

金催化剂上乙二醛氧氧化合成乙醛酸的研究

刘春秀, 王 奖, 萨嘎拉, 冯孟杰, 程晓丹, 贾美林¹⁾, 照日格图

(内蒙古师范大学 化学与环境科学学院 内蒙古自治区绿色催化重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010022)

摘 要: 利用沉积-沉淀法和溶液相还原法制备了系列金催化剂, 以氧气氧化乙二醛合成乙醛酸为探针反应, 进行了反应条件的优化, 并通过对催化剂进行 XRD、AAS、UV-Vis 和 XPS 表征, 分析了影响催化剂活性的因素. 结果显示: 与沉积-沉淀法相比, 采用溶液相还原法制备的催化剂 Au/ZrO₂(L), 金的实际负载量较高, 表现出较高的催化活性, 当溶液 pH 为 7.7, 反应温度为 323 K 时, 乙醛酸收率达到 6.2%.

关 键 词: 金催化剂, 乙二醛, 乙醛酸

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

乙醛酸, 又名甲醛甲酸或二羟醋酸, 分子式为 CHOCOOH, 由于其分子内同时含有醛基和羧基, 兼有醛和羧酸的性质, 化学性质活泼, 用途广泛, 由它可衍生出如香兰素、扁桃酸、羟基膦乙酸、尿囊素、洋茉莉醛和对羟基苯乙酸等具有高附加值的精细化工产品、医药品和重要化学品^[1]. 目前, 乙醛酸的工业化生产方法主要是乙二醛硝酸氧化法, 该法以硝酸为氧化剂将乙二醛选择性氧化制备乙醛酸, 优点是工艺流程短, 投资小, 易实现规模化生产, 但 HNO₃ 严重腐蚀设备, 副产品草酸量较大, 产品质量不高^[2]. 同时, 反应过程中产生大量的氮氧化物对环境污染严重, 国外此生产工艺正逐步被淘汰. 近年来, 液相条件下空气氧化乙二醛合成乙醛酸的研究受到广泛的关注. 液相条件下乙二醛氧化法制乙醛酸是在负载型贵金属催化剂作用下, 以空气或氧气为氧化剂, 在液相中将乙二醛氧化为乙醛酸. 由于该法以空气取代了氧化剂硝酸, 环境污染小, 并且还具有反应条件温和, 催化剂易于回收和循环利用等优点, 因此有希望取代目前的工艺. 法国里昂催化研究所的 GALLEZOT 在 1992 年率先报道了在 Ru/C, Rh/C, Pd/C, Ir/C 和 Pt/C 等贵金属催化剂上, 氧化乙二醛制乙醛酸的实验结果, 并给出了反应机理^[3]. 随后, 比利时催化研究所的 Devillers 等人以活性炭为载体, 制备了含 Bi、Ru、Pb 等助剂的 Pt 或 Pd 双金属和三金属催化

剂, 考察了这些催化剂催化氧化乙二醛制备乙醛酸的性能, 发现双金属和三金属催化剂表现出比单金属催化剂具有更好的催化活性, 但助剂 Bi 和 Pb 在氧化过程中存在流失现象, 另外该反应还存在草酸等副产物较多等问题^[4-5]. 因此选择适当的催化剂和载体, 进一步提高乙二醛的转化率和乙醛酸的选择性, 仍是该法目前的研究重点.

金一直被认为是一种相对惰性的化学元素, 但自从日本科学家 Haruta 报道负载型纳米金催化剂对 CO 具有很高的低温催化活性以及英国科学家 Hutchings 报道 Au/C 催化剂在催化乙炔氢氯化反应中显示出比 HgCl₂/C 更好的催化性能后, 金催化剂就成为了研究热点^[6-7]. 金催化剂在 CO 完全氧化、水汽变换反应、碳氢化合物的完全燃烧以及 NO_x 的选择性还原等气相反应中, 均表现出较好的催化性能^[8]. 近年来, 金催化剂在葡萄糖、醛、醇等液相选择氧化反应中也表现出很好的催化性能, 但金催化剂用于乙二醛选择氧化制乙醛酸的研究并不多. 我们以金为催化剂, 考察了催化剂制备方法和载体对金催化剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用沉积-沉淀法、以氢氧化钠为沉淀剂制备了一系列的负载型金催化剂. 具体做法为: 将 1.25

收稿日期: 2012-05-28; 修回日期: 2012-07-10.

