

Au/ γ -Al₂O₃ 的制备与表征及其催化苯甲醛直接酯化

张煜琳, 照日格图*, 包永胜, 王 奖, 张春伶

(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: 采用直接浸渍-还原法和赖氨酸保护浸渍-还原法制备了 γ -Al₂O₃ 负载的纳米金催化剂 (3% Au/ γ -Al₂O₃), 并考察了其在苯甲醛与醇直接酯化反应中的催化性能. 在常压无碱条件下, 以赖氨酸保护浸渍-还原法制备的 Au/ γ -Al₂O₃ 在苯甲醛与不同脂肪醇直接酯化的反应中表现出优良的催化性能, 在该催化剂催化下, 苯甲醛与乙醇反应中苯甲醛的转化率可达到 94.0%, 苯甲酸乙酯选择性为 98.5%. 通过催化剂的 X 射线粉末衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 及 X 射线光电子能谱 (XPS)、N₂ 物理吸附-脱附等表征结果分析了影响催化性能的因素. 结果表明: 赖氨酸浸渍还原法制备的 Au/ γ -Al₂O₃ 表面上纳米金粒径小、分散性好. 高分散的纳米金颗粒是提高苯甲醛与醇直接酯化反应催化性能的关键因素.

关键词: 纳米金; 氧化铝; 苯甲醛; 酯化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

酯化反应是一类重要的有机合成反应, 所合成的有机羧酸酯被广泛用作重要的化工合成中间体和药物中间体^[1-2]. 传统的酯化反应主要发生在羧酸衍生物与醇之间. 但由于反应过程中存在反应条件苛刻、对设备腐蚀严重等问题, 因此新的合成酯的新方法成为该领域的研究热点. 以醛作为原料合成酯的方法被广泛应用在有机化工中间体的合成中. 由醛生成酯的路线有很多, 主要是将醛氧化成羧酸后与醇直接酯化, 或是转化为羧酸盐后与活泼的卤代烷反应等^[3]. 这些常用的一步合成法通常需要使用强氧化剂, 如 KMnO₄^[4]、CrO₃^[5]、过氧化氢^[6], 或是需要过渡金属催化剂如 Ru、Cu、Pd、Au 的参与并在反应过程中添加碱或是在氧气加压的气氛下进行^[7-10]. Su 等发现以具有酸性位的 β -Ga₂O₃ 等金属氧化物作为载体有利于纳米金催化剂在醛醇酯化反应中催化活性的提高, 在 90 °C 及 0.5 MPa O₂ 条件下苯甲醛转化率为 99.0%, 苯甲酸乙酯选择性为 94.3%^[11]. 但该反应过程仍采用氧气加压条件. 因此, 如何在绿色、温和的条件下通过过渡金属催化剂催化醛与醇直接氧化合成酯引起了学者们的关注.

γ -Al₂O₃ 作为催化剂载体, 具有比表面积大、机械强度高和热稳定性好等优点, 被普遍应用于基

础理论与化学工业中^[12-13]. 同时其表面的酸性位也将有助于提高纳米金催化剂催化醛与醇直接酯化的催化性能. 目前将纳米金负载到 γ -Al₂O₃ 上催化苯甲醛与醇酯化反应报道尚不多见.

我们以 γ -Al₂O₃ 为载体, 用赖氨酸保护浸渍-还原法制备了 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 并将其用于苯甲醛与醇直接酯化反应中, 在常压、无碱及无氧化剂添加的条件下, 实现了苯甲醛与脂肪醇直接酯化, 获得了较高产率的酯化产物.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

分别采用直接浸渍还原法和赖氨酸保护浸渍还原法制备了以 γ -Al₂O₃ 为载体的理论负载量为 3% 的纳米金催化剂.

直接浸渍-还原法制备负载型金催化剂的步骤: 将 γ -Al₂O₃ (99.9%, 上海市晶纯实业有限公司) 加入到一定量的去离子水中, 搅拌使其分散均匀, 加入一定量的 0.01 mol · L⁻¹ 的氯金酸 (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 水溶液, 然后滴加浓度为 0.1 mol · L⁻¹ 的 NaOH (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 溶液, 调节体系 pH 至 7, 向体系中逐滴滴

收稿日期: 2014-01-27; 修回日期: 2014-03-07.

