

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20161026

炭载体对 Pt-C 复合物非碱性条件下催化甘油氧化性能的影响

雷佳契, 段学志, 钱刚, 周兴贵

(化学工程联合国家重点实验室, 华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要: 采用等量浸渍法制备了具有相似平均粒径的活性炭 (AC) 和碳纳米管 (CNTs) 负载的 Pt 催化剂, 并比较研究了非碱性条件下两种催化剂催化甘油氧化反应的性能。结果表明, 炭载体对 Pt-C 复合物催化甘油氧化反应的活性、选择性和稳定性有重要影响。相对于 Pt/CNTs 催化剂, Pt/AC 催化剂中 Pt 4f 结合能较低, 导致其表面氧的覆盖度相对较高, 因而抑制了甘油的吸附, 降低了甘油氧化反应的初始活性; Pt/AC 催化剂会促进甘油醛进一步氧化成甘油酸以及 C₃ 产物的氧化断键; Pt/AC 催化剂失活的主要原因是氧中毒和中间产物的吸附, 而 Pt/CNTs 催化剂的失活主要是由于甘油酸的吸附堵塞 Pt 表面的活性位造成的。

关键词: 甘油; 氧化; Pt-C 复合物; 载体; 失活

中图分类号: TQ 203.2

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 02—0679—08

Effects of carbon support on glycerol oxidation over Pt-C composite catalysts in base-free conditions

LEI Jiaqi, DUAN Xuezhi, QIAN Gang, ZHOU Xingui

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Activated carbon (AC) and carbon nanotubes (CNTs) supported Pt catalysts with similar particle sizes prepared by incipient wetness impregnation method were used for study of base-free oxidation of glycerol. The results showed that carbon support of Pt-C composite catalysts had significant impact on reactivity, selectivity, and steady state of glycerol oxidation. Compared to Pt/CNTs catalyst, Pt/AC catalyst had a lower binding energy of Pt 4f leading to a higher oxygen coverage on catalyst surface which reduced glycerol adsorption and initial activity of glycerol oxidation. Pt/AC catalyst further favored oxidation of glyceraldehyde to glyceric acid and C—C bond cleavage of C₃ products. With regards to catalyst deactivation, oxygen poison and adsorption of intermediates were main factors to Pt/AC catalyst while blockage of Pt active sites by adsorption of glyceric acid was a significant contributor to Pt/CNTs catalyst.

Key words: glycerol; oxidation; Pt-C composite; support; deactivation

引 言

甘油是一种高度功能化的小分子, 被美国能源部定义为最为重要的 12 种生物质基平台分子之一^[1-2]。甘油可以通过多种途径, 如氧化、氢解、脱

水和酯化反应等转化为一系类高附加值的化工产品^[3-4]。其中, 甘油选择性催化氧化反应可以制备甘油醛、甘油酸和二羟基丙酮等高附加值精细化学品, 具有潜在的工业应用价值^[5-7]。该催化氧化过程通常在碱性条件下进行, 碱的添加尽管有利于提高催化

2016-07-21 收到初稿, 2016-12-16 收到修改稿。

联系人: 周兴贵。第一作者: 雷佳契 (1987—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21306046); 化学工程联合国家重点实验室开放课题项目 (SKL-ChE-15C03)。

Received date: 2016-07-21.

Corresponding author: Prof. ZHOU Xingui, xgzhou@ecust.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21306046) and the Open Project of State Key Laboratory of Chemical Engineering (SKL-ChE-15C03).

剂的活性以及调变产物的选择性,但也会导致部分产物以盐类的形式存在,需要通过进一步的中和、酸化等步骤以获得酸类产品,从而增加了工艺的复杂性和生产成本等^[4,8]。非碱性条件下甘油选择性催化氧化过程由于工艺相对简单、绿色环保等,因而近年来受到了研究者的广泛关注^[9-20]。

非碱性条件下,甘油选择性氧化催化剂主要集中于负载型的 Au 基^[9,11-12]、Pd 基^[13-14]和 Pt 基^[15-20]等催化剂,其中 Pt 基催化剂表现出较高的活性和 C₃ 产物总选择性。大量的研究表明^[16-20],Pt 基催化剂上甘油选择性氧化性能高度敏感于 Pt 纳米颗粒的几何结构和电子结构。此外,载体的选择也显著地影响了负载型 Pt 纳米催化剂的甘油氧化性能。相对于传统的金属氧化物等载体,炭载体具有独特的物理化学性质,如优良的电子传导性、耐酸碱性、可调的表面化学特性等^[21],因而在甘油选择性氧化反应中得到了广泛的应用^[16-20]。研究表明^[15,17-18],不同的炭载体或同一炭载体经过不同的表面改性会导致负载的 Pt 纳米催化剂具有不同的甘油选择性氧化性能。通常当载体改变时,其负载的 Pt 纳米颗粒的粒径也会发生变化^[22-23]。因此,排除粒径效应的影响有利于阐明 Pt/C 催化甘油选择性氧化中载体效应的内因。

