

Ru 负载的 La 掺杂 CeO₂ 载体催化剂的 制备及水相催化异辛醇氧化性能

李 智, 李 波, 冷 炎, 钮腾飞*

(江南大学 合成与生物胶体教育部重点实验室 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采用沉积-沉淀法制备了 Ru 负载的 La 掺杂 CeO₂ 载体催化剂 (Ru/La-CeO₂), 利用 XRD、SEM、XPS、FTIR 和 O₂-TPD、H₂-TPR 对 Ru/La-CeO₂ 进行了表征。以水为溶剂, 考察了 Ru/La-CeO₂ 催化氧气氧化异辛醇制备异辛酸的反应活性。结果表明, Ru/La-CeO₂ 催化氧气氧化异辛醇制备异辛酸的最佳反应条件为: Ru/La-CeO₂ 用量 (以异辛醇的质量计, 下同) 为 5%、反应温度为 120 °C、氧气压力为 2 MPa、反应时间为 6 h。在该条件下, 异辛醇在水中的转化率为 95.9%, 异辛酸的选择性为 98.2%。Ru/La-CeO₂ 经 5 次循环利用仍保持较高的催化活性, 异辛醇转化率为 91.9%, 异辛酸选择性为 97.8%。La 掺杂进入 CeO₂ 晶格后, La³⁺ 部分取代了原有的 Ce⁴⁺, 这一结构变化提高了 Ru/La-CeO₂ 表面氧空位的数量, 提升了催化氧气氧化异辛醇制备异辛酸的反应活性。

关键词: CeO₂ 基催化剂; 异辛醇; 水相催化; 氧化; 掺杂稀土金属; 催化技术

中图分类号: TQ630; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 11-2519-09

Preparation and aqueous-phase catalytic performance of Ru-loaded La-doped CeO₂ catalyst for oxidation of isooctanol

LI Zhi, LI Bo, LENG Yan, NIU Tengfei*

(Key Laboratory of Synthetic and Biocolloids, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Ru-loaded La-doped CeO₂ support catalyst (Ru/La-CeO₂) was prepared by deposition-precipitation method, characterized by XRD, SEM, XPS, FTIR, O₂-TPD, and H₂-TPR, and evaluated for its catalytic activity on oxidation of isooctanol by oxygen to isooctanoic acid in aqueous solution. The results indicated that under the optimal reaction conditions of Ru/La-CeO₂ amount (based on the mass of isooctyl alcohol, the same below) 5%, reaction temperature 120 °C, oxygen pressure 2 MPa, and reaction time 6 h, the conversion of isooctanol in water reached 95.9% and the selectivity to isooctanoic acid was 98.2%. Ru/La-CeO₂ maintained high catalytic activity after five recycling cycles, with an isooctanol conversion of 91.9% and a selectivity to isooctanoic acid of 97.8%. The incorporation of La into the CeO₂ lattice led to the partial substitution of Ce⁴⁺ by La³⁺, of which the structural change increased the number of surface oxygen vacancies on Ru/La-CeO₂ and enhanced its catalytic activity for the oxidation of isooctanol to isooctanoic acid using oxygen.

Key words: ceria-based catalysts; isooctanol; aqueous-phase catalysis; oxidation; doping with rare metals; catalysis technology

醇类的选择性氧化是有机合成领域中的一项核心反应^[1], 在精细化工、医药工业、香料工业等领域都有着广泛的应用^[2]。异辛酸(2-乙基己酸)是一种

广泛应用于涂料、油墨、塑料、医药、农药等行业和国防领域的精细化学品^[3-6]。随着异辛酸下游产品的不断开发, 各个行业对其需求不断增长。因此,

收稿日期: 2024-12-01; 定用日期: 2024-12-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240899

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21978115)

作者简介: 李 智 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 1035903787@qq.com。联系人: 钮腾飞 (1986—), 男, 副教授, E-mail: niutf@jiangnan.edu.cn。

异辛醇的氧化合成工艺显得尤为重要。目前,异辛醇氧化常用的氧化剂包括高锰酸钾、硝酸、 H_2O_2 和 O_2 等。唐瑞仁等^[7]采用高锰酸钾氧化法制备异辛酸,加入氯化三烷基甲铵作相转移催化剂,缩短了反应时间,并提升了收率。但此法反应周期长,高锰酸钾用量大,且副产物 MnO_2 对环境不友好。李祖光等^[8]使用浓硝酸作为氧化剂,并以钒酸铵为催化剂催化氧化异辛醇制备异辛酸。该法使用的浓硝酸具有强腐蚀性,对生产设备要求较高,同时产物易发生酯化反应,导致后续分离、纯化过程较为困难。

随着人们环保意识的增强,以及化学合成技术的发展,以氧气为氧化剂的绿色氧化法逐渐成为研究热点^[9-10]。相比传统方法,绿色氧化法具有过程污染小、产品纯度高等优点。WANG 等^[11]将 Fe_2O_3 负载于 SiO_2 载体上制备出 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂。以 Fe 负载量为 4% 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 为催化剂,异辛酸选择性达到 55.1%,收率达到 22.4%。开发一种既高效又能在绿色溶剂中实现氧气直接氧化异辛醇的新型催化剂,已成为亟待突破的关键技术。此技术可以推动化学工业的绿色和可持续发展。

二氧化铈 (CeO_2) 具备独特的催化性能,在氧化醇反应中展现出巨大的潜力^[12-13]。研究表明, CeO_2 可以有效降低反应的活化能,提高异辛醇的转化率和异辛酸的选择性。此外, CeO_2 还具有良好的稳定性和可重复使用性,有利于降低生产成本和减少环境污染。JI 等^[14]报道了通过共沉淀法制备的 $\text{Ru-Co}(\text{OH})_2\text{-CeO}_2$ 催化剂,异辛酸收率达到 79%,但使用环境不友好型溶剂三氟甲苯,在一定程度上限制了其广泛应用。鉴于 CeO_2 基催化剂在醇选择性氧化反应中的突出表现,开发在绿色溶剂中高活性、高稳定性的 CeO_2 基催化剂,是异辛醇一步氧化工艺的关键,然而此方面研究鲜见报道。

本文拟制备 Ru 负载的不同金属掺杂 CeO_2 载体催化剂,然后以水为溶剂,考察 CeO_2 基催化剂催化分子氧氧化异辛醇制备异辛酸的催化性能。为 CeO_2 基催化剂的制备和绿色催化氧化制备异辛酸工艺开发提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异辛醇、六水合硝酸铈、六水合硝酸镧、六水合硝酸钇、五水合硝酸锆、氢氧化钠、三氯化钨、无水硫酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水为去离子水,自制。

EMXplus-6/1 型顺磁共振波谱仪、Nexis GC-2030 型气相色谱仪,日本 Shimadzu 公司; D8 型 X 射线衍射仪 (XRD),德国 Bruker 公司; Agilent 730 型