基金项目: 内蒙古自治区重大基础研究开放课题 (20130902) 和内蒙古自治区“草原英才”工程基金.

作者简介: 张煜琳 (1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: xing867033902@163.com.

* 通讯联系人, E-mail: zrgt@imnu.edu.cn.

加新配制的 0.35 mol · L⁻¹ 的 NaBH₄ (AR, Sigma-Aldrich) 溶液, 静置 24 h 后, 用去离子水充分洗涤以除去氯离子并将其洗涤至中性. 再用乙醇洗涤一次, 然后在 80 °C 下烘干 12 h, 即制得 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂并记为 IR.

赖氨酸保护浸渍-还原法制备负载型金催化剂的步骤: 将 γ -Al₂O₃ 加入到一定量的去离子水中, 搅拌使其分散均匀, 加入一定量的 0.01 mol · L⁻¹ 的氯金酸水溶液, 然后加入 1 mL 0.03 mol · L⁻¹ 的赖氨酸 (AR, Sigma-Aldrich) 溶液, 滴加浓度为 0.1 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液, 调节体系 pH 至 7, 向体系中逐滴滴加新配制的 0.35 mol · L⁻¹ 的 NaBH₄ 溶液, 静置 24 h 后, 用去离子水充分洗涤以除去氯离子并将其洗涤至中性. 再用乙醇洗涤一次, 然后在 80 °C 下烘干 12 h, 即制得 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂并记为 LIR.

1.2 催化剂表征

催化剂的 X 射线衍射测试 (XRD) 在日本的 Rigaku Ultimal VI 上进行. 采用 Cu 靶 K _{α} (λ = 0.15406 nm) 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 2θ = 10° ~ 80°, 扫描速度 8°/min.

透射电镜分析 (TEM) 采用日本电子株式会社 GM-1210 型电子显微镜进行, 加速电压为 200 kV.

X 射线光电子能谱分析 (XPS) 在英国 VG 公司生产的 ESCALAB210 光电子能谱仪上测定, 采用 Mg K _{α} 靶, 功率为 300 W, 系统真空度为 10⁻⁸ Pa, 以 C1s (BE = 285.00 eV) 加以校准. 采集到的数据用 XPS-PEAK4.1 软件进行拟合, 目的在于对催化剂的活性组成及价态进行更细致的研究.

催化剂的 Au 含量是由日本日立公司生产的 HITACHI Z-8000 型塞曼偏光原子吸收分光光度计 (AAS) 测得. 灯电流 5 mA, 燃气为 0.2 kg/cm², 助燃气为 1.6 kg/cm², Au 的灵敏波长为 242.8 nm.

催化剂的 N₂ 物理吸附-脱附由美国麦克公司 ASAP-2020 型比表面积和孔结构分析仪测定. 首先将 0.06 g 催化剂经 110 °C 真空脱气处理 3 h, 然后在 77.0 K 液氮下进行静态氮吸附, P/P₀ 在 0.06 ~ 0.30 之间, 用 8 点 BET 模型计算得到催化剂的比表面积.

氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 分析在美国康塔 (Quantachrome) 公司 Chem BET TPR/TPD 化学吸附仪上进行. 将 50 mg 催化剂置于反应管中, 以高纯 He 为载气, 300 °C 吹扫 30 min, 冷却至 80 °C 后,

吸附 NH₃ 至饱和, 再通入 He 吹扫出去物理吸附的 NH₃, 以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C 进行程序升温脱附, 尾气由 TCD 在线检测.

