

تهیه و شناسایی نانومتخلخل V-SBA-16 و کاربرد آن به عنوان کاتالیست در فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل

میلاذ جور شعبانی، علیرضا بدیعی*، نگار لشگری
تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های علوم، دانشکده شیمی

قدسی محمدی زیارانی
تهران، دانشگاه الزهرا (س)، دانشکده شیمی

چکیده: در این پژوهش، کاتالیست V-SBA-16 با استفاده از ماده نانومتخلخل SBA-16 به عنوان بستر و کمپلکس وانادیم طی فرایند بازروانی تهیه شد. کاتالیست تهیه شده با استفاده از فناوری‌های جذب و واجذب نیتروژن، پراش پرتو ایکس، پرتو سنجی فرابنفش - مرئی و میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد شناسایی قرار گرفت. نتیجه‌های آنالیزها نشان داد که ساختار منظم نانومتخلخل بستر در طی فرایند تهیه کاتالیست حفظ شده و دچار فروپاشی نشده است. کارایی کاتالیست در فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل با استفاده از عامل اکسندگی هیدروژن پراکسید در دماهای متفاوت واکنش (۲۵، ۶۰ و ۹۰ درجه سلسیوس) مورد ارزیابی قرار گرفت. بالاترین راندمان فنل حدود ۱۶٪ و باگزینش پذیری فنل ۶۰٪ در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: ماده نانومتخلخل، بستر کاتالیست، V-SBA-16، اکسایش، فنل.

KEY WORDS: Nanoporous material; Catalyst support; V-SBA-16; Oxidation; Phenol.

مقدمه

چند مرحله‌ای بودن (به ویژه در طی فرایند تقطیر)، انرژی بسیار زیادی مصرف می‌کند و بازده تولید فنل در یک بار گذر خوراک حدود ۵٪ است که مقدار کمی می‌باشد [۲]. گفتنی است این فرایند دارای فراورده‌ی جانبی استن بوده و به کارگیری آن برای تولید فنل، بستگی به قیمت استن در بازار دارد تا از نظر اقتصادی به صرفه باشد. با توجه به عیب‌های گفته شده برای فرایند کیومن، توجه بسیاری از پژوهشگران به فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل جلب شده است. فرایند تک مرحله‌ای اکسایش مستقیم

فنل یک حدواسط مهم شیمیایی در تولید رزین‌ها، فیبرها و داروها است و به عنوان حلال در تصفیه نفت خام نیز کاربرد دارد [۱]. بیش‌ترین مصرف فنل برای تهیه رزین‌های فنلی و بیس فنل-آ است که به طور عمده در صنایع اتومبیل سازی استفاده می‌شوند. امروزه بیش از ۹۰٪ تولید فنل در دنیا از روش فرایند مشهور کیومن^(۱) است و مقدرهای باقی مانده فنل با اکسایش تولوئن یا بازیافت از قطران ذغال سنگ به دست می‌آید. البته فرایند کیومن دارای عیب‌هایی است، این فرایند به دلیل

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: abadie@khayam.ut.ac.ir

(۱) Cumene process

بالاتری می‌شود. همچنین، این ترکیب دارای ورودی حفره‌ی باریکی است و از تجمع نانوذره‌های فلزی جلوگیری می‌کند [۱۴]. در این پژوهش، ذره‌های وانادیم اکسید روی سطح ترکیب نانومتخلخل SBA-16 به‌وسیله‌ی بازروانی بارگذاری شد (V-SBA-16). کاتالیست تهیه شده در فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل با هیدروژن پراکسید به عنوان عامل اکسند مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس، کارایی کاتالیست تهیه شده در دماهای متفاوت واکنش ۲۵، ۶۰ و ۹۰ درجه سلسیوس بررسی شد و سرانجام راندمان و گزینش پذیری فنل در دمای بهینه به دست آمد.

بخش تجربی

مواد

پلورونیک F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆)، محلول سدیم سیلیکات (۸٪ Na₂O، ۲۶٪ SiO₂)، نیتریک اسید (۶۵٪)، وانادیل استیل استونات، استونیتریل، بنزن، هیدروژن پروکسید (۳۰٪) و تولوئن از شرکت مرک خریداری شد.