电感耦合等离子原子发射光谱仪 (ICP-OES),美国 Agilent Technologies 公司; S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM),日本 Hitachi Limited 公司; FEI-TALOS-F200X 型透射电子显微镜 (TEM)、Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、Thermo K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS),美国 Thermo Fisher Scientific 公司; BELCAT-II 型全自动化学吸附仪,日本 MicrotracBEL 公司; inViaTM 型显微共聚焦拉曼光谱仪,英国 Renishaw 公司。

1.2 方法

1.2.1 多面体 CeO_2 载体的制备

准确称取 8.68 g (0.02 mol) 六水合硝酸铈,将其置于研钵中研磨。随后,将研磨后的六水合硝酸铈经马弗炉于 350 °C 焙烧 4 h,自然冷却至室温后,得到 4.00 g 固体,即多面体二氧化铈载体,记为 CeO_2 。

1.2.2 金属掺杂 CeO_2 载体的制备

按 $n(\text{Ce}) : n(\text{La}) = 1 : 0.25$ 精确称取 4.34 g (10 mmol) 六水合硝酸铈和 1.08 g (2.5 mmol) 六水合硝酸镧,一并将其溶于 50 mL 去离子水中,记为溶液 A;随后,将浓度为 0.1 mol/L 的氢氧化钠水溶液缓慢地滴入溶液 A 中,调至 pH=13,继续搅拌 2 h,得到混合物;混合物经过滤、去离子水洗涤、干燥 (120 °C) 12 h,最后经马弗炉于 550 °C 焙烧 4 h,自然冷却至室温后,得到 2.00 g 固体载体,记为 $\text{La}(0.25)\text{-CeO}_2$ (简称为 La-CeO_2)。

按照上述步骤,仅将六水合硝酸镧调整为五水合硝酸锆或六水合硝酸钇,分别得到 2.00 g 固体载体 Zr-CeO_2 或 2.00 g 固体载体 Y-CeO_2 。

按照 La-CeO_2 的制备方法和步骤,调整 $n(\text{Ce}) : n(\text{La}) = 1 : 0.50$ 、 $1 : 0.125$,制备的固体载体记为 $\text{La}(0.50)\text{-CeO}_2$ 、 $\text{La}(0.125)\text{-CeO}_2$ 。

1.2.3 Ru 负载催化剂的制备

准确称取 2.00 g 的 La-CeO_2 和 0.04 g (0.19 mmol) 三氯化钨,一并加入 60 mL 去离子水中,搅拌 30 min 后,记为分散液 A;随后,将浓度为 0.1 mol/L 的氢氧化钠水溶液缓慢滴入分散液 A 中,调至 pH=13,继续搅拌 24 h;最后,混合物经过滤、去离子水洗涤、干燥 (80 °C) 12 h,得到 2.03 g 黑色固体,即 Ru 负载的 La-CeO_2 ,记为 Ru/La-CeO_2 ,其中, Ru 理论负载量 (以载体质量计算,下同) 为 2%。

按照 Ru/La-CeO_2 的制备方法和步骤,调整载体 La-CeO_2 分别为 Zr-CeO_2 、 Y-CeO_2 和 CeO_2 ,得到 2.10 g 黑色固体,即 Ru 负载的 Zr-CeO_2 、Ru 负载的 Y-CeO_2 、Ru 负载 CeO_2 ,分别记为 Ru/Zr-CeO_2 、 Ru/Y-CeO_2 、 Ru/CeO_2 。

按照 Ru/La-CeO_2 的制备方法和步骤,调整载体 La-CeO_2 分别为 $\text{La}(0.50)\text{-CeO}_2$ 、 $\text{La}(0.125)\text{-CeO}_2$,制

备的催化剂记为 Ru/La(0.50)-CeO₂、Ru/La(0.125)-CeO₂、Ru/La-CeO₂ 亦为 Ru/La(0.25)-CeO₂。

按照 Ru/La-CeO₂ 的制备方法和步骤, 调整 Ru 的理论负载量为 1% 和 3%, 制备的催化剂分别记为 1% Ru/La-CeO₂ 和 3% Ru/La-CeO₂, Ru/La-CeO₂ 也记为 2% Ru/La-CeO₂。

1.3 表征与测试

FTIR 测试: KBr 压片法, 波数范围 4000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 16 次。TEM 测试: 工作电压 200 kV, 分辨率 0.24 nm。XPS 测试: Al K_α 为射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。ICP-OES 测试: 向 5 mg 样品中加 0.5 mL 王水, 在 60 °C 下消解 6 h, 所得溶液加水定容至 25 mL, 稀释一定倍数后进行测试。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_α 射线 λ=0.1541 nm, 扫描速率 5 (°)/min, 扫描范围 10°~90°。SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA, 电子加速电压 5.0 kV。ESR 测试: 微波功率为 10 mW, 扫描时间为 60 s。O₂-TPD 测试: O₂ 流量 30 mL/min, 升温速率 15 °C/min, 升温至 800 °C。H₂-TPR 测试: H₂ 流量 30 mL/min, 升温速率 15 °C/min, 升温至 800 °C。Raman 测试: 激光器波长为 532 nm, 激光功率设置为 50 mW。

1.4 催化性能实验

首先, 准确称取 13 g 去离子水和 13 g 异辛醇, 一并加入 50 mL 高压反应釜中, 然后加入不同用量的催化剂 (用量分别为 1%、3%、5%、8%、10%, 即催化剂质量占异辛醇质量的百分数, 下同)。封釜, 用氧气吹扫至少 3 次后, 设定反应釜中氧气压力 (1、2、3 MPa)、转速为 800 r/min、反应温度 (100、120、160 °C) 反应 4 h。反应结束后, 冷却至室温, 离心分离, 催化剂经水洗、无水乙醇洗各 3 次后, 于 60 °C 下干燥 12 h, 将回收的催化剂投入下一次反应。液相静置分层, 取上层油相经无水硫酸钠干燥后通过气相色谱仪检测, 并按照文献[15]方法计算异辛醇转化率(%)、异辛酸选择性(%)和异辛酸产率(%)。

气相色谱分析条件: InertCap 5 色谱柱 (0.32 mm×30 mm×0.5 μm)。进样口温度 300 °C, 不分流进样。载气为高纯 He (体积分数≥99.999%), 进样量 1 μL。色谱柱升温程序: 初始温度 100 °C, 保持 1 min, 以 20 °C/min 升至 220 °C。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 的 XRD 谱图。

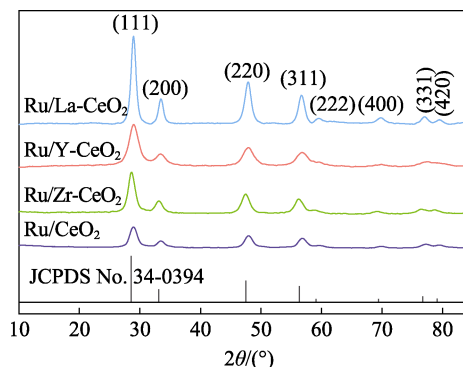


图 1 Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Ru/La-CeO₂, Ru/Zr-CeO₂, Ru/Y-CeO₂, Ru/CeO₂

