

文章编号: 1001-3555(2022)06-0571-13

多相催化生物甘油选择性氧化制取 1,3- 二羟基丙酮的研究进展

何 珊¹, 王玮璐^{2*}, 彭 香¹, 张渊博³, 欧阳平²

(1. 重庆工商大学 环境与资源学院, 重庆 400067; 2. 重庆工商大学 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067; 3. 重庆蓬博环保科技有限公司, 重庆 401147)

摘要: 1,3- 二羟基丙酮 (DHA) 是一种重要的化工原料, 广泛应用于医药、化妆品及食品等领域. 通过催化选择性氧化甘油制备 DHA 是一条高效、经济的工艺路线, 而催化剂的种类及反应方式被证明对 DHA 的产率有较大影响. 因此, 结合近些年来相关文献, 系统阐述了热、光和电这 3 种催化反应方式在甘油氧化制取 DHA 上的研究进展, 并重点介绍了热催化路径中所选用的催化剂、相关研究实例及反应机理. 最后, 对甘油制备 DHA 的多路径选择性氧化的研究前景进行了展望.

关键词: 1,3- 二羟基丙酮; 甘油; 选择性氧化; 反应机理

中图分类号: O643.32; TQ224.2

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.06.006

1,3- 二羟基丙酮(1,3-dihydroxyacetone, DHA) 是最为常见的多羟基酮糖^[1], 它是碳水化合物在动植物体内分解代谢的重要中间体, 广泛地应用于诸多化妆品、药品及相关精细化学品的合成^[2]. 目前, DHA 的主要生产方式是将果糖(己酮糖) 经逆羟醛

缩合^[3]或采取糖的酶转化^[4]等生物发酵法. 但这些方式所需的生产条件苛刻, 周期长, 且产率低, 极大地限制了其工业化生产进程. 相较于上述路径, 甘油选择性氧化制 DHA(如图 1, 甘油氧化的主产物是 DHA, 同时可能伴随其它的副产物生成^[5]) 的生产

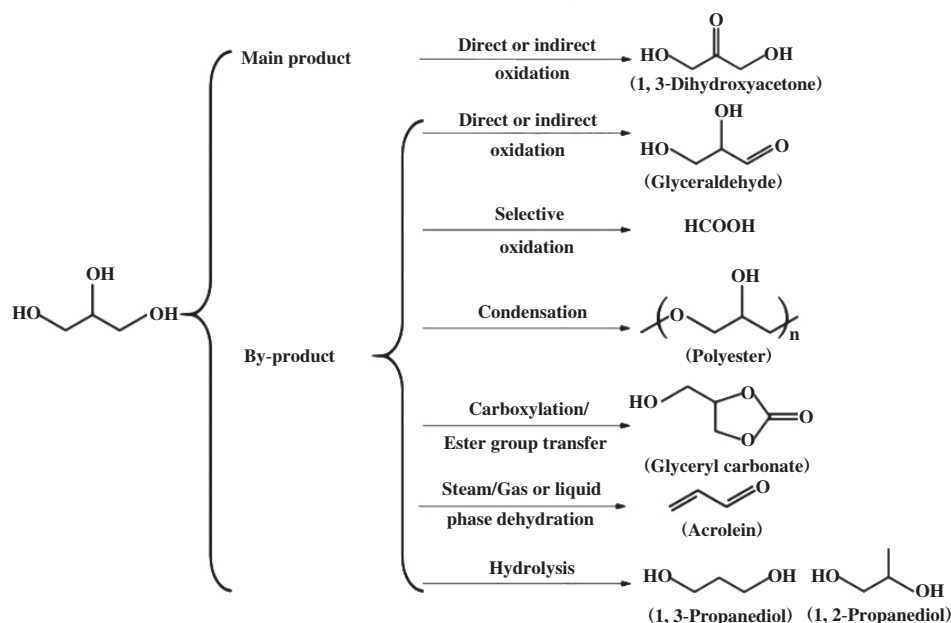


图 1 甘油氧化为高附加值产品的精细化学品示意图

Fig.1 Schematic diagram of fine chemicals for oxidation of glycerol to high value-added products

收稿日期: 2022-07-08; 修回日期: 2022-08-10.

基金项目: 重庆市人社局博士后特别资助项目(2021XM3006); 重庆市科委面上项目(cstc2021jcyj-msxmX0628)(Post-doctoral special funded project of Chongqing Municipal Bureau of Human Resources and Social Security (2021XM3006); Chongqing Municipal Science and Technology Commission GeneralProject(cstc2021jcyj-msxmX0628)).

作者简介: 何珊(1995-), 女, 硕士, 甘油选择性氧化. Tel: 15922528081, E-mail: 2020612075@email.ctbu.edu.cn(He Shan(1995-), female, master, Selective oxidation of glycerol, etc., Tel: 15922528081, E-mail: 2020612075@email.ctbu.edu.cn).

* 通信联系人, E-mail: weiluwang@ctbu.edu.cn.

周期短,产品收率高,并且原料甘油源于生物柴油生产过程中的主要副产物,价格十分低廉(\$0.35/kg)^[6-7],因此极具发展潜力。

据报道,热催化、光催化及电催化过程都可以催化甘油选择性氧化制取DHA^[8-10]。其中,贵金属是热催化历程中充当催化活性位最为常用的金属元素。通常在较高温、高压或者无碱条件下,大多数贵金属催化剂的转化率在60%以上,DHA选择性可至近80%^[11],但其价格昂贵,需要苛刻的条件来避免贵金属在反应过程中的流失。与热催化路径相比,光催化^[12-13]可在常温条件下转化甘油,且其产生DHA的选择性有所提升,如在Bi系材料的催化作用下,甘油转化率可达60%,DHA选择性也能增至95%以上,但目前光催化体系研究尚处于起始阶段。而电催化过程在有电解质(如H₂SO₄溶液、KOH溶液)的存在以及较低的甘油投料浓度下(0.05 mol/L),转化率可达95%以上,DHA的选择性一般都能够达到近100%^[14-15],但电极材料的寿命一般较短且大部分材料生产成本偏高。

总之,参考了近几年相关的综述,如Dodekatos等^[16]对热、光和电催化甘油氧化的研究进展作了论述,但对甘油氧化产物DHA的相关叙述较少。Yang等^[17]简要综述了甘油在无碱水溶液中的选择性氧化,但侧重点是对固定床中甘油氧化的最新进展的阐述。Walgode等^[18]重点综述了以水为溶剂的液相甘油好氧催化氧化法生产DHA的最新技术(实验室规模阶段)。而我们系统介绍了甘油选择性氧化制取DHA的热、光、电3种不同催化方式的多相催化剂及反应历程,并基于催化材料侧重讨论了与之相关的催化反应机理。最后,我们也对该领域的研究前景进行了展望,为甘油多路径氧化为高附加值产物DHA的相关研究提供参考与借鉴。

1 热催化甘油氧化制取DHA

1.1 贵金属催化甘油选择性氧化

由于贵金属的费米能级与其自身的d带能级十分接近,因此具备优良的催化性能,目前已成功应用于光学及光电器件、新型燃料电池开发、精细化工等诸多领域^[19-20]。对催化甘油氧化制取DHA,铂(Pt)、金(Au)及其相应的合金是最为典型的催化剂^[21-22]。在合适的载体下,上述金属能转化体系中80%的甘油^[23-24]。除此之外,过渡元素中的钯(Pd)、银(Ag)等贵金属也被证实对甘油选择性氧化具有一

定的催化活性(表1),DHA的选择性可达100%^[25-26],但对甘油的催化转化率较低(一般为40%)。

1.1.1 Pt系催化剂催化甘油氧化制取DHA

Pt作为第Ⅷ族元素中的重要成员,由于其低d带中心(-2.25 eV)有利于去质子化(去除H⁺),因此被认为是所有贵金属中催化活性最强的元素^[27]。早在上世纪90年代, Kimura等^[28]已将Pt纳米颗粒负载于活性炭并成功应用于甘油选择性氧化上,其转化率可达80%。截止目前,与Pt相关的设计、合成及催化剂制备仍然是甘油选择性催化氧化的研究热点。其中,载体上Pt含量以及Pt与载体间的相互作用对催化甘油选择性氧化的反应结果影响很大。