本文分别以活性炭(AC)和封闭的碳纳米管(CNTs)为载体,采用等量浸渍法制备具有相同负载量的 Pt 纳米催化剂,并将粒径相似的两种催化剂用于非碱性条件下甘油的选择性氧化,结合多种催化剂表征手段阐明载体对负载 Pt 纳米催化剂的甘油氧化活性、选择性以及稳定性的影响。

1 实验材料和方法

1.1 催化剂制备

分别以 AC 和 CNTs 为载体、氯铂酸为 Pt 前体,采用等量浸渍法制备具有相同负载量(5%,质量分数)的 Pt 基催化剂。浸渍后的样品在室温下静置 12 h,然后置于 80℃ 烘箱内干燥 12 h,最后在 200℃ 的氢气气氛(30 ml·min⁻¹)中还原 3 h 并用 0.92% (体积分数) O₂/Ar 气体钝化 0.5 h 后待用。

1.2 催化剂表征

1.2.1 N₂ 物理吸附 N₂ 物理吸附(N₂-BET)在全自动比表面积及孔隙度吸附仪 ASAP 2020 (Micromeritics 公司,美国)上进行。取一定量的样品(约 0.1 g),在 200℃ 和 133.322 Pa 真空条件下脱气 6 h,然后在液氮(-196℃)环境中测定样品

的氮气吸附-脱附曲线。

1.2.2 CO 化学吸附 Pt 的分散度通过 CO 的化学吸附来表征分析,在全自动化学吸附仪 Autochem 2920 (Micromeritics 公司,美国)上进行。取一定量的 Pt 催化剂于石英管内,在 250℃、H₂/Ar 气氛(30 ml·min⁻¹)中还原 2 h,然后切换成 Ar 气在 280℃ 下吹扫 30 min。将样品冷却至室温后,用 CO 进行脉冲吸附,直至脉冲吸附峰面积不变为止。通过吸附的 CO 量计算 Pt 的分散度,其中假设 Pt/CO 吸附比为 1:1。

1.2.3 热重分析 Pt 基催化剂中金属的含量通过 SDT-Q600 型热重分析仪(TA 公司,美国)分析得到。热重分析(TGA)中以空气作为载气(流量为 50 ml·min⁻¹),温度范围为 20~800℃,升温速率为 5℃·min⁻¹。根据催化剂燃烧后剩余质量与空白载体燃烧后剩余质量的差值计算 Pt 的负载量^[24-26]。

1.2.4 高分辨率透射电子显微镜 Pt 催化剂的微观形貌以及颗粒尺寸均采用 JEM-2100F 型高分辨率透射电子显微镜(JOEL 公司,日本)表征。采用的操作电压为 200 kV,仪器的点分辨率为 0.23 nm,线分辨率为 0.14 nm。取少量粉末样品置于无水乙醇中,在超声中分散一定时间,然后将悬浮液滴加到微栅(CNTs 相关样品)或碳膜(AC 负载的 Pt 催化剂)上,待乙醇挥发后进行表征。

1.2.5 X 射线光电子能谱 Pt 催化剂的表面组成以及价态分布采用 XSAM-800 型(Kratos 公司,英国)X 射线光电子能谱仪(XPS)进行分析,Al K_α 射线($h\nu=1486.6$ eV),高压 14.0 kV,功率 300 W,通能 93.9 eV,样品在表征前均在惰性气氛保存及操作。所有样品的结合能均以 C1s (284.6 eV) 为基准进行校正。

1.2.6 电感耦合等离子发射光谱 反应液中 Pt 含量采用 IRIS 1000 型电感耦合等离子发射光谱仪(Thermo Elemental 公司,美国)进行检测。将样品溶解在新配制的王水中,放入微波消解仪充分溶解,消解至澄清透明溶液后稀释至一定浓度进行分析。

1.3 甘油氧化反应考评

1.3.1 甘油氧化反应 甘油的催化氧化反应在三口烧瓶中进行,首先加入 0.1 g·ml⁻¹ 的甘油水溶液 30 ml 和一定量的新鲜催化剂,持续搅拌,将温度升至 60℃ 并保持恒温,然后通入 O₂ (流量为 150 ml·min⁻¹),并开启冷凝水,开始反应。每隔一定时间取样,样品经 0.22 μm 针头式过滤器过滤后用

超纯水稀释至所需倍数, 进入高效液相色谱分析。反应结束后, 分离催化剂和反应液, 称量剩余反应液的质量, 计算转化率与选择性。

1.3.2 产物分析 采用高效液相色谱 (Agilent 1100 series) 对反应物和产品进行分析。所用的色谱柱为有机酸色谱柱 (BP-OA, 2000-0, 300 mm×7.8 mm), 柱温 80℃; 流动相为 0.1% (质量分数) 的磷酸水溶液, 流速为 $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 检测器为二极管阵列检测器 (DAD) 以及示差检测器 (RID), 检测波长为 210 nm。

首先分别检测甘油氧化产物及其标样的 DAD 响应信号, 并比较其对应的保留时间, 从而确定各

物质的归属。然后, 在此基础上, 使用外标法计算液相产品中各组分的浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 Pt/AC 和 Pt/CNTs 催化剂上甘油氧化性能的比较