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金重点项目(2010ZD03), 开放课题(2010KF02)和内蒙古师范大学“十百千”项目.

作者简介: 刘春秀, 女, 生于 1985 年, 内蒙古通辽市人, 内蒙古师范大学硕士研究生.

1) 通讯联系人, E-mail: jml@imnu.edu.cn.

g 载体 (ZrO_2 , CeO_2 或 C) 加到 80 mL 浓度为 $2.43 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯金酸溶液中, 搅拌状态下升温至 323 K 后, 加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液调节溶液的 pH 至 9, 继续搅拌 2 h, 然后降温、用去离子水充分洗涤以除去氯离子, 在 333 K 烘干 12 h, 得到的催化剂表示为: Au/ZrO_2 (DP), Au/CeO_2 (DP)、 Au/C (DP), Au 的理论负载量为 3%.

同样, 利用溶液相还原法^[9]制备了一系列金催化剂, 具体做法为: 将 1.25 g 载体 (ZrO_2 , CeO_2 或 C) 加到烧杯中, 再加入 80 mL 浓度为 $2.43 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯金酸溶液和 20 mL 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L-Lysine 溶液, 搅拌 0.5 h, 在上述混合溶液中逐滴加入 10 mL 新配制浓度为 $0.35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaBH}_4$ 溶液, 2 min 后迅速加入 15 mL 的 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, 调节 pH 至 5, 静置 24 h, 过滤, 用去离子水充分洗涤至中性, 少量醇洗出, 333 K 烘干, 得到催化剂表示为: Au/ZrO_2 (L), Au/CeO_2 (L)、 Au/C (L), Au 的理论负载量为 3%.

1.2 催化剂的活性评价

在 100 mL 的三颈烧瓶中, 加入 40 mL 浓度为 $0.1086 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙二醛溶液和 0.1 g 催化剂, 搅拌条件下, 通入流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氧气搅拌 0.5 h, 使其达到吸附-脱附平衡, 迅速升温至 313 K, 在反应过程中通过滴加 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液控制反应体系的 pH 为 7.7 左右, 每隔 1 h 进行取样分析. 利用 Shimadzu HPLC 高效液相色谱仪和 UV-Vis 检测器 (SPD-6AV) 对乙二醛氧化产物进行检测分析, 所用色谱柱为 Aminex HPX-87H 柱, 柱温为 313 K, 流动相为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸, 流速为 $0.5 \text{ mL}/\text{min}$.

乙二醛液相氧化反应构成如图 1 所示. 在乙二醛的液相氧化中, 如果加碱过多, 会发生 Cannizzaro

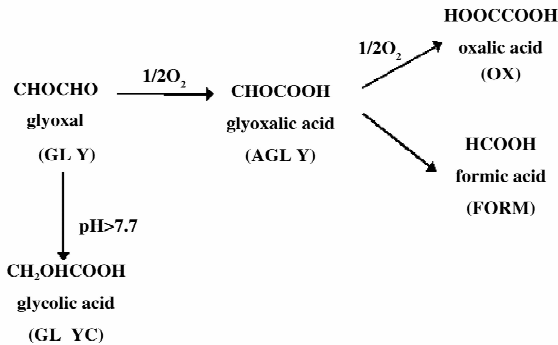


图 1 乙二醛氧化反应

Fig. 1 Catalytic oxidation of glyoxal

的均相反应, 生成产物乙醇酸. 当 pH 控制在 7.7 左右时, 可能的氧化产物有乙醛酸、草酸和甲酸. 因为乙醇酸的生成只是碱溶液的作用, 其生成速率和催化剂性能无关^[10], 因此在计算乙二醛转化率和乙醛酸选择性及乙醛酸收率时只考虑生成的乙醛酸、草酸和甲酸. 用 C 代表物质的浓度, 乙二醛的转化率 (X_{GLY})、乙醛酸的选择性 (S_{AGLY}) 和收率 (Y_{AGLY}) 可按以下公式计算^[11]:

$$Y_{\text{AGLY}} = C_{\text{AGLY}}/C_{\text{GLY}}$$
$$X_{\text{GLY}} = Y_{\text{AGLY}} + Y_{\text{OX}} + Y_{\text{FORM}/2}$$
$$S_{\text{AGLY}} = Y_{\text{AGLY}}/X_{\text{GLY}}$$

1.3 催化剂的表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 测试仪器为荷兰 Philips 公司产 RW-1729 型 X 射线衍射仪, 入射光源为 $\text{CuK}\alpha$ 靶, 入射波长为 0.15405 nm, 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $3^\circ/\text{min}$. 金含量测定仪器 (AAS) 为日本日立公司生产的 Z-8000 型塞曼偏光原子吸收分光光度计, 灯电流为 10 mA, 波长为 242.8 nm. 紫外漫反射-可见光谱分析 (UV-Vis DRS) 在岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计上进行, 参比样品为 BaSO_4 , 波长范围为 200 ~ 800 nm. X 射线光电子能谱分析 (XPS) 是在 VG ESCAL-AB210 公司生产的 ESCALAB-210 能谱仪上测定, 采用 Mg 靶, 功率为 300 W, 系统真空度为 10^{-8} Pa , 以碳的 Cls (BE = 285.0 eV) 加以校准.

2 结果与讨论

2.1 活性实验结果

在反应温度为 323 K 的条件下, 考察了载体和制备方法对催化剂性能的影响. 由表 1 可见: (1) 制备方法影响催化剂性能, 当选用载体相同时, 溶液相还原法制备的催化剂的活性均比沉积沉淀法制备的催化剂活性好; (2) 载体影响催化剂性能, 以活性炭为载体的催化性能最差. 表 1 结果显示采用溶液相还原法制备的 Au/ZrO_2 (L) 催化剂上, 乙醛酸收率最高, 达到 6.2%. 在以下的研究中, 主要以 Au/ZrO_2 (L) 为催化剂进行反应条件的优化.

2.2 反应条件的优化

2.2.1 pH 对催化剂性能的影响 以 Au/ZrO_2 (L) 为催化剂, 在反应温度为 313 K 的条件下, 考察了 pH 对反应性能的影响. 由图 2 可以看出, pH 为 7.7 时催化剂催化活性最好, 乙二醛的转化率 X 为 18.8%, 乙醛酸的选择性 S 为 28.2%, 乙醛酸收

率 Y 为 5.3%, 这和文献^[12]报道的最佳 pH 值一致. 一般认为^[13]当 pH 较低时, 生成的产物不易从催化剂表面脱附, 而可能进一步反应生成草酸或甲酸; 但当 pH 过高时, NaOH 可与乙二醛发生坎尼扎罗反应生成乙醇酸.

表 1 载体及制备方法对催化剂性能的影响
Table 1 Influence of supports and preparation methods on catalysts performance

Catalyst	X_{GLY} (%)	S_{AGLY} (%)	Y_{AGLY} (%)
Au/C (DP)	1.0	68.0	0.7
Au/C (L)	1.9	39.9	1.1
Au/CeO ₂ (DP)	23.8	14.2	3.4
Au/CeO ₂ (L)	17.7	24.6	4.4
Au/ZrO ₂ (DP)	4.3	46.1	2.0
Au/ZrO ₂ (L)	18.36	33.97	6.2