例如, Detoni等^[29]用浸渍法将1%~3%(质量分数)的Pt负载于H-ZSM-5分子筛上并应用于甘油氧化。当Pt负载量由1%变为3%时,甘油的转化率从27.3%增加到67.9%,但DHA的选择性从34.4%下降到20.3%。这种现象可能是由于3%Pt催化剂的总酸度降低,致使甘油酸选择性增加,故DHA选择性降低。

此外,也有研究者对比了Pt溶胶、Pt/CuO和Pt/TiO₂这3个催化剂对于甘油选择性氧化的催化效果,探究了Pt物种与载体表面原子形成的双催化中心^[30]。研究发现,三者80℃条件下对甘油的催化转化率均为20%,然而Pt溶胶和Pt/TiO₂催化剂对DHA的选择性都低于10%,但Pt/CuO则表现出了对甘油仲羟基较高的选择性(45%)。这是由于在Pt/CuO催化剂中,O_{surf}(表面O)原子的弱电子特性提供了氢键结构。双Pt-O_{surf}位点与Pt位点一起实现了仲羟基的氧化。而在Pt/TiO₂的情况下,相互作用主要是由于Ti_{surf}原子的强电子能力而形成的。故金属氧化物载体(如CuO和ZnO)中O_{surf}原子的弱电子可以实现甘油仲羟基的高选择性。

综上所述,尽管Pt系催化剂对甘油的转化率较高(大多高于60%),但对DHA的低选择性(最低仅10%左右)较难突破。同时,Pt类催化剂对反应条件要求较高(酸性或者中性体系)且产物对Pt基催化剂的活性位点的强吸附会引起其可逆失活^[31]。故该研究领域的主要挑战在于降低体系中的Pt失活及提高DHA选择性。

如前所述,Pt系催化剂虽然具有相对较高的催化活性,但也存在缺陷。研究表明,将Pt与Bi、Au等元素合金化可有效改善Pt的电子结构及形貌几何结构,进而提升DHA的选择性并改善Pt催化剂的失活问题^[32-33]。

Bi 对 Pt 金属有较强的亲和力, 且该元素的存在能够有效阻断甘油中伯羟基的吸附、活化, 因此 Bi 与 Pt 的合金催化剂常应用于甘油选择性氧化^[34]. 例如, Ning 等^[35]使用 Pt、Bi 共负载的碳纳米管材料 (NCNT) 催化甘油选择性氧化, 发现 Bi 的加入能够

将 DHA 的选择性由 11.3% 显著提升至 64.4%, 这源于 Bi 的加入可以更多地暴露 Pt 活性位点且 Bi 会促使 Pt 的电子反向转移, 这使得 Pt/NCNT 更容易氧化甘油的仲羟基 (如图 2 所示); 并且随着 Bi 含量的增加, Bi 可能会选择性地阻断部分致使甘油深度氧化

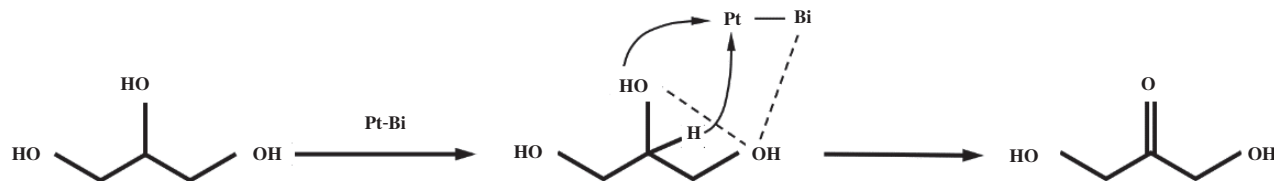


图2 甘油在 Pt-Bi 催化剂上选择性氧化生成 DHA 的反应机理图^[35]

Fig.2 Reaction mechanism diagram of selective oxidation of glycerol to DHA over Pt-Bi catalyst^[35]

(产物如甘油酸)的活性位点; 但当 Bi 含量超过 5% (质量分数) 时, 会由于其在催化剂表面的阻塞而降低甘油的活性.

除 Bi 外, Au 与 Pt 形成的 Au-Pt 双金属材料也被成功应用于甘油氧化. 例如, Shen 等^[36]利用硼氢化物得到 Au-Pt/TiO₂ 催化剂. Au-Pt/TiO₂ 上 Au 的存在会促使其在较大的 Au/Pt 原子比范围内 (1/3~7/1) 均体现出较高的活性, 其中 Au/Pt 比率为 3/1 时催化活性最好. 这种促进作用源于 Au 到 Pt 的电子转移会显著增加 Pt 的电子密度, 从而促进甘油仲羟基的氧化, 相较于单金属 Pt/TiO₂ (15.6%), DHA 的选择性能提升至 48.5%.

总之, Pt 系双金属催化剂相比于单金属 Pt 催化活性和选择性更好, 这归因于另一种金属与 Pt 间的电子转移对 Pt 本身电子结构的调控, 增强了该贵金属对甘油的仲羟基的吸附和氧化, 促进 DHA 的快速产生.

1.1.2 Au 系催化剂催化甘油氧化制取 DHA

与 Pt 类似, 载体上带正电的 Au 位点有利于 OH* (羟基) 覆盖于载体表面, 该 OH* 物种能从甘油的仲羟基上提取 H 而使其转化为 DHA^[37]. 与 Pt 系金属不同的是, Au 通常在没有碱环境下能表现出良好的甘油定向选择性, 这是由于当溶液的 pH 值较小时, 载体表面形成的 Au 团簇较小, 更有益于甘油选择性氧化^[38].

Liu 等^[39]首次报告了氧化物负载 Au 催化剂在无碱水溶液氧化甘油高选择性地制备 DHA. 作者通过将 Au 纳米粒子负载在不同的载体 (Al₂O₃、TiO₂、CuO、NiO 和 ZrO₂) 上, 并在温和条件下 (30~100 °C)

催化氧化甘油生成 DHA. 其中, Au/Al₂O₃ 对 DHA 的选择性最高 (96.1%), 而 Au/CuO 催化剂上甘油转化率最高 (34.6%). 同时, 这些发现表明, 不需借助碱活化剂, 甘油在 Au 系催化剂上可直接活化, 这揭示了 Au 催化化学中的一个新维度, 即用于选择性氧化多元醇中非末端中 HO- 链合的仲 (中心) 碳原子.

同样在无碱性环境下, Meng 等^[40]进一步利用 Au/ZnO 活化分子氧选择性氧化甘油, DHA 的选择性可达 85%. 结果发现该催化剂表面生成的活性氧物种可以选择性地从甘油的仲羟基中提取质子从而定向形成 DHA. Ke 等^[41]制备了一系列 Cu-Al 复合氧化物 (CuAlO) 负载的 Au 催化剂, 并在无碱条件下将甘油选择性氧化为 DHA. Au/CuAlO 催化剂 (Cu/Al 摩尔比为 5 : 1) 催化性能最佳, 此时甘油转化率为 76.7%, DHA 选择性为 97.3%, 故得到高产率的 DHA.

