

生物质副产物甘油电催化氧化的工艺条件探索

王晓^{1,2*}, 王伟³, 张瑞雪², 章倩⁴, 张柳鑫¹, 翟佳博¹

¹北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司, 北京市物质成分分析仪器工程技术研究中心, 北京市企业技术中心 北京

²中国石油大学(北京)新能源与材料学院 北京

³中石化石油化工科学研究院有限公司 北京

⁴中国石油石油化工研究院 北京

【摘要】本文聚焦于生物质资源-生物柴油制备过程中副产物甘油的电催化氧化工艺条件,旨在为开发高效的甘油转化方法以提升其附加值提供理论依据,从而提高资源利用率。文中探讨了催化剂种类、反应电位、电解池酸碱性等关键因素对甘油转化率和产物选择性的影响,优化后的工艺条件可显著提高甘油转化率,并得到高附加值产物。例如,通过设计金属表面的界面结构和催化剂的碱度,甘油的转化率和甘油酸的收率分别为 87.6%和 58.6%。本研究为甘油电催化高效转化的实际应用提供了理论依据,对推动可再生能源领域的发展具有重要意义。

【关键词】生物柴油; 甘油; 催化工艺; 选择性氧化; 高附加值

【收稿日期】2025 年 12 月 14 日

【出刊日期】2026 年 1 月 5 日

【DOI】10.12208/j.jer.20260004

Exploration of process conditions for the electrocatalytic oxidation of biomass by-product glycerol

Xiao Wang^{1,2*}, Wei Wan³, Ruixue Zhang², Qian Zhang⁴, Liuxin Zhang¹, Jiabo Zhai¹

¹Beijing Beifen-Ruili Analytical Instrument (Group) Co., Ltd, Beijing Engineering Research Center of Material Composition Analytical Instrument, Beijing Enterprise Technology Center, Beijing

²College of New Energy and Materials, China University of Petroleum (Beijing), Beijing

³Sinopec Research Institute of Petroleum Processing Co., Ltd, Beijing

⁴Petrochemical Research Institute of PetroChina Company Limited, Beijing

【Abstract】 This paper focuses on the electrocatalytic oxidation process conditions of glycerol, a by-product in the preparation of biomass resources, aiming to develop an efficient glycerol conversion method to enhance its added value and thereby improve resource utilization. In this paper, the effects of key factors such as catalyst types, reaction potential, and acidity/alkalinity of the electrolytic cell on glycerol conversion rate and product selectivity have been explored. The optimized process conditions can significantly increase the glycerol conversion rate and obtain high-value-added products. For instance, by designing the interface structure of the metal surface and the alkalinity of the catalyst, the conversion rate of glycerol and the yield of glyceric acid were 87.6% and 58.6%, respectively. This study provides a theoretical basis for the practical application of efficient conversion of glycerol electrocatalysis, which is of great significance for promoting the development of the renewable energy.

【Keywords】 Biodiesel; Glycerol; Catalytic process; Selective oxidation; High added value

1 引言

生物柴油是非常重要的生物资源,近年来产业发展异常迅速,截止 2025 年产量突破 5000 万吨,同时产生约 600 万吨粗甘油副产物,预计年增长率达 10%^[1]。传统甘油提纯工艺成本高昂,而低纯度甘油因含盐及有机杂质难以直接应用于化工、医药等高附加值领域,导致资源利用率低下。甘油分子具有三个羟基和一个

C-C 骨架的结构特性,是一种理想的平台化合物,可通过氧化断裂生成甘油酸(Glyceric acid, GLA)、乳酸(Lactic acid, LA)及二羟基丙酮(Dihydroxyacetone, DHA)等高附加值产物^[2]。与传统热催化和生物发酵法相比,电催化氧化技术具备反应条件温和、绿色氧化路径、联产多种产物以及产物选择性可调等优势。本工作旨在总结生物柴油副产物甘油高效转化利用的最佳电