1.3 催化剂活性评价

将底物 0.25 mmol 苯甲醛、2.5 mL 脂肪醇 (作反应物及溶剂)、20 mg 催化剂加入到 20 mL 封闭的反应容器中, 磁力搅拌下水浴加热至指定温度反应 10 h. 将反应完毕后分离过滤出的催化剂回收. 反应产物用岛津 GC-2014 型气相色谱仪分析 (FID 离子火焰检测器, HP-5 型毛细管柱, 进样温度 290 °C, 程序升温, 检测器温度 300 °C,). 采用外标法进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 XRD 结果分析 图 1 为催化剂和载体的 XRD 谱图. 由图可见, 各催化剂均在 2θ = 45.9°, 66.6° 处出现宽化的 γ -Al₂O₃ 特征衍射峰, 表明载体以 γ 相存在, 且结晶不完整. 催化剂 IR 在 2θ = 38.2°, 44.4°, 64.6°, 77.7° 处出现谱峰 (JCPDS 65-8601), 对应的是 Au 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面. 催化剂 LIR 的 XRD 谱图中均未出现 Au 的特征衍射峰, 说明 Au 是以较小粒径高度分散于载体表面的.

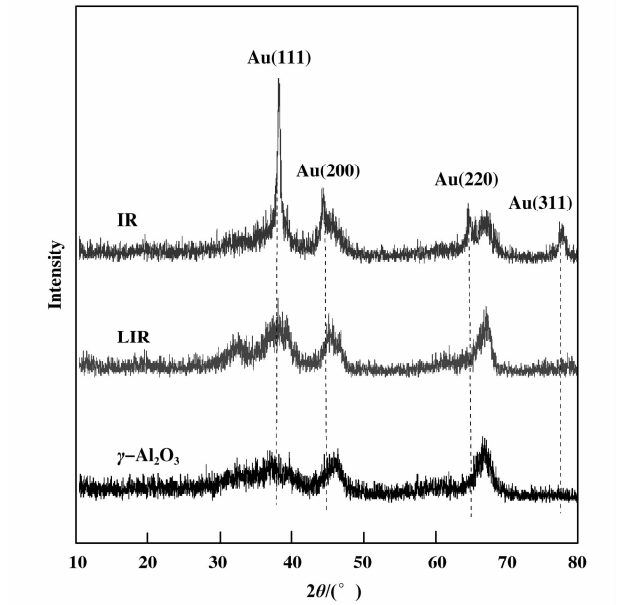


图 1 γ -Al₂O₃ 以及不同方法制备的 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of γ -Al₂O₃ and Au/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared with different methods

2.1.2 TEM 结果分析 图2为不同催化剂的TEM照片及粒径分布. 由图可见, 催化剂IR中部分纳米金颗粒团聚, 粒径达到16 nm, 这与XRD分析中得出的粒径结果基本一致; 由于高度分散的纳米金颗粒在XRD谱图上未能出现特征峰, 利用TEM照片计算催化剂IR上高度分散的金颗粒粒径, 发现除团聚部分外, 催化剂IR的粒径分布主要集中在5~

8 nm. 同样对催化剂LIR中纳米金颗粒粒径分布进行计算, 其粒径主要集中在3~5 nm, 且纳米金在载体上分散的很均匀. 以上结果表明, 在催化剂LIR制备过程中添加的赖氨酸可作为保护剂^[14-16], 有效的避免金颗粒的团聚, 纳米金颗粒在载体 γ - Al_2O_3 上的分散得到显著改善. 这对该催化剂在液相反应中的应用非常有利^[17].