此外, 载体的性质也会影响催化剂整体的活性. 如 Wang 等^[42]探究了催化剂的煅烧温度对 Au/CuO-ZrO₂ 催化剂的结构及性能的影响, 并在无碱条件下将该催化剂用于甘油选择性氧化制取 DHA. 他们证明了煅烧温度会改变载体的晶体结构, 影响 Au 的分散和化学状态, 进而改变催化剂的性能. 当煅烧温度为 600 °C 时催化性能最佳, 此时 DHA 的收率可达 95%. 此外, Tan 等^[43]采用 “一锅法” 合成了 Cu-NPCs (氮掺杂多孔碳) 负载 Au 的催化剂, 其在无碱环境下氧化甘油的活性为 65.6%, 且 DHA 的选择性达到 92.1%. 在反应过程中, 由于载体的多孔特性, 甘油优先通过仲羟基基团吸附在 Au 纳米粒子上, 而 Cu⁺ 位点代替 Au 纳米粒子激活 O₂ 分子以产生活性氧物种, 从而得到高产率的 DHA. An 等^[44]还研究

了LDH(层状双氢氧化物)负载Au催化剂对甘油仲羟基的靶向活化,最优反应条件下,甘油转化率为72.9%,DHA选择性为63.8%。研究证实了LDH载体上的表面碱性位点与界面 $M^{II}-O-Au^+(M^{II}-\text{金属界面})$ 位点间的协同作用可以激活甘油的仲羟基。

虽然单金属Au催化剂能够氧化多元醇且对DHA的选择性良好^[45-46],但需严格维持反应介质的无碱性,避免该金属在反应过程中的流失。已有研究表明,加入另一种贵金属与Au形成合金纳米粒子就能够改善上述问题并体现出协同催化作用^[47]。因此接下来将重点讨论Au与其他贵金属合金催化剂对甘油活性和DHA选择性的调控机制。

早在2007年,Ketchie等^[48]利用氧化还原法合成了Au-Pd合金纳米粒子并负载于活性炭上,同时

也评价了其对甘油水相选择性氧化的催化性能。在50℃时,甘油在活性炭负载的Au-Pd颗粒上的水相氧化产生的TOF为6435 h⁻¹,其活性是该研究中所示的单金属Au催化剂的2.5倍,DHA选择性是原来的1.3倍。

2020年,Zhao等^[49]进一步将Au-Pd合金负载于ZnO-CuO载体上,在无碱条件下用于甘油选择性氧化制备DHA。Au-Pd/ZnO-CuO催化剂的TOF值达687.1 h⁻¹,同时对DHA也表现出良好的选择性,最高的DHA收率为65.3%。反应机理如图3,甘油的仲羟基吸附在邻近金属离子的氧空位上,Au-Pd NPS上的OOH*分解甘油的 β -H生成DHA。因此他们认为表面丰富的氧空位有利于甘油仲羟基的吸附和活化。

由此可见,与单金属Au催化剂相比,将Au与其

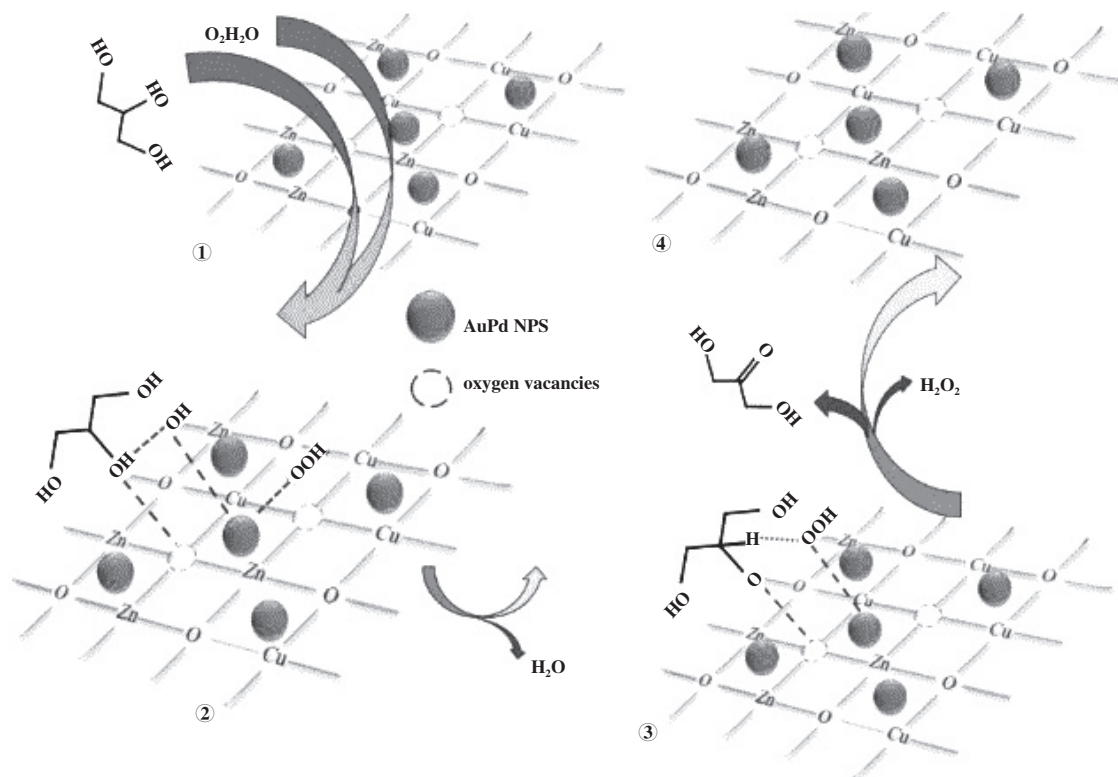


图3 甘油仲羟基在Au-Pd/ZnO-CuO界面上的氧化^[49]

Fig.3 Oxidation of the secondary hydroxyl group in glycerol at the Au-Pd/ZnO-CuO interface^[49]

他贵金属颗粒合金化是提升活性和DHA选择性的一条有效途径。更为重要的是,与Au基催化剂相比,双金属含Au催化剂在很大程度上能避免Au金属的流失。

1.1.3 Pd和Ag系催化剂催化甘油氧化制取DHA

尽管与Pt、Au催化剂相比,Pd与Ag作为单一

活性位点用于水相甘油氧化的研究报告较少,但由于其具有良好的抗毒性,因此常作为辅助组分与其他高活性金属形成高性能合金化催化材料。本小节总结了一些含Pd和Ag的合金材料催化甘油氧化的实例。

Faroppa等^[50]以 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体,制备了4种

Pb/Pd的原子摩尔比分别为0.25、0.5、1和1.6的催化剂,并在常压、45℃和pH=11条件下以 H_2O_2 为氧化剂用于甘油氧化.使用单金属Pd催化剂获得的甘油转化率为19%,添加25%Pb后,甘油转化率提高到100%,此时DHA的选择性最高(59%)且随着原子比增大,选择性则降低.这是由于在一定浓度下,Pb对Pd进行有效分散,但较多的Pb会导致Pd被覆盖,进而导致反应活性位点数目的减少.

更为有趣的是,有学者合成了将Pd覆盖在Au表面后固定在碳纤维上的Au-Pd/C(碳纤维)催化剂并将其在60℃,pH=13.5的条件下进行甘油氧化测试.结果发现催化剂的催化活性依赖于Pd位点的覆盖程度.当Au的表面覆盖率为80%时,该催化剂材料的性能最佳,此时甘油的转化率近100%,DHA的选择性为60%.与Au/C和Pd/C的甘油转化率(分别为36%和41%)相比,催化剂活性明显偏高.因为Au稳定了表面Pd原子的金属状态,阻止了表面Pd原子的过度氧化^[51].

Hirasawa等^[52]测试了单金属Pd、Ag及Pd/Ag=1的合金催化剂,分别进行无碱甘油氧化,单金属Pd和Ag的催化活性可忽略不计,而该催化剂可获得52%的甘油转化率及85%的DHA选择性.此后,该团队进一步使用水溶液共浸渍法制备了Pd-Ag/C(炭黑)合金催化剂,其中性条件下甘油的转化率和DHA的初始选择性均能达到80%以上.其中,由于甘油的末端羟基被吸附在Ag位点上,而临近的仲羟基被吸附在Pd位点上的氧物种攻击(如图4),故Pd的含量会影响DHA的产率.

从上述实例可以看出,负载型Pd和Ag催化剂在甘油氧化反应中也有不错的表现,且其合金化材料更能体现良好的催化性能,但其成本较高,这对于工业化生产DHA并不是优良选择.

1.2 非贵金属催化甘油选择性氧化

虽然贵金属因其本身的高活性使其在催化研究领域应用广泛,然而寻求相应的廉价替代品也一直是催化化学学科的重要研究方向.其中,以Fe、Cr和Cu等过渡金属为代表的非贵金属活性元素成本低且不易烧结失活,更利于工业化应用.