*通讯作者: 王晓

催化氧化工艺条件, 以期为相关领域的研究和应用提供参考。

2 研究背景

天然存在的生物质资源, 如脂肪和纤维素, 首先可转化为平台分子, 进而高值化为燃料、药物和日用品等终端产品^[3]。甘油是最重要的生物质平台分子之一, 在生物柴油工业往往作为副产物被大量生产。近年来, 生物柴油行业的迅猛发展导致甘油高度过剩, 由于甘油的直接燃烧价值极低, 多数生产厂将其作为废液处理。此外, 生物柴油生产过程中产生的甘油通常纯度较低, 含有大量污染物, 一般被称为粗甘油。粗甘油需经过严格提纯和优化, 如过滤、化学添加和分馏真空蒸馏等步骤, 才能满足食品、化妆品、药品、烟草以及炸药等各个行业的应用标准。这一精制过程成本高昂, 经济价值较低, 进一步加剧了甘油过剩的问题。鉴于此, 将不纯的粗甘油转化为高附加值的下游平台分子是实现甘油增值最有前景的途径之一^[4]。

甘油具有无毒、生物可持续、可食用性、来源广泛且分子结构富含官能团等特点, 通过氧化转化可获得多种高附加值产物, 如 GLA、LA 和 DHA 等。这些产物在清洁剂、污水净化、食品添加剂以及医药等领域具有广泛应用。近年来, 甘油电催化氧化 (GEOR) 技术通过在阳极施加合适的电位生成增值化学品受到广泛关注。相较于传统热催化工艺, 电催化转化通常具有能量输入灵活、与可再生能源兼容高、设备易于规模化和反应条件温和等优点。更重要的是, GEOR 还能通过两种电化学反应配置实现多产物联产: 一种是燃料电池, 通过构建阳极甘油氧化-阴极氧还原耦合系统, 甘油分子在阳极被氧化为 CO_2 , O_2 则在阴极被还原为 H_2O , 实现化学能向电能的转化; 另一种是电解池, 在阳极甘油电氧化与阴极析氢反应耦合, 同时生产出 GLA、DHA、LA 或甘油醛 (Glyceraldehyde, GLAD) 等高值下游产品和燃料 H_2 化学品^[5]。阴极析氢反应还能替换为 CO_2 还原或者氨气还原等反应。基于上述特性, GEOR 作为传统热催化过程的潜在替代方案, 在甘油产物高值化领域受到了越来越多的关注。

值得注意的是, GEOR 工艺最终氧化产物多为 C1 分子 (甲酸和 CO_2), 而产生的高附加值产品往往来源于甘油的不完全氧化过程。因此, 要得到目标高附加值产品, 需调控 GEOR 工艺, 现阶段主要聚焦于优化催化剂的设计工艺和催化工艺条件以获得较高目标产物产率。基于此, 本工作归纳了该领域的研究进展, 旨在对 GEOR 工艺的发展提供一个简洁而全面的概述。

3 催化剂设计工艺优化

用于 GEOR 的阳极催化剂主要受两个方面影响: 一是催化剂对目标产物的高选择性, 二是在较低的电位下获得高催化活性。为了实现这些目标, 目前研究报道主要采用优化催化剂的组成和结构等条件来调节甘油的吸附能力, 提高催化活性的同时改变甘油氧化选择性^[6]。

