

## اکسایش بنزیل الکل به بنزآلدهید تحت شرایط بدون حلال با استفاده از نانوذرات مخلوط

## روتنیوم-سیریم اکسید

بهزاد آقابراری\*، زهرا افزلی

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نانوتکنولوژی و مواد پیشرفته، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۲/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۹/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۰/۱۰

**چکیده** در این مطالعه، ترکیب سیریم اکسید و مخلوط روتنیوم-سیریم اکسید با استفاده از روش رسوب گذاری در محیط قلیایی و نانوذرات مخلوط روتنیوم-سیریم اکسید با استفاده از روش مایسل معکوس سنتز گردیدند. تمامی نمونه‌ها با استفاده از روش‌های XRD و BET شناسایی گردیدند. اندازه نانوذرات به دست آمده با استفاده از تصاویر TEM اندازه‌گیری گردید. در مرحله بعد فعالیت کاتالیزوری نمونه‌های سنتزی در واکنش اکسایش بنزیل الکل در حضور اکسیژن مولکولی و تحت شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد نانوکاتالیزور سنتز شده بهترین گزینه در واکنش اکسایش بنزیل الکل به بنزآلدهید می‌باشد. همچنین عوامل موثر بر واکنش مانند دمای واکنش، مقدار کاتالیزور و مدت زمان واکنش جهت رسیدن به بالاترین درصد تبدیل بنزیل الکل بهینه گردیدند. تحت شرایط بهینه بالاترین درصد تبدیل بنزیل الکل ۹۹ درصد با گزینش پذیری ۹۴ درصد برای محصول بنزآلدهید در حضور نانوذرات مخلوط روتنیوم-سیریم اکسید در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان سه ساعت به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** بنزیل الکل، اکسایش بدون حلال، بنزآلدهید، نانوذرات مخلوط روتنیوم-سیریم اکسید، مایسل معکوس.

## Solvent Free Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde over RuO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> Nano-Mixed Oxide

Behzad Aghabarari\*, Zahra Afzali

Material and Energy research Center, Department of Nanotechnology and Advanced Material, Karaj, Iran.

**Abstract** In this study, Ce oxide and Ru-Ce mixed oxide were prepared by co-precipitation method in alkaline media. Also, the Ru-Ce mixed oxide nanoparticles were synthesized by a reverse micelle approach. All of the samples were characterized with XRD and BET methods and the size of nanoparticles synthesized in the reverse micelle was measured by the TEM technique. The catalytic activities of synthesized samples were investigated for oxidation of benzyl alcohol in the presence of molecular oxygen and solvent free condition. The obtained results show that the nano-catalyst is suitable candidates for the oxidation of benzyl alcohol to the benzaldehyde. In order to obtain maximum conversion of benzyl alcohol, the reaction parameters, like reaction temperature, amount of catalyst and reaction time, were optimized. Under the optimized conditions, a maximum of 99% benzyl alcohol conversion and 94 % selectivity for benzaldehyde was achieved with Ru-Ce nano mixed oxide as catalyst, at 80 °C and 3h.

**Keywords:** Benzyl alcohol, Solvent free oxidation; Benzaldehyde, Nanoparticles Ru-Ce mixed oxide; Reverse micelle.

## ۱- مقدمه

نانوذرات روی سطح خود تا حد زیادی جلوگیری می‌کند [۱۹،۱۸،۱۳،۳]. در سال‌های گذشته، دئوری و همکارانش نانولوله‌های  $CeO_2$  را سنتز و شناسایی کردند و از آن به‌عنوان یک کاتالیزور ناهمگن موثر در واکنش‌های اکسیداسیون انتخابی چندمنظوره استفاده کردند. نتایج مطالعات آنها نشان داد که بنزیل الکل به‌طور گزینشی به بنزآلدئید تحت شرایط ملایم و در حضور نانولوله‌های  $CeO_2$  تبدیل می‌شود. هم‌چنین، اکسایش بنزیل الکل بر روی کاتالیزورهای  $Au/CeO_2$  توسط سادار سانامت و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۳]. آنها گزارش نمودند که فعالیت کاتالیزوری نمونه‌های سنتز شده به شدت به اندازه ذرات طلا، خصوصیات ویژه سریا و روش تهیه آنها بستگی دارد.

علاوه بر این مطالعات انجام شده نشان می‌دهد زمانی‌که فلزاتی هم‌چون فلزات نجیب بر روی سطح سریا قرار می‌گیرند عملکرد خاص و فوق‌العاده‌ای را که حاصل افزایش پایداری و تغییر خصوصیات شیمیایی آنها در تماس با جزء اکسیدی است از خود بروز می‌دهند [۲۲،۱۶،۱۴]. از طرف دیگر، استفاده از نانوذرات روتنیوم دی‌اکسید در واکنش اکسایش با استفاده از هوا به عنوان اکسیدکننده به دلیل پایداری گرمایی و شیمیایی و مقاومت بالای آنها به خوردگی شیمیایی، توجه زیادی به خود معطوف ساخته است [۱۶،۲]. به‌طور مثال، یوئت و همکارانش [۲] نشان دادند که نانوذرات اکسید روتنیوم بر سطح نانولوله‌های کربنی عملکرد ویژه‌ای در اکسایش بنزیل الکل نشان می‌دهند و کاتالیزور مستعمل می‌تواند به راحتی در حمام آب داغ بازیابی گردد. هم‌چنین گزارش گردیده است که  $RuO_2/CeO_2$  تولید شده به روش کاهش شیمیایی نقش مهمی در تخریب  $N_2O$  با پروپیلن [۲۷] و اکسایش پساب‌ها در مقایسه با فلزات نجیب دیگر بر روی سطح  $CeO_2$  دارد. تاکنون برای درک بهتر عملکرد اصلی کاتالیزوری  $RuO_2/CeO_2$  در واکنش‌های اکسیداسیون متغیرهای بسیاری مورد بررسی قرار گرفته است. روش‌های سنتزی مختلفی برای این دسته از ترکیبات وجود دارد و به‌کارگیری هر یک از آنها منجر به تولید محصول با خصوصیات فیزیکوشیمیایی منحصر به‌خود می‌گردد. از آنجائیکه فعالیت یک کاتالیزور تحت تاثیر خواص فیزیکوشیمیایی آن می‌باشد بنابراین انتخاب مناسب یک روش سنتز از اهمیت حیاتی برخوردار است.