从图 1 可以看出, 样品中 CeO₂ 的衍射峰主要在 2θ=28.7°、33.1°、47.6°、56.6°、59.1°处。通过比对 CeO₂ 的标准卡片 (JCPDS No. 34-0394), 确认这些特征衍射峰分别对应于 CeO₂ 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面^[16], 且未出现其他杂质峰, 说明采取双金属共沉淀法制备出的 CeO₂ 基催化剂纯度较高且具备萤石结构。除此之外, 没有发现 Ru 的衍射峰, 说明 Ru 在 CeO₂ 基载体上分布良好。多面体 CeO₂ 主要暴露 (111) 晶面, 以 Ru/La-CeO₂ 为例, La 离子的掺杂使得 (111) 晶面响应信号显著增强, (200)、(220)、(311)、(222) 等晶面的特征衍射峰的峰型更为尖锐、峰面积也变大, 这说明 La 的掺杂使 Ru/La-CeO₂ 的结晶度更高, 萤石结构更加明显, 且暴露的 (111) 晶面更多。Ru/La-CeO₂ 中的 La³⁺ 离子半径为 187.9 pm, 显著高于 Ce⁴⁺ (92 pm) 和 Ce³⁺ (103.4 pm), 可能会取代催化剂结构中离子半径更小的 Ce⁴⁺。又根据电荷中性规则, 金属离子 La³⁺ 作为低价掺杂剂的加入, 将占据晶体结构中 Ce⁴⁺ 的位置, 从而产生更多的氧空位^[17]。

2.1.2 ICP-OES 分析

通过 ICP-OES 法测定 Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂ 和 Ru/CeO₂ 中 Ru 的实际负载量, 结果见表 1。

表 1 Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 中 Ru 的实际负载量

Table 1 Actual load of Ru of Ru/La-CeO₂, Ru/Zr-CeO₂, Ru/Y-CeO₂, Ru/CeO₂

催化剂	Ru 实际负载量/%
Ru/La-CeO ₂	1.8653
Ru/Y-CeO ₂	1.8683
Ru/Zr-CeO ₂	1.8692
Ru/CeO ₂	1.8768

可以看出, Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂ 和 Ru/CeO₂ 中 Ru 的负载量为 1.8653%~1.8768%, 低

于理论负载量 (2%), 这可能是由实验操作中需多次水洗所致。

2.1.3 SEM 和 EDS 分析

图 2 为 Ru/La-CeO₂ 的 SEM 图和 EDS 元素 Mapping 图。可以看出, Ru/La-CeO₂ 呈多面体结构, 与文献[18]报道吻合。EDS Mapping 图中显示, Ru/La-CeO₂ 中 O、Ru、La、Ce 在其表面具有良好的分散性。检测结果显示, La 和 Ce 元素摩尔分数分别为 14% 和 56%, 与理论掺杂量 $n(\text{Ce}):n(\text{La})=1:0.25$ 相近, 进一步表明成功实现稀土元素 La 的定量掺杂。

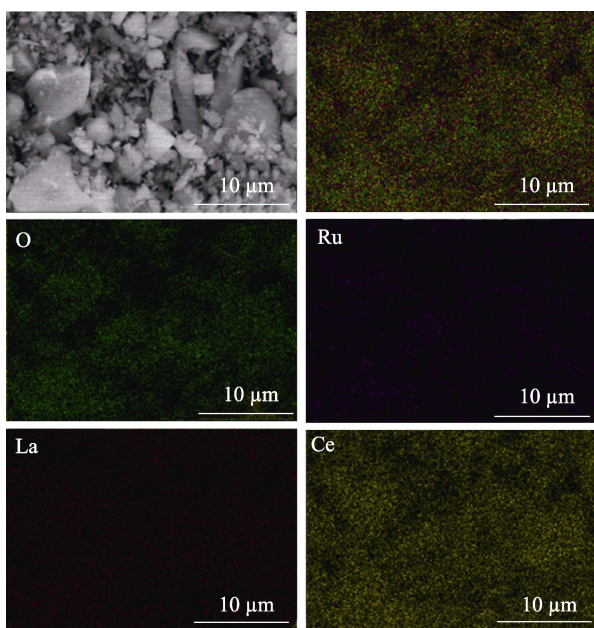


图 2 Ru/La-CeO₂ 的 SEM 图和 EDS 元素 Mapping 图
Fig. 2 SEM image and EDS element Mapping images of Ru/La-CeO₂

2.1.4 TEM 和 HR-TEM 分析

图 3 为 Ru/La-CeO₂ 的 TEM 和 HRTEM 图。

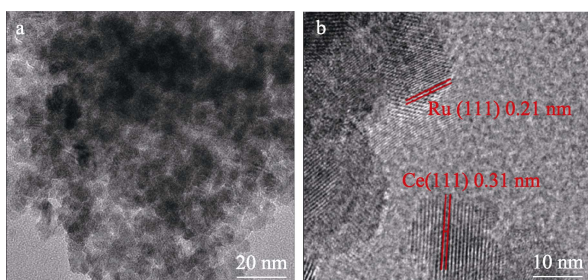


图 3 Ru/La-CeO₂ 的 TEM (a) 和 HRTEM (b) 图
Fig. 3 TEM (a) and HRTEM (b) images of Ru/La-CeO₂

从图 3 可以看出, Ru/La-CeO₂ 呈现多面体结构 (图 3a), 与文献[19]报道吻合。Ru/La-CeO₂ 主要暴露 Ce(111) 晶面, 这与 XRD 谱图的分析结果高度一致 (图 1), 进一步验证了 Ru/La-CeO₂ 催化剂的晶体结构特点。值得注意的是, 尽管在观察中主要看到的是 CeO₂ 颗粒, 但仍然可以清晰地识别出 Ru 颗粒的存在。0.21 nm 的晶格条纹归属于 Ru(111) 晶

面, 0.31 nm 的晶格条纹归于 Ce(111) 晶面^[20]。综上所述, Ru/La-CeO₂ 不仅具有独特的多面体结构, 而且其主要暴露 Ce(111) 晶面以及清晰可见的 Ru 颗粒, 都可能为其在催化反应中的优异性能提供有力的结构基础。

2.1.5 FTIR 分析

图 4 为 Ru/La-CeO₂ 的 FTIR 谱图。

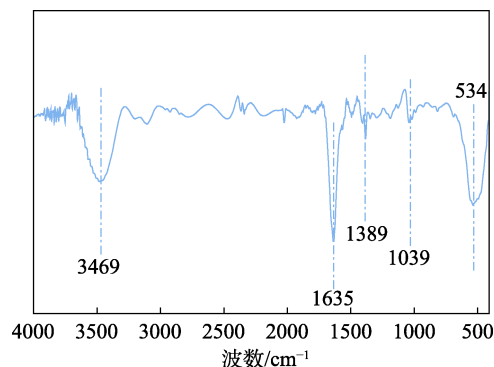


图 4 Ru/La-CeO₂ 的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectrum of Ru/La-CeO₂