分别采用等量浸渍法制备了以 AC 和 CNTs 为载体、具有相同负载量 (5%, 质量分数) 的 Pt 纳米催化剂 (Pt/AC 和 Pt/CNTs)。两种催化剂的高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 表征结果和结构性质如图 1 和表 1 所示。从中可以看出, 两种催化剂具有相似的平均粒径, 且 Pt/CNTs 催化剂的分

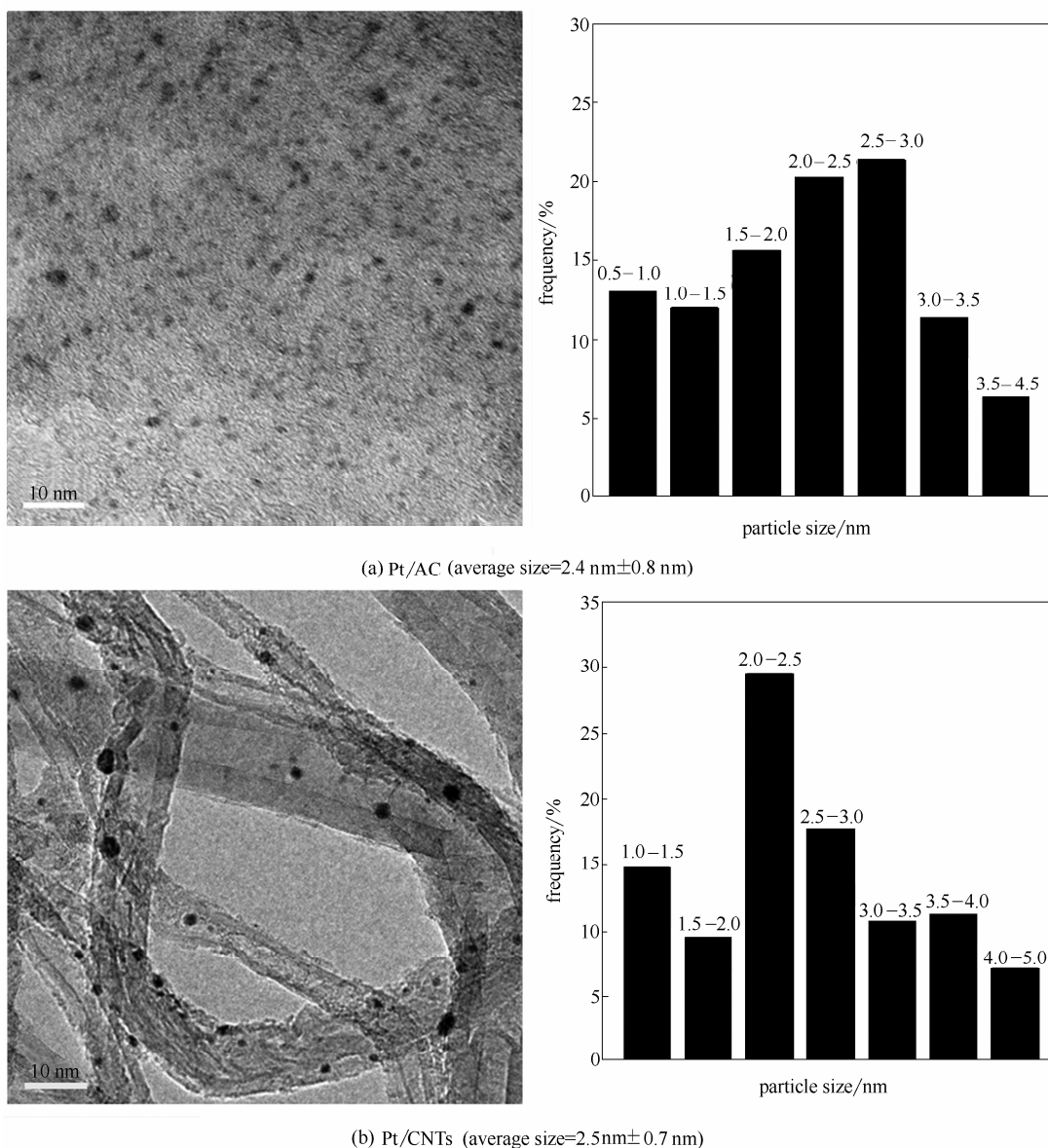


图 1 Pt/AC 和 Pt/CNTs 催化剂的 HRTEM 及相应的粒径分布

Fig.1 Typical HRTEM images and corresponding size distribution of Pt/AC and Pt/CNTs catalysts

表 1 Pt 催化剂的表征结果

Table 1 Characterization of support and Pt catalysts

Sample	Specific surface area /m ² · g ⁻¹	Total pore volume /cm ³ · g ⁻¹	Micropore volume /cm ³ · g ⁻¹	Pt loading ^① /%	Pt dispersion ^② /%	d ^③ /nm
AC	828	0.471	0.315	—	—	—
CNTs	212	0.801	—	—	—	—
Pt/AC	777	0.493	0.251	4.75(4.68 ^④)	20.5	2.4
Pt/CNTs	174	0.765	—	4.90(4.78 ^④)	25.0	2.5

① Obtained by TGA. ② Determined by CO adsorption. ③ Estimated by HRTEM. ④ Representing Pt loadings of used catalysts.