اکسایش انتخابی الکل‌ها به آلدئیدها و کربوکسیلیک اسیدها یکی از واکنش‌های مهم در صنایع شیمیایی می‌باشد [۱-۳]. در بین این واکنش‌ها، اکسایش بنزیل الکل و تبدیل آن به بنزآلدئید از این منظر که محصول تولید شده در صنعت عطرسازی، رنگدانه‌ها، داروسازی و صنایع شیمیایی ارزشمند است یک فرآیند شیمیایی مهم محسوب می‌گردد [۵،۴]. در دهه اخیر توسعه فرآیندهایی که از اکسندهای ایمن و به لحاظ اقتصادی باصرفه استفاده می‌کنند مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. اکسایش الکل‌ها با استفاده از اکسیژن مولکولی ( $O_2$ ) به عنوان عامل اکسند به دلیل سبز بودن این واکنش‌گر و ارزان بودن آن، تحقیقات بسیاری از محققین را به سمت خود معطوف کرده است [۴،۳]. هم‌چنین، انتخاب یک کاتالیزور مطلوب و اجتناب از به‌کار بردن حلال‌های خطرناک نیز از دیگر موارد حائز اهمیت در این فرآیندها محسوب می‌شود. استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن در واکنش‌های اکسایش در مقایسه با نوع همگن آن به دلیل سهولت در جداسازی از محیط واکنش و امکان استفاده مجدد از اقبال بیشتری برخوردار می‌باشد [۶-۸].

امروزه، نانوذرات جایگاه خاصی را در تحقیقات علمی به خود اختصاص داده‌اند. در حقیقت آنها پلی بین ساختار توده و اتمی مواد می‌باشند و خواص برجسته‌ای در مقایسه با مواد توده هم‌چون نسبت مساحت سطح به حجم بالا را از خود نشان می‌دهند. بنابراین انتظار داریم خواص فیزیکوشیمیایی مورد نظر برای نانوکاتالیزورهای ناهمگن در مقایسه با کاتالیزورهای توده‌ای (بالک) به‌طور چشم‌گیری بهبود یابد [۹،۳]. به همین دلیل در سال‌های گذشته فرآیندهای کاتالیزوری بر پایه نانوکاتالیزورها برای گسترش مسیرهای جدید سنتزی و بر پایه شیمی سبز در واکنش اکسایش انتخابی بنزیل الکل مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۴-۹، ۱-۲۶]. در بین کاتالیزورهای مورد بررسی، کاتالیزورها بر پایه سریم اکسید در مقایسه با دیگر پایه‌های اکسیدی به دلیل عملکرد مطلوب، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. نتایج تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که سریا ( $CeO_2$ ) به دلیل انتقال سریع حالت‌های الکترونی  $Ce^{+3}$  و  $Ce^{+4}$  دارای ظرفیت ذخیره اکسیژن می‌باشد و هم‌چنین از تجمع

## ۲-۱-۳ تهیه نانو ذرات مخلوط روتنیوم-سرب اکسید

نانوکاتالیزور روتنیوم-سرب اکسید به صورت زیر تهیه شد:

۱۵ گرم سورفکتانت دی‌اکتیل سدیم سولفو سوکسینات در ۵۰۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان ( $C_6H_{14}$ ) حل شد. بعد از یک ساعت، محلول آبی شامل ۰/۵ میلی‌مول سرب نیترات آبدار ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ )، و ۰/۱ میلی‌مول روتنیوم کلراید آبدار ( $RuCl_3 \cdot nH_2O$ ) به صورت قطره‌قطره به امولسیون معکوس تهیه شده اضافه گردید و به مدت دو ساعت هم‌زده شد. سپس، محلول آبی شامل NaOH (۲/۵ میلی‌مول) قطره‌قطره به محلول نمک فلزات افزوده شد و سپس مخلوط به آرامی به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. نانوذرات مخلوط روتنیوم-سرب اکسید در سانتریفیوژ با دور ۱۵۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه جدا گردید. سپس نانوذرات به منظور حذف ترکیبات آلی و سورفکتانت با متانول شستشو داده شدند. نانوذرات در آن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک، و در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت شش ساعت کلسینه گردیدند.

## ۲-۲ شناسایی کاتالیزور

آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Bruker D8ADVANCE و تصاویر TEM توسط دستگاه فیلپس CM-120 برای تعیین اندازه ذرات مخلوط اکسیدی به دست آمد. مساحت سطح ویژه نمونه‌ها با روش جذب/واجذب نیتروژن مولکولی در دمای ۷۷ درجه کلوین مبتنی بر روش BET استاندارد (Quantasorb, Quantachrome, USA) حاصل گردید. همچنین محصولات واکنش با استفاده از دستگاه GC-MS مدل GC-MS-QP5050 و واکنش با ستون کاپیلاری CBP20 (۲۵ متری) و دتکتور FID شناسایی گردیدند.