从图 4 可以看出, 3469、1635 cm⁻¹ 处吸收峰主要归属于 CeO₂ 结构中 O—H 的拉伸和弯曲振动^[21]; 1389 cm⁻¹ 处特征峰则归属于 Ru/La-CeO₂ 表面的碳酸盐所表现出的 C=O 不对称伸缩振动^[22], 这可能是其表面的氧空位对空气中的 CO₂ 进行捕捉后逐渐与载体中的金属离子结合所形成的 CO₃²⁻ 所致。1039 和 534 cm⁻¹ 处吸收峰则为 Ce—O 对称伸缩振动^[23], 表明成功制备了 Ru/La-CeO₂。

2.1.6 XPS 分析

图 5 为 Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 的 Ce 3d、O 1s、Ru 3d 高分辨 XPS 谱图。根据相关文献[24-25]报道, 气-液-固反应在醇氧化过程中, 氧空位的增加对提升反应活性起着至关重要的作用。

从图 5a 的 Ce 3d 高分辨 XPS 谱图可以看出, Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 的 Ce 3d 轨道显示了 8 个明显的特征峰, 分别归属于 M₁ (Ce⁴⁺) 和 N₁ (Ce³⁺)^[26-27]。表明催化剂表面上的 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺ 为共存状态。在催化剂结构中, Ce³⁺ 的存在会导致 CeO₂ 晶体电荷的不平衡, 从而在催化剂的内部与表面形成氧空位及不饱和键, 并且能够实现在 Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 之间释放和储存氧, 达到氧的循环流动。因此, 拥有丰富 Ce³⁺ 的载体意味着在该催化剂表面也同样拥有丰富的氧空位, 4 种 CeO₂ 基催化剂载体表面 Ce³⁺ 与 Ce 原子总量比值 $[n(\text{Ce}^{3+})/n(\text{Ce})]$ 大小排序为 Ru/La-CeO₂ (28%) > Ru/Zr-CeO₂ (26%) > Ru/Y-CeO₂ (25%) > Ru/CeO₂ (22%) (表 2)。表明 Ru/La-CeO₂ 中存在更多的 Ce³⁺, 这将促进其表面更多氧空位的产生。

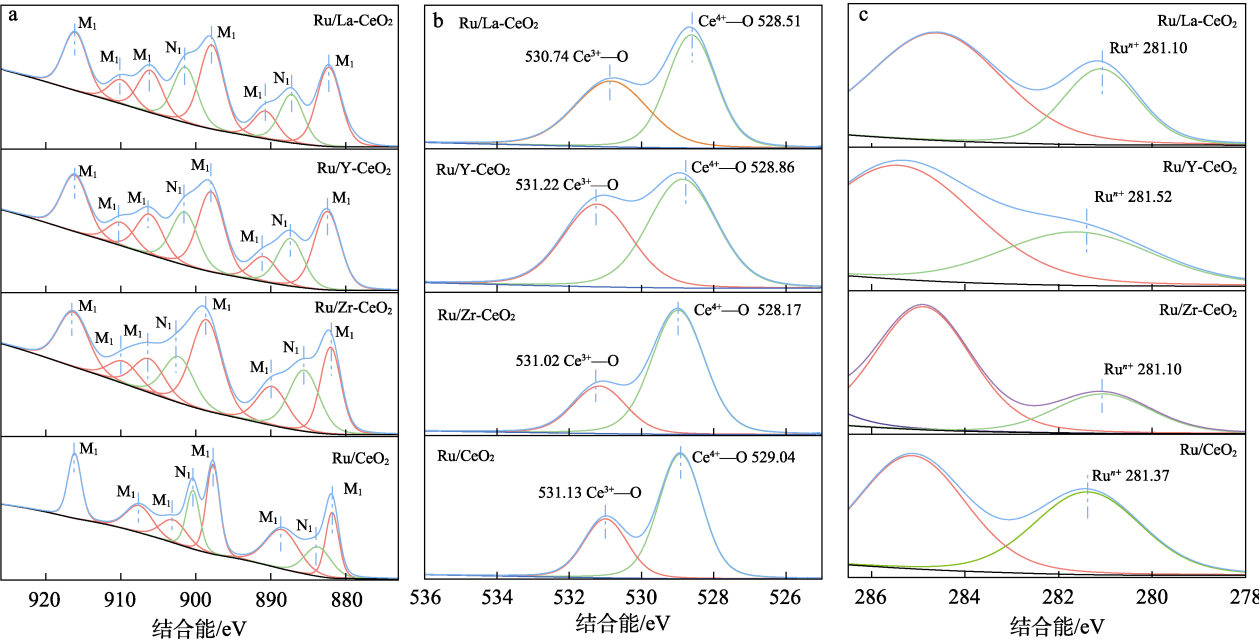


图 5 Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 的 Ce 3d (a)、O 1s (b)、Ru 3d (c) 高分辨 XPS 谱图

Fig. 5 High-resolution XPS spectra of Ce 3d (a), O 1s (b) and Ru 3d (c) of Ru/La-CeO₂, Ru/Zr-CeO₂, Ru/Y-CeO₂, and Ru/CeO₂

表 2 催化剂中 Ce 元素的 XPS 数据
Table 2 XPS data for Ce elements in the catalysts

催化剂	Ce 元素摩尔分数/%	
	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺
Ru/La-CeO ₂	28	72
Ru/Y-CeO ₂	25	75
Ru/Zr-CeO ₂	26	74
Ru/CeO ₂	22	78

从图 5b 的 O 1s 高分辨 XPS 谱图可以看出, Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 的 O 1s 轨道显示了两个明显的特征峰, 分别对应于 Ce³⁺—O 和 Ce⁴⁺—O。Ce³⁺—O 归属于氧空位处化学表面化学吸附氧, Ce⁴⁺—O 归属于晶格氧。4 种 CeO₂ 基催化剂 Ce³⁺—O 摩尔分数大小排序为 Ru/La-CeO₂ (54%) > Ru/Zr-CeO₂ (32%) > Ru/Y-CeO₂ (31%) > Ru/CeO₂ (28%) (表 3)。表明 La 掺杂的 Ru/La-CeO₂ 拥有更多的氧空位。

表 3 催化剂中 O 元素的 XPS 数据
Table 3 XPS data of O element in the catalysts

催化剂	O 元素摩尔分数/%	
	Ce ³⁺ —O	Ce ⁴⁺ —O
Ru/La-CeO ₂	54	46
Ru/Y-CeO ₂	31	69
Ru/Zr-CeO ₂	32	68
Ru/CeO ₂	28	72

综合图 5a 和 b 的分析结果, Ce 和 La 共同作用使 Ru/La-CeO₂ 表面 Ce³⁺ 离子和氧空位的数量增多,

从而产生了更多的路易斯酸位点^[28]。这些酸位点可以增强 Ru/La-CeO₂ 表面对醇的吸附力^[29], 并促进醇的转化和反应。

从图 5c 的 Ru 3d 高分辨 XPS 谱图可以看出, Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 都在结合能 281.1 eV 附近显示出 Ru 3d_{5/2} 的峰, 而在结合能 284.6 eV 附近显示 Ru 3d_{3/2} 的峰。由于结合能 284.6 eV 处的 Ru 3d_{3/2} 峰和 C 1s 峰重叠, 因此, 采用结合能 281.1 eV 处的 Ru 3d_{5/2} 峰来研究 Ru 的价态。对于所有的催化剂, Ru 都是以 Ruⁿ⁺ (0 < n < 4) 的形式存在。