贵金属催化剂 (如金 (Au)、铂 (Pt)、钯 (Pd) 等) 通常具有稳定性好、过电位低、选择性高以及对环境变化耐受性强等特性, 它们可以直接将甘油吸附在上面, 利用甘油本身固有的氧化还原性质转化成相应的高附加值产物 (如 GLA、GLAD 以及 DHA 等)。然而, 贵金属催化剂通常只能在低电位下生成高价值产物, 电流较小, 而在高电位下则易过度氧化为 CO_2 。此外, 甘油即使在低电位下也容易解离, 形成强吸附中间体, 致使催化剂碳中毒。为抑制过度氧化和减少表面毒化, 可以通过吸附原子、合金或界面修饰的形式引入额外的金属或金属氧化物。表面毒化物种的去除通常通过双功能机制或电子效应来实现, 而改变的电子结构和吸附构型可引导选择性氧化生成高附加值产物。吴等人引入其他金属, 如铋 (Bi)、锑 (Sb)、镍 (Ni), 实现双金属或三金属合金化, 优化界面电子结构, 减弱中间体吸附强度, 抑制催化剂中毒, 从而提高催化电流和稳定性^[7]。此外, 由于载体工程设计可以直接影响金属分散度和界面电子转移, 有效防止金属聚集的同时提高催化剂比面积, 金属-载体强相互作用优化中间体的吸附, 去除 GEOR 过程金属表面的毒性中间体, 使催化剂表面再生, 具有提高催化电流和抗中毒能力, 被广泛用于催化剂调控工艺中^[8]。

除贵金属催化剂外, 非贵金属及其氧化物因成本低、资源丰富, 在碱性介质下表现出较优稳定性, 成为贵金属体系的重要补充, 并逐渐在载体设计中发挥关键作用。最近研究报道表明, 非贵氧化物做载体时, 中性条件下实现 DHA 等高附加值产品, C3 产物总选择性超过 90%^[9]。这些工作对于 GEOR 实现目标高值产物高选择性和高活性领域研究奠定了理论基础。

除组成外, 催化剂结构的创新同样是催化剂设计的另一重要的突破。GEOR 反应过程复杂, 产物繁多且目标产物选择性较差, 如何根据目标产物设计催化剂结构, 使得甘油的氧化按照理想反应路径高效持续地进行是甘油电化学转化的核心问题。GEOR 是一种结构敏感反应, 其选择性高度依赖于催化剂表面上的吸附构型。研究表明, 通过晶面调控可以显著提高催化性

能^[10]。例如, Pt(100)做电极时甘油氧化仅生成 GLAD, 而 Pt(111)则更倾向于形成 GLAD、GLA 和 DHA, 这是由于 Pt(100)和 Pt(111)用于催化 GEOR 的反应中间体差异所致。在进行双金属合金化时这种晶面调控策略同样适用。在近年来, 在催化剂工艺优化层面, 构建多级结构、高熵表面工程以及原子级分散策略等微结构设计成为突破性能边界的关键途径。例如, 构建具有多组分结构的分级结构可以降低 GEOR 电位值, 改善电子传输效率, 提供高催化抗中毒能力。其中核壳结构是典型的分级策略, 由于核心和壳层的晶格参数不同, 存在晶格失配, 在界面层产生强晶格应变, 从而导致金属 d 带中心的改变。调节 d 带中心可以极大地影响甘油和氧化中间体的吸附, 进而改变催化活性和选择性。高熵表面工程与催化剂组分优化的合金组合类似, 将多种金属结合, 构建高熵合金纳米表面, 精准导向催化主反应路径, 副产物减少, 且具有高稳定性^[11]。原子级分散策略可以实现小尺寸颗粒均匀稳定分布, 实现更小的颗粒尺寸、更均匀的负载和更大的表面积, 因而催化活性更高。综上所述, 催化剂结构创新可增大比表面积、优化电荷传输路径及稳定活性位点, 实现催化产物高选择性和催化反应高活性, 为 GEOR 催化剂的优化工艺提供了普适性策略。

4 催化工艺条件的优化

为了 GEOR 实现高反应活性、高选择性与高稳定性, 在选定适配催化剂的基础上, 制备高附加值产物的催化工艺条件主要包括电解质组分酸碱性、甘油浓度、电位窗口以及反应温度等。