## ۲-۳ روش کلی برای اکسایش بنزیل الکل

اکسایش بنزیل الکل در فاز مایع تحت شرایط بدون حلال انجام گردید. به طور کلی، ۲۰ میلی‌مول بنزیل الکل و ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور در فلاسک ۱۰ میلی‌لیتری مجهز به ورودی و خروجی گاز و کندانسور رفلاکس ریخته شد. فلاسک در حمام روغن فرو برده و دمای آن در ۶۰ درجه سانتی‌گراد ثابت

در این مقاله، ما به بررسی اکسایش بنزیل الکل به وسیله نانوکاتالیزورهای مخلوط اکسیدی  $RuO_2/CeO_2$  که با دو روش مختلف سنتز شده‌اند، خواهیم پرداخت. این روش‌ها شامل رسوب‌گذاری هم‌زمان پیش‌ماده‌های Ru و Ce در محلول آبی و سنتز در محیط میکروامولسیون مایسل معکوس می‌باشد. کاتالیزورهای به دست آمده از طریق روش‌های پراش اشعه X (XRD) و اندازه‌گیری مساحت سطح (BET) شناسایی شدند. همچنین اندازه نانوکاتالیزور سنتز شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تخمین زده شد. آزمایش‌های عملکرد کاتالیزوری تحت شرایط بدون حلال و با استفاده از اکسیژن به عنوان اکسنده سبز انجام شد. علاوه بر این تأثیر پارامترهای مختلف واکنش نیز مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج مشاهده شده با جزئیات مورد بحث قرار گرفتند.

## ۲- روش تحقیق

### ۱-۲ مواد

واکنشگرهای آلی و معدنی به ترتیب از شرکت‌های شیمیایی مرک و آلدريج با خلوص بالا خریداری شدند.

### ۱-۱-۲ تهیه سرب اکسید

به منظور سنتز سرب اکسید، پنج میلی‌مول سرب نیترات آبدار ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ ) در ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد و سپس ۳۰ میلی‌لیتر محلول آبی سدیم هیدروکسید به آرامی به آن اضافه شد تا هنگامی که pH محلول به ۱۲ افزایش یافت. مخلوط واکنش در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت هم‌زده شد. محصول حاصل صاف و با آب مقطر چندین مرتبه شسته شد تا جایی که pH محلول زیر صافی به زیر هشت رسید و در طول شب در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. سپس در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت شش ساعت کلسینه شد.

### ۲-۱-۲ تهیه مخلوط روتنیوم-سرب اکسید

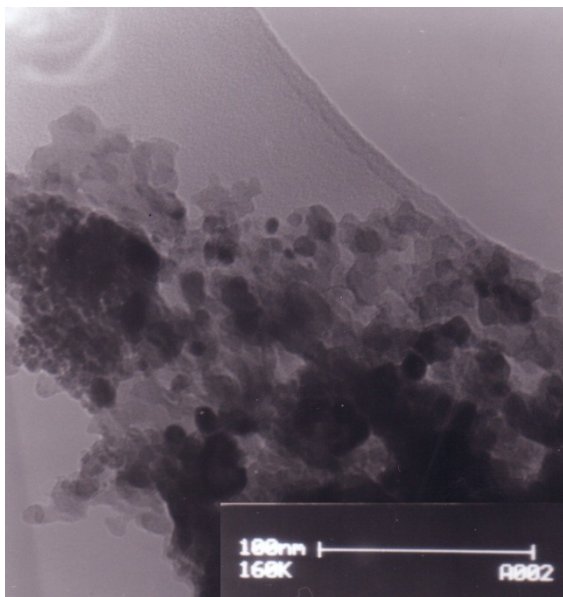
مخلوط روتنیوم-سرب اکسید همانند روش مورد استفاده برای سنتز سرب اکسید تهیه شد. با این تفاوت که یک میلی‌مول روتنیوم کلراید آبدار ( $RuCl_3 \cdot nH_2O$ ) که در ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شده بود به مخلوط واکنش اضافه گردید.

پیک‌های XRD سریم اکسید با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲) و (۴۰۰) نشان‌دهنده ساختار مکعبی مرکز وجوه پر سریم اکسید می‌باشد [۲۲، ۱۸، ۱۶، ۱۱، ۱].

هم دماهای جذب- و اجذب نیتروژن کاتالیزورهای سنتز شده در دمای ۷۷ کلوین با کمک آنالیز جذب ارزیابی شد. مساحت سطح ویژه BET سریم اکسید، مخلوط روتنیوم- سریم اکسید و نانوذرات مخلوط روتنیوم- سریم اکسید به ترتیب ۶۴، ۷۶ و ۱۳۱ مترمربع بر گرم بود.

### ۲-۱-۳ TEM

تصویر TEM نانوذرات سنتز شده در شکل ۲ نمایش داده شده است. این تصویر مشخص می‌کند که همه نانوذرات مخلوط اکسید سنتز شده دارای اندازه کوچکتر از ۳۰ نانومتر می‌باشند.



شکل ۲. تصویر TEM مخلوط نانوذرات سریم-روتنیوم اکسید.