均相铁(Fe)基催化剂因无毒且价格低廉而广受青睐,也常用于催化氧化反应.早在2014年,Crotti等^[53]利用Fe与BPA(2-吡啶甲基)的配合物为催化剂并以 H_2O_2 为氧化剂氧化甘油,通过优化条件最终获得了26%的甘油转化率和81%的DHA选择性.

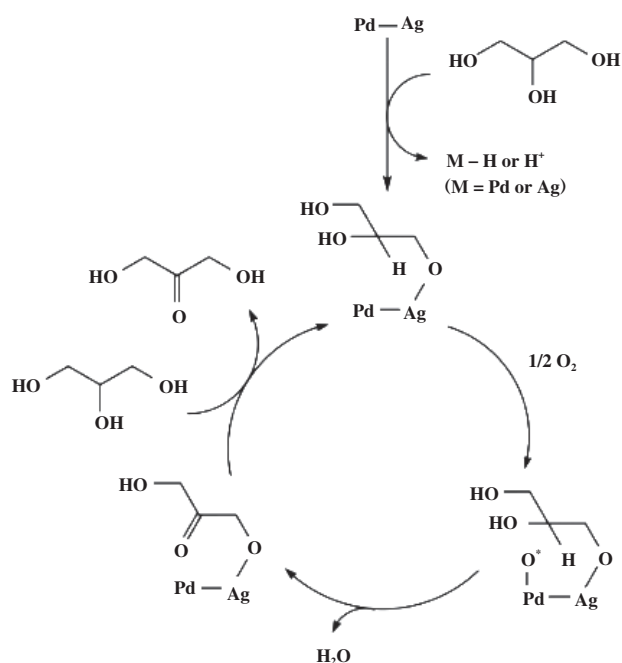


图4 甘油在Pd-Ag催化剂上选择性氧化生成DHA的反应机理图^[52]

Fig.4 Reaction mechanism diagram of selective oxidation of glycerol to DHA over Pd-Ag catalyst^[52]

该反应是Fe基材料催化甘油选择性氧化为DHA的第一例.Lari等^[54]通过对全Si分子筛进行Fe的同晶取代,然后在600℃下进行蒸汽活化,得到具有温和的酸度和高度分散的铁物种(以孤立阳离子或骨架外位置的小 FeO_x)的Fe-Si分子筛,该掺杂分子筛对催化甘油氧化的活性约为99%,并且可在24h内维持良好的催化活性.

除此之外,掺杂或负载各种过渡金属(如Cr、Mn、Fe、Co和Cu等)的Mg-Al-LDHs也被证实对催化甘油氧化制取DHA具备活性^[55-56].例如,Wang等^[57]以3% H_2O_2 为氧化剂,采用磺酸盐-Cr(III)配合物插层的Mg-Al-LDH在弱碱性环境下对甘油进行选择性氧化.结果表明,负载有Cr配合物的LDH是一种高效的催化剂,其催化甘油氧化的主要产物是DHA.在最佳反应条件下,甘油的最高转化率为73%,DHA选择性为44%,且催化剂的催化性能经过6次循环后仍保持不变.Wu等^[58]制备了一系列以LDH为载体的磺化-Cr(III)配合物,并研究了以3% H_2O_2 为氧化剂的甘油选择性氧化反应中的催化性能.结果发现,甘油转化率最高可达85.5%,对DHA的选择性为59.3%.这是因为LDH载体上用于

活化仲O—H键的表面碱性位点和用于活化仲C—H键的界面M—O位点之间的协同作用(如图5)。此

外,经过5次循环后,催化剂的催化活性保持不变。近年来的研究报告指出,部分非贵金属催化剂

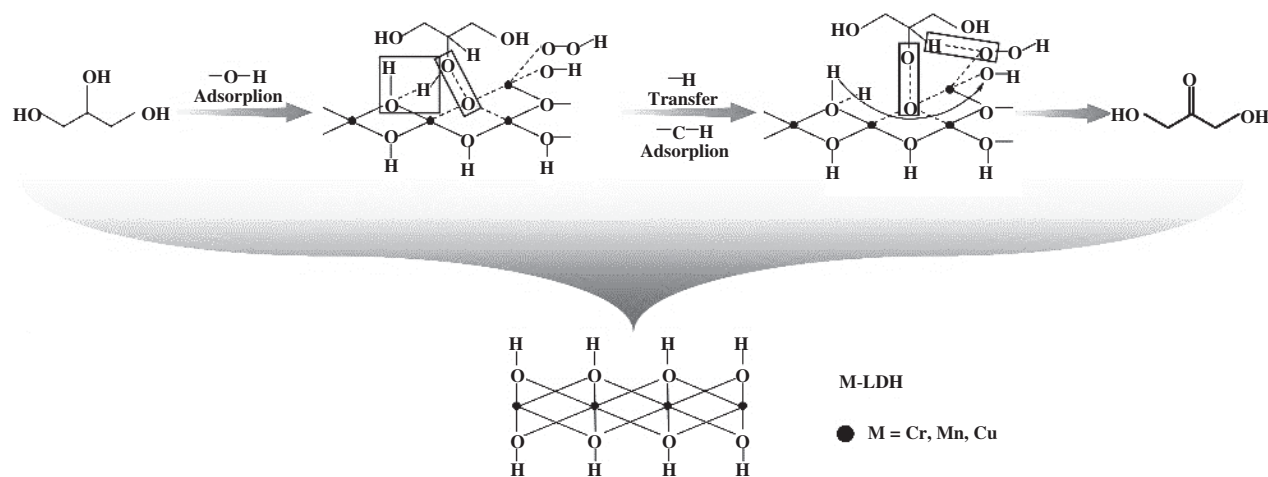


图5 LDH负载的金属配合物选择性氧化甘油制备DHA的反应机理图^[44,58]

Fig.5 Reaction mechanism diagram of the selective oxidation of glycerol to DHA over LDH-supported metal complex^[44,58]

的活性和选择性可与贵金属催化剂相当,尤其是含Fe和Cr的材料都表现出了较好的活性(如表1)。此

类催化剂的使用降低了催化成本,将有利于促进甘油氧化工艺的工业化应用。

表1 典型的甘油氧化制DHA热催化反应条件及催化剂性能

Table 1 Typical thermo-catalytic reaction conditions and catalyst performance of glycerol oxidation to DHA

Thermal Catalyst	Reaction conditions	Conversion/%	Selectivity/%	TOF/(h ⁻¹)	Ref.
3%Pt/H-ZSM-5	70 °C, 4 h	51.4	12.4	114.6	[29]
Pt/CuO	80 °C, O ₂ =0.1 MPa	20.0	45.0	24.0	[30]
Pt-Bi/NCNT	60 °C, 6 h, 600 r/min	30.4	55.5	—	[35]
Pt-Au/TiO ₂	Au/Pt atomic ratio = 1, 90 °C	10.0	48.5	11.0	[36]
Au/Al ₂ O ₃	80 °C, 2 h, P _{O₂} =1.0 MPa	4.9	96.1	6.6	[39]
Au/CuAlO	80 °C, 2 h, P _{O₂} =1.0 MPa	76.7	97.3	80.4	[41]
Au/LDH	60 °C, 4 h, O ₂ = 0.5 MPa	72.9	63.8	—	[44]
Au-Pd/ZnO-CuO	60 °C, 150 mL/min of O ₂	75.0	86.0	687.1	[49]
Au-Pd /C (Carbon fiber)	60 °C, 120 mL/min of O ₂	99.4	60.0	6 067.0	[51]
Pd-Ag/C (carbon black)	80 °C, 4 h, 0.1 MPa O ₂	52.0	85.0	—	[52]
Fe/SiO ₂	350 °C	99.0	53.0	—	[54]
Fe (OTf) ₂ + BPA	25 °C, 1.5 h	26.0	81.0	—	[56]
Cr (SO ₃ -salen)-CuMgAl-LDH	60 °C, 6 h	85.5	59.3	—	[58]