散度比 Pt/AC 的略大, 这表明 Pt/AC 催化剂中大部分 Pt 纳米颗粒位于 AC 的外表面。此外, 由 N₂ 物理吸附的结果也可以看出, 负载 Pt 后 AC 的微孔体积稍有降低, 且孔径分布变化较小^[17], 这进一步表明大部分的 Pt 纳米颗粒负载于 AC 的外表面。

图 2 显示了在非碱性条件下两种相似粒径的 Pt/AC 和 Pt/CNTs 催化剂上甘油氧化反应的转化率随时间的变化情况。可以很明显地看出, 两种催化剂上甘油氧化反应的活性相差很大。在 Pt/AC 催化剂上, 甘油氧化反应的初始速率较低, 仅为 0.42 mol · h⁻¹ · (g Pt)⁻¹。相比之下, Pt/CNTs 催化剂上甘油氧化反应的初始反应速率较高, 达到了 1.28 mol · h⁻¹ · (g Pt)⁻¹, 而且, 甘油的转化率随时间的增加增长较快, 6 h 后具有比 Pt/AC 催化剂上高得多

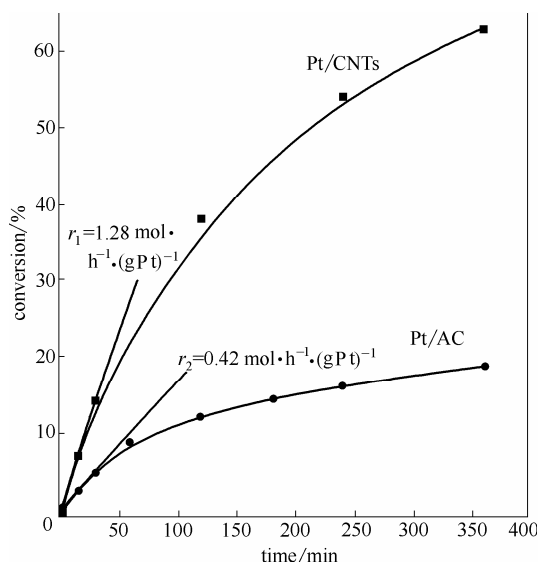


图 2 Pt/AC 和 Pt/CNTs 催化剂上不同反应时间时甘油的转化率

Fig.2 Glycerol conversion as function of time over Pt/AC and Pt/CNTs catalysts [reaction conditions: 30 ml glycerol aqueous solution (0.1 g · ml⁻¹), glycerol/Pt molar ratio 890, T=60 °C, F_{O₂}=150 ml · min⁻¹]

的转化率。前面催化剂的表征结果表明两种催化剂具有相似的粒径且 Pt 纳米颗粒主要位于 AC 的外表面, 因此, 可以认为粒径效应以及两种载体的结构差异不是影响其活性的主要因素。

活性炭和碳纳米管不同的表面化学性质可能会改变负载贵金属的电子结构, 进而影响其催化性能^[27]。因此, 采用 XPS 表征了两种催化剂中 Pt 的电子结构, 结果如图 3 所示。通过对 XPS 谱图中 Pt 4f 峰进行分峰拟合, 可以得到 3 对峰, 分别对应于零价态 Pt、Pt²⁺和 Pt⁴⁺。表 2 列出了 Pt/AC 和 Pt/CNTs 催化剂中 Pt 4f 结合能及不同价态 Pt 原子的相对含量。可以看出, 两种催化剂均含有较大比例的零价态 Pt; 相对而言, Pt/CNTs 催化剂中零价态 Pt 的数量更多, 并且其结合能较高。通常认为, 甘油催化氧化反应中, 零价态的 Pt 是其主要活性位。一方面, 零价态 Pt 数量的增加有利于提高甘油氧化反应的速率; 另一方面, 零价态 Pt 结合能的提高有利于促进甘油氧化反应中的决速步骤——羟基脱氢反应速率的提高^[6, 28]。因此, Pt/CNTs 催化剂表现

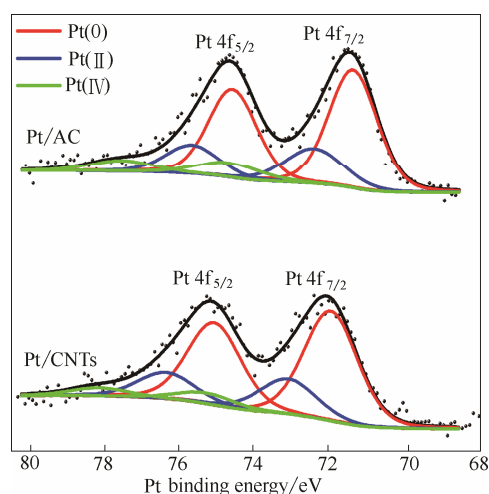


图 3 Pt/AC 和 Pt/CNTs 催化剂 Pt 4f 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra for Pt 4f regions of Pt/AC and Pt/CNTs catalysts