### ۲-۳ مطالعه فعالیت کاتالیزوری نمونه‌های سنتز شده

فرآیند اکسایش بنزیل الکل اغلب به‌عنوان یک واکنش مدل برای مطالعه اکسایش الکل‌ها استفاده می‌شود زیرا دامنه‌ای از واکنش‌ها بسته به شرایط واکنش و نوع کاتالیزور می‌تواند در آن رخ دهد از جمله می‌توانیم به فرآیند اکسایش گروه کربونیل (محصولات: بنزیل الکل و بنزویک اسید)، فرآیند استری شدن (محصول: بنزیل بنزوات)، فرآیند دهیدراسیون (محصول: دی-بنزیل اتر)، فرآیند خودتراکمی (محصول: استیلبن)، فرآیند کربونیل‌زدایی (محصول: بنزن) و فرآیند تسهیم نامتناسب (محصول: تولوئن) اشاره نمود [۲۲، ۱۴]. در مطالعه حاضر،

نگه داشته شد. مخلوط واکنش توسط هم‌زن مغناطیسی در دمای مورد نظر و تحت شرایطی که اکسیژن با سرعت ۱۰ میلی‌لیتر بر دقیقه توسط فلومتر درون ظرف واکنش وارد می‌گردد، هم‌زده شد.

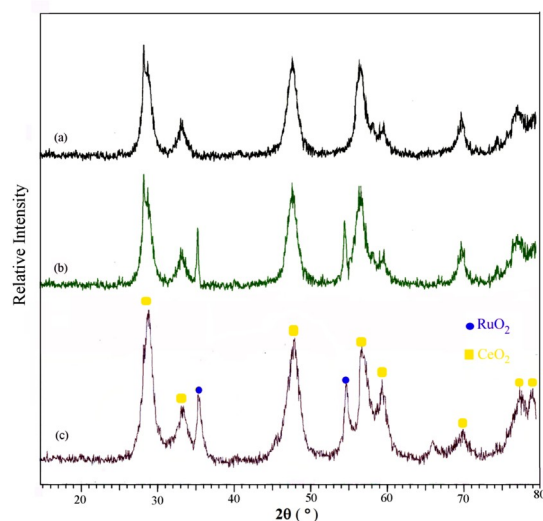
پس از اتمام واکنش، کاتالیزور جامد با استفاده از ساترفیوژ جدا گردید و محصولات اصلی اکسایش بنزآلدهید و بنزویک اسید با آنالیز GC-MS شناسایی گردیدند. آنالیز کمی محصولات با GC (مدل Agilent 6890N GC) و با استفاده از استاندارد داخلی (دودکان) و با برنامه دمایی شامل دمای اولیه ۶۰ درجه سانتی‌گراد، دمای نهایی ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت افزایش دما ۱۵ درجه بر دقیقه و دمای دکتور ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد صورت پذیرفت. لازم به ذکر است هر آنالیز سه بار تکرار گردید و مشخص شد میزان انحراف استاندارد حداکثر  $\pm 2$  است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۱-۳ شناسایی کاتالیزور

#### ۱-۱-۳ XRD و BET

الگوی XRD سریم اکسید، مخلوط روتنیوم- سریم اکسید و نانوذرات مخلوط روتنیوم- سریم اکسید در شکل ۱ نشان داده شده است. پراش مشاهده شده در  $2\theta$  های ۲۸ درجه، ۳۳ درجه، ۴۸ و ۵۷ درجه مربوط به فاز سریم اکسید و دو پراش در  $2\theta$  برابر با ۳۵ و ۵۴ مربوط به گونه‌های روتنیوم اکسید می‌باشند.



شکل ۱. الگوی XRD (a) سریم اکسید، (b) مخلوط روتنیوم- سریم اکسید، (c) نانوذرات مخلوط روتنیوم- سریم اکسید.

واکنش (۱۰۰ درجه سانتی‌گراد)، گزینش‌پذیری بنزآلدهید به ۸۳ درصد کاهش می‌یابد. براساس نتایج آنالیز GC-MS می‌توان نتیجه گرفت که اکسایش بیشتر بنزآلدهید به بنزوئیک اسید و واکنش استری شدن بنزوئیک اسید و بنزیل الکل سبب کاهش گزینش‌پذیری بنزآلدهید در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود [۱۴]. این نتایج دمای بهینه واکنش را برای اکسایش بنزیل الکل ۸۰ درجه سانتی‌گراد پیشنهاد می‌کند.

جدول ۱. اثر نوع کاتالیزور و دما در واکنش اکسایش بنزیل الکل.

کاتالیزور	دما (°C)	راندمان (%)	گزینش‌پذیری (%)		
			بنزآلدهید	بنزوئیک اسید	دیگر محصولات
CeO <sub>2</sub>	۶۰	۲۱	۹۲	۸	-
RuO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (bulk)	۶۰	۷۸	۹۱	۹	-
RuO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (Nano)	۶۰	۹۰	۹۴	۶	-
RuO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (Nano)	۸۰	۹۹	۹۰	۱۰	-
RuO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (Nano)	۱۰۰	۹۹	۸۳	۸	۹

شرایط واکنش: بنزیل الکل: ۲۰ میلی‌مول، مقدار کاتالیزور: ۴۰ میلی‌گرم، دبی اکسیژن: ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، مدت زمان واکنش: چهار ساعت.

### ۲-۲-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزور

برای مطالعه اثر مقدار کاتالیزور، اکسایش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. نتایج در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. اثر مقدار کاتالیزور در واکنش اکسایش بنزیل الکل.

مقدار کاتالیزور (mg)	راندمان (%)	گزینش‌پذیری (%)		
		بنزآلدهید	بنزوئیک اسید	دیگر محصولات
صفر	۵	۹۵	۵	-
۱۰	۳۰	۹۴	۶	-
۲۰	۶۵	۹۵	۵	-
۳۰	۸۸	۹۱	۹	-
۴۰	۹۹	۹۰	۱۰	-
۵۰	۹۹	۹۱	۹	-

شرایط واکنش: بنزیل الکل: ۲۰ میلی‌مول، کاتالیزور: نانوکاتالیزور ذرات مخلوط روتنیوم-سیریم اکسید، دمای واکنش: ۸۰ درجه سانتی‌گراد، دبی اکسیژن: ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، مدت زمان واکنش: چهار ساعت.