2.1.7 Raman 分析

图 6 为 Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 的 Raman 谱图。

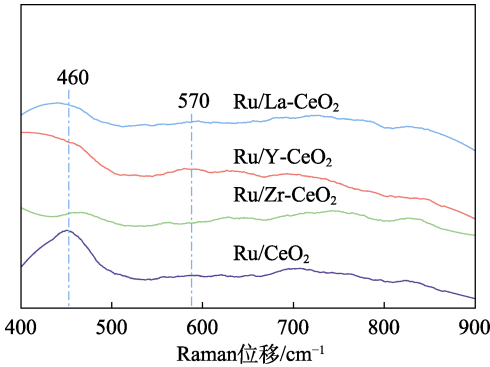


图 6 Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 的 Raman 谱图

Fig. 6 Raman spectra of Ru/La-CeO₂, Ru/Zr-CeO₂, Ru/Y-CeO₂, Ru/CeO₂

催化剂中的氧空位是影响其活性的重要因素。氧空位经常作为 CeO₂ 活性表面的一种重要缺陷结

构,且易受到金属-载体相互作用的影响,从图 6 可以看出,在激发光源波长为 532 nm 条件下,4 种 CeO_2 基催化剂的 Raman 谱图可以观察到两个较为明显的峰:位于 460 cm^{-1} 处的强峰归属于多面体 CeO_2 萤石型结构的对称伸缩振动模式 (F_{2g})^[30];而位于 570 cm^{-1} 处的弱峰归属于 Frenkel 类型氧缺陷诱导振动。由于 532 nm 激光 Raman 光谱只能提供 CeO_2 表面层的信息^[31],因此,Raman 光谱观察到的氧空位主要位于 CeO_2 表面。通常,利用上述两种峰 (570 cm^{-1} 处的弱峰和 460 cm^{-1} 处的强峰)面积的比值 (A_{570}/A_{460})来表示催化剂表面氧空位含量。4 种 CeO_2 基催化剂氧空位含量高低排序 $\text{Ru/La-CeO}_2 > \text{Ru/Zr-CeO}_2 > \text{Ru/Y-CeO}_2 > \text{Ru/CeO}_2$,这与 XPS 分析结果(图 5)对应。

2.1.8 ESR 分析

图 7 为 Ru/La-CeO_2 、 Ru/Zr-CeO_2 、 Ru/Y-CeO_2 、 Ru/CeO_2 的 ESR 谱图。

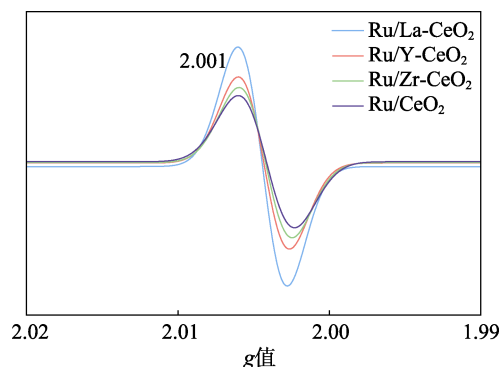


图 7 Ru/La-CeO_2 、 Ru/Zr-CeO_2 、 Ru/Y-CeO_2 、 Ru/CeO_2 的 ESR 谱图

Fig. 7 ESR spectra of Ru/La-CeO_2 , Ru/Zr-CeO_2 , Ru/Y-CeO_2 , Ru/CeO_2

从图 7 可以看出,4 种 CeO_2 基催化剂均在 $g=2.001$ 处呈现出相似的顺磁带,这可归因于含有单电子 (O^{2-}) 的晶格氧与 Ce 离子结合转变为负氧离子 (O^-)^[32]。在 4 种 CeO_2 基催化剂中,掺杂稀土改性的催化剂 Ru/La-CeO_2 、 Ru/Zr-CeO_2 、 Ru/Y-CeO_2 、 Ru/CeO_2 氧空位数量均较未进行金属掺杂的 Ru/CeO_2 有所增多,其中, Ru/La-CeO_2 与其他 3 种 CeO_2 基催化剂相比,特征峰信号最强,峰面积最大。这一结果与 Raman 光谱(图 6)表征结果一致,表明 Ru/La-CeO_2 的氧空位数量最多。氧空位不仅有利于吸附和活化反应体系中的氧分子,还有助于在反应过程中对氧物种进行储存、传递与释放,实现氧元素的循环流动。

2.1.9 O_2 -TPD 分析

图 8 为 Ru/La-CeO_2 、 Ru/Zr-CeO_2 、 Ru/Y-CeO_2 、 Ru/CeO_2 的 O_2 -TPD 曲线。

氧物种的迁移率在氧化反应中扮演着重要角色, O_2 -TPD 曲线可以表征催化剂中的氧空位与吸附氧物种的性能。从图 8 可以看出,4 种 CeO_2 基催化剂主要显示 3 种氧的特征峰:90 °C 附近的峰归属于物理吸附氧;300~400 °C 的峰归属于化学吸附氧;>400 °C 的脱附峰归属于晶格氧^[33]。不同掺杂金属的物理吸附氧脱附峰没有明显变化,而 Ru/La-CeO_2 具有最高的化学吸附氧,并具有最强的高温脱附峰,说明 La 的引入使 CeO_2 基催化剂表面及体相内的晶格氧的数量均得到大幅提升,这会使催化剂更容易在反应中实现对氧气的捕获、储存与流动,从而加快催化过程中氧物种的循环,进一步加快氧化反应的进程。