表 2 Pt/AC 和 Pt/CNTs 催化剂中 Pt 4f 的结合能及不同价态 Pt 原子的相对含量

Table 2 Binding energies and relative intensity of Pt species obtained from curve-fitted XPS spectra for Pt catalysts

Catalyst	Pt ⁰ /eV		Pt ²⁺ /eV		Pt ⁴⁺ /eV		Relative intensity/%		
	4f _{7/2}	4f _{5/2}	4f _{7/2}	4f _{5/2}	4f _{7/2}	4f _{5/2}	Pt ⁰	Pt ²⁺	Pt ⁴⁺
Pt/AC	71.4	74.6	72.5	75.8	74.7	77.6	65.9	23.5	10.6
Pt/CNTs	71.9	75.1	73.1	76.4	75.3	78.2	69.5	23.3	7.2

出比 Pt/AC 催化剂更高的甘油氧化活性。

甘油具有伯位和仲位两种羟基官能团, 通过催化氧化可以得到多种产物。由表 3 的结果可以看出, Pt/AC 和 Pt/CNTs 两种催化剂上甘油氧化反应的产物分布类似, 主要产物均为甘油醛 (GLYD)、甘油酸 (GLYA) 和二羟基丙酮 (DHA), 其中又以伯位的氧化产物为主; 次要产物为羟基丙酮酸 (HA) 和一些氧化断键产物, 如乙醇酸 (GLYCA) 和 C₁ 气相产物。此外, 在反应液中还检测到了少量的亚酒石酸 (TA) 和草酸。由于甘油氧化反应产物的选择性随着甘油转化率的增加而不断变化, 因此为了考察两种载体对甘油氧化反应中产物选择性的影响, 表 3 比较了相同转化率下两种催化剂上的产物分布。相对而言, Pt/CNTs 催化剂有利于 GLYD 的生成, 而 Pt/AC 催化剂则有利于 GLYD 的进一步氧化生成 GLYA。另外, Pt/AC 催化剂上 C₃ 产物的总选择性相对较低, 即其会导致 C₃ 产物的进一步氧化断键生成 C₂ 和 C₁ 产物。这可能是由于具有相对较低 Pt 4f 结合能的 Pt/AC 催化剂更容易吸附氧, 因而催化剂表面氧的相对覆盖度较大, 从而导致产物的进一步氧化。

表 3 非碱性条件下 Pt 催化剂上甘油氧化反应的产物分布
Table 3 Product selectivities of glycerol oxidation over Pt catalysts under base-free conditions

Catalyst	S_{GLYA}	S_{GLYD}	S_{DHA}	S_{GLYCA}	S_{HA}
Pt/AC	0.25	0.21	0.16	0.03	0.01
Pt/CNTs	0.18	0.60	0.12	0.02	0.01

Note: Reaction conditions: 30 ml glycerol aqueous solution (0.1 g · ml⁻¹), glycerol/Pt molar ratio 890, T=60°C, F_{O₂}=150 ml · min⁻¹, glycerol conversion = 15%.

2.2 Pt/AC 和 Pt/CNTs 催化剂失活行为分析

由图 2 可以看出, 反应 30 min 后, Pt/AC 和 Pt/CNTs 催化剂上甘油氧化反应的速率均逐渐降低, 表明催化剂可能存在失活现象^[17]。前人的研究^[29-31]结果表明, 醇氧化反应中催化剂失活主要是由以下几个因素导致的: 催化剂颗粒的长大、贵金属的流失、氧中毒以及副产物的吸附等。首先, 对反应后的两种催化剂进行了 HRTEM 表征, 结果如图 4 所示, 从中可以看出, Pt 纳米颗粒的尺寸仅出现了轻微的增加。其次, 对反应后两种催化剂中 Pt 的负载量进行了表征 (表 1), 结果表明反应前后催化剂中 Pt 的负载量接近; 此外, 反应后的反应液中也未检测到 Pt, 这表明反应过程中基本不存在 Pt 的流失。基于此, 可以认为催化剂的失活主

要不是由催化剂颗粒的长大以及反应中 Pt 的流失引起的。

为了考察催化剂的失活是否是由氧中毒造成的, 首先对 Pt/AC 和 Pt/CNTs 两种催化剂进行了 30 min 的氧气预处理, 然后再在相同的条件下考察了其催化氧化甘油的性能, 结果如图 5 所示。对于 Pt/AC 催化剂, 氧气预处理 30 min 后其催化活性显著降低; 而对于 Pt/CNTs 催化剂, 氧气预处理前后其催化氧化甘油的活性相当, 这表明氧气预处理对其影响甚微。这可能是由于 Pt/AC 催化剂中零价态的 Pt 具有相对较低的 Pt 4f 结合能, 其更容易吸附氧。当催化剂进行氧气预处理后, 其表面较多的活性位会被氧覆盖, 从而抑制了甘油的吸附, 导致甘油氧化反应初始速率的降低。为了证实此推测, 将经过氧气预处理的 Pt/AC 催化剂在反应 4 h 后停止通氧气改用氩气吹扫 2 h, 然后再切换成氧气进行反应, 结果其甘油氧化活性会增加。这表明经过氩气吹扫后, Pt/AC 催化剂表面吸附的部分氧可以被除去, 使表面活性位重新暴露。氧气预处理的实验结果表明, 氧中毒可能会造成 Pt/AC 催化剂的失活, 但并不是导致 Pt/CNTs 失活的主要原因。