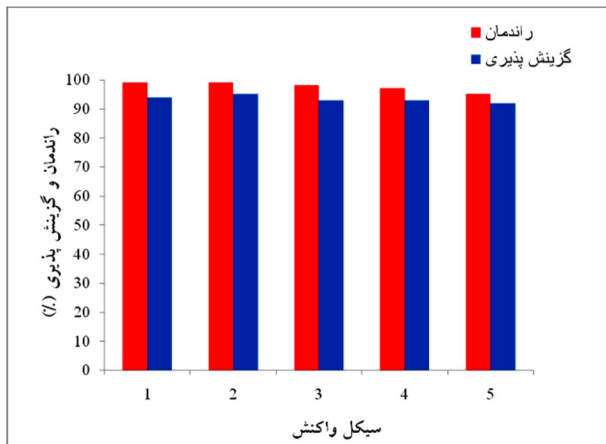
بنزآلدهید و بنزوئیک اسید به‌عنوان محصولات عمده واکنش به‌وسیله آنالیز GC-MS شناسایی گردیدند و سایر محصولات ناچیز و قابل صرف‌نظر بودند.

### ۱-۲-۳ اثر کاتالیزور و دما

واکنش اکسایش بنزیل الکل با کاتالیزور سیریم اکسید، مخلوط روتنیوم-سیریم اکسید و نانوذرات مخلوط روتنیوم-سیریم اکسید به‌طور جداگانه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت انجام شد. نتایج در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود راندمان واکنش اکسایش بنزیل الکل با استفاده از مخلوط روتنیوم-سیریم اکسید در مقایسه با سیریم اکسید افزایش یافته که این بیانگر نقش مثبت روتنیوم اکسید در واکنش اکسایش بنزیل الکل است. هم‌چنین بهترین راندمان (۹۰ درصد) و گزینش‌پذیری نسبت به بنزآلدهید (۹۴ درصد) وقتی به‌دست آمد که از نانوذرات مخلوط روتنیوم-سیریم اکسید به‌عنوان کاتالیزور در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. در تمامی ردیف‌ها، گزینش‌پذیری نسبت به محصول بنزآلدهید بالای ۹۰ درصد به‌دست آمد، درحالی‌که راندمان واکنش وابستگی بیشتری به اندازه و نوع کاتالیزور دارد [۱، ۲، ۱۱]. از آنجایی‌که فعالیت یک کاتالیزور به شدت تحت تاثیر مساحت سطح آن می‌باشد به‌نظر می‌رسد این داده‌ها در توافق با نتایج آنالیزهای BET بوده که نشان می‌دهد نانوذرات مخلوط روتنیوم-سیریم اکسید با مساحت سطح ویژه بالاتر نسبت به مخلوط توده سیریم-روتنیوم اکسید از فعالیت کاتالیزوری بالاتری نیز برخوردار می‌باشند.

هم‌چنین میزان تغییر فعالیت نانوکاتالیزور ذرات مخلوط روتنیوم-سیریم اکسید با تغییر دما بررسی شد. جدول ۱ نتایج اکسایش در دماهای ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد دمای واکنش اثر زیادی روی انجام واکنش دارد. با افزایش دمای واکنش به ۸۰ درجه سانتی‌گراد، راندمان واکنش به‌صورت قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. دمای واکنش بر روی توزیع محصولات نیز تاثیر می‌گذارد. گزینش‌پذیری بنزآلدهید در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به ۹۰ درصد کاهش پیدا می‌کند درحالی‌که گزینش‌پذیری برای محصول بنزوئیک اسید افزایش می‌یابد. با بالا بردن دمای

در طی استفاده مجدد از کاتالیزور در واکنش‌های بعدی به دلیل جدا شدن اجزاء فلزی از مخلوط اکسیدها در طی واکنش می‌باشد. پایداری نانوکاتالیزور ذرات مخلوط روتنیوم-سریم اکسید در واکنش اکسایش بنزیل الکل در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴. اثر استفاده مجدد از کاتالیزور در واکنش اکسایش بنزیل الکل.

با جدا کردن نانوکاتالیزور از مخلوط واکنش به کمک سانتریفیوژ و سپس شستشوی آن با تولوئن و خشک کردن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌توانیم از آن دوباره در واکنش جدید استفاده نماییم. فعالیت کاتالیزوری نانوکاتالیزور مستعمل پس از چرخه اول به‌طور تقریبی با کاتالیزور تازه یکسان بوده و میزان کاهش در راندمان در حدود ۱۴ درصد و گزینش‌پذیری شش درصد در سیکل پنجم نسبت به سیکل اول می‌باشد که حاکی از فعالیت قابل‌قبول نانوکاتالیزور سنتز شده می‌باشد. همچنین برای آزمودن امکان جدا شدن فلز از نانوکاتالیزور، پس از یک ساعت از شروع واکنش، نانوکاتالیزور از مخلوط واکنش جدا گردید و سپس واکنش بدون حضور کاتالیزور دنبال شد [۲۹،۲۸]. نتایج نشان داد که راندمان واکنش (۶۰ درصد) تغییر قابل‌ملاحظه‌ای پس از برداشتن کاتالیزور نکرد. این نتایج نشان داد که میزان رهاش فلزات از سطح نانو کاتالیزور در واکنش اکسایش بنزیل الکل می‌تواند قابل چشم پوشی باشد.