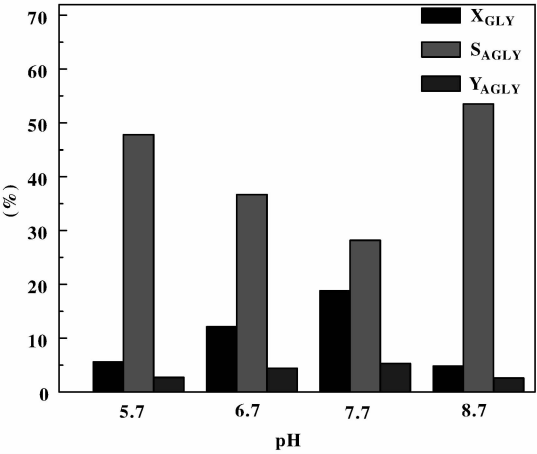


图 2 pH 对 Au/ZrO₂(L) 催化氧化乙二醛的影响
Fig. 2 Effect of pH on the Au/ZrO₂(L) performance for the oxidation of glyoxal

2.2.2 温度对催化剂性能的影响 进一步考察了反应温度对催化剂性能的影响, 表 2 列出了在考察的 8 h 内各反应温度下达到的乙醛酸最高收率. 可以看出, 各反应温度下乙醛酸收率差别并不明显, 但反应温度对达到最大收率的时间有显著影响. 反应温度较低时, 反应速率较慢, 因此达到最大收率时间较长, 随着反应温度升高, 反应速率增加, 达到最大收率时间所需反应时间减少, 但进一步增加

反应时间, 副产物草酸和甲酸增加. 另外, 乙二醛氧化反应属于放热反应, 高温在热力学上对反应不利, 而乙二醛和乙醛酸水合物的沸点均较低, 考虑到目标产物的产率及选择性, 所以我们选择 313 K 作为以下研究的反应温度.

表 2 反应温度对 Au/ZrO₂(L) 催化剂性能的影响
Table 2 Effect of reaction temperature on Au/ZrO₂(L) performance

Catalyst	Temperature	pH	X_{GLY} (%)	S_{AGLY} (%)	Y_{AGLY} (%)
^a Au/ZrO ₂ (L)	293 K	7.7	14.3	34.8	4.9
^b Au/ZrO ₂ (L)	303 K	7.7	23.8	23.4	5.6
^b Au/ZrO ₂ (L)	313 K	7.7	18.8	28.2	5.3
^c Au/ZrO ₂ (L)	323 K	7.7	18.36	33.97	6.2

^at=4 h ^bt=3 h ^ct=1 h

2.2.3 反应时间对催化剂性能的影响 在反应温度为 313 K, pH 为 7.7 的条件下, 进一步研究了反应时间对催化活性影响. 由图 3 可以看出随反应时间的增加, 乙二醛的转化率不断增加, 乙醛酸的选择性在逐步下降, 在反应时间为 3 h 时乙醛酸的收率最大, 为 5.3%, 而副产物草酸和甲酸的选择性在逐渐增加. 文献的研究结果显示, 在 Pt、Pd 系列催化剂上^[3-14], 草酸为主要副产物, 这是由于生成的乙醛酸随着反应时间增加, 继续吸附在金属表面而被氧化成草酸; 而在 Ru 系催化剂上^[3], 甲酸的选择性较高且为主要副产物. 图 3 的实验结果显示在金催化剂上, 甲酸是主要的副产物, 和 Ru 系催化剂结果类似. 这可能是因为乙二醛在水溶液中以不同的低聚物形式存在, 其中 (OH)₂HC—CH(OH)₂ 为活性单体, 且在溶液的浓度越低或者溶液的 pH 越高时, 活性单体 (OH)₂HC—CH(OH)₂ 就越多. 氧化反应时, 在金与水溶液中的氧气和羟基作用下, 乙二醛单体失水吸附在俩个邻近的金原子上, 导致生成大量的甲酸 (如图 4). 为验证这一反应机理, 我们分别以草酸、乙醇酸、乙醛酸为反应物, 在相同条件下进行了反应, 在产物中均未检测到甲酸, 进一步说明甲酸主要是由于乙二醛间的碳碳键断裂而形成.