另外, 对反应后的两种催化剂进行了 XPS 表征, 结果列于表 4 中。经过甘油氧化反应后, 两种催化剂中 Pt 4f 结合能均有所降低, 这可能是由于催化剂吸附了中间产物导致的; 并且 Pt/CNTs 的降低值更大, 其 Pt⁰ 的 4f_{7/2} 值由 71.9 eV 降低到 71.7 eV, 这表明 Pt/CNTs 可能吸附了更多的中间产物。为了探究反应中间产物对 Pt 结合能的影响, 将 Pt/CNTs 催化剂在 5.0% (质量分数) 甘油酸水溶液中搅拌 2 h, 然后测定其结合能, 结果也列于表 4 中。可以看出, Pt⁰ 的 4f_{7/2} 值由处理前的 71.9 eV 降低到了 71.6 eV。这证实了中间产物的吸附会导致 Pt 结合能的降低, 同时也预示着中间产物的吸附可能是导致 Pt/CNTs 催化剂失活的主要原因。

甘油催化氧化反应中生成的 GLYA、GLYCA 和

表 4 反应后 Pt 催化剂中 Pt 4f 的结合能
Table 4 Binding energies of Pt species obtained from curve-fitted XPS spectra for used Pt catalysts

Catalyst	Pt ⁰ /eV		Pt ²⁺ /eV		Pt ⁴⁺ /eV	
	4f _{7/2}	4f _{5/2}	4f _{7/2}	4f _{5/2}	4f _{7/2}	4f _{5/2}
used Pt/AC	71.3	74.5	72.4	75.7	74.6	77.5
used Pt/CNTs	71.7	74.8	72.8	76.0	75.0	77.9
Pt/CNTs after pretreatment with 5.0% (mass) GLYA aqueous solution	71.6	74.7	72.7	76	74.9	78.1