تهیه ترکیب نانومتخلخل SBA-16 به عنوان بستر

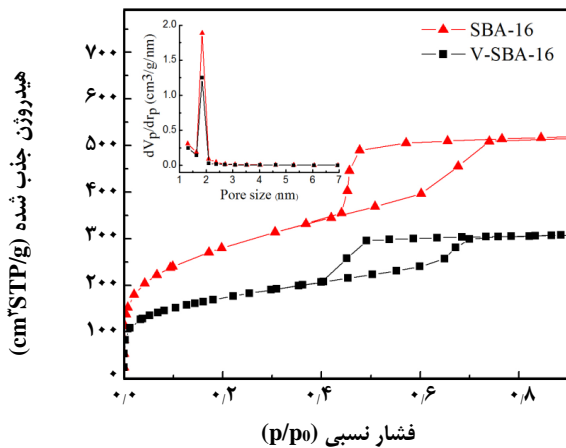
ماده‌ی نانومتخلخل SBA-16 با توجه به روش ارائه شده در مرجع [۱۵] با کمی اصلاح تهیه شد. مقدار ۱۴/۱ گرم F127 در ۱۴۴ میلی لیتر نیتریک اسید و ۹۰۰ میلی لیتر آب مقطر با همزن مغناطیسی در ۳۰ °C حل شد، سپس ۶۲/۴ گرم محلول سدیم سیلیکات به محلول اضافه شد و مخلوط واکنش برای ۳ ساعت در ۷۰ °C به هم خورد. فرآورده‌ی واکنش در ۱۰۰ °C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. سرانجام نمونه‌ی جامد به دست آمده در ۵۵۰ °C به مدت ۵ ساعت کلسینه شد.

تهیه کاتالیست V-SBA-16

حدود ۲/۷ گرم SBA-16 کلسینه شده در ۸۰ میلی لیتر محلول تولوئن دارای ۰/۷۳۹ گرم کمپلکس وانادیل استیل استونات برای مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی در حالت رفلاکس مخلوط شد. مخلوط واکنش صاف شد و با تولوئن شسته شد. سپس، نمونه در ۵۵۰ °C به مدت ۵ ساعت کلسینه شد. پودر زرد رنگ به دست آمده V-SBA-16 ۴/۷wt. نام‌گذاری شد که دارای ۲/۶۴ میلی مول وانادیم بود (اندازه گیری با استفاده از دستگاه پرتو سنج پلاسمای جفت شده القایی).

بنزن به فنل به عنوان یک روش جایگزین به‌وسیله‌ی عامل‌های اکسند‌ی گوناگون مانند هیدروژن پراکسید، مولکول اکسیژن و نیتروز اکسید انجام گرفته است. پژوهش‌ها نشان می‌دهد استفاده از مولکول اکسیژن به عنوان عامل اکسند منجر به تخریب حلقه‌ی آروماتیک می‌شود و گزینش پذیری فنل به شدت کاهش می‌یابد [۳]. از سوی دیگر، دشواری فراهم کردن منابع نیتروز اکسید، استفاده از این عامل اکسند را در فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل محدود کرده است [۴]. در میان عامل‌های اکسند‌ی گوناگون، هیدروژن پراکسید به دلیل مناسب بودن از جنبه زیست محیطی و شرایط عملیاتی آسان، به طور روز افزون مورد استفاده قرار گرفته است [۵، ۲].

مواد نانومتخلخل سیلیسی اولین بار در سال ۱۹۹۲ میلادی توسط گروه پژوهشی شرکت نفتی موبیل کشف شد [۶]. این مواد به دلیل دارا بودن سطح مؤثر بالا، توزیع یکنواخت حفره‌ها، حجم مناسب حفره‌ها و نیز حضور گروه‌های سیلانول، تأثیر چشمگیری در بهبود فرایندهای کاتالیستی نشان داده‌اند. فایده‌های استفاده از ترکیب‌های نانومتخلخل در کاتالیست‌ها، دارا بودن حفره‌های به نسبت گسترده‌تر در مقایسه با ترکیب‌های میکروحفره پرکاربرد مانند زئولیت‌ها است که امکان انتقال جرم بالاتری را ایجاد کرده و به دلیل دارا بودن سطح مؤثر بالا، امکان غلظت بالایی از مراکز فعال در واحد جرم مواد را فراهم می‌کنند. برای ایجاد مراکز فعال اکسایش - کاهش روی سطح مواد نانومتخلخل، روش‌های گوناگونی وجود دارد از جمله می‌توان به اتصال یون‌های فلزی به درون چهارچوب سیلیکا و یا اتصال از طریق پیوند زدن کمپلکس‌های فلزی با گروه‌های سیلانول روی سطح اشاره کرد [۸، ۷]. برای نمونه، بارگذاری اکسیدهای فلزی مانند Fe، Ti، Mn و Co مراکز فعالی را ایجاد کرده و باعث افزایش کارایی کاتالیست در فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل می‌شود [۹]. تاکنون کاتالیست‌های Fe₃O₄/CMK-3 و Fe-MCM-41، Co-MCM-41، CuO/SBA-15 در فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل با هیدروژن پراکسید به عنوان عامل اکسند مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند [۱۲ - ۹]. گفتنی است ترکیب‌های وانادیم به دلیل ویژگی‌های ذاتی اکسایش - کاهش و پایداری چشمگیر، در فرایند اکسایش هیدروکربن‌ها به کار گرفته می‌شوند [۱۳]. در بین انواع ترکیب‌های نانومتخلخل سیلیسی، SBA-16 به دلیل سطح مؤثر بالا، ساختار قفسه مانند و کانال‌های سه بعدی متصل به هم، سبب انتقال جرم