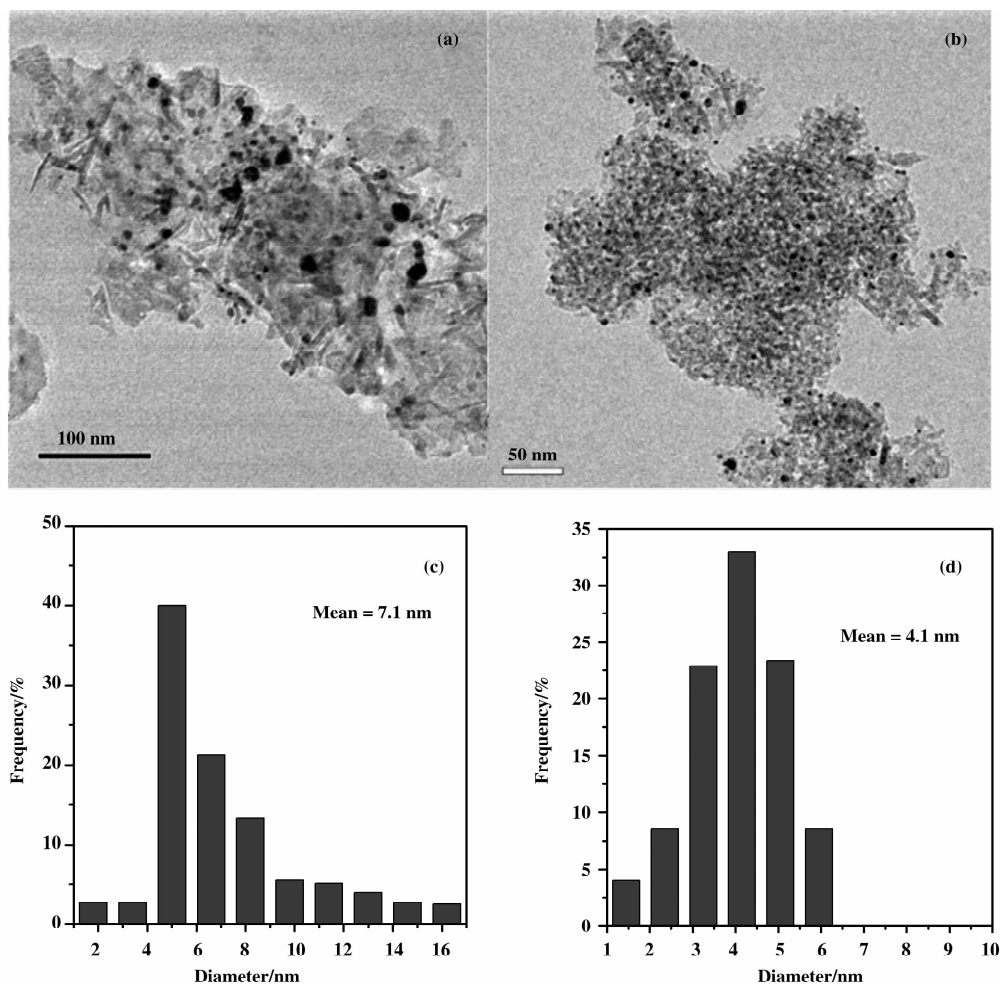


图2 Au/ γ - Al_2O_3 催化剂的TEM照片及粒径分布

Fig. 2 TEM images of Au/ γ - Al_2O_3 catalyst (a) IR(100 nm); (b) LIR(50 nm) and Au particle size distribution of Au/ γ - Al_2O_3 (c) IR; (d) LIR

2.1.3 XPS 结果 图3为Au/ γ - Al_2O_3 催化剂的XPS谱图, 可以看出, 催化剂IR以及催化剂LIR分别在84.0、83.7 eV处出现谱峰, 这些谱峰均归属于Au⁰的4f_{7/2}谱峰, 这表明即使在不同方法制备的Au/ γ - Al_2O_3 上, 金都是以金属态形式存在的. 催化剂LIR的金属态结合能为83.7 eV, 低于文献值(84.0 eV)约-0.3 eV, 这可能是由于LIR上Au粒

径较小, 表面Au原子数量多, 配位数小, 从而产生了负位移^[18].

