسول، ۲،۳،۵-تری متیل فنول، ۲،۳،۴،۵-تری متیل فنول، ۲،۳،۴،۶-ترا متیل فنول، ۲،۴-دی متیل فنول، سیکلو هگزان و متیل سیکلو هگزانون طی واکنش‌های آلکیلاسیون و ترانس آلکیلاسیون به‌عنوان محصولات فرعی شناسایی شدند. لازم به ذکر است، با توجه به ثابت سرعت و سرعت بالای تشکیل محصول ۲-متیل فنول، این محصول می‌تواند از واکنش ترانس آلکیلاسیون فنول و یا از واکنش مستقیم انیسول تشکیل شود. با افزایش زمان عملکرد کاتالیست، میزان تولید محصولاتی که طی واکنش هیدروژن کافت تولید شدند کاهش یافت و سایر محصولات غلظت ثابتی پیدا کردند که نشان‌دهنده تأثیر کمتر فعالیت کاتالیست بر واکنش‌های ترانس آلکیلاسیون می‌باشد. انتخاب‌پذیری برای محصولات واکنش ترانس آلکیلاسیون بیشتر از محصولات سایر واکنش‌ها مانند واکنش‌هایی که طی آنها پیوند C-O می‌شکند، می‌باشد.

انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای تشکیل محصول ۲-متیل فنول، ۵۵/۴ kJ/mol می‌باشد و سرعت تشکیل آن $3/41 \times 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ می‌باشد. هم‌چنین سرعت تشکیل سایر مشتقات فنولی بسیار کم بوده و انرژی فعال‌سازی برای تشکیل آن‌ها بیشتر از انرژی فعال‌سازی برای تولید فنول می‌باشد. بر طبق این نتایج، انرژی فعال‌سازی برای واکنش‌های آلکیلاسیون و ترانس آلکیلاسیون از مشتقات فنولی، بیشتر از واکنش هیدروژن کافت انیسول می‌باشد.

$$c_i = c_{\text{Anisole},0} X_i \quad (3)$$

$$c_{\text{Anisole}} = c_{\text{Anisole},0} (1 - X_i) \quad (4)$$

$$r_i = dX_i/d(c_{\text{Anisole},0}/\text{WHSV}) = k_i (1 - X_i) \quad (5)$$

$$\ln(1 - X_i) = -k_i (c_{\text{Anisole},0}/\text{WHSV}) \quad (6)$$

$$k_i = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (7)$$

نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی سینتیک فرآیند هیدرودی اکسیژناسیون انیسول مشتق‌شده از لیگنین پرداختیم. فنول به‌عنوان محصول اصلی تشکیل شد و طبق محاسبات سینتیکی، انرژی فعال‌سازی آن کمتر از سایر محصولات تولید شده بود. هم‌چنین، بنزن به‌عنوان محصول اولیه تولید شد و تشکیل آن بر خلاف سایر محصولات از سینتیک مرتبه اول پیروی نمی‌کند. واکنش‌های اصلی در فرآیند تبدیل کاتالیستی انیسول، شامل هیدروژن کافت، هیدرودی اکسیژناسیون، هیدروژن زدایی