شکل ۱- همدمای جذب و واجذب نیتروژن و نمودار توزیع اندازه‌ی حفره‌ها (در داخل شکل قرار گرفته است) برای نمونه‌ی SBA-16 و V-SBA-16.

نتیجه‌ها و بحث

همدمای جذب و واجذب نیتروژن و نمودار توزیع اندازه‌ی حفره‌ها برای ترکیب نانومتخلخل SBA-16 و V-SBA-16 در شکل ۱ نشان داده شده است. دیده می‌شود هر دو نمونه‌ی تهیه شده، همدمای نوع IV (تقسیم بندی شده توسط آیوپاک) با پسماند H2 را نشان می‌دهند که مربوط به ساختار قفسه ماند است. از سوی دیگر، دیده می‌شود که ساختار مزومتخلخل بستر، پس از بارگذاری و انادیم حفظ شده است. کاهش حجم حفره‌های نمونه‌ی V-SBA-16 در نمودار توزیع اندازه‌ی حفره‌ها (درون شکل ۱ درج شده است)، می‌تواند ناشی از قرار گرفتن ذره‌های و انادیم درون حفره‌های بستر نانومتخلخل باشد. ویژگی‌های ساختاری SBA-16 و V-SBA-16 در جدول ۱ داده شده است. کاهش سطح مؤثر و حجم کلی حفره‌ها، تأیید کننده نفوذ ذره‌های و انادیم به درون دیواره‌ی داخلی SBA-16 است.

الگوی پراش پرتو ایکس در زاویه‌ی پایین برای نمونه‌های SBA-16 و V-SBA-16 در شکل ۲a آورده شده است. هر دو نمونه یک پیک تیز و قوی در زاویه‌ی $2\theta \approx 0.74^\circ$ و یک پیک ضعیف‌تر در زاویه‌ی $2\theta \approx 1.3^\circ$ نشان می‌دهند که به صفحه‌های بازتاب (۱۱۰) و (۲۱۱) در ساختار مکعبی با گروه فضایی $Im\bar{3}m$ ارجاع داده می‌شوند. همچنین، می‌توان برداشت کرد که

شناسایی کاتالیست و آنالیز فراورده‌ها

مقدار و انادیم نمونه بارگذاری شده با استفاده از دستگاه پرتوسنج پلاسما جفت شده القایی^(۱) آنالیز شد (VISTA-MPX ICP-AES). همدمای جذب و واجذب نیتروژن با استفاده از دستگاه BELSORP-mini II در ۷۷ کلوین به دست آمد. از معادله‌ی برنار - ایمت - تار برای محاسبه سطح مؤثر و از معادله‌ی بارت - جوینر - هالندا برای محاسبه توزیع اندازه‌ی حفره‌ها و حجم حفره استفاده شد. اندازه گیری‌های طیف سنج پراش پرتو ایکس^(۲) (XRD) با تابش $Cu K\alpha$ بر روی دستگاه X'Pert-PRO X-ray به دست آمد. پرتوی فرابنفش - مرئی با پرتوسنجی مدل Rayleigh UV-1600 گرفته شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^(۳) (TEM) با دستگاه (Philips EM-208 at 100 kV) به دست آمد. از کروماتوگرافی گازی^(۴) (GC) مدل (Perkin-Elmer 8500, FID detector) برای آنالیز فراورده‌های مایع استفاده شد.