2.1.4 比表面积、AAS及NH₃-TPD表征 表1为Au/ γ - Al_2O_3 催化剂的比表面积、酸中心酸量及金实际负载量测定结果. γ - Al_2O_3 比表面积为204.1 m²/g, 直接浸渍-还原法制备的催化剂IR的比表面积为204.8 m²/g, 添加赖氨酸制备的催化剂LIR的

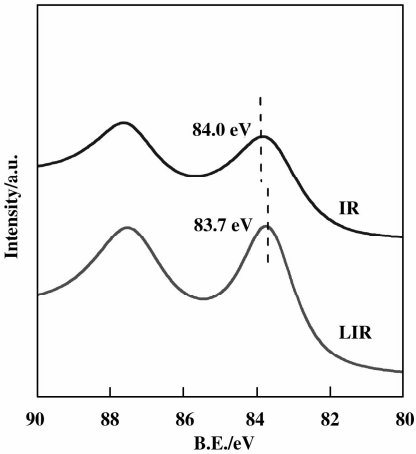


图3 不同方法制备的 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 Au 4f XPS 谱
Fig. 3. Au 4f XPS spectra of Au/ γ -Al₂O₃ samples prepared by different methods

比表面积为 201.3 m²/g. 表明用不同方法负载纳米金后, 催化剂的比表面积没有明显的变化. 载体 γ -Al₂O₃ 酸中心酸量为 0.41 mmol/g_{cat}, 通过直接浸渍-还原法制备的催化剂 IR 的酸中心酸量为 0.38 mmol/g_{cat}, 赖氨酸保护浸渍-还原法制备的催化剂 LIR 的酸中心酸量为 0.39 mmol/g_{cat}. 在制备前后, 催化剂的酸中心酸量几乎没有改变. 结果表明: 催化剂的比表面积、酸中心酸量并未受到制备方法的影响. 催化剂 IR 上纳米金实际负载量为 3.3%, 催化剂 LIR 上金的实际负载量略低, 约为 2.9%, 但均接近 Au 的理论负载量 3%. 由此可见, 不同方法制备的催化剂中金的实际负载量与理论负载量基本相同, 并不影响其催化性能的比较.

表 1 不同制备方法所制催化剂的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of the catalysts prepared by different methods

Samples	S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	NH ₃ desorbed/(mmol · g _{cat} ⁻¹)	Gold loading /%
IR	204.8	0.38	3.3
LIR	201.3	0.39	2.9
γ -Al ₂ O ₃	204.1	0.41	—

2.2 催化剂的活性评价

2.2.1 催化剂制备方法对催化剂性能的影响 将催化剂 IR、LIR 分别用于催化苯甲醛与乙醇直接酯化的反应体系中, 以 LIR 作为催化剂时苯甲醛转化率可达到 94.0%, 苯甲酸乙酯选择性为 98.5%, 在无碱、常压、无其他氧化剂添加的条件下呈现了良好的催化性能; IR 作为催化剂时, 转化率仅为 17.0%, 同时伴有较多副产物的生成. 通过对比一

系列表征结果, 发现催化剂 Au/ γ -Al₂O₃ 上纳米金颗粒的粒径以及分散是影响苯甲醛与醇直接酯化的重要因素. 无赖氨酸加入的浸渍-还原法制备的催化剂金粒径较大, 平均粒径为 7.1 nm, 有大块团聚, 分散较差, 催化活性也较低, 而有保护剂赖氨酸加入的浸渍还原法制备的纳米金粒径更小且分散均匀, 其催化活性较好.

表 2 不同制备方法所制催化剂的催化性能^a

Table 2 The catalytic performance of the catalysts prepared by different methods

Catalysts	Conversion ^b /%	Selectivity ^c /%
IR	17.0	66.0
LIR	94.0	98.5
γ -Al ₂ O ₃	0	0

a. Reaction conditions: benzaldehyde (0.25 mmol), ethanol (2.5 mL), catalyst (20 mg), 65 °C, 10 h; b. the conversion of benzaldehyde; c. the selectivity to ethyl benzoate.

2.2.2 金负载量对催化性能的影响 表 3 是不同金负载量对苯甲醛直接酯化性能的影响. 在本研究中, 载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 并不具有催化活性, 金负载量为

1% 时, 转化率为 23.7%, 随着金负载量增加为 3% 时, 转化率提高到了 94%. 金催化剂的负载量为 3% 时即表现了良好的催化活性.