不同 pH 值条件下 GEOR 的反应路径不同。以金属基催化剂为例, 碱性条件(常用 NaOH 浓度为 $0.1\sim 1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)能有效促进反应动力学与 C3 产物选择性, 高浓度 OH⁻可促进甘油脱氢形成反应活性中间体(如 GLA), 抑制其他副反应, 提高目标产物甲酸选择性。值得注意的是, 甘油浓度通常控制在 $0.5\sim 2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 浓度过低会增加析氧副反应明显, 浓度过高则会导致传质受限。研究表明, 在低甘油浓度时, GEOR 主要产物为甲酸; 随着甘油浓度提高, 甲酸选择性逐渐降低, 而 GLA、LA 和 DHA 等 C2、C3 的选择性提高。显然, 对 GEOR 产物而言, 高甘油浓度更适合工业化生产高附加值产品。但甘油浓度过高将会显著降低催化转化率, 反应中生成的羧酸会消耗 OH⁻降低溶液 pH, 进而导致反应速率降低。

此外, 阳极电位窗口是 GEOR 反应路径与产物分布的主要调控参数。在低电位区间(如 $0.3\sim 0.6\text{ V}$

(vs.RHE)), 甘油转化动力学较低, C-C 键断裂能垒较高, 因而反应更倾向于保留含 C3 结构, 得到 DHA、GLA 等高值产物; 而在高电位区间($1.0\sim 1.5\text{ V}$ vs.RHE)), C-C 键更易断裂, 甘油更易于发生完全氧化生成甲酸、草酸等 C2 和 C1 小分子产物^[12]。这种电位依赖的微观机制是由反应中间体在催化剂表面的吸附构型不同所导致的, 进而使 GEOR 反应路径和产物选择性发生相应变化。催化工艺的另一个重要参数是反应温度。有文献报道, 反应温度可以通过改变 GEOR 反应能垒与传质效率影响催化反应性能。常见研究多控制在 $25\sim 60^\circ\text{C}$ 范围内, 适当提高反应温度可降低 C-C 键断裂能垒, 加速界面传质及电子转移速率, 提高催化反应动力学^[13]。适宜温度区间内更有利于保留 C3 生成高附加值产物, 而温度过高则有可能诱导催化剂发生相变从而导致催化剂失活。

综上所述, 催化工艺优化条件的核心在于构建催化剂、电解质碱性、甘油浓度、电位窗口以及温度协同的多维调控策略。该集成化方法可通过抑制副反应路径、降低反应能垒以及提升催化剂的稳定性等手段, 提高 GEOR 高附加值产物选择性和反应动力学。催化工艺条件的系统优化不仅能提高甘油转化动力学和目标产物的选择性, 还能为高值化产物的定向合成提供重要的工艺设计参数支持, 进而为生物质能的可持续发展提供理论依据。

5 挑战与未来研究方向

尽管 GEOR 研究取得显著进展, 其工业化应用仍受限于多方挑战, 主要包括催化剂长期稳定性不足、产物分离成本高及系统能量效率偏低等问题。阳极甘油氧化效率主要受甘油分子在催化剂活性位点的吸附构型、关键反应中间体与催化剂表面的键合强度以及电位诱导表面氧化层三个因素影响^[14]。因此, 通过优化催化剂设计工艺(如催化剂的结构和组成)和反应工艺条件(如施加的电位以及电解质组成), 能够有效调控反应路径、产物分布及甘油转化率。值得注意的是, 贵金属基催化剂虽然整体 GEOR 活性较高, 但在低电位下, 甘油易发生解离并形成强吸附的中间物种, 致使催化剂中毒失活。理论计算进一步证实了甘油分子在不同金属催化剂表面的吸附模式存在显著差异, 这种差异直接影响着产物的选择性分布。当前研究聚焦于开发非贵金属催化剂, 尤其是在甘油重整制氢和燃料电池等潜在应用领域。尽管这些非贵金属催化剂通常表现优于贵金属的稳定性, 但其应用仍面临过高电位的限制。

实际应用中,粗甘油中含有的杂质(如NaOH、甲醇、残留的催化剂及其他盐类)会干扰甘油电氧化活性、选择性和长期稳定性。因此,提高甘油电氧化效率,使甘油实现高效高值化仍旧是今后工作的重点。未来研究可先借助先进的合成、表征和计算工具设计低成本、高活性、高选择性和高稳定性的电催化剂,通过该过程实现催化剂设计工艺的优化。此外,催化反应条件参数优化是另一个可考虑的方向,如施加电位、溶液pH、温度和电解质组成。其中电解质组成可以改善电极-电解质界面工程,高电荷界面和离子的密集堆积能够有效调节中间体和反应物的吸附构型和能量,从而提升GEOR性能。