آزمون واکنش کاتالیستی

کاتالیست تهیه شده در واکنش اکسایش مستقیم بنزن به فنل مورد ارزیابی قرار گرفت. در یک آزمایش نوعی، مقدار ۰/۱ گرم کاتالیست V-SBA-16 و ۶ میلی لیتر استونیتریل به یک بالن ۲۵ میلی لیتری مجهز به مبرد و همزن مغناطیسی افزوده شد. سپس ۱ میلی لیتر بنزن به آن افزوده شد و مقدار ۲ میلی لیتر هیدروژن پروکسید ۳۰٪ در یک بازدهی زمانی ۲۰ دقیقه‌ای به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد، پارامتر دمای واکنش در مقدار مشخص تنظیم شد و مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت همزده شد. پس از پایان واکنش، کاتالیست به وسیله‌ی سانتریفیوژ جداسازی و ۰/۳ میلی لیتر تولوئن به عنوان استاندارد داخلی برای آنالیز GC و مقدار معینی اتانول برای همگن سازی مخلوط واکنش و به دام انداختن رادیکال‌های هیدروکسیل به نمونه‌ها افزوده شد [۱۲]. گفتنی است برای محاسبه کمی فراورده‌های واکنش از نمودار واسنجی استفاده شد و با استفاده از معادله‌های (۱) و (۲) مقدارهای راندمان و گزینش پذیری فنل محاسبه شد. همچنین در دمای ۶۰ و ۹۰ درجه‌ی سلسیوس، بنزوکینون به عنوان فراورده‌ی جانبی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی شناسایی شد.

$$(۱) \text{ میلی مول / میلی مول فنل} = \text{راندمان فنل}$$

$$(۲) \text{ میلی مول دیگر فراورده‌های} + \text{میلی مول فنل} = \text{گزینش پذیری فنل}$$

(۱) Inductively Coupled Plasma (ICP)

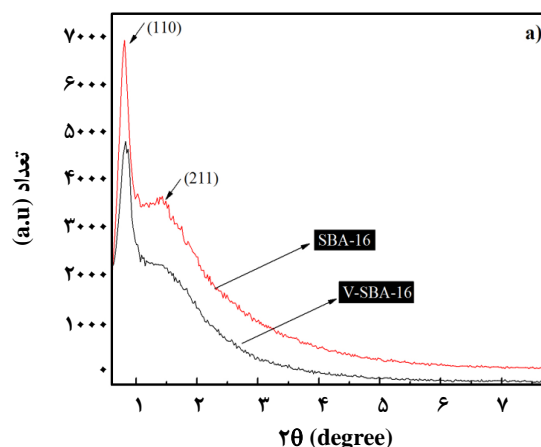
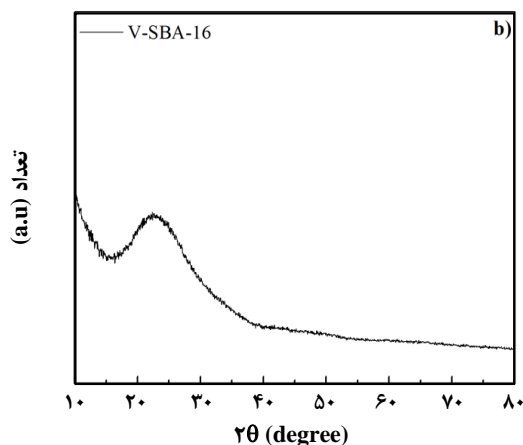
(۲) X-Ray Diffraction (XRD)

(۳) Transmission Electron Microscopy (TEM)

(۴) Gas Chromatography (GC)

جدول ۱- ویژگی‌های ساختاری SBA-16 و V-SBA-16.

نمونه‌ها	سطح مؤثر (m ² /g)	قطر حفره (nm)	حجم کل حفره (cm ³ /g)
SBA-16	۹۶۴	۳٫۷	۰٫۸۱۹
V-SBA-16	۵۷۵	۳٫۷	۰٫۴۷۰



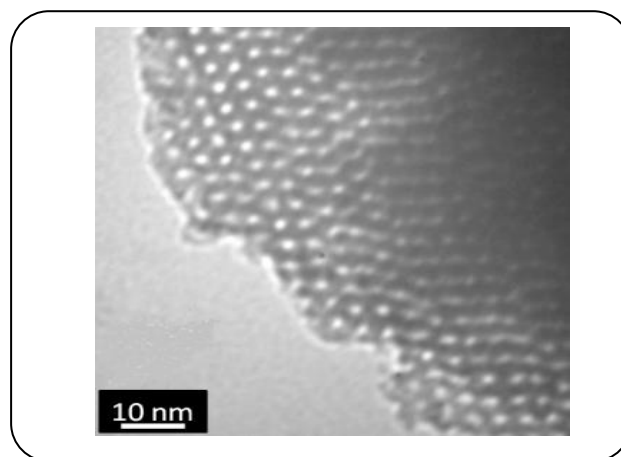
شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس (a) در زاویه‌ی پایین برای نمونه‌های SBA-16 و V-SBA-16 و (b) در زاویه‌ی بالا برای نمونه‌ی V-SBA-16.