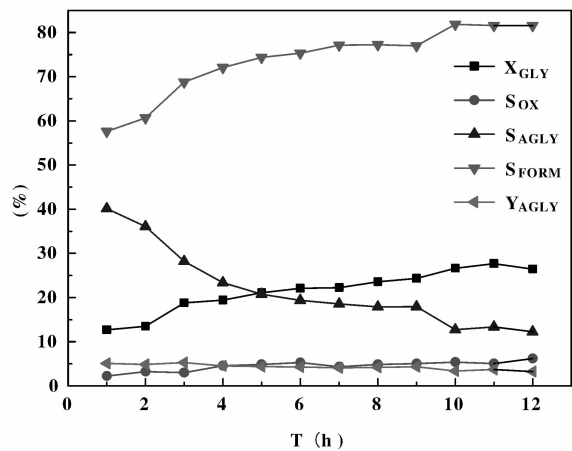


图 3 反应时间对 Au/ZrO₂(L) 催化氧化乙二醛的产物影响
Fig. 3 Effect of reaction time on Au/ZrO₂(L) performance for the oxidation of glyoxal

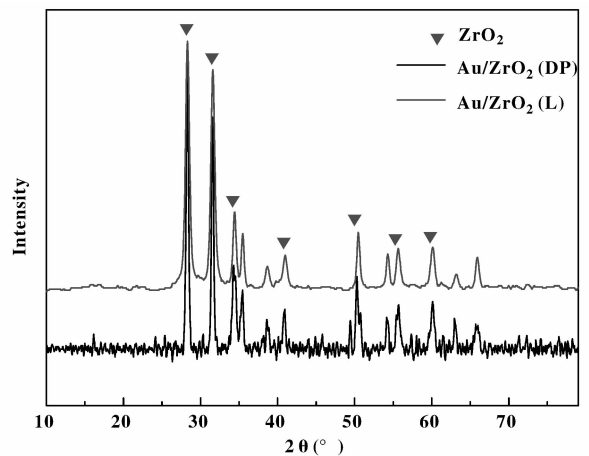


图 5 催化剂样品的 XRD 图
Fig. 5 XRD patterns of catalyst samples

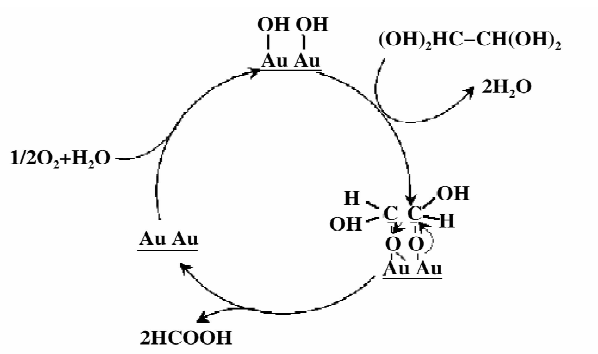


图 4 乙二醛在金催化作用下的氧化机理
Fig. 4 Mechanism of catalytic oxidation glyoxal over gold catalyst

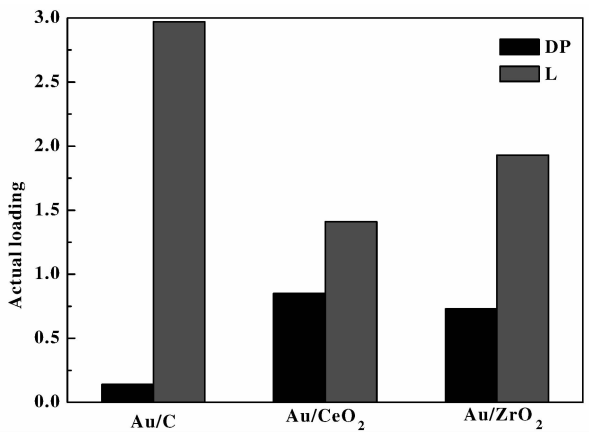


图 6 催化剂样品的 AAS 结果
Fig. 6 AAS results of catalyst samples

2.3 XRD 和 AAS 表征

为分析影响催化剂活性的原因，对不同方法制备的 Au/ZrO₂ 催化剂进行了 XRD 表征，

由图 5 可见：不同制备方法制备的催化剂 Au/ZrO₂(DP) 和 Au/ZrO₂(L) 样品的 XRD 中只出现了载体二氧化锆的特征衍射峰^[15]，而均未发现金的衍射峰，说明活性组分金在载体表面呈高分散度状态。