表 3 不同金负载量对催化剂 $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LIR) 催化性能的影响^a
Table 3 The catalytic performance of $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with different gold loading

Entry	Theoretical loading of gold/%	Actual loading of gold	Conversion ^b /%	Selectivity ^c /%
1	0	0	---	---
2	1	0.9	23.7	89.5
3	2	2.0	72.8	96.3
4	3	2.9	94.0	98.5

a. Reaction condition: benzaldehyde (0.25 mmol), ethanol (2.5 mL), catalyst (20 mg), 65 °C, 10 h; b. the conversion of benzaldehyde; c. the selectivity to ethyl benzoate.

2.2.3 反应温度和时间对催化剂催化性能的影响

由图 4 可知, 在不同温度下赖氨酸保护浸渍-还原法制备催化剂 LIR 对苯甲醛与乙醇反应催化性能结果. 反应物的转化率随反应时间增加而增加, 这是因为随着反应时间的延长, 反应更加完全. 另外, 反应物转化率也随反应温度的增加而增加, 表明该反应为吸热反应, 当温度为 45 °C 时, 反应 10 h 后转化率仅为 50.0%. 随着温度的升高, 苯甲醛转化率提高. 当温度为 65 °C 时, 苯甲醛转化率和苯

甲酸乙酯选择性分别为 94.4% 和 98.5%. 温度升高到 75 °C 时, 转化率无明显增加, 但选择性下降, 因此, 65 °C 为较适反应温度.

2.2.4 不同脂肪醇对催化性能的影响 为考察催化剂 LIR 催化苯甲醛与其他脂肪醇反应的适用范围, 分别将甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇应用到反应体系中, 当反应温度为 55 °C 时, 苯甲醛与甲醇反应中, 苯甲醛转化率达到 81.7%, 目的产物选择性为 99.3%, 在相同反应温度下, 苯甲醛与乙醇反应中, 苯甲醛转化率达到 73.0%, 产物选择性为 98.7%; 苯甲醛分别与丙醇、异丙醇、正丁醇在 65 °C 下反应时, 苯甲醛转化率分别可以达到 95.3%、89.3%、84.6%, 目的产物选择性均保持在 96.0% 以上. 说明催化剂 LIR 催化苯甲醛与其他脂肪醇酯化时具有很好的催化性能.

2.2.5 反应机理的探究 为探究反应机理, 常压条件下分别用氩气和氧气替换了反应体系中的空气. 在氩气气氛下, 未能检测到产物苯甲酸乙酯; 与空气气氛相比, 纯氧气氛下苯甲醛的转化率和苯甲酸乙酯的选择性没有明显改变. 这说明该反应过程有氧气的参与, 而空气中的氧气足以供给. 相同条件下, 用苯甲酸代替苯甲醛与乙醇反应, 最终未能检测到产物苯甲酸乙酯. 说明该反应并非是通过苯甲醛氧化为苯甲酸进行的. 结合实验结果和文献[11,19–20]报道, 该反应的机理可能如下式所示, 即苯甲醛与乙醇反应生成半缩醛, 半缩醛在纳米金催化剂作用下直接氧化生成苯甲酸乙酯.

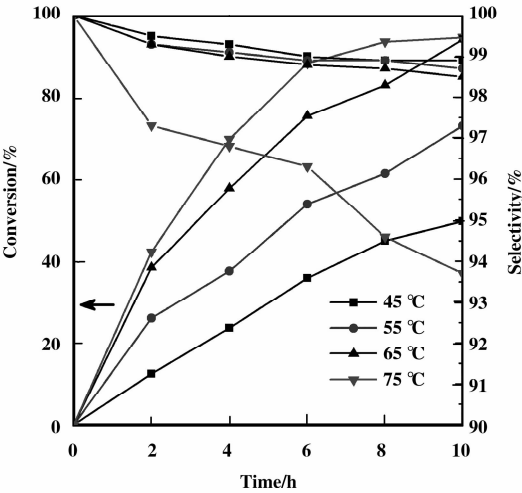
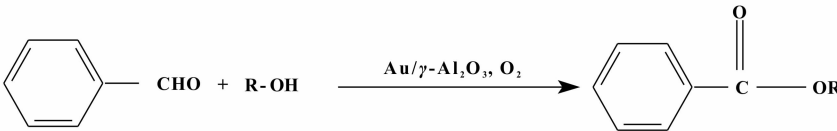