اکسیدی وانادیم جلوگیری می‌کند، این نتیجه با نتیجه‌های به‌دست آمده در سایر پژوهش‌ها سازگار است [۱۶]. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به عنوان شاهد دیگری نشان می‌دهد نظم ساختار مزومتخلخل حفره‌ها بعد از بارگذاری وانادیم تغییر نکرده است (شکل ۳).

از پرتو سنجی فرابنفش - مرئی به منظور بررسی کئوردیناسیون اکسیدهای وانادیم در کاتالیست استفاده شد (شکل ۴). پیک قوی دیده شده در ۲۵۵ نانومتر را می‌توان به پدیده انتقال بار فلز به لیگاند نسبت داد، به عبارتی انتقال بار از اکسیژن گروه‌های سیلانول سطحی بستر نانومتخلخل به یون مرکزی V^{+5} انجام می‌شود (گونه‌های چهار وجهی VO_4) و پیک دیده شده در ۳۹۳ نانومتر به ساختار هرم مربعی V^{+5} نسبت داده می‌شود.

ارزیابی کارایی کاتالیست

فعالیت کاتالیست V-SBA-16 در واکنش اکسایش مستقیم بنزن به فتل با استفاده از حلال استونیتریل و در حضور هیدروژن پراکسید به عنوان عامل اکسند مورد ارزیابی قرار گرفت (جدول ۲). پارامترهای عملیاتی واکنش ثابت است و تنها دمای واکنش در بازه‌ی $25^{\circ}C$ تا $90^{\circ}C$ تغییر می‌کند.



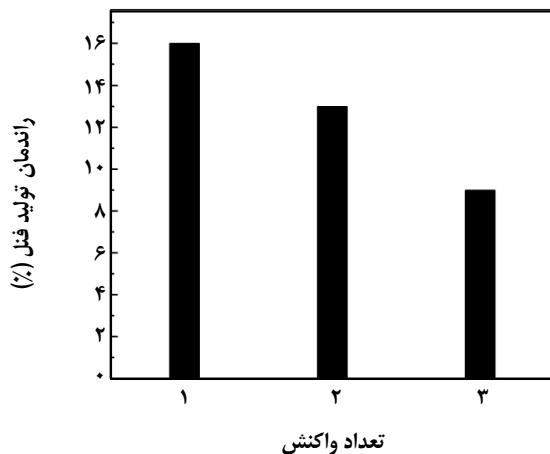
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری V-SBA-16.

نظم ساختاری حفره‌ها در ترکیب نانومتخلخل SBA-16 پس از بارگذاری ذره‌های کاتالیست تغییر نکرده است. در شکل ۲b الگوی پراش پرتو ایکس در زاویه‌ی بالا برای نمونه‌ی V-SBA-16 نشان داده شده است. از آنجایی که پیک شکست برای ذره‌های وانادیم اکسید قابل دیدن نیست، می‌توان برداشت کرد که ذره‌های وانادیم به خوبی روی سطح SBA-16 پراکنده شده‌اند و بستر نانومتخلخل به دلیل ساختار قفسه مانند یگانه، از تجمع ذره‌های

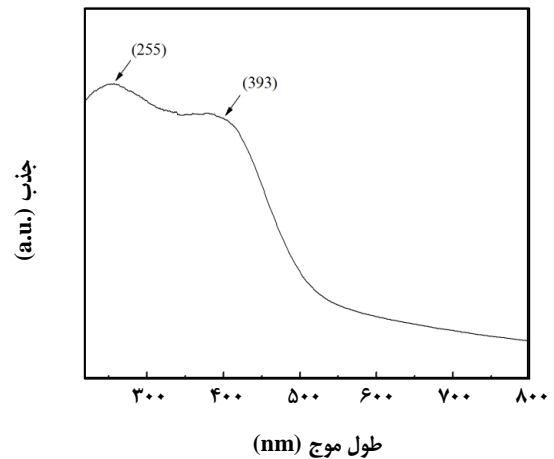
جدول ۲- فعالیت کاتالیستی V-SBA-16 برای واکنش اکسایش مستقیم بنزن به فنل.