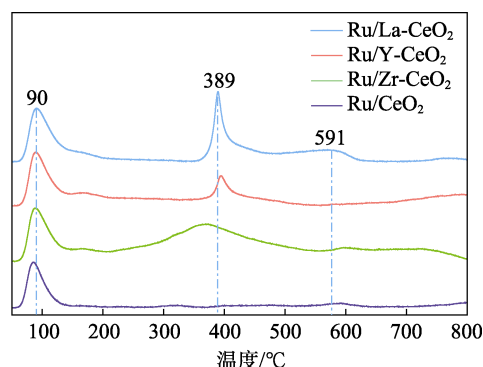


图 8 Ru/La-CeO_2 、 Ru/Zr-CeO_2 、 Ru/Y-CeO_2 、 Ru/CeO_2 的 O_2 -TPD 曲线

Fig. 8 O_2 -TPD profiles of Ru/La-CeO_2 , Ru/Zr-CeO_2 , Ru/Y-CeO_2 , Ru/CeO_2

2.1.10 H_2 -TPR 分析

图 9 为 Ru/La-CeO_2 、 Ru/Zr-CeO_2 、 Ru/Y-CeO_2 、 Ru/CeO_2 的 H_2 -TPD 曲线。

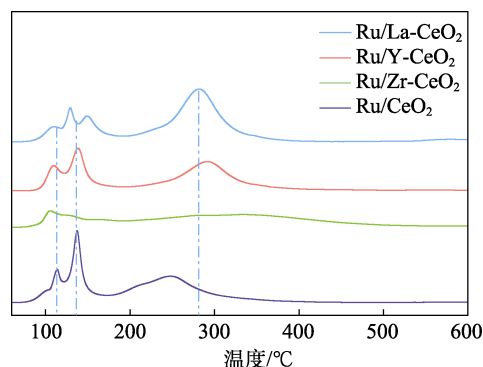


图 9 Ru/La-CeO_2 、 Ru/Zr-CeO_2 、 Ru/Y-CeO_2 、 Ru/CeO_2 的 H_2 -TPR 曲线

Fig. 9 H_2 -TPR profiles of Ru/La-CeO_2 , Ru/Zr-CeO_2 , Ru/Y-CeO_2 , Ru/CeO_2

从图 9 可以看出,100 °C 附近的峰是由于 RuO_x 物种和 CeO_2 表面强相互作用,这种相互作用不仅增强了催化剂的稳定性,还可能会显著提高其活性和

选择性^[34]。而 200~300 °C 的峰则归属于 CeO₂ 表面吸附氧的还原^[35]。Ru/La-CeO₂ 在 200~300 °C 拥有最高的吸附峰, 说明其表面吸附氧最多, 这与 O₂-TPD 表征结果对应 (图 8)。

2.2 催化剂合成条件对反应性能的影响

2.2.1 掺杂金属的影响

图 10 为 Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 催化异辛醇选择性氧化反应的结果。

从图 10 可以看出, Ru/La-CeO₂ 显示出远高于 Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 的催化活性, 其异辛酸产率达到 94.2%。这可能是因为, La 的掺杂为 CeO₂ 提供了更多的氧空位 (图 7), 从而提高了异辛醇的转化率和异辛酸的选择性, 表明催化剂氧空位含量对反应有重要影响, 后续将对 Ru/La-CeO₂ 催化异辛醇选择性氧化反应进行考察。

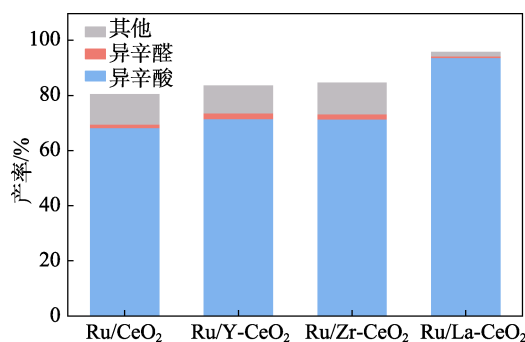


图 10 Ru/La-CeO₂、Ru/Zr-CeO₂、Ru/Y-CeO₂、Ru/CeO₂ 催化异辛醇选择性氧化反应的结果

Fig. 10 Results of selective oxidation of isooctanol catalyzed by Ru/La-CeO₂, Ru/Zr-CeO₂, Ru/Y-CeO₂, Ru/CeO₂

2.2.2 La 掺杂量的影响

图 11 为 Ru/La(0.50)-CeO₂、Ru/La(0.25)-CeO₂、Ru/La(0.125)-CeO₂ 催化异辛醇选择性氧化反应的结果。

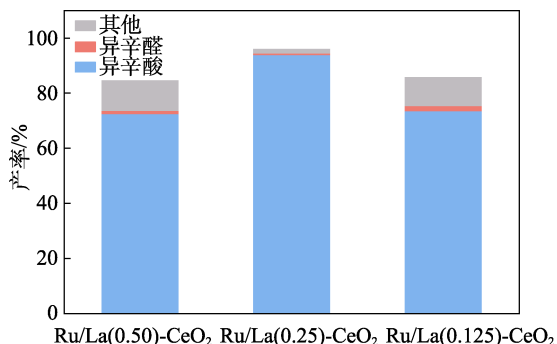


图 11 Ru/La(0.50)-CeO₂、Ru/La(0.25)-CeO₂、Ru/La(0.125)-CeO₂ 催化异辛醇选择性氧化反应的结果

Fig. 11 Results of selective oxidation of isooctanol catalyzed by Ru/La(0.50)-CeO₂, Ru/La(0.25)-CeO₂, Ru/La(0.125)-CeO₂

从图 11 可以看出, 当 $n(\text{Ce}) : n(\text{La}) = 1 : 0.25$ 时,

Ru/La(0.25)-CeO₂ 表现出最佳的催化活性, 而 $n(\text{Ce}) : n(\text{La}) = 1 : 0.50$ 和 $1 : 0.125$ 制备的 Ru/La(0.50)-CeO₂ 和 Ru/La(0.125)-CeO₂ 的催化活性均不如 Ru/La(0.25)-CeO₂。这是因为, 适量 La³⁺ 的引入取代了 CeO₂ 萤石结构中 Ce⁴⁺, 从而诱导该结构中的局部畸变, 使 Ce 离子的配位不饱和程度增加, 导致载体中氧空位的形成能降低, 从而增强了活性氧的迁移。而当引入的 La³⁺ 过少时, 载体局部畸变的不彻底使氧空位含量不足, 从而导致反应的催化效果不够明显; 而当引入的 La³⁺ 过多时, 其在载体中可能会阻碍 Ce 离子的排布与配位。因此, 最佳的 $n(\text{Ce}) : n(\text{La}) = 1 : 0.25$ 。

2.2.3 Ru 负载量的影响

图 12 为 1% Ru/La-CeO₂、2% Ru/La-CeO₂、3% Ru/La-CeO₂ 催化异辛醇选择性氧化反应的结果。

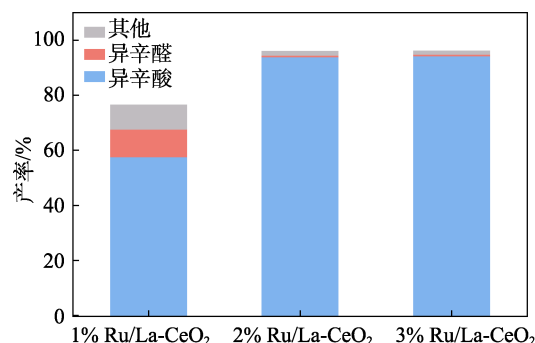


图 12 1% Ru/La-CeO₂、2% Ru/La-CeO₂、3% Ru/La-CeO₂ 催化异辛醇选择性氧化反应的结果

Fig. 12 Results of selective oxidation of isooctanol catalyzed by 1% Ru/La-CeO₂, 2% Ru/La-CeO₂, 3% Ru/La-CeO₂

从图 12 可以看出, 随着 Ru 负载量 (1%~3%) 的增大, 异辛酸产率呈先增大后不变的趋势。这是因为, Ru 是催化剂的活性中心, 当负载量较少时 (1%), 活性中心无法与底物充分接触, 导致异辛醇无法被完全氧化。