2 非热催化甘油氧化制取DHA

相较于热催化生产过程,光、电催化反应历程周期短、效率高,而且是当前世界上公认的能够改善环境、能源问题的最具有应用前景的两种新技

术^[59-60]。因此本节综述了近年来光、电催化在甘油氧化制取DHA(反应条件如表2)上的应用进展。

2.1 光催化甘油氧化

在多相光催化中,太阳光的能量被半导体吸收并转化为光生载流子(带正电的空穴和带负电的电

表2 典型的甘油氧化制DHA光、电催化反应条件及催化剂性能

Table 2 Typical photo-catalytic and electro-catalytic reaction conditions and catalyst performance of glycerol oxidation to DHA

Photocatalyst/Electrocatalyst		Reaction conditions	Conversion /%	Selectivity/%	Ref.
Photocatalyst	Bi ₂ VO ₆ photoanode	25 °C, visible-light irradiation 5 h	96.0	91.0	[67]
	Lab-made TiO ₂	300 min irradiation	96.8	17.8	[73]
Electrocatalyst	Pt/AC-electrodes	150 mV, 25 °C	97.0	80.0	[74]
	Pt/Bi _{ir} -electrodes	0.75 V, 20 °C	97.0	100.0	[76]

子)^[61-62]. 这些载流子会迁移到光催化剂的表面, 调节其表面性质进而利于其吸附反应物, 加快氧化还原反应历程^[63]. 光催化的反应条件温和, 在室温、常压下便可实现, 且其还具备反应时间短、材料金属损耗低等优点^[64]. 其中, 以Bi系催化剂最为常见.

具有纳米结构的Bi_xMO_y(M为过渡金属)是在催化甘油氧化中较为常见的Bi系催化剂. 研究表明, Bi_xMO_y的纳米形貌及表面氧空位有利于光生电子和空穴的分离并避免其耗损. 其中Bi是形成·OH的活性中心, 而氧空位是形成·O²⁻的位点. 它们的协同作用可提高光化学反应的活性, 并进一步与甘油中的仲羟基进行配位促进该分子转化为DHA^[65-66].

Zhang等^[67]首次报道了Bi₂WO₆作为选择性光催化剂在可见光照射下用于甘油生成DHA, 结果表明, 光照5 h后, 转化率和选择性分别能达到96%和91%, 这为其他的相关研究提供了一个良好的实例. 接着Liu等^[68]开发了一个基于纳米多孔BiVO₄的光

电化学系统, 用于甘油制备DHA的选择性氧化. 在没有外加氧化剂的酸性介质中, 纳米多孔BiVO₄光阳极在1.2 V的电势下实现了3.7 mA·cm⁻²的甘油氧化光电流密度, 最终得到51%的DHA选择性. 从反应机理图6可以看出, 甘油的伯、仲羟基自发吸附在BiVO₄的Bi位上, Bi³⁺和羟基氧之间具有强大的静电吸引, 而中间碳上的自由基比末端自由基稳定, 故甘油在BiVO₄上光电化学氧化期间对DHA的生成具有良好选择性. 该研究为证实光电反应历程中甘油选择性氧化高效生成DHA提供了充分的证明.

尽管Bi系光催化剂在光催化氧化领域具有极大的发展潜力, 但光生电子和空穴易复合, 对光的利用效率也十分有限^[69]. 因此, 研究者也在寻找其他高效的光催化剂, 并探究新的催化研究思路.

在液相反应中, TiO₂复合光催化剂的光生空穴能氧化表面结合的水分子, 产生高活性的羟基自由基, 同时提高了对光的利用效率^[70-71]. 例如, Trin

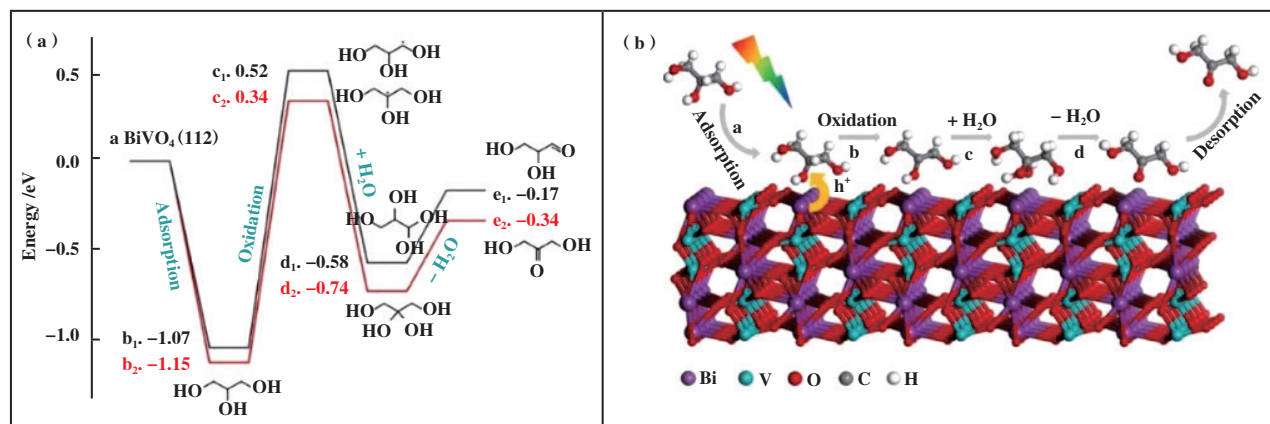


图6 甘油在BiVO₄1(黑色)和2(红色)上氧化的能量图代表分别在末端和中间碳上发生的反应(a)甘油在BiVO₄上选择性光催化氧化为DHA的机理示意图(b)^[68]

Fig.6 Energy diagrams for the oxidation of glycerol on BiVO₄ 1 (black) and 2 (red) representing the reactions taking place on the terminal and intermediate carbons, respectively (a) Schematic illustration of the mechanism for the selective photocatalytic oxidation of glycerol to DHA on BiVO₄ (b)^[68]

Jedsukontorn 等^[72]研究者在室温条件下,研究了电子受体(H_2O_2 或 O_2) 对 TiO_2 光催化氧化甘油的影响. 结果表明,当 H_2O_2 存在时,辐照紫外光和 TiO_2 的共同作用促进了甘油的转化,而产物类型受到电子受体浓度的影响(机理如图 7),此时甘油转化率达到 100%.

此外,Imbault 等^[73]研究了 TiO_2 在乙腈溶液中

光催化氧化甘油制备 DHA 的工艺. 催化反应后,甘油的转化率和 DHA 的选择性相较于在水溶液中分别提升了 60.7% 和 3.1%. 这说明溶剂的选择会影响价带和导带,从而影响光催化剂的反应性和选择性. 此外,改变溶剂会改变反应物和中间物种吸附到光催化剂表面的亲和力.

光催化途径是一种绿色的、有前景的催化反应

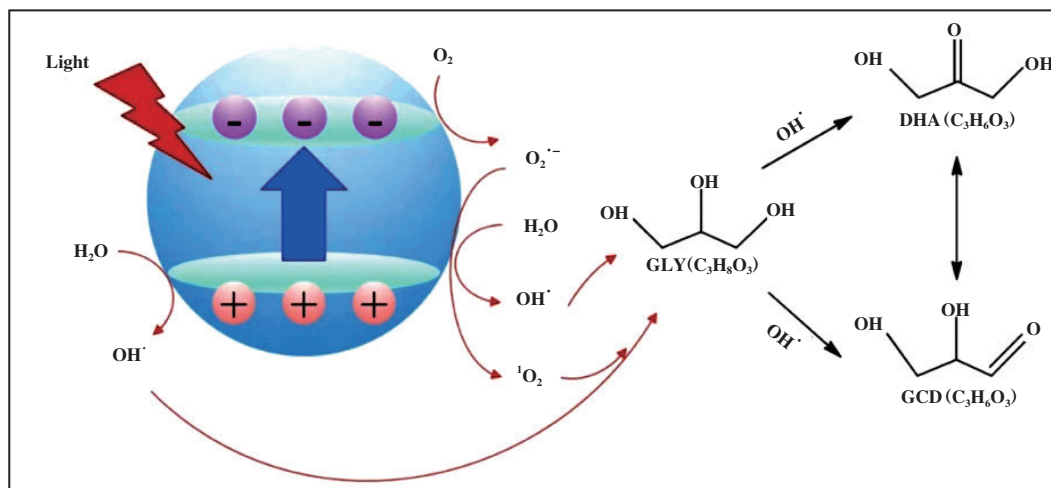


图 7 TiO_2 光催化氧化甘油生成 DHA 的机理图^[72]

Fig.7 Mechanism diagram of photocatalytic oxidation of glycerol to DHA over TiO_2 catalyst^[72]

策略,与传统的热催化途径相比,大部分反应的甘油转化率能提升至 90% 以上.