کاتالیست	میزان تبدیل بنزن (%)	راندمان فنل (%)	گزینش پذیری فنل (%)
V-SBA-16 ^a	۴,۱۶	۴,۱۶	۱۰۰
V-SBA-16 ^b	۲۷,۴۶	۱۶,۵۸	۶۰,۳۹
V-SBA-16 ^c	۲۲,۵۱	۱۱,۲۳	۵۰,۰۸

(a) شرایط واکنش: بنزن (۱ میلی لیتر)، هیدروژن پروکسید (۳۰٪، ۲ میلی لیتر)، استونیتریل (۶ میلی لیتر)، مقدار کاتالیست (۰.۰۹ گرم)، زمان (۶ ساعت)، دما (۲۵ درجه سلسیوس).
 (b) شرایط واکنش: بنزن (۱ میلی لیتر)، هیدروژن پروکسید (۳۰٪، ۲ میلی لیتر)، استونیتریل (۶ میلی لیتر)، مقدار کاتالیست (۰.۰۹ گرم)، زمان (۶ ساعت)، دما (۶۰ درجه سلسیوس).
 (c) شرایط واکنش: بنزن (۱ میلی لیتر)، هیدروژن پروکسید (۳۰٪، ۲ میلی لیتر)، استونیتریل (۶ میلی لیتر)، مقدار کاتالیست (۰.۰۹ گرم)، زمان (۶ ساعت)، دما (۹۰ درجه سلسیوس).



شکل ۵ - قابلیت استفاده دوباره از کاتالیست V-SBA-16.



شکل ۴ - پرتوی فرابنفش - مرئی V-SBA-16.

مرز فازی از هم جدا می‌شوند. هم چنین، طراحی فرایند به‌طور معمول برای کاتالیست‌های ناهمگن به مراتب آسان تر است زیرا در فاز جداگانه‌ای هستند و به راحتی از مخلوط واکنش دهنده‌ها جدا شده و قابل استفاده دوباره هستند. در این راستا، قابلیت استفاده دوباره کاتالیست V-SBA-16 در واکنش اکسایش مستقیم بنزن به فنل طی ۳ آزمایش متوالی مورد ارزیابی قرار گرفت و نتیجه‌ها در شکل ۵ رسم شده است. بدین منظور بعد از پایان هر واکنش، کاتالیست با استفاده از سانتریفیوژ از مخلوط واکنش جدا شده و با حلال استونیتریل شسته شده و در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس قرار گرفت. سپس در شرایط بهینه برای واکنش بعدی مورد استفاده قرار گرفت. گفتنی است گزینش‌پذیری در آزمایش‌های چندباره تغییر نمی‌کرد. روند ملایم کاهشی در راندمان تولید فنل می‌تواند به دلیل از دست رفتن مقداری کاتالیست در طول واکنش و بازیافت آن باشد [۱۸].

میزان کارایی کاتالیست تهیه شده در این پژوهش، با کاتالیست همگن VO(acac)₂ و تعدادی از کاتالیست‌های ناهمگن و نادیم

دید می‌شود که در دماهای پایین مقدارهای کمی فنل تولید می‌شود، وقتی دمای واکنش تا ۶۰ °C افزایش پیدا می‌کند یک افزایش ناگهانی در راندمان فنل و میزان تبدیل بنزن دیده می‌شود که می‌تواند ناشی از افزایش سرعت واکنش با افزایش دما باشد. افزون بر این، افزایش بیشتر در دمای واکنش سبب کاهش راندمان تولید فنل و انتخاب پذیری فنل و میزان تبدیل بنزن می‌شود که این روند کاهشی می‌تواند ناشی از تجزیه شدن هیدروژن پراکسید به آب و اکسیژن در دمای بالا باشد [۱۷] و کاهش در انتخاب پذیری فنل به دلیل اکسایش فنل به بنزوکینون (فرآورده‌ی جانبی) است که با کروماتوگرافی گازی شناسایی شد. بالاترین راندمان تولید فنل حدود ۱۶٪ با انتخاب پذیری ۶۰٪ در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به دست آمد.

گفتنی است که در کاتالیست‌های همگن، مواد واکنش دهنده و کاتالیست در یک فاز هستند اما در کاتالیست‌های ناهمگن مواد واکنش دهنده و کاتالیست در فازهای گوناگونی هستند و به‌وسیله‌ی

جدول ۳- مقایسه‌ی فعالیت کاتالیستی V-SBA-16 با دیگر کاتالیست‌های گزارش شده برای اکسایش مستقیم بنزن به فنل.