2.3 反应条件的优化结果

图 13 为 Ru/La-CeO₂ 用量对催化异辛醇选择性氧化反应的影响。

从图 13 可以看出, 随着 Ru/La-CeO₂ 用量 (1%~10%) 的提高, 异辛酸产率呈现先增加后稳定的趋势。当 Ru/La-CeO₂ 用量为 5% 时, 异辛醇转化率和异辛酸选择性分别为 95.9% 和 98.2%, 异辛酸产率为 94.2%, 继续增加 Ru/La-CeO₂ 用量至 8% 和 10%, 异辛酸产率不再变化, 因此, Ru/La-CeO₂ 用量为 5% 最优。

表 4 为反应温度和氧气压力对 Ru/La-CeO₂ 催化异辛醇选择性氧化反应的影响。

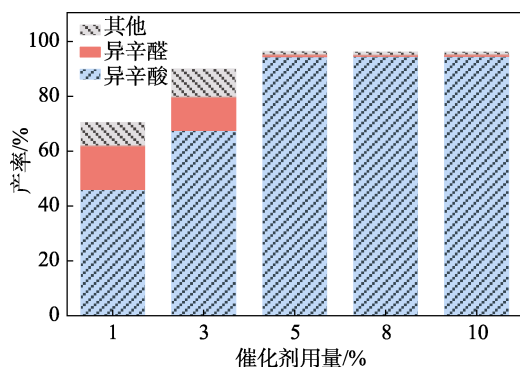


图 13 Ru/La-CeO₂ 用量对催化异辛醇选择性氧化反应的影响

Fig. 13 Effect of Ru/La-CeO₂ amount on selective oxidation reaction of isooctanol

表 4 反应温度、压力和反应时间对催化性能的影响

Table 4 Effect of reaction temperature, pressure and time on catalytic performance

温度/℃	氧气压力/MPa	时间/h	异辛醇转化率/%	异辛酸选择性/%
100	2	6	60.3	55.6
120	2	6	95.9	98.2
140	2	6	97.3	98.6
120	1	6	78.6	85.4
120	3	6	96.5	95.5
120	2	4	89.6	91.2
120	2	8	96.1	98.1

从表 4 可以看出，在氧气压力（2 MPa）一定的条件下，随着反应温度（100、120、140 ℃）的升高，异辛醇转化率和异辛酸选择性均逐渐增加，但反应温度为 120 和 140 ℃ 时相差（1.4% 和 0.4%）不大。因此，选择 120 ℃ 为最佳反应温度。

从表 4 还可以看出，在 120 ℃ 下，随着氧气压力的升高，异辛醇转化率呈现先增加后稳定的趋势。当氧气压力为 2 MPa 时，异辛醇转化率可达 95.9%，此时，异辛酸选择性高达 98.2%。

从表 4 还可以看出，随着反应时间从 6 h 缩短至 4 h，异辛醇转化率随之下降，反应不能充分进行；反应时间从 6 h 延长至 8 h，异辛醇转化率和异辛酸选择性变化不大。

综上所述，以 Ru/La-CeO₂ 为催化剂，异辛醇选择性氧化生成异辛酸的最佳反应条件为：Ru/La-CeO₂ 用量为 5%，反应温度为 120 ℃，氧气压力为 2 MPa，反应时间为 6 h。在此条件下异辛醇转化率和异辛酸选择性分别为 95.9% 和 98.2%。与文献 [36-37] 中催化剂的催化性能对比，本文以水为溶剂的绿色催化氧化反应的异辛醇转化率和异辛酸选择性都得到明显提高。

2.4 催化剂稳定性分析

图 14 为 Ru/La-CeO₂ 经循环回收 5 次的催化异辛醇选择性氧化效果。可以看出，Ru/La-CeO₂ 经 5 次循环回收后，仍有较高的催化活性，异辛醇转化率为 91.9%，异辛酸选择性为 97.8%，较新鲜 Ru/La-CeO₂ 的催化反应分别同比降低 4.0% 和 0.4%。表明 Ru/La-CeO₂ 具有良好的循环利用性能。

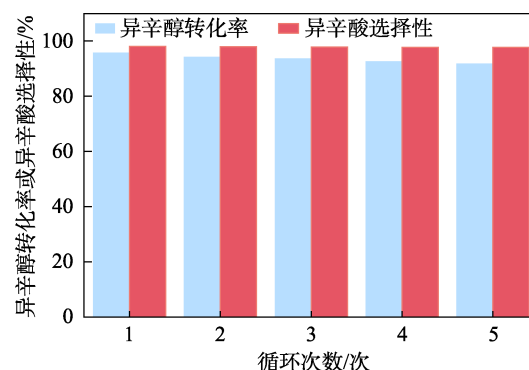


图 14 Ru/La-CeO₂ 的循环利用性能

Fig. 14 Recycling performance of Ru/La-CeO₂

3 结论

采用沉积-沉淀法成功制备了 Ru/La-CeO₂，并对其催化异辛醇氧化制异辛酸的性能进行考察。

（1）Ru/La-CeO₂ 可以在绿色溶剂（水）中高效催化异辛醇氧化制异辛酸，展现出良好的绿色化学特性。

（2）在 Ru/La-CeO₂ 用量为 5%、反应温度为 120 ℃、氧气压力为 2 MPa、反应时间为 6 h 的优化条件下，异辛醇在水中的转化率高达 95.9%，异辛酸选择性达到 98.2%。Ru/La-CeO₂ 经 5 次循环利用仍保持较高的催化活性，且具有良好的循环利用性能。

（3）La 的掺杂有效增加了 CeO₂ 催化剂的氧空位数量，从而显著提升了催化剂在水相中的催化氧化性能。

本文为异辛醇的氧化提供了一种更为绿色且高效的催化反应途径。

参考文献：

- [1] WU C L (吴超龙), YU M (喻敏), YAO X Q (姚小泉). Research progress in selective catalytic oxidation of alcohols[J]. Chemical Industry Times (化工时刊), 2017, 31(4): 27-35.
- [2] XUE F (薛飞), LIU M L (刘梦力), LIAO M (廖敏), *et al.* Research progress on preparation of carboxylic acids from heterogeneous catalytic oxidation of primary alcohols[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(7): 1393-1403.
- [3] LI X F (李仙粉), SHI W W (史伟伟), LI B S (李保山), *et al.* Synthesis and application of rare earth iso-octoate diesel detergent[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths (中国稀土学报), 2010, 28(1): 38-42.