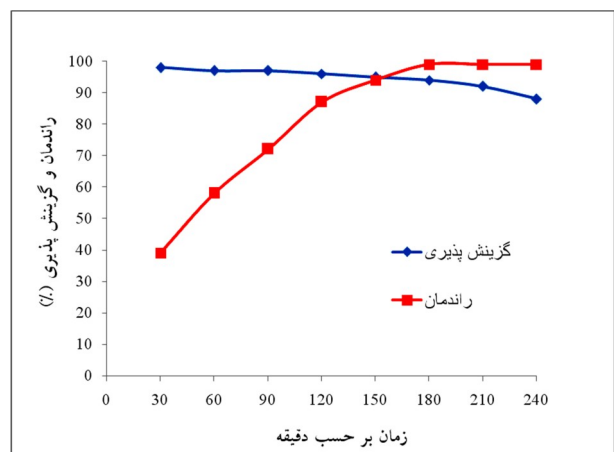
### ۳-۲-۵ مکانیزم پیشنهاد شده برای واکنش

براساس مطالعات انجام شده در گذشته مکانیزم قابل قبول اکسایش الکل بر روی روتنیوم اکسید به‌طور کلی این‌گونه فرض می‌شود که گونه‌های روتنیوم +۴ بر روی سطح روتنیوم

همان‌طور که مشاهده می‌شود ۴۰ میلی‌گرم از کاتالیزور برای بالا بردن راندمان واکنش (۹۹ درصد) به‌طور قابل‌قبولی کافی است، درحالی‌که گزینش‌پذیری محصول به‌طور تقریبی بدون تغییر باقی می‌ماند. غلظت‌های بالاتر کاتالیزور به معنی بالا بردن درصد مکان‌های فعال حاضر در واکنش می‌باشد که باعث افزایش راندمان بنزیل الکل می‌شود. با این حال افزایش بیشتر کاتالیزور اثری بر درصد راندمان ندارد. همچنین مشخص گردید در غیاب کاتالیزور، راندمان بسیار پایین است اما گزینش‌پذیری نسبت به بنزآلدهید بالای ۹۵ درصد می‌باشد.

### ۳-۲-۳ بررسی اثر زمان واکنش

شکل ۳ اثر زمان واکنش روی اکسایش بنزیل الکل را در حضور اکسیژن مولکولی و نانوکاتالیزور ذرات مخلوط روتنیوم-سریم اکسید نشان می‌دهد.



شکل ۳. اثر زمان بر روی واکنش اکسایش بنزیل الکل.

با افزایش زمان واکنش از ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه، راندمان به تدریج از ۳۹ درصد به ۹۹ درصد افزایش می‌یابد و بعد از این زمان به‌طور تقریبی بدون تغییر باقی می‌ماند، درحالی‌که گزینش‌پذیری نسبت به بنزآلدهید از ۹۹ درصد به ۸۸ درصد کاهش می‌یابد. این پیش‌آمد به دلیل این است که با افزایش زمان واکنش محصول بنزآلدهید تولید شده تحت فرآیند اکسایش مجدد به محصول بنزوئیک اسید تبدیل می‌گردد. بنابراین گزینش‌پذیری نسبت به محصول بنزآلدهید کاهش می‌یابد [۱۴].

### ۳-۲-۴ استفاده مجدد از کاتالیزور

بازیابی کاتالیزور یکی از فاکتورهای مهم در ارزیابی کاتالیزورهای ناهمگن است. از دست رفتن فعالیت کاتالیزوری

کمتر از ۳۰ نانومتر هستند. همچنین، سریم اکسید و مخلوط روتنیوم- سریم اکسید در اندازه توده نیز سنتز گردیدند و به عنوان کاتالیزور به همراه نانوذرات سنتز شده در فرآیند اکسایش فاز مایع بنزیل الکل با استفاده از اکسیژن مولکولی به عنوان اکسنده مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که حضور روتنیوم اکسید در کنار سریم اکسید باعث بالا بردن فعالیت کاتالیزوری در مقایسه با پودر توده سریم اکسید می‌شود. همچنین مشاهده شد که محصول بنزآلدهید محصول عمده واکنش است و راندمان و گزینش پذیری محصول وقتی از نانوذرات مخلوط سریم- روتنیوم اکسید به عنوان کاتالیزور استفاده می‌گردد افزایش پیدا می‌کند. حداکثر راندمان به دست آمده در اکسایش بنزیل الکل ۹۹ درصد با گزینش پذیری ۹۴ درصد نسبت به بنزآلدهید با این نانوکاتالیزور به دست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده لازم به ذکر است که این سیستم کاتالیزوری بدون حلال در حضور اکسیژن مولکولی به عنوان اکسنده در واکنش اکسایش گزینشی برخی از ترکیبات آلی خاص در سنتزهای آلی مدرن می‌تواند مفید واقع شود.

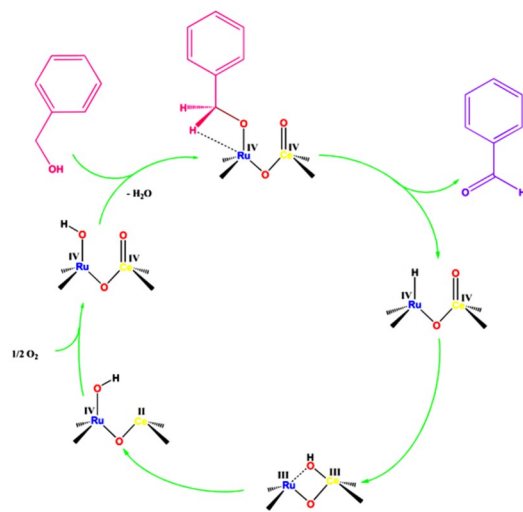
#### تقدیر و تشکر

از پژوهشگاه مواد و انرژی برای حمایت‌ها و مساعدت‌هایشان در انجام این پروژه کمال تشکر را داریم.