为进一步研究制备方法对催化剂性能影响，对催化剂进行了 AAS 分析，结果见图 6，当金的理论负载量为 3% 时，不同方法制备的催化剂中金的实际负载量不同，溶液相还原法制备出的催化剂实际负载量较高，这可能也是液相还原法催化剂具有较高活性的原因之一。Au/C(DP) 催化剂中活性组分金的负载量较高，但催化活性最低，可能是与活性组分与载体之间的相互作用较弱有关。

2.4 UV-Vis 光谱

从图 7 的 UV-Vis 曲线中可以看出，负载活性组分的催化剂，在波长 550 nm 附近出现了一个宽的吸收带，这是典型的金纳米粒子的等离子共振紫外吸收特征峰^[16]。文献认为该特征峰是由金的 5d 电子跃迁到 6sp 轨道上时产生的，而且吸收峰形状和位置受金属粒子的大小、形状、周围材料的电子特性影响^[17-19]。值得注意的是溶液相还原法制备的 Au/ZrO₂(L) 催化剂等离子共振吸收峰较强，并且明显向短波方向移动(525 nm)，这是由于载体二氧化锆和纳米金之间的强烈相互作用促进了散射效应，导致了吸收峰发生了蓝移^[20]，而且 Au/ZrO₂(L) 等离子共振吸收峰较宽，说明其活性组分金的粒径比 Au/ZrO₂(DP) 中金的粒径小，所以 Au/ZrO₂(L) 催化剂具有更高的活性。

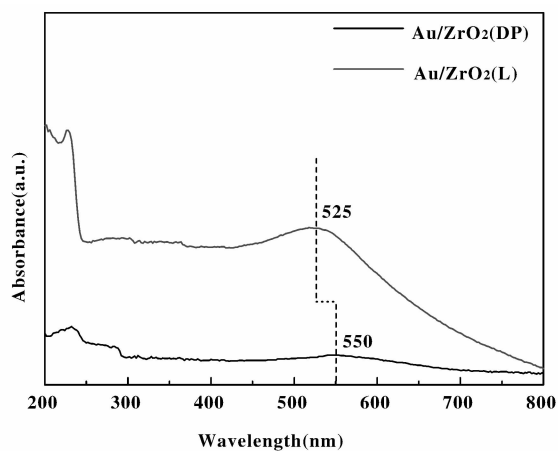


图 7 催化剂的紫外可见吸收光谱图

Fig. 7 UV-Visible spectra of catalysts

2.5 XPS 表征结果

为进一步研究催化剂活性组分的价态与催化剂制备方法及催化活性之间的关系,我们对催化剂 Au/ZrO₂ 进行了 XPS 能谱分析. 文献[21, 22]报道, Au⁰、Au^{δ+} (0 < δ < 1) 和 Au³⁺ 的 Au4f_{7/2} 与 Au4f_{5/2} 谱峰对应的 BE 值分别为 84.0 与 87.65 eV、84.8 与 88.4 eV 和 86.3 与 89.6 eV. 图 8 中 Au/ZrO₂(L) 中的 Au4f_{7/2} 和 Au4f_{5/2} 分别为 84.56 eV 和 88.28 eV, 与 Au⁰ 的 BE 值十分接近, 表明催化剂中主要含 Au⁰, 而 Au/ZrO₂(DP) 中金的结合能数据显示催化剂中含有 Au^{δ+}. 这可能也是 Au/ZrO₂(DP) 催化剂上金纳米粒子的等离子共振紫外吸收特征峰强度较弱的原因. 结合活性测试结果, 可以推测, 在乙二醛选择氧化制乙醛酸的反应中, Au⁰ 更有益于反应的进行.