图 4 不同温度和时间下 $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LIR) 催化苯甲醛酯化的催化性能
Fig. 4 Conversion of benzaldehyde and selectivity of ethyl benzoate on $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ at different temperatures and reaction time

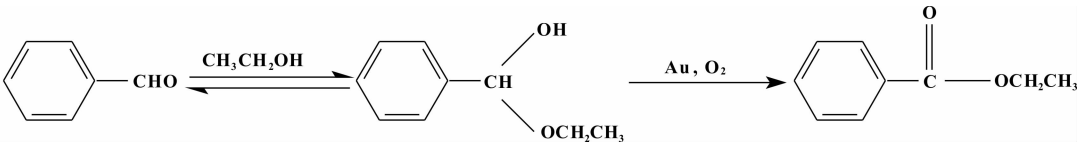
表 4 Au/ γ -Al₂O₃ (LIR) 在苯甲醛与不同脂肪醇直接酯化反应中的催化性能

Table 4 Catalytic behavior of Au/ γ -Al₂O₃ (LIR) in esterification of benzaldehyde with different aliphatic alcohols



Entry	Aliphatic alcohol	Conversion ^c / %	Selectivity ^d / %
1 ^a	CH ₃ OH	81.7	99.3
2 ^a	CH ₃ CH ₂ OH	73.0	98.7
3 ^b	CH ₃ CH ₂ OH	94.4	98.5
4 ^b	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	95.3	99.0
5 ^b	(CH ₃) ₂ CH ₂ OH	89.3	97.8
6 ^b	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	84.6	96.7

Reaction conditions: benzaldehyde (0.25 mmol), ethanol (2.5 mL), catalyst (20 mg), 10 h, temperature: a. 55 ℃; b. 65 ℃; c. the conversion of benzaldehyde; d. the selectivity to ester.



3 结论

用浸渍-还原法制备了负载型纳米金催化剂, 制备方法简单、回收方便. 发现在催化剂制备过程中添加赖氨酸可以避免纳米金颗粒的团聚, 所制备纳米金颗粒的粒径主要分布在 3 ~ 5 nm, 在载体上高度分散. 该方法制备的催化剂 Au/ γ -Al₂O₃ 在常压、无碱、无氧化剂添加的绿色、温和条件下催化苯甲醛与脂肪醇直接酯化反应, 表现出高的催化活性和选择性.

参考文献:

[1] Xu Ke-xun(徐克勋). Fine organic chemical raw materials and intermediates manual(精细有机化工原料及中间体手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 1998.

[2] Xu Guan-yu(许关煜), Li Ming-hua(李敏华), Liu ling-ling(刘玲玲). Manual of pharmaceutical intermediates(医药中间体手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2000.

[3] Xing Qi-yi(邢其毅), Pei wei-wei(裴伟伟), Xu Rui-qiu(徐瑞秋), et al. Basic organic chemistry(基础有机化学)[M]. Beijing: Higher Education Press(北京: 高

等教育出版社), 2005.

[4] Abiko A, Roberts J C, Takemasa T, Masamune S. KMnO₄ revisited-oxidation of aldehydes to carboxylic acids in the tert-butyl alcohol aqueous NaH₂PO₄ system [J]. *Tetrahedron Lett*, 1986, **27**(38): 4537-4540.

[5] Garegg P J, Olsson L, Oscarson S. Synthesis of methyl (ethyl 2-O-acyl-3, 4-di-O-benzyl-1-thio-beta-D-glucopyranosid) uronates and evaluation of their use as reactive beta-selective glucuronic Acid Donors [J]. *J Org Chem*, 1995, **60**(7): 2200-2204.

[6] Qian G, Zhao R, Ji D, et al. Facile oxidation of aldehydes to esters using S · SnO₂/SBA-1-H₂O₂ [J]. *Chem Lett*, 2004, **33**(7): 834-835.