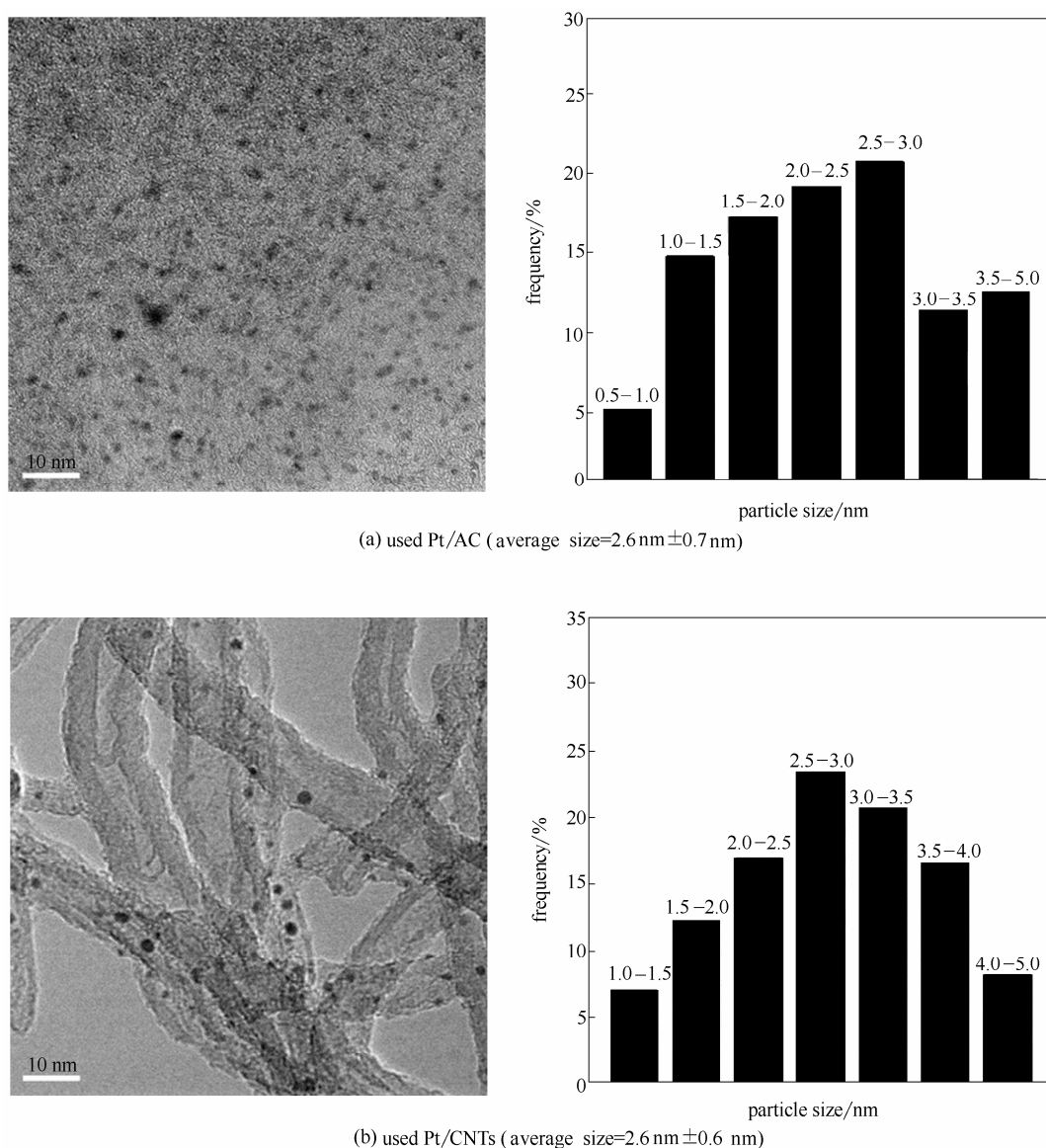


图 4 反应后催化剂的 HRTEM 及粒径分布

Fig.4 Typical HRTEM images and corresponding size distribution of used Pt/AC and Pt/CNTs catalysts

TA 等酸产物具有很强的螯合作用, 比较容易吸附在 Pt 金属表面, 进而可能会覆盖催化剂表面的活性位导致其催化活性的降低。为了探究反应中间产物对 Pt/CNTs 催化剂性能的影响, 将一定量的这些酸产物添加到初始反应液中, 进而考察了 Pt/CNTs 催化剂的性能, 结果如图 6 所示。当反应液中添加 1.0% (质量分数) GLYCA 时, Pt/CNTs 催化剂的甘油氧化活性几乎未受影响; 而当添加 1.0% (质量分数) TA 时, Pt/CNTs 催化剂上甘油氧化活性显著降低。值得注意的是, 仅添加 0.1% (质量分数) GLYA 就会导致 Pt/CNTs 催化剂上甘油氧化活性的大幅度降低; 进一步将初始反应液中 GLYA 的添加量增加到

1.0% (质量分数) 时, Pt/CNTs 催化剂的活性非常低, 反应 4 h 后甘油的转化率不到 3%。这些结果表明甘油酸的存在会严重影响 Pt/CNTs 催化剂的甘油氧化活性。实际的反应过程中, 反应液中甘油酸量会随着反应的进行而不断增加, 因此会导致催化剂的逐步失活。