مراجع

- [1]. Feliczak-Guzik A, Szczyglewska P, Jaroniec M, Nowak I (2020) Ruthenium-containing SBA-12 catalysts for anisole hydrodeoxygenation, *Catalysis Today*, 354: 67-76.
- [2]. Saidi M, Rahzani B, Rahimpour MR (2017) Characterization and catalytic properties of molybdenum supported on nano gamma Al₂O₃ for upgrading of anisole model compound, *Chemical Engineering Journal*, 319: 143-154.
- [3]. Wang X, Zhou W, Wang Y, Huang S, Zhao Y, Wang S, Ma X, Ma X (2020) Synergistic Effect for Selective Hydrodeoxygenation of Anisole Over Cu-ReOx/SiO₂, *Catalysis Today*.
- [4]. Saidi M, Samimi F, Karimipourfard D, Nimmanwudipong T, Gates BC, Rahimpour MR (2014) Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation, *Energy & Environmental Science*, 7, 1: 103-129.
- [5]. H. Londhe, G. Luo, Park S, Kelley SS, Fang T (2019) Testing of anisole and methyl acetate as additives to diesel and biodiesel fuels in a compression ignition engine, *Fuel*, 246: 79-92.
- [6]. Si Z, Zhang X, Wang C, Ma L, Dong R (2017) An overview on catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis oil and its model compounds, *Catalysts*, 7, 169.
- [7]. Jung KA, Woo SH, Lim SR, Park JM (2015) Pyrolytic production of phenolic compounds from the lignin residues of bioethanol processes, *Chemical Engineering Journal*, 259: 107-116.
- [8]. Ou X, Wu C, Shi K, Hardacre C, Zhang J, Jiao Y, Fan X (2020) Structured ZSM-5/SiC foam catalysts for bio-oils upgrading, *Applied Catalysis A: General*, 599.
- [9]. Liu X, He T, Ge Y, Li G, Wu J, Wang Z, Liu G, Wu J (2018) Upgrading of lignin pyrolytic-oil model compounds in a catalytic dielectric barrier discharge plasma reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 131, 128-133: 2018/05/01/.
- [10]. Zhang X, Chen Q, Zhang Q, Wang C, Ma L, Xu Y (2018) Conversion of pyrolytic lignin to aromatic hydrocarbons by hydrocracking over pristine MoO₃ catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 135: 60-66.
- [11]. Elumalai S, Arumugam B, Kundu P, Kumar S (2020) Chapter 18 - Phenol derivatives of lignin monomers for aromatic compounds and cycloalkane fuels, *Biomass, Biofuels, Biochemicals, Recent Advances in Development of Platform Chemicals*, 459-483.
- [12]. Li W, Li F, Wang H, Liao M, Li P, Zheng J, Tu C, Li R (2020) Hierarchical mesoporous ZSM-5 supported nickel catalyst for the catalytic hydrodeoxygenation of anisole to cyclohexane, *Molecular Catalysis*, 480.
- [13]. Li X, Chen G, Liu C, Ma W, Yan B, Zhang J (2017) Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71: 296-308.
- [14]. Cordero-Lanzac T, Palos R, Hita I, Arandes JM, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Bilbao J, Castaño P (2018) Revealing the pathways of catalyst deactivation by coke during the hydrodeoxygenation of raw bio-oil, *Applied Catalysis B: Environmental*, 239: 513-524
- [15]. Ranga C, Alexiadis V, Lauwaert J, Lødeng R, Thybaut J (2018) Effect of Co incorporation and support selection on deoxygenation selectivity and stability of (Co)Mo catalysts in anisole HDO, *Applied Catalysis A: General*, 571.
- [16]. Zhu X, Lobban L, Mallinson R, Resasco D (2011) Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst, *Journal of Catalysis*, 281: 21-29.
- [17]. Yang Y, Ochoa-Hernández C, de la Peña O'Shea VA, Pizarro P, Coronado JM, Serrano DP (2014) Effect of metal-support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 145: 91-100.
- [18]. Pichaikaran S, Arumugam P (2016) Vapour phase hydrodeoxygenation of anisole over ruthenium and nickel supported mesoporous aluminosilicate, *Green Chemistry*, 18, 9: 2888-2899.
- [19]. Duong NN, Aruho D, Wang B, Resasco DE (2019) Hydrodeoxygenation of anisole over different Rh surfaces, *Chinese Journal of Catalysis*, 40, 11: 1721-1730.