6 总结

GEOR作为生物质精炼的关键步骤,在催化剂的设计和催化工艺条件优化领域已取得了重要进展。通过改进催化剂制备工艺并精准调控反应工艺,甘油的转化产率和目标产物选择性均获得了提高,为发展兼具高活性、高选择性及高稳定性的甘油高值化转化技术奠定了坚实的理论基础。为实现更高效的甘油高值化,未来研究可借助先进的合成技术、表征手段和理论计算工具,协同研发具有高活性、高稳定性且低成本的新型催材料,并同步调控与之匹配的反应工艺条件。此外,紧密对接实际工业生产需求,构建高效、绿色的生产工艺,加速GEOR的产业化应用,从而为提升生物质资源价值、助力碳中提供关键技术支撑。

参考文献

- [1] 孟广海, 贺婷婷, 杨建斌. 生物柴油的制备工艺研究[J]. 精细与专用化学品, 2024, 32(12), 1-4
- [2] 李远征, 孟祥民. 甘油高效选择性氧化制备甘油酸综述[J]. 天津化工, 2025, 39(S1), 46-49.
- [3] 陈陆富. 生物质转化制备生物柴油的催化工艺条件探索[J]. 工程学研究. 2025, 4(4), 42-44.
- [4] 韩鑫宇, 师慧敏, 安欣, 等. 甘油高附加值选择性催化氧化技术研究进展[J]. 石油化工, 2025, 54(5), 701-707.
- [5] 冯辛, 郭可鑫, 贾春光, 等. 耦合甘油高选择性转化为甲酸盐与制氢的酸碱双电解液流动电解器[J]. 物理化学学报, 2024, 40(5), 37-40.
- [6] 李志伟, 高媛, 金华, 等. 甘油高值化转化中的电催化剂筛选及调控[J]. 化学研究与应用, 2023, 35(7), 1505-1513.
- [7] 吴建祥, 杨雪晶, 龚鸣. 甘油电催化氧化的研究进展: 催化剂、机理和应用[J]. 催化学报, 2022, 43(12), 2966-2986.
- [8] 邵明城, 尹宏峰. AuCu 负载型催化剂的制备及其甘油选择性催化氧化活性研究[J]. 化学通报, 2024, 87(8), 957-961.
- [9] 白一彤, 宋明洋, 李杰飞. 非贵金属基催化剂用于甘油电氧化的研究进展[J]. 无机盐工业, 2025, 57(4), 1-10.
- [10] 侯浩强, 杨峥, 徐俪菲, 等. (001)/(101)晶面暴露 TiO₂ 光催化氧化甘油制备甲酸研究[J]. 功能材料, 2023, 54(10), 10207-10215.
- [11] 于志奕, 方俊彦, 陈文尧, 等. Pt-Bi 界面结构调控及其催化甘油选择性氧化反应性能[J]. 化工学报, 2024, 75(10): 3568-3578.
- [12] 郭娇娇, 徐向亚, 刘东兵, 等. 电、光和光电催化甘油选择性氧化合成二羟基丙酮的研究进展[J]. 工业催化, 2023, 31(1): 8-14.
- [13] Linfeng Fan, Bowen Liu, Xi Liu, et al. Recent Progress in Electrocatalytic Glycerol Oxidation[J]. Energy Technology, 2021, 9(2), 2000804.
- [14] 柯义虎, 余小梅, 王学, 等. 介孔 CuO-CeO₂ 复合氧化物负载 Au 催化剂催化氧化甘油制备二羟基丙酮[J]. 化学反应工程与工艺, 2022, 38(06), 491-501.

版权声明: ©2026 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