کاتالیست	میزان تبدیل بنزن (%)	راندمان فنل (%)	گزینش پذیری فنل (%)	منابع
VO(acac) ₂ ^a	۱۱	۱۱	۱۰۰	[۱۹]
V-MCM-41 ^b	۱,۳۹	-	>۹۳	[۲۰]
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ ^a	۱۰	-	۹۳	[۱۹]
V ₂ O ₅ /TiO ₂ ^a	۵	-	۹۱	[۱۹]
V-SBA-16	۲۷,۴۶	۱۶,۵۸	۶۰,۳۹	در این پژوهش

(a) شرایط واکنش: بنزن (۰/۰۵ مول)، نسبت هیدروژن پراکسید به بنزن (۱:۱)، استونیتریل (۲۰ میلی لیتر)، مقدار کاتالیست همگن (۱/۱۸ گرم)، زمان (۸ ساعت)، دما (۶۵ درجه سلسیوس).
(b) شرایط واکنش: بنزن (۶ میلی لیتر)، هیدروژن پراکسید (۳۰٪، ۶۹ میلی لیتر)، استیک اسید (۶ میلی لیتر)، مقدار کاتالیست (۰/۰۵ گرم)، زمان (۶ ساعت)، دما (۷۰ درجه سلسیوس).

تهیه شده دارای سطح مؤثر $964 \text{ m}^2/\text{g}$ و قطر حفره‌های 3.7 nm و همچنین دارای توزیع اندازه‌ی حفره‌های بسیار منظم است. سپس کمپلکس وانادیم روی سطح SBA-16 طی فرایند بازروانی بارگذاری شد (V-SBA-16). این کاتالیست با استفاده از پراش پرتو ایکس، جذب و واجذب نیتروژن، پرتو سنجی فرابنفش - مرئی و میکروسکوپ الکترونی عبوری شناسایی شد و نتیجه‌ها نشان داد نظم حفره‌های ترکیب نانومتخلخل مادر پس از بارگذاری کاتالیست دچار تغییر و فروپاشی نمی‌شود. کاتالیست تهیه شده در فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل استفاده شد و در دمای 60°C درجه سلسیوس بالاترین راندمان فنل حدود 16% و با گزینش پذیری فنل 60% به دست آمد.

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه تهران بابت حمایت در انجام این پژوهش سپاسگزاری می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۲/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۵/۲۶

بارگذاری شده روی بسترهای گوناگون، مورد مقایسه قرار گرفت. همانگونه که در جدول ۳ دیده می‌شود، کاتالیست V-SBA-16 راندمان تولید فنل بالاتری نسبت به دیگر کاتالیست‌ها نشان داده است. کارایی چشمگیر این کاتالیست می‌تواند به دلیل سطح مؤثر بالای بستر و ساختار قفسه مانند آن باشد که سبب افزایش انتقال جرم می‌شود. لیکن برای افزایش گزینش پذیری، هنوز به مطالعه و بررسی بیشتری نیاز است. گفتنی است اگرچه کاتالیست همگن VO(acac)₂ گزینش پذیری بالایی نسبت به فنل نشان داده است اما همانگونه که گفته شد جداسازی و بازیافت کاتالیست‌های همگن بسیار مشکل است.

نتیجه گیری

در این مطالعه، ترکیب نانومتخلخل SBA-16 با استفاده از سورفکتانت غیر یونی کوپلیمر تری بلاک (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) و محلول سدیم سیلیکات به عنوان منبع سیلیس تهیه شد. ساختار مکعبی و قفسه مانند نمونه‌ی تهیه شده به ترتیب با استفاده از پراش پرتو ایکس با زاویه پایین و جذب و واجذب نیتروژن تأیید شد. همچنین، نتیجه‌های جذب و واجذب نیتروژن نشان داد ترکیب

مراجع

- [1] Masumoto Y.K., Hamada R., Yokota K., Nishiyama S., Tsuruya S., Liquid-Phase Oxidation of Benzene to Phenol by Vanadium Catalysts in Aqueous Solvent with High Acetic Acid Concentration, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **184**: 215-222 (2002).
- [2] Niwa S.I., Eswaramoorthy M., Nair J., Raj A., Itoh N., Shoji H., Namba T., Mizukami F., A One-Step Conversion of Benzene to Phenol with a Palladium Membrane, *Science*, **295**: 105-107 (2002).