Upgrading of Lignin-derived Bio-oils: Hydrodeoxygenation Process of Anisole Using Platinum Catalyst

Pantea Moradi and Majid Saidi

School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Iran

majid.saidi@ut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.4104.2856

Received: May/17/2020

Accepted: June/15/2020

Introduction

Due to depletion of fossil fuels associated with environmental concerns related to greenhouse gases (GHG) emissions, application of renewable, clean and yet economically feasible energies such as biofuel has received more attention [1]. Bio-oils derived biomass are known as a non-toxic, renewable and biodegradable alternative for fossil fuel [2].

The criteria which limit the application of bio-oil derived biomass, is the presence of oxygenated groups in their structures. Corrosiveness, low calorific value, polymerization and immiscibility with fossil fuels are some of the concerns, caused by their application in engines without modification [3].

In order to reduce the aforementioned problems, variable methods have been performed. Catalytic hydrodeoxygenation (HDO) is one of the mostly utilized processes for improving the quality of bio-oils by means of removing the oxygenated groups [4]. During HDO process various value-added products are expected. Moreover, one of the obstacles in HDO process is reaction network and kinetics data, which are required in order to determine conversion and selectivity toward individual value-added products.

As a purpose, kinetic of anisole upgrading as a model compound of lignin derived bio-oil, through HDO process to value-added products, is investigated at 573-673 K in presence of 14 bar H₂ and over 0.25-2 g Pt/γ Al₂O₃ catalyst, during 6 hours of reaction time.

Materials and Methods

Materials

Anisole, benzene, toluene, phenol, 2-methyl anisole,

2-methyl phenol, 2,6-di methyl phenol, 2,4,6-tri methyl phenol, 2,3,4,5-tetra methyl phenol and hexamethyl benzene were all Merck products and used as received for GC identification.

Methods

All experiments were carried out in a 316-L stainless steel fixed-bed tubular reactor (305 mm length, internal diameter of 9 mm and outer diameter of 14.5 mm) micro flow reactor. The reactor was incorporated in an insulated oven. The liquid reactant was injected into the reactor by the application of a high-performance liquid chromatography (HPLC) pump. N₂ and H₂ were fed into a hot-box system containing an electric-forced convection heater as the carrier gas and reactant, respectively. In order to prevent hydrocarbons condensation, the hot-box temperature was maintained at 453 K. The preheated liquid (Anisole) was vaporized, and the vapor stream has been combined with the gas feed stream. The gas feed stream flowed to a six-port valve operated by a remote pneumatic control system to be directed to either the reactor or a bypass system.

Results and Discussion

Conversion of anisole toward individual products and their corresponding selectivity were calculated according to Equations 1 and 2 at temperature and pressure varying from 573-673 K and 8-14 bar respectively. According to the revealed data, the highest conversion is obtained at 14 bar and 673 K.

$$\text{Conversion} = \frac{(\text{moles of anisole})_m - (\text{moles of anisole})_{out}}{(\text{moles of anisole})_m} * 100\% \quad (1)$$

$$\text{Selectivity} = \frac{\text{molar flow rate of product}_i}{\text{molar flow rate of consumed Anisole}} \quad (2)$$

Kinetic Development

Anisole conversion has been studied as a function of time on stream (TOS) in order to evaluate the catalyst deactivation during 6 hours of reaction at 673 K and 14 bar. It can be deduced from Figure 1 that catalyst deactivation is slow and negligible during the reaction. As shown in Figure 2, phenol has the highest selectivity in comparison to other products with the value of 0.4. Also, total selectivity for phenolic compounds is constant by increasing reaction time. Moreover, the selectivity for production of phenolic compounds is higher than the selectivity for the production of benzene and hexamethyl benzene. Therefore, it can be concluded that selectivity for alkylation and transalkylation reactions is higher than the reactions

including the scission of $C_{\text{aromatic}}-O$ bond.

To investigate the primary products of anisole upgrading in HDO process, selectivity versus conversion of anisole for each individual product was plotted. Based on these plots, products with non-zero intercept at zero conversions are primary products [5]. According to Figure 3, phenol, benzene and 2-methyl phenol are primary products.