#### مراجع

1. Parreira, L.A., Bogdanchikova, N., Pestryakov, A., Zeped, T.A., Tuzovskaya, I., Farias, M.H., Gusevskaya, E.V., Nanocrystalline gold supported on Fe-, Ti- and Ce-modified hexagonal mesoporous silica as a catalyst for the aerobic oxidative esterification of benzyl alcohol, *Applied Catalysis A*, 397 (2011) 145-152.
2. Yu, H., Fu, X., Zhou, C., Peng, F., Wang, H., Yang, J., Capacitance dependent catalytic activity of RuO<sub>2</sub> xH<sub>2</sub>O/CNT, nano catalysts for aerobic oxidation of benzyl alcohol, *Chemical Communications*, 17 (2009) 2225-2412.
3. Sudarsanam, P., Malleshm, B., Durgasri, D.N., Reddy, B.M., Physicochemical and catalytic properties of nano sized Au/CeO<sub>2</sub> catalysts for eco-friendly oxidation of benzyl alcohol, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 3115-3121.
4. Arena, F., Gumina, B., Lombardo, A.F., Espro, C., Patti, A., Spadaro, L., Spiccia L. Nanostructured MnOx catalysts in the liquid phase selective oxidation of benzyl alcohol with oxygen: Part I. Effects of Ce and Fe addition on structure and reactivity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 162 (2015) 260-267.
5. Bruhne, F., Wright, E., Benzaldehyde, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
6. Beier, M.J., Hansen, T.W., Grunwaldt, J.D., Selective liquid-phase oxidation of alcohols catalyzed by a silver-

اکسید مسئول اکسایش بنزیل الکل به بنزآلدهید هستند. اکسایش بنزیل الکل شامل تشکیل گونه‌های روتنیوم الکوالات می‌باشد و منجر به حذف بتا و تولید بنزآلدهید و گونه‌های روتنیوم هیدرات می‌باشد. حذف هیدروژن مرحله تعیین‌کننده سرعت می‌باشد و در مرحله آخر تخریب گونه Ru-OOH به گونه‌های Ru-OH کامل‌کننده چرخه می‌باشند [۲۸، ۳۲]. هم چنین، تولید مجدد گونه‌های Ru-OH در مخلوط نانوذرات اکسید سریم- روتنیوم می‌تواند به طریق دیگری هنگامی که سریم نقش مهمی در فعالیت اکسایشی روتنیوم اکسید بازی می‌کند رخ دهد (طرح ۱).



طرح ۱. مکانیزم پیشنهادی واکنش در واکنش اکسایش بنزیل الکل بر روی نانوذرات مخلوط روتنیوم- سریم اکسید.

این‌طور فرض می‌شود که این اثر هم‌افزایی مربوط به حفرات خالی است که بر روی سطح سریم اکسید وجود دارد اکسیژن لازم را برای گونه‌های روتنیوم- هیدرات و تشکیل گونه‌های Ru(IV)-O-Ce(II) فراهم می‌کند. در ادامه با اکسایش گونه‌های Ce(II) توسط اکسیژن مولکولی دوباره گونه‌های Ru(IV)-O-Ce(IV) ایجاد می‌گردند [۲۸، ۳۰].

#### ۴ - نتیجه گیری

در این تحقیق، نانوذرات مخلوط سریم- روتنیوم اکسید در میکروراکتور مایسل معکوس شامل آب/AOT/نرمال هگزان سنتز گردید و با استفاده از روش‌های XRD، TEM و BET شناسایی شد. داده‌های تحقیق نشان داد که نانوذرات مخلوط سریم- روتنیوم اکسید به‌خوبی تشکیل شده و اندازه ذرات