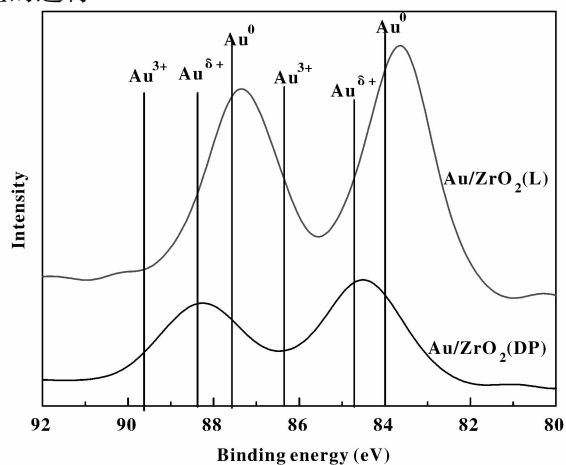


图 8 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of catalysts

3 结 论

载体和制备方法是影响催化剂性能的主要因素, 以 ZrO₂ 为载体, 采用溶液相还原法制备的 Au/ZrO₂ 对乙二醛选择氧化合成乙醛酸表现出较好的反应性能. 在较佳反应条件下, 即 pH 为 7.7, 反应温度为 313 K, 反应时间为 3 h 时, Au/ZrO₂(L) 催化剂上乙醛酸选择性为 28.2%, 收率为 5.3%. AAS、UV-vis 和 XPS 表征结果显示 Au/ZrO₂(L) 中, 活性组分金的实际负载量较高, 且主要以 Au⁰ 形式存在, 另外活性组分与载体之间有较强的相互作用, 这些可能是该催化剂具有较好催化活性的原因.

参考文献:

- [1] Alardin F, Ruiz P, Devillers M, *et al.* Bismuth-promoted palladium catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid [J]. *Appl. Catal. A*, 2001, **215**: 125–136
- [2] Sun Lin-lin (苏琳琳), Dong Shou-an (董守安), Pan Zai-fu (潘再富), *et al.* Preparation of nano-Pd/C catalysts and their catalytic oxidation for glyoxal to glyoxalic acid [J]. *Precious Metals (China)* (贵金属), 2011, **32** (2): 20–26
- [3] Gallezot P, Mésantourne R, Christidis Y, *et al.* Catalytic oxidation of glyoxal to glyoxylic acid on platinum metals [J]. *J. Catal.*, 1992, **133**: 479–485
- [4] Deffernez A, Hermans S, Devillers M. Bimetallic Bi-Pt, Ru-Pt and Ru-Pd and trimetallic catalysts for the selective oxidation of glyoxal into glyoxalic acid in aqueous phase [J]. *Appl. Catal. A: General*, 2005, **282**: 303–313
- [5] Alardin F, Delmon B, Ruiz P, *et al.* Stability of bimetallic Bi-Pd and Pb-Pd carbon-supported catalysts during their use in glyoxal oxidation [J]. *Catal. Today*, 2000, **61**: 255–262
- [6] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, *et al.* Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C [J]. *Catal. Lett.*, 1987, **16**: 405–408
- [7] Graham J, Hutchings, Masatake Haruta. A golden age of catalysis: A perspective [J]. *Appl. Catal. A: General*, 2005, **291**: 2–5
- [8] Menggentuya (孟根图雅), JIA Mei-in (贾美林), BAOZhaorigetu (照日格图). Effect of preparation conditions on Au/LaCoO₃ catalytic performance for CO oxidation [J]. *J. Mol. Catal (China)* (分子催化), 2009, **10**: 442–447
- [9] Xi Ch, Zhan feng Zh, Huai yong Zh, *et al.* Supported