In order to determine the initial formation rates of anisole derived compounds, anisole conversion to each compound is plotted as a function of inverse weight hourly space velocity (WHSV) ranging from 0.05-0.3(g catalyst \times h)/(g of anisole) at 14 bar and 673K. Moreover, according to Equation 3-5, the slopes of the plotted diagrams are corresponded to i -th product formation rate. The initial formation rates are presented in Table 1.

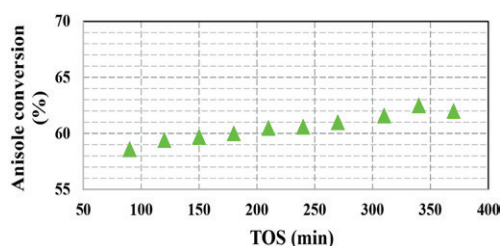


Fig. 1 Anisole conversion as a function of TOS.

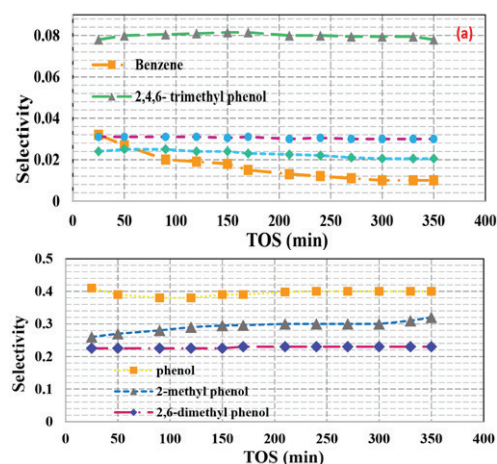


Fig. 2 Selectivity for the formation of products diagrams as a function of TOS (min).

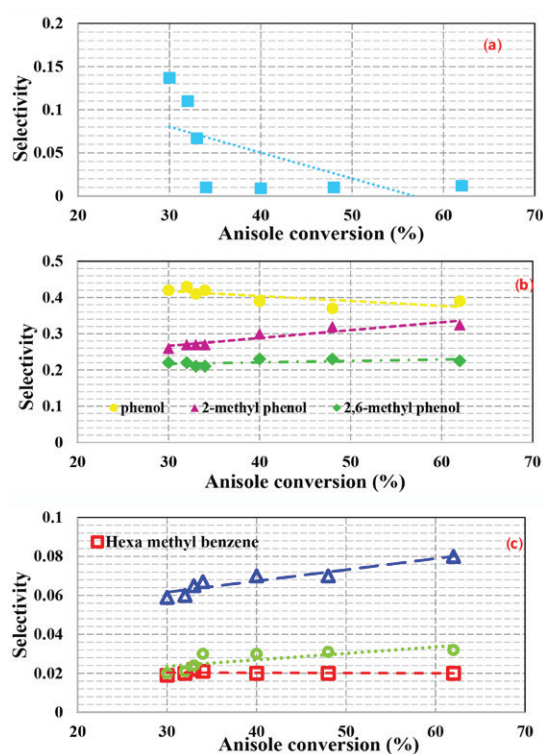


Fig. 3 Selectivity diagrams for the formation of products as a function of anisole conversion (%).

Table 1 Initial rates and rate constants for the formation of the Main Products.

Product	Rate (mol. g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)	Rate constant (L. g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)
Phenol	2.92×10^{-3}	28.3
Hexa methyl benzene	2.75×10^{-3}	2.1
2-methyl phenol	3.41×10^{-3}	39.6
2,4,6-tri methyl phenol	9.13×10^{-3}	8.5
2,3,5,6-tetra methyl phenol	6.01×10^{-3}	5.5
2,6-di methyl phenol	1.92×10^{-3}	22.3

$$C_i = C_{Anisole\ 0} X_i \tag{3}$$

$$C_{Anisole} = C_{Anisole\ 0} (1 - X_i) \tag{4}$$

$$r_i = \frac{dX_i}{d(c_{Anisole,0} / WHSV)} = k_i (1 - X_i) \tag{5}$$

where X_i is conversion of anisole to product i on a logarithmic scale, k_i is the apparent rate constant for the production of product i . E_a , R and T present the apparent activation energy for the production of product i , gasses constant and temperature respectively.