- Concepcion, J.J., Meye, T.J., Multiple Pathways for Benzyl Alcohol Oxidation by  $\text{RuV}=\text{O}^{3+}$  and  $\text{RuIV}=\text{O}^{2+}$ , *Inorganic Chemistry*, 50 (2011) 1167-1169.
21. Hornstein, B.J., Dattelbaum, D.M., Schoonover, J.R., Meyer, T.J., Reactivity of an Adsorbed Ru(VI)-Oxo Complex: Oxidation of Benzyl Alcohol, *Inorganic Chemistry*, 46 (2007) 8139-8145.
  22. Alhumaimess, M., Dummer, N.F., Lin, Z., Taylor, S.H., Weng, W., Dimitratos, N., Bartley, J.K., Kiely, C.J., Hutchings, G.J., Oxidation of Benzyl Alcohol by using Gold Nanoparticles Supported on Ceria Foam, *ChemSus Chem*, 5 (2012) 125-131.
  23. Bavykin, D.V., Lapkin, A.A., Kolaczkowski, S.T., Plucinski, P.K., Selective oxidation of alcohols in a continuous multifunctional reactor: Ruthenium oxide catalyzed oxidation of benzyl alcohol, *Applied Catalysis A: General*, 288 (2005) 175-184.
  24. Tang, T., Yin, C., Xiao, N., Guo, M., Xiao, F.S., High Activity in Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol with Molecular Oxygen over Carboxylic-Functionalized Carbon Nanofiber-Supported Ruthenium Catalysts, *Catalysis Letters*, 127 (2009) 400-405.
  25. Li, B., Zhang, B., Nie, S., Shao, L., Hu, L., Optimization of plasmon-induced photocatalysis in electrospun Au/CeO<sub>2</sub> hybrid nanofibers for selective oxidation of benzyl alcohol, *Journal of Catalysis*, 348 (2017) 256-264.
  26. Jung, D., Lee, L., Na, N., RuO<sub>2</sub> supported NaY zeolite catalysts: Effect of preparation methods on catalytic performance during aerobic oxidation of benzyl alcohol, *Solid State Sciences*, 72 (2017) 150-155.
  27. Renard, B., Barbier, J., Jr., Duprez, D., Durecu, S., Catalytic wet air oxidation of stearic acid on cerium oxide supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (2005) 1-10.
  28. Hosokawa, S., Nogawa, S., Taniguchi, M., Utani, K., Kanai, H., Imamura, S., Oxidation characteristics of Ru/CeO<sub>2</sub> catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 288 (2005) 67-73.
  29. Sheldon, R.A., Wallau, M., Arendes IWCE, Schuchardt U., Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses?", *Accounts of Chemical Research*, 31 (1998) 485-493.
  30. Ebitani, K., Mizugaki, H., Kaneda K., Highly active trimetallic Ru/CeO<sub>2</sub>/Co(OH) catalyst for oxidation of alcohols in the presence of molecular oxygen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 212 (2004) 161-170.
  31. Yamaguchi, K., Mizuno, N., Supported Ruthenium Catalyst for the Heterogeneous Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen, *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (2002) 4538-4542.
  32. Shapley, P.A., Zhang, N., Allen, J.L., Pool, D.H., Liang, H.C., Selective Alcohol Oxidation with Molecular Oxygen Catalyzed by Os-Cr and Ru-Cr Complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 1079-1091.
- based catalyst promoted by the presence of ceria, *Journal of Catalysis*, 266 (2009) 320-330.
7. Zhu, C., Ji, L., Wei, Y., Clean and selective oxidation of alcohols with n-Bu<sub>4</sub>NHSO<sub>5</sub> catalyzed by ionic liquid immobilized TEMPO in ionic liquid [bmim][PF<sub>6</sub>], *Catalysis Communications*, 11 (2010) 1017-1020.
  8. Bose, S., Pariyar, A., Biswas, A.N., Das, P., Bandyopadhyay, P., Manganese(III) corrole catalyzed selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds by tert-butyl hydroperoxide under mild condition, *Catalysis Communications*, 12 (2011) 446-449.
  9. García-Suárez, E.J., Tristany, M., García, A.B., Collière, V., Philippot, K., Carbon-supported Ru and Pd nanoparticles: Efficient and recyclable catalysts for the aerobic oxidation of benzyl alcohol in water, *Microporous and Mesoporous Materials*, 153 (2012) 155-162.
  10. Pagadala, R., Maddila, S., Rana, S., Jonnalagadda, S.B., Ce-Zr/SiO<sub>2</sub>: A versatile reusable heterogeneous catalyst for three-component synthesis and solvent free oxidation of benzyl alcohol, *RSC Advances*, 4 (2014) 6602-6607.
  11. Nascimento, L.F., Rosolen, J.M., Matsubara, E.Y., Donate, P.M., Catalytic behavior of ruthenium anchored on micronanostructured composite in selective benzyl alcohol oxidation, *Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis*, 110 (2013) 471-483.
  12. Kanada, A., Idaka, N., Nishiyama, S., Tsuruya, S., Masai, M., Oxidation activity of cerium supported NaZSM-5 zeolites with and without added alkali metals in the gas-phase catalytic oxidation of benzyl alcohol, *physical chemistry chemical physics*, 1 (1999) 373-381.
  13. Deori, K., Kalita, C., Deka, S., surface exposed CeO<sub>2</sub> Nanocube as Efficient Heterogeneous Catalyst in Tandem Oxidation of Benzyl Alcohol, para-Chlorobenzyl Alcohol and Toluene to Corresponding Aldehydes Selectively, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 6909-6920.
  14. Mallick, S., Rana, S., Parida, K., Facile Method for the Synthesis of Phosphomolybdic Acid Supported on Zirconia-Ceria Mixed Oxide and Its Catalytic Evaluation in the Solvent-Free Oxidation of Benzyl Alcohol, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 51 (2012) 7859-7866.
  15. Pal, N.N., Cho, E.B., Kim, D., Synthesis of ordered mesoporous silica/ceria-silica composites and their high catalytic performance for solvent-free oxidation of benzyl alcohol at room temperature, *RSC Advances*, 4 (2014) 9213-9122.
  16. Hosokawa, S., Hayashi, Y., Imamura, S., Wada, K., Inoue, M., Effect of the Preparation Conditions of Ru/CeO<sub>2</sub> Catalysts for the Liquid Phase Oxidation of Benzyl Alcohol, *Catalysis Letters*, 129 (2009) 394-399.
  17. Seiki T, Nakato A, Nishiyama S, Tsuruya S, Effect and role of alkali metals added to cobalt ion-exchanged X and Y zeolite catalysts in the gas-phase catalytic oxidation of benzyl alcohol, *physical chemistry chemical physics*, 5 (2003) 3818-3826.
  18. Mandal S, Santra C., Bando, K.K., James, O.O., Maity, S., Mehta, D., Chowdhury, B., Effect and role of alkali metals added to cobalt ion-exchanged X and Y zeolite catalysts in the gas-phase catalytic oxidation of benzyl alcohol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 378 (2013) 47-56.
  19. Chen, Y., Zheng, H., Guo, Z., Zhou, C., Wang, C., Borgna, A., Yang, Y., Pd catalysts supported on Mn CeOx mixed oxides and their catalytic application in solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol: Support composition and structure sensitivity, *Journal of Catalysis*, 283 (2011) 34-44.
  20. Paul, A., Hull, J.F., Norris, M.R., Chen, Z., Ess, D.H.,