- [3] Passoni L.C., Cruz A. T., Buffon R., Schuchardt U., Direct Selective Oxidation of Benzene to Phenol Using Molecular Oxygen in the Presence of Palladium and Heteropolyacids, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **120**: 117-123 (1997).
- [4] Lemke K., Ehrich H., Lohse U., Berndt H., Jähnisch K., Selective Hydroxylation of Benzene to Phenol Over Supported Vanadium Oxide Catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **243**: 41-51 (2003).
- [5] Balducci L., Bianchi D., Bortolo R., D'Aloisio R., Ricci M., Tassinari R., Ungarelli R., Direct Oxidation of Benzene to Phenol with Hydrogen Peroxide over a Modified Titanium Silicalite, *Angew. Chem.*, **115**: 5087-5090 (2003).
- [6] Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M., Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials, *Angew. Chem.*, **45**: 3216-3251 (2006).
- [7] Corma A., From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, *Chem. Rev.*, **97**: 2373-2420 (1997).
- [۸] فیروزی، م.؛ بقالها، م.؛ سنتز زئولیت ZSM-5 به عنوان کاتالیست فرآیند تبدیل متانول به پروپیلن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۱**: ۲۱ تا ۲۶ (۱۳۹۱).
- [9] Parvulescu V., Su B.L., Iron, Cobalt or Nickel Substituted MCM-41 Molecular Sieves for Oxidation of Hydrocarbons, *Catal. Today*, **69**: 315-322 (2001).
- [10] Dong Y., Zhan X., Niu X., Li J., Yuan F., Zhu Y., Fu H., Facile Synthesis of Co-SBA-16 Mesoporous Molecular Sieves with EISA Method and Their Applications for Hydroxylation of Benzene, *Microporous Mesoporous Mater.*, **185**: 97-106 (2014).
- [11] Zhang X., Huang N., Wang G., Dong W., Yang M., Luan Y., Shi Z., Synthesis of Highly Loaded and Well Dispersed CuO/SBA-15 via an Ultrasonic Post-Grafting Method and Its Application as a Catalyst for the Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol, *Microporous Mesoporous Mater.*, **177**: 47-53 (2013).
- [12] Arab P., Badiei A., Koolivand A., Mohammadi Ziarani G., Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol over Fe₃O₄ Supported on Nanoporous Carbon, *Chinese J. Catal.*, **32**: 258-263 (2011).
- [13] Uraz C., Atalay S., V₂O₅-MoO₃ Catalysts Preparation and Performance Testing on the Oxidation of Benzene to Maleic Anhydride in a Fixed Bed Reactor, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **31**: 9-13 (2012).
- [14] Cheng C.F., Lin Y.C., Cheng H.H., Chen Y.C., The Effect and Model of Silica Concentrations on Physical Properties and Particle Sizes of Three-Dimensional SBA-16 Nanoporous Materials, *Chem. Phys. Lett.*, **382**: 496-501 (2003).
- [15] Kosuge K., Kikukawa N., Takemori M., One-Step Preparation of Porous Silica Spheres from Sodium Silicate Using Triblock Copolymer Templating, *Chem. Mater.*, **16**: 4181-4186 (2004).

- [16] Barrón Cruz A. E., Melo Banda J. A., Mendoza H., Ramos-Galvan C. E., Meraz Melo M.A., Esquivel D., Pt and Ni Supported Catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the Synthesis of Biodiesel, *Catal. Today*, **166**: 111-115 (2011).
- [17] Jian M., Zhu L., Wang J., Zhang J., Li G., Hu C., Sodium Metavanadate Catalyzed Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol with Hydrogen Peroxide in Acetonitrile Medium, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **253**: 1-7 (2006).
- [18] Zhao P., Leng Y., Wang J., Heteropolyanion-Paired Cross-Linked Ionic Copolymer: An Efficient Heterogeneous Catalyst for Hydroxylation of Benzene with Hydrogen Peroxide, *Chem. Eng. J.*, **204-206**: 72-78 (2012).
- [19] Joseph J. K., Singhal S., Jain S.L., Sivakumaran R., Kumar B., Sain B., Studies on Vanadium Catalyzed Direct Hydroxylation of Aromatic Hydrocarbons Using Hydrogen Peroxide as Oxidant, *Catal. Today*, **141**: 211-214 (2009).
- [20] Lee C.W., Lee W.J., Park Y.K., Park S.E., Catalytic Hydroxylation of Benzene over Vanadium-Containing Molecular Sieves, *Catal. Today*, **61**: 137-141 (2000).