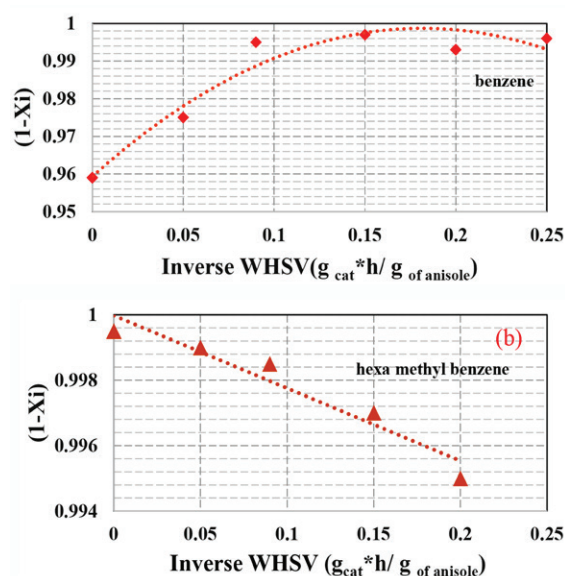


Fig. 4 Conversion of anisole to benzene and hexa methyl benzene as a function of inverse WHSV.

Table 2 Apparent Activation Energies for the formation of primary products

Product	Activation Energy (KJ/mol)
Phenol	25.3
Hexa methyl benzene	70.1
2-methyl phenol	55.4
2,4,6-tri methyl phenol	40.2
2,3,5,6-tetra methyl phenol	93.6
2,6-di methyl phenol	43.4

Conclusions

Kinetics and reaction network of anisole upgrading

via HDO process at 573-673 K, 8-14 bar and over Pt/ γ Al_2O_3 is studied through this paper. Hydrogenolysis, hydrodeoxygenation, dehydration, alkylation and transalkylation are the main routes in the HDO process. Selectivity toward the reactions containing Calkyl—O scissoring is higher than the reactions with Caromatic—O scissoring. Phenol is produced as the primary product with the highest selectivity in HDO process through hydrogenolysis reaction. Other products including 2-methyl phenol, 2,6-di methyl phenol, 2,4,6-tri methyl phenol, 2,3,4,5- tetra methyl phenol and hexamethyl benzene are produced from phenol and benzene through alkylation and transalkylation reactions. Benzene formation as the primary product doesn't obey first order reaction kinetic.

Nomenclatures

- GHG: Greenhouse gasses
- HPLC: High-performance liquid chromatography
- WHSV: Weight hourly space velocity

References

1. Saidi M, Rahzani B, Rahimpour MR (2017) Characterization and catalytic properties of molybdenum supported on nano gamma Al_2O_3 for upgrading of anisole model compound, Chemical Engineering Journal, 319, 143-154, 2017/07/01/.
2. Feliczak-Guzik A, Szczyglewska P, Jaroniec M, Nowak I (2020) Ruthenium-containing SBA-12 catalysts for anisole hydrodeoxygenation, Catalysis Today, 354: 67-76.
3. Si Z, Zhang X, Wang C, Ma L, Dong R (2017) An overview on catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis oil and its model compounds, Catalysts, 7, 169: 06/01.
4. Elumalai S, Arumugam B, Kundu P, Kumar S (2020) Chapter 18 - Phenol derivatives of lignin monomers for aromatic compounds and cycloalkane fuels, Biomass, Biofuels, Biochemicals, Recent Advances in Development of Platform Chemicals, 459-483.
5. Duong NN, Aruho D, Wang B, Resasco DE (2019) Hydrodeoxygenation of anisole over different Rh surfaces, Chinese Journal of Catalysis, 40, 11: 1721-1730, 2019/11/01/.