[7] Murahashi S I, Naota T, Ito K, et al. Ruthenium-catalyzed oxidative transformation of alcohols and aldehydes to esters and lactones [J]. *J Org Chem*, 1987, **52**(19): 4319-4327 .

[8] Zhu Y, Wei Y. Copper-catalyzed oxidative esterification of aldehydes with dialkyl peroxides: efficient synthesis of esters of tertiary alcohols [J]. *RSC Adv*, 2013, **3**(33): 13668-13670.

[9] Liu C, Tang S, Zheng L, et al. Covalently bound benzyl ligand promotes selective palladium catalyzed oxidative esterification of aldehydes with alcohols [J]. *Angew*

- Chem*, 2012, **51**(23): 5662–5666.
- [10] Yasukawa T, Miyamura H, Kobayashi S. Rate-acceleration in gold-nanocluster-catalyzed aerobic oxidative esterification using 1,2- and 1,3-diols and their derivatives [J]. *Chem Asian J*, 2011, **6**(2): 621–627.
- [11] Su F Z, Ni J, Sun H, *et al.* Gold supported on nanocrystalline β -Ga₂O₃ as a Versatile Bifunctional catalyst for facile oxidative transformation of alcohols, aldehydes, and acetals into esters [J]. *Chem Eur J*, 2008, **14**(24): 7131–7135.
- [12] Xiao Qiang(肖强). Selective hydrogenation of 3-methylcrotonaldehyde over Co/Al₂O₃ catalysts [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(4): 308–313.
- [13] Han Y, Zhong Z, Ramesh K, *et al.* Effects of different types of γ -Al₂O₃ on the activity of gold nanoparticles for CO oxidation at low-temperatures [J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(7): 3163–3170.
- [14] Zhong Z, Patskovskyy S, Bouvrette P, *et al.* The surface chemistry of Au colloids and their interactions with functional amino acids [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(13): 4046–4051.
- [15] Zhong Z, Luo J, Ang T, *et al.* Controlled organization of Au colloids into linear assemblies [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(47): 18119–18123.
- [16] Zhong Z, Chen F, Subramanian A, *et al.* Assembly of Au colloids into linear and spherical aggregates and effect of ultrasound irradiation on structure [J]. *J Mater Chem*, 2006, **16**(5): 489–495.
- [17] Liu Chun-xiu(刘春秀), Wang Jiang(王奖), Jia Meilin(贾美林), *et al.* The research of oxidation of glyoxal to glyoxylic acid[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(4): 322–327.
- [18] Radnik J, Mohr C, Claus P. On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, (5): 172–177.
- [19] Hayashi T, Inagaki T, Itayama N. Selective oxidation of alcohol over supported gold catalysts: methyl glycolate formation from ethylene glycol and methanol [J]. *Catalysis Today*, 2006, **117**(1): 210–213.
- [20] Owston N A, Parker A J, Williams J M J. Oxidation of primary alcohols to methyl esters by hydrogen transfer [J]. *Chem Commun*, 2008, (5): 624–625.

Synthesis and Characterization of Au/ γ -Al₂O₃ and Its Performance for Direct Esterification of Benzaldehyde

ZHANG Yu-lin, BAO Zhaorigetu*, BAO Yong-sheng, WANG Jiang, ZHANG Chun-ling
(Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis, College of Chemistry and Environmental Science,
Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

Abstract: The catalyst Au/ γ -Al₂O₃ (3%) was prepared by the impregnation-reduction method. The catalytic activity was evaluated by the direct esterification of benzaldehyde. Both the conversion of benzaldehyde (~94.0%) and the selectivity for ester (~98.5%) can be obviously enhanced over the Au/ γ -Al₂O₃ prepared by the impregnation-reduction method with Lysine protected. The major factors of catalytic activity were investigated by X-ray diffraction, Transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, low temperature N₂ adsorption. The results showed that the small and well dispersed gold nanoparticles which were prepared by the impregnation-reduction method with L-Lysine protected is the key to increase the catalytic performance for esterification of benzaldehyde.

Key words: gold catalyst; alumina; benzaldehyde; esterification