- [4] OUYANG K B (欧阳孔波). Production technology of triethylene glycol di(2-ethylhexanoate) for PVB film[J]. *Anhui Science & Technology* (安徽科技), 2020(4): 48-49.
- [5] FU J H (傅俊红), ZHANG J F (章金富), SHEN J (沈健). Synthesis of plasticizer triethylene glycol di(2-ethylhexanoate) catalyzed by solid acid[J]. *China Plastics Industry* (塑料工业), 2011, 39(S2): 31-33.
- [6] CAI Y X (蔡颖欣), LI Z J (李忠军), YANG M (杨梅). Acid ester used in cosmetics 16 different base oil ester performance study[J]. *Guangdong Chemical Industry* (广东化工), 2017, 44(10): 62-63, 60.
- [7] TANG R R (唐瑞仁), YANG X G (杨新国), YANG Q (杨青), *et al.* Synthesis of 2-ethylhexanoic acid through phase-transfer catalytic oxidation in alkaline medium[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology* (化学反应工程与工艺), 1998(2): 153-157.
- [8] LI Z G (李祖光), GAO Y (高旻). 2-Ethylhexanoic acid[J]. *Zhejiang Chemical Industry* (浙江化工), 1995(4): 50-52.
- [9] GAO W Q, ZHAO B X, FAN X X, *et al.* Production of iso-octanoic acid via efficiently synergetic catalysis of Zn-modified ZSM-5/HMS [J]. *Catalysis Letters*, 2021, 152(5): 1461-1475.
- [10] WAN Y (万宇), SHAN Y H (单玉华), SHI J (施骏), *et al.* Base-free catalytic oxidation of 2-ethylhexanol to 2-ethylhexanoic acid with oxygen[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2016, 33(6): 654-659.
- [11] WANG S L, LI F L, LIU Y Z, *et al.* High-throughput screening of toxic substances by extractive electrospray ionization mass spectrometry and their identification via databank construction[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(18): 4049-4054.
- [12] GU K (谷可), LIU Y J (刘雅娟), ZHAO J G (赵建国), *et al.* Preparation and methanol oxidation performance of nitrogen-doped C-CeO₂ composite carrier supported Pt catalyst[J]. *Carbon Techniques* (碳素技术), 2022, 41(6): 18-23, 71.
- [13] LEI L J (雷丽军), FAN W (范薇), HOU F X (侯封校), *et al.* Ti doped CeO₂ nanosheets supported Pd catalyst for alcohol oxidation: Catalysis of interfacial sites[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2023, 51(7): 1007-1017.
- [14] JI H B, MIZUGAKI T, EBITANI K, *et al.* Highly efficient oxidation of alcohols to carbonyl compounds in the presence of molecular oxygen using a novel heterogeneous ruthenium catalyst[J]. *Tetrahedron Letters*, 2002, 43(40): 7179-7183.
- [15] DENG L J (邓林江), ZHANG M Y (张明远), NIU T F (钮腾飞). Quaternary ammonium phosphotungstate catalyzes the selective oxidation of isooctanol to synthesize isocaproic acid[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry* (合成化学), 2023, 31(12): 932-938.
- [16] BEZKROVNYI O, VOROKHTA M, PAWLYTA M, *et al.* In situ observation of highly oxidized Ru species in Ru/CeO₂ catalyst under propane oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(31): 16675-16684.
- [17] KISHOR K M J, KALATHI J T. Low-temperature sonochemical synthesis of high dielectric lanthanum doped cerium oxide nanopowder [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 748: 348-354.
- [18] MA L, SEO C Y, CHEN X, *et al.* Sodium-promoted Ag/CeO₂ nanospheres for catalytic oxidation of formaldehyde[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 419-428.
- [19] WANG F, LI J, CHEN C, *et al.* Enhancement effects of surface and bulk oxygen vacancies on the photocatalytic properties of ceria[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 549: 113507.
- [20] MUDIYANSELAGE K, AL-SHANKITI I, FOULIS A, *et al.* Reactions of ethanol over CeO₂ and Ru/CeO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 197: 198-205.
- [21] HUANG G, YAN Z X, LIU S Y, *et al.* Bimetallic nickel molybdate supported Pt catalyst for efficient removal of formaldehyde at low temperature[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 87: 173-183.
- [22] YAN Z X, HUANG G, WANG G M, *et al.* Fluorescent lamp promoted formaldehyde removal over CeO₂ catalysts at ambient temperature[J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(6): 906-915.
- [23] VIGNESH S, SUGANTHI S, KALYANA S J, *et al.* Construction of α -Fe₂O₃/CeO₂ decorated g-C₃N₄ nanosheets for magnetically separable efficient photocatalytic performance under visible light exposure and bacterial disinfection[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 488: 763-777.
- [24] YI G Q, XU Z N, GUO G C, *et al.* Morphology effects of nanocrystalline CeO₂ on the preferential CO oxidation in H₂-rich gas over Au/CeO₂ catalyst[J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 479(1/2/3): 128-132.
- [25] LI D C (李冬晨), GUO X Y (郭晓宇), WANG Z (王哲), *et al.* Effect of TiO₂ oxygen vacancy content on catalytic performance of AuPd/TiO₂ for benzyl alcohol oxidation[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2024, 41(12): 2674-2681.
- [26] KONG J J, LI G Y, WEN M C, *et al.* The synergic degradation mechanism and photothermocatalytic mineralization of typical VOCs over PtCu/CeO₂ ordered porous catalysts under simulated solar irradiation[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 370: 88-96.
- [27] CHISHTI B, FOUAD H, SEO H K, *et al.* ATP fosters the tuning of nanostructured CeO₂ peroxidase-like activity for promising antibacterial performance[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(26): 11291-11303.
- [28] LI H L, WU C Y, LI Y, *et al.* Role of flue gas components in mercury oxidation over TiO₂ supported MnO_x-CeO₂ mixed-oxide at low temperature[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 243: 117-123.
- [29] HU M, WANG C, CHU Y Y, *et al.* Unravelling the reactivity of framework lewis acid sites towards methanol activation on H-ZSM-5 zeolite with solid-state NMR spectroscopy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(42): 2207400.
- [30] SINGH K, KUMAR K, SRIVASTAVA S, *et al.* Effect of rare-earth doping in CeO₂ matrix: Correlations with structure, catalytic and visible light photocatalytic properties[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(18): 17041-17047.
- [31] GUO M, LU J, WU Y, *et al.* UV and visible raman studies of oxygen vacancies in rare-earth-doped ceria[J]. *Langmuir*, 2011, 27(7): 3872-3877.
- [32] HERNÁNDEZ-ALONSO, HUNGRIÁ A B, MARTÍNEZ-ARIAS A, *et al.* EPR study of the photoassisted formation of radicals on CeO₂ nanoparticles employed for toluene photooxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 50(3): 167-175.
- [33] FEI Z Y, CHENG C, CHEN H W, *et al.* Construction of uniform nanodots CeO₂ stabilized by porous silica matrix for 1,2-dichloroethane catalytic combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 916-924.
- [34] HU Z, WANG Z, GUO Y, *et al.* Total oxidation of propane over a Ru/CeO₂ catalyst at low temperature[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(16): 9531-9541.
- [35] QIN X X, CHEN X Y, CHEN M, *et al.* Highly efficient Ru/CeO₂ catalysts for formaldehyde oxidation at low temperature and the mechanistic study[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(5): 1914-1921.
- [36] GAO W Q (高文强). Preparation of Mn-Co/HMS catalyst and its study on isooctanol oxidation[D]. Xi'an: Northwest University (西北大学), 2022.
- [37] ZHANG Y Z (张耀中), ZHAO B X (赵斌侠), ZHANG X L (张小里), *et al.* Oxidation of 2-ethylhexanol to 2-ethylhexanoic acid using Fe₂O₃/SiO₂ catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)* (分子催化), 2009, 23(6): 529-533.