- silver nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation [J]. *Green Chem.*, 2010, **12**: 414–419
- [10] Yadav G D, Gupta V R. Synthesis of glyoxylic acid from glyoxal [J]. *Process Biochem.*, 2000, **36**: 73–78
- [11] Hermans S, Deffernez A, Devillers M. Au-Pd/C catalysts for glyoxal and glucose selective oxidations [J]. *Appl. Catal. A*, 2011, **395**: 19–27
- [12] Alardin F, Wullens H, Hermans S, Devillers M. Mechanistic and kinetic studies on glyoxal oxidation with Bi- and Pb-promoted Pd/C catalysts [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem. J.*, 2005, **225**: 79–89
- [13] Gallezot P. Selective oxidation with air on metal catalysts [J]. *Catal. Today*, 1997, **37**: 405–418
- [14] Hermans S, Devillers M. Gold as a promoter for the activity of palladium in carbon-supported catalysts for the liquid phase oxidation of glyoxal to glyoxalic acid [J]. *Catal. Lett.*, 2005, **99**: 55–64
- [15] Long En-yan (龙恩艳), Wang Yun (王云), Cheng Yao-qiang (陈耀强). Pd catalysts supported on Zr-based materials used in lean-burn natural gas exhaust combustion [J]. *Journal of Catalysis (China) (催化学报)*, 2010, **31**: 313–316
- [16] Zanella R, Giorgio S, Shin C H. Characterisation and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea [J]. *J. Catal.*, 2004, **222**(2): 357–367
- [17] Zhu H Y, Chen X, Zheng Z F, *et al.* Mechanism of supported gold nanoparticles as photocatalysts under ultraviolet and visible light irradiation [J]. *Chem. Commun.*, 2009, 7 524–7 526
- [18] Vindigni F, Manzoli M, Boccuzzi F, *et al.* Catalytically active gold sites: nanoparticles, borderline sites, clusters, cation, anion? FTIR spectra analysis of ¹²CO and of ¹²CO-¹³CO isotopic mixtures [J]. *Gold Bulletin*, 2009, **42**: 106–112
- [19] Boccuzzi F, Cerrato G, Pinna F, Strukul G. FTIR, UV-Vis and HRTEM study of Au/ZrO₂ catalyst: reduced reactivity in the CO-O₂ reaction of electron-deficient gold sites present on the used samples [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 5 733–5 736
- [20] Yun B T, Jin Y L, Ming M, *et al.* Ultrasonic-assisted synthesis of highly active catalysts Au/MnO_x-CeO₂ used for the preferential oxidation of CO in H₂-rich steam [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 3 743–3 754
- [21] Wang Li-li (王丽丽). Study of the Nano-gold catalyst supported on zeolite for CO oxidation in low temperature [D]. 内蒙古师范大学硕士学位论文, 2008
- [22] Tuzovskaya I, Bogdanchikova N, Farías. M H, *et al.* Structure and electronic states of gold species in mordenites [J]. *Chem. Phys.*, 2007, **338**: 23–32

The Research of Oxidation of Glyoxal to Glyoxylic Acid over Gold Catalyst

LIU Chun-xiu, WANG jiang, Sagara, FENG Meng-jie, CHENG Xiao-dan, JIA Mei-lin¹⁾, Zhaorigetu

(Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis, College of Chemistry and Environmental Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: A series of gold catalysts were prepared by deposition-precipitation method and solution reduction method respectively. The catalytic oxidation of glyoxal to glyoxylic acid in the presence of O₂ was taken as the probe reaction for comparing the catalyst activity. The influence of reaction conditions on the catalytic activity was investigated. These catalysts were characterized by X-ray diffraction, AAS, UV-Vis spectrum and XPS. The results demonstrated that the catalyst Au/ZrO₂(L) prepared by solution reduction method showed higher activity than that from deposition-precipitation method, with the 6.2% glyoxalic acid yield at the pH of 7.7 and reaction temperature of 323 K. The high activity of Au/ZrO₂(L) might be resulted from the high actual gold loading and the existence of Au⁰.

Key words: gold catalyst; glyoxal; glyoxalic acid