2.2 电催化甘油氧化

电催化的甘油氧化转化过程可在常温、常压下催化甘油衍生,催化剂便于回收利用,更为重要的是可通过改变施加的电压或电流密度来实现对所产物的选择性,因此吸引力巨大.

有研究发现在甘油氧化反应中,通过外加电压可以调节 DHA 的选择性. 研究表明,在常温、常压下,当外加电压为 150 mV 时, Pt/AC 电极材料能有效催化甘油的选择性氧化,此时 DHA 的选择性超过 80%^[74]. 此外, Kwon 等^[75]证明了在 Bi 饱和溶液中, Pt/AC (活性炭) 电极上的电催化氧化可以通过精确的电位控制甘油高选择性地转化为 DHA (100%). 在没有 Bi 的情况下,伯羟基位的氧化占主导地位,但在高甘油浓度下是否能达到同样的选择性还有待观察.

电催化甘油氧化除了具有通过调节电压和电流改变反应结果的优势以外,还能通过对电极材料的改性实现对甘油选择性氧化的促进作用. 如 Garcia

等^[76]利用 Bi 改性 Pt 的单晶电极并将其应用于甘油的选择性氧化. 在电压为 0.65 V 左右开始观察到 DHA 的产生,可获得近 97% 的甘油转化率和 100% 的 DHA 选择性. 而未改性的 Pt 单晶电极在同一反应条件催化甘油仅得到选择性为 20% 的 DHA. 该研究表明,电化学甘油氧化制取 DHA 的选择性对电极材料表面的结构极为敏感,故利用金属修饰电极材料是提升 DHA 的选择性的良好途径.

从上述例子可以看出,电催化甘油选择性氧化可获得极高的 DHA 选择性,但电催化技术在其商业化道路上面临几个关键挑战,如商业应用的电极材料多数为贵金属、电极材料寿命通常较短以及甘油在高浓度下难以高选择性转化为 DHA,这使得其难以大规模应用. 因此,很有必要进行低成本、使用周期长的电极的研究与开发. 另外,研究施加的电势、温度和外部分子(如氧化剂、吸附的原子)如何影响高浓度甘油转化等,也能够加速电催化甘油氧化制取 DHA 技术早日应用于实际研究与生产中^[77].

3 结语与展望

近些年来, 由于各类药物合成的大力发展以及人们对护肤的高度重视, 高纯度DHA的需求激增. 生产方式也从传统的复杂和耗时的微生物发酵法向甘油直接转化法倾斜. 因此, 我们综述了光、电和热催化甘油氧化生成DHA方法, 并重点介绍了热催化历程.

虽然目前甘油氧化在光、电、热方面得到了较大的进展, 但仍存在着诸多问题:

(1) 热催化过程中, 甘油氧化产品DHA的高效生产路线可以为其工业化应用打开新的市场, 该市场由于目前的高生产成本而受到限制. 为了防止氧化过程中副产物的产生, 需要采用多相催化剂选择性氧化甘油, 但贵金属催化剂的使用会致使其生产成本偏高. 在这种情况下, 部分非贵金属催化剂已有望成为贵金属催化剂的替代品, 但相关研究仍处于早期阶段. 如部分Fe基材料几乎能完全催化甘油转化且DHA的选择性可达80%以上, 同时能在一定时间内维持其活性稳定.

(2) 甘油的光催化和电催化工艺近年来备受关注, 但在应用过程中存在许多弊端. 例如, 如何延长电催化中使用的电极材料的寿命、如何控制自由基中间体的反应以实现高效光催化生物质定向转化.

(3) 各类催化剂的稳定性仍需进一步提升, 以确保具有成本效益的寿命周期, 从而进行有吸引力的经济评估. 影响催化剂稳定性的因素很多, 如高温烧结团聚、催化剂中毒(杂质毒化作用)、反应过程中有效成分的流失等. 因此可以通过对催化剂进行表面重构和界面改性等来改善其稳定性.

参考文献:

- [1] Liang Z Q, Villalba M A, Marcandalli G, *et al.* Electrochemical reduction of the simplest monosaccharides: Dihydroxyacetone and glyceraldehyde[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(23): 13895–13903.
- [2] Yang Shao-peng(杨少鹏). Study on synthesis of 1,3-dihydroxyacetone from glycerol(由甘油制备1,3-二羟基丙酮的合成研究)[D]. Zhengzhou(郑州): Zhengzhou University(郑州大学), 2016.
- [3] Lu J, Meng X G, Huang H, *et al.* Catalytic conversion of fructose to 1,3-dihydroxyacetone under mild conditions[J]. *Catal Commun*, 2020, **145**: 106098.
- [4] Zhang Min(张敏). Conversion of glycerol to 1,3-dihydroxyacetone by immobilized enzyme(固定化酶催化甘油转化1,3-二羟基丙酮的研究)[D]. Tianjin(天津): Tianjin University of Science and Technology(天津科技大学), 2020.
- [5] a. Anitha M, Kamarudin S K, Kofli N T. The potential of glycerol as a value-added commodity[J]. *Chem Eng J*, 2016, **295**: 119–130.
b. Tang Chen(唐成), Li Shuang-ming(李双明), Yu Sansan(于三三). Research progress of solid catalysts for catalytic conversion of glycerol to lactic acid(固体催化剂用于甘油催化转化制备乳酸研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2022, **36**(4): 398–411.
c. Lu Zi-xuan(卢自轩), Li Shuang-ming(李双明), Yu Sansan(于三三). Research progress of composite metal oxide catalysts for the oxidation of glycerol to acrylic acid(复合金属氧化物催化剂用于甘油氧化制丙烯酸的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2020, **34**(5): 484–494.
- [6] Kumar G S, Wee Y, Lee I, *et al.* Stabilized glycerol dehydrogenase for the conversion of glycerol to dihydroxyacetone[J]. *Chem Eng J*, 2015, **276**: 283–288.
- [7] Quispe C A G, Coronado C J R, Jr C J A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2013, **27**(C): 475–493.
- [8] Ma Hong-Hao(马浩浩). Highly dispersed Au and support synergistically catalyzing the oxidation of glycerol to dihydroxyacetone(高分散Au与载体协同催化甘油选择性氧化制备二羟基丙酮)[D]. Beijing(北京): Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学), 2019.
- [9] Zhou Y F, Shen Y, Xi J Y, *et al.* Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by PtAg skeletons[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**(32): 28953–28959.
- [10] Mendoza A, Romero R, Gutiérrez-Cedillo G P, *et al.* Selective production of dihydroxyacetone and glyceraldehyde by photo-assisted oxidation of glycerol[J]. *Catal Today*, 2020, **385**(5): 149–154.
- [11] Huang N, Zhang Z H, Lu Y B, *et al.* Assembly of platinum nanoparticles and single-atom bismuth for selective oxidation of glycerol[J]. *J Mater Chem A*, 2021, **9**(45): 25576–25584.
- [12] Schünemann S, Dodekatos G, Tüysüz H, *et al.* Mesoporous silica supported Au and AuCu nanoparticles for surface plasmon driven glycerol oxidation[J]. *Chem Mater*, 2015, **27**(22): 7743–7750.
- [13] Tateno H, Chen S Y, Miseki Y, *et al.* Photoelectro-

- chemical oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over an acid-resistant Ta: BiVO₄ photoanode[J]. *ACS Sust Chem Eng*, 2022, **10**(23): 7586–7594.
- [14] Liu C, Hirohara M, Maekawa T, *et al.* Selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone by a non-precious electrocatalyst-CuO[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, **625**: 118543.
- [15] Dodekatos G, Tüysüz H. Plasmonic Au/TiO₂ nanostructures for glycerol oxidation[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(19): 7307–7315.
- [16] Dodekatos G, Schünemann S, Tüysüz H. Recent advances in Thermo-, Photo- and Electro-catalytic glycerol oxidation[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(7): 6301–6333.
- [17] Yang L H, Li X W, Chen P. Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution: A short review[J]. *Chin J Catal*, 2019, **40**(7): 1020–1034.
- [18] Walgode P W, Faria R P V, Rodrigues A E. A review of aerobic glycerol oxidation processes using heterogeneous catalysts: A sustainable pathway for the production of dihydroxyacetone[J]. *Catal Rev Sci Eng*, 2021, **63**(3): 422–511.
- [19] Hedieh M, Zangabad P S, Mohammadi H, *et al.* Noble metal nanostructures in optical biosensors: Basics, and their introduction to anti-doping detection[J]. *Trends Anal Chem*, **100**(2): 116–135.
- [20] Shou Wen(寿雯), Yang Shuang-ting(杨双婷), Wang Yue-liang(王悦靓), *et al.* Preparation of noble metal nanoparticles and hydrogel composite materials and their application in analytical chemistry(贵金属纳米粒子与水凝胶复合材料的制备及其在分析化学领域的应用进展)[J]. *Chin J Anal Chem*(分析化学), 2021, **49**(5): 676–685.
- [21] Duan X Z, Zhang Y F, Pan M J, *et al.* SbO_x-promoted Pt nanoparticles supported on CNTs as catalysts for base-free oxidation of glycerol to dihydroxyacetone[J]. *AIChE J*, 2018, **64**(11): 3979–3987.
- [22] Ke Yi-hu(柯义虎), Li Jing-yun(李景云), Liu Chun-ling(刘春玲), *et al.* Zn(Al)O composite oxides supported Au catalysts for selective oxidation of glycerol to 1,3-dihydroxyacetone (Zn(Al)O 复合氧化物负载 Au 催化剂催化氧化甘油制备 1,3-二羟基丙酮)[J]. *Chem Ind Eng Prog*(化工进展), 2021, **40**(5): 2581–2592.
- [23] Wang Y X, Pu Y F, Yuan D P, *et al.* Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Au/Cu_xZr_{1-x}O_y catalysts in base-free conditions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**(47): 44058–44068.
- [24] Zhang J B, Li X L, Xu M, *et al.* Glycerol aerobic oxidation to glyceric acid over Pt/hydroxalcalite catalysts at room temperature[J]. *Sci Bull*, 2019, **64**(23): 1764–1772.
- [25] Rangarajan G, Pal R, Farnood R. Visible light driven selective photocatalytic synthesis of high-value carbonyl compounds from glycerol over Ag-AgBr/TiO₂ nanocomposites in acetonitrile[J]. *Mater Lett*, 2021, **292**: 129535.
- [26] Vo T G, Ho P Y, Chiang C Y. Operando mechanistic studies of selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over amorphous cobalt oxide[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, **300**: 120723.
- [27] Li T Y, Harrington D A. An overview of glycerol electro-oxidation mechanisms on Pt, Pd and Au[J]. *ChemSusChem*, 2021, **14**(6): 1472–1495.
- [28] Kimura H. Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst by using a fixed-bed reactor[J]. *Appl Catal A Gen*, 1993, **105**(2): 147–158.
- [29] Detoni C, Silva A R P, Souza M M V M. Effect of Pt/HZSM-5 dealumination by high temperature reduction on glycerol oxidation[J]. *J Porous Mater*, 2020, **27**(3): 707–717.
- [30] Wu G D, Liu Y Y, He Y F, *et al.* Reaction pathway investigation using in situ Fourier transform infrared technique over Pt/CuO and Pt/TiO₂ for selective glycerol oxidation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, **291**: 120061.
- [31] Zhou J, Hu J H, Zhang X Q, *et al.* Facet effect of Pt nanocrystals on catalytical properties toward glycerol oxidation reaction[J]. *J Catal*, 2019, **381**: 434–442.
- [32] He Z Y, Ning X M, Yang G X, *et al.* Selective oxidation of glycerol over supported noble metal catalysts[J]. *Catal Today*, 2021, **365**: 162–171.
- [33] Qing Hong-yu(秦宏宇). Study on catalytic oxidation of glycerol with Pt catalyst supported on modified ordered mesoporous silica(改性有序介孔二氧化硅负载 Pt 催化剂催化氧化甘油的研究)[D]. Ningxia(宁夏): Beifang University of Nationalities(北方民族大学), 2022.
- [34] Huang Y Y, Cai J D, Guo Y L. A high-efficiency microwave approach to synthesis of Bi-modified Pt nanoparticle catalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium[J]. *Appl Catal B Environ*, 2013, **129**: 549–555.
- [35] Ning X M, Li Y H, Yu H, *et al.* Promoting role of bismuth and antimony on Pt catalysts for the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone[J]. *J Catal*, 2016, **335**: 95–104.
- [36] Shen Y H, Li Y M, Liu H C. Base-free aerobic oxidation of glycerol on TiO₂-supported bimetallic Au-Pt catalysts[J]. *J Energy Chem*, 2015, **24**(5): 669–673.

- [37] Wu G D, Zhao G Q, Sun J H, *et al.* The effect of oxygen vacancies in ZnO at an Au/ZnO interface on its catalytic selective oxidation of glycerol[J]. *J Catal*, 2019, **377**: 271–282.
- [38] Behraves E, Kumar N, Balme Q, *et al.* Synthesis and characterization of Au nano particles supported catalysts for partial oxidation of ethanol: Influence of solution pH, Au nanoparticle size, support structure and acidity[J]. *J Catal*, 2017, **353**: 223–238.
- [39] Liu S S, Sun K Q, Xu B Q. Specific selectivity of Au-catalyzed oxidation of glycerol and other C3-polyols in water without the presence of a base[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(7): 2226–2230.
- [40] Meng Y, Zou S H, Zhou Y H, *et al.* Correction: Activating molecular oxygen by Au/ZnO to selectively oxidize glycerol to dihydroxyacetone[J]. *Catal Sci Technol*, 2018, **8**(14): 2524–2528.
- [41] Ke Y H, Wang X, Qin H Y, *et al.* Cu-Al composite oxides: A highly efficient support for the selective oxidation of glycerol to 1,3-dihydroxyacetone[J]. *New J Chem*, 2020, **44**(42): 18173–18184.
- [42] Wang Y X, Yuan D P, Luo J, *et al.* The effects of calcination temperature of support on Au/CuO-ZrO₂ catalysts for oxidation of glycerol to dihydroxyacetone[J]. *J Coll Interf Sci*, 2020, **560**: 130–137.
- [43] Tan H, Yao C J, Zhan T, *et al.* Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over N-doped porous carbon stabilized Cu_xO supported Au catalysts[J]. *Mol Catal*, 2020, **498**: 111243.
- [44] An Z, Ma H H, Han H B, *et al.* Insights into the multiple synergies of supports in the selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone: Layered double hydroxide supported Au[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(21): 12437–12453.
- [45] Zhao Geng-qiang(赵更强). Study on the structural control of Au-based catalyst and its selective oxidation of glycerol(负载型 Au 基催化剂的结构调控及其甘油选择性氧化性能研究)[D]. Beijing(北京): Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学), 2020.
- [46] Yuan Z F, Gao Z K, Xu B Q. Acid-base property of the supporting material controls the selectivity of Au catalyst for glycerol oxidation in base-free water[J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(9): 1543–1551.
- [47] Villa A, Campisi S, Chan-Thaw C E, *et al.* Bismuth modified Au-Pt bimetallic catalysts for dihydroxyacetone production[J]. *Catal Today*, 2015, **249**: 103–108.
- [48] Ketchie W C, Murayama M, Davis R J. Selective oxidation of glycerol over carbon-supported AuPd catalysts[J]. *J Catal*, 2007, **250**(2): 264–273.
- [49] Zhao G Q, Wu G D, Liu Y N, *et al.* The preparation of AuPd/ZnO-CuO for directional oxidation of glycerol to DHA[J]. *Catal Sci Technol*, 2020, **10**(18): 6223–6234.
- [50] Faroppa M L, Musci J J, Chiosso M E, *et al.* Oxidation of glycerol with H₂O₂ on Pb-promoted Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(11): 1982–1990.
- [51] Zhao Z, Arentz J, Pretzer L A, *et al.* Volcano-shape glycerol oxidation activity of palladium-decorated gold nanoparticles[J]. *Chem Sci*, 2014, **5**(10): 3715–3728.
- [52] Hirasawa S, Nakagawa Y, Tomishige K. Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over a Pd-Ag catalysts[J]. *Catal Sci Technol*, 2012, **2**(6): 1150–1152.
- [53] Crotti C, Farnetti E. Selective oxidation of glycerol catalyzed by iron complexes[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2015, **396**: 353–359.
- [54] Lari G M, Mondelli C, Pérez-Ramírez J. Gas-phase oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over tailored iron zeolites[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(3): 1453–1461.
- [55] Wang X L, Wu G D, Liu X F, *et al.* Selective oxidation of glycerol with O₂ catalyzed by LDH hosted transition metal complexes[J]. *Catal Lett*, 2016, **146**(3): 620–628.
- [56] Luo J, Li H J, Zhao N, *et al.* Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over layer double hydroxide intercalated with sulfonato-salen metal complexes[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2015, **43**(6): 677–683.
- [57] Wang X L, Wu G D, Wang F, *et al.* Base-free selective oxidation of glycerol with 3% H₂O₂ catalyzed by Sulphonato-Salen-Chromium(III) intercalated LDH[J]. *Catal Commun*, 2012, **28**: 73–76.
- [58] Wu G D, Wang X L, Jiang T N, *et al.* Selective oxidation of glycerol with 3% H₂O₂ catalyzed by LDH-hosted Cr(III) complex[J]. *Catalysts*, 2015, **5**(4): 2039–2051.
- [59] Miao Y C, Shao M F. Photoelectrocatalysis for high-value added chemicals production[J]. *Chin J Catal*, 2022, **43**(3): 595–610.
- [60] Cui C H, Heggen M, Zabka W D, *et al.* Atomically dispersed hybrid nickel-iridium sites for photoelectrocatalysis[J]. *Nat Commun*, 2017, **8**(1): 1341–1348.
- [61] Yu X, Han X, Zhao Z H, *et al.* Hierarchical TiO₂ nanowire/graphite fiber photoelectrocatalysis setup powered by a wind-driven nanogenerator: A highly efficient photoelectrocatalytic device entirely based on renewable energy[J]. *Nano Energy*, 2015, **11**: 19–27.
- [62] Dai X C, Huang M H, Li Y B, *et al.* Regulating spatial charge transfer over intrinsically ultrathin-carbon-encapsulated photoanodes toward solar water splitting[J]. *J*

- Mater Chem A*, 2019, **7**(6): 2741–2753.
- [63] Dodekatos G, Schünemann S, Tüysüz H. Surface plasmon-assisted solar energy conversion[J]. *Top Curr Chem*, 2016, **371**: 215–52.
- [64] Zhao S, Daia Z, Guo W J, *et al.* Highly selective oxidation of glycerol over Bi/Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55} heterostructure: Dual reaction pathways induced by photogenerated ¹O₂ and holes[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, **244**: 206–214.
- [65] Yue C G, Li C H, Zhang P B, *et al.* Efficiently selective oxidation of glycerol by Bi_{QDs}/BiOBr-O_v: Promotion of molecular oxygen activation by Bi quantum dots and oxygen vacancies[J]. *New J Chem*, 2021, **45**(29): 12938–12944.
- [66] Tian F, Zhao H P, Li G F, *et al.* Modification with metallic bismuth as efficient strategy for the promotion of photocatalysis: The case of Bismuth phosphate[J]. *ChemSusChem*, 2016, **9**(13): 1579–1585.
- [67] Zhang Y H, Zhang N, Tang Z R, *et al.* Identification of Bi₂WO₆ as a highly selective visible light photocatalyst toward oxidation of glycerol to dihydroxyacetone in water[J]. *Chem Sci*, 2013, **4**(4): 1820–1824.
- [68] Liu D, Liu J C, Cai W Z, *et al.* Selective photoelectrochemical oxidation of glycerol to high value-added dihydroxyacetone[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**(1): 1779–1787.
- [69] Jeon J P, Kweon D H, Jang B J, *et al.* Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ catalysts[J]. *Adv Sustain Syst*, 2020, **4**(12): 2000197.
- [70] Tseng D H, Juang L C, Huang H H. Effect of oxygen and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of monochlorobenzene in TiO₂ aqueous suspension[J]. *Int J Photoenergy*, 2012, **26**(3): 1–9.
- [71] Nomikos G N, Panagiotopoulou P, Kondarides D I, *et al.* Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO₂ catalyst[J]. *Appl Catal B*, 2014, **146**: 249–257.
- [72] Jedsukontorn T, Meeyoo V, Saito N, *et al.* Effect of electron acceptors H₂O₂ and O₂ on the generated reactive oxygen species ¹O₂ and OH• in TiO₂-catalyzed photocatalytic oxidation of glycerol[J]. *Chin J Catal*, 2016, **37**(11): 1975–1981.
- [73] Imbault A L, Gong J Y, Farnood R. Photocatalytic production of dihydroxyacetone from glycerol on TiO₂ in acetonitrile[J]. *RSC Adv*, 2020, **10**(9): 4956–4968.
- [74] Kwon Y, Hersbach T J P, Koper M T M. Electro-oxidation of glycerol on Platinum modified by adatoms: Activity and selectivity effects[J]. *Top Catal*, 2014, **57**(14/16): 1272–1276.
- [75] Kwon Y, Birdja Y, Spano I, *et al.* Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the presence of bismuth[J]. *ACS Catal*, 2012, **2**(5): 759–764.
- [76] Garcia A C, Birdja Y Y, Tremiliosi G, *et al.* Glycerol electro-oxidation on bismuth-modified platinum single crystals[J]. *J Catal*, 2017, **346**: 117–124.
- [77] Fan L, Liu B, Liu X, *et al.* Recent progress in electro-catalytic glycerol oxidation[J]. *Energy Technol*, 2020, **9**(2): 2000804.

Research Progress of Selective Oxidation of Glycerol to 1,3-Dihydroxyacetone by Heterogeneous Catalysis

HE Shan¹, WANG Wei-lu^{2*}, PENG Xiang¹, ZHANG Yuan-bo³, OUYANG Ping²

(1. College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. Engineering Research Center for Waste Oil Recycling Technology and Equipment, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 3. Chongqing Pengbo Environmental Protection Technology Company, Chongqing 401147, China)

Abstract: 1,3-Dihydroxyacetone (DHA) is a valuable platform chemical due to its widely used in food, cosmetic and pharmaceutical industries. DHA synthesis from glycerol (GLY) via catalytic selective oxidation is of technological importance in areas diverse as eco-chemical engineering and heterogeneous catalysis. The structure and chemical composition of catalysts, as well as the reaction pathway, have been suggested to take a great influence over this reaction result. Here, this paper systematically reviews the research progress for DHA synthesis from GLY by different reaction processes, i.e., thermo-, photo- and electro-catalytic process. The catalysts, related reaction mechanism and their research are highlighted in this work. Our prospect for this research area was also illustrated in the end of the manuscript.

Key words: 1,3-dihydroxyacetone; glycerol; selective oxidation; reaction mechanism