3 结 论

采用等量浸渍法制备了具有相似平均粒径的 Pt/CNTs 和 Pt/AC 催化剂, 并将其用于非碱性条件下催化氧化甘油。主要结论如下。

(1) Pt/CNTs 催化剂具有较高的 Pt 4f 结合能和

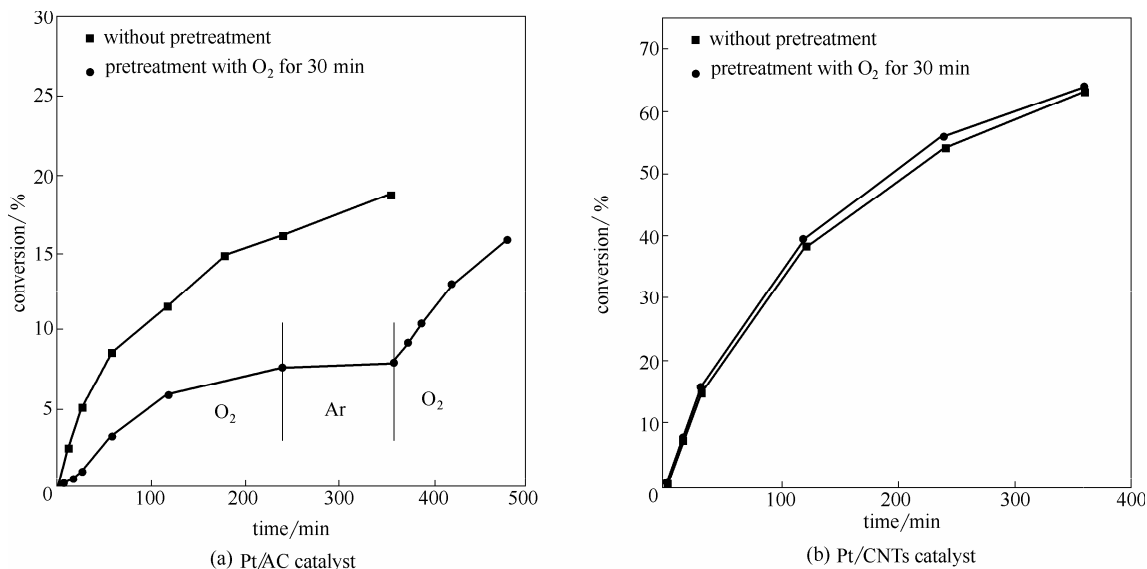


图5 氧气预处理前后 Pt 催化剂上甘油氧化反应结果

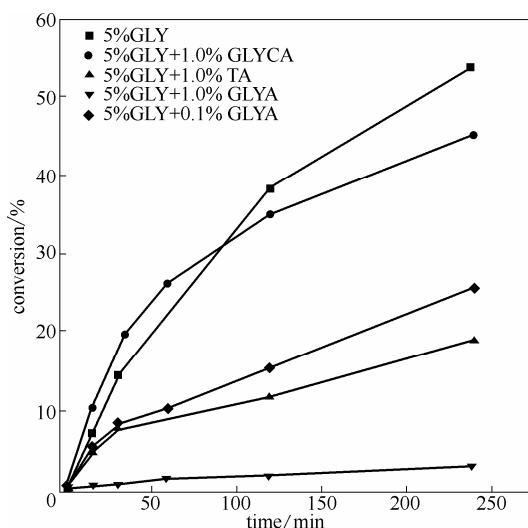
Fig.5 Glycerol conversion as function of time over Pt catalysts without and after pretreatment with O₂

图6 添加不同产物后 Pt/CNTs 催化剂上甘油氧化反应结果

Fig. 6 Glycerol conversion as function of time over Pt/CNTs catalysts with addition of different products

更多的零价态 Pt 纳米粒子, 因而该催化剂上甘油氧化的初始活性约为 Pt/AC 上的 3 倍。

(2) Pt/AC 催化剂比 Pt/CNTs 催化剂更容易吸附氧, 从而促进了甘油醛进一步氧化成甘油酸以及 C₃ 产物的氧化断键。

(3) Pt/AC 和 Pt/CNTs 催化剂的失活主要不是由催化剂颗粒的长大以及反应中 Pt 的流失引起的。氧中毒和反应中间产物的吸附是导致 Pt/AC 催化剂失活的主要原因; 而甘油酸的强吸附堵塞催化剂表面的活性位则导致了 Pt/CNTs 催化剂的失活。

References

- [1] HUBER G W, IBPERRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. Chem. Rev., 2006, **106**(9): 4044-4098.
- [2] BEHR A, EILTING J, IRAWADI K, *et al.* Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol[J]. Green Chem., 2008, **10**(1): 13-30.
- [3] CZERNIK S, FRENCH R, FEIK C, *et al.* Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, **41**: 4209-4215.
- [4] ZHOU C H, BELTRAMINI N J, FAN Y X, *et al.* Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals[J]. Chem. Soc. Rev., 2008, **37**(3): 527-549.
- [5] KATRYNIOK B, KIMURA H, SKRZYNSKA E, *et al.* Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals[J]. Green Chem., 2011, **13**(8): 1960-1979.
- [6] DAVIS W R, TOMSHO J, NIKAM S, *et al.* Inhibition of HIV-1 reverse transcriptase-catalyzed DNA strand transfer reactions by 4-chlorophenylhydrazones of mesoxalic acid[J]. Biochemistry, 2000, **39**(46): 14279-14291.
- [7] KIMURA H, TSUTO K. Catalytic synthesis of DL-serine and glycine from glycerol[J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1993, **70**(10): 1027-1030.
- [8] ZOPE B N, HIBBITTS D D, NEUROCK M, *et al.* Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis[J]. Science, 2010, **330**(6000): 74-78.
- [9] VILLA A, VEITH G M, PRATI L. Selective oxidation of glycerol under acidic conditions using gold catalysts[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, **49**(26): 4499-4502.
- [10] TSUJI A, RAO K T V, NISHIMURA S, *et al.* Selective oxidation of glycerol by using a hydrotalcite-supported platinum catalyst under atmospheric oxygen pressure in water[J]. ChemSusChem, 2011, **4**(4): 542-548.

- [11] 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.
- [12] 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]. Chinese J. Catal., 2015, **36**(9): 1543-1551.
- [13] BRETT G L, HE Q, HAMMOND C, *et al.* Selective oxidation of glycerol by highly active bimetallic catalysts at ambient temperature under base-free conditions[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2011, **50**(43): 10136-10139.
- [14] HIRASAWA S, WATANABE H, KIZUKA T, *et al.* Performance, structure and mechanism of Pd-Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone[J]. J. Catal., 2013, **300**: 205-216.
- [15] GARCIA R, BESSON M, GALLEZOT P. Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals[J]. Appl. Catal. A: Gen., 1995, **127**(1/2): 165-176.
- [16] LEI J Q, DUAN X Z, QIAN G, *et al.* Size effects of Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes for selective oxidation of glycerol in a base-free condition[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, **53**(42): 16309-16315.
- [17] LEI J Q, DUAN X Z, QIAN G, *et al.* Insights into activated carbon-supported platinum catalysts for base-free oxidation of glycerol[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2016, **55**(2): 420-427.
- [18] RODRIGUES E G, PEREIRA M F, CHEN X W, *et al.* Selective oxidation of glycerol over platinum-based catalysts supported on carbon nanotubes[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, **52**(49): 17390-17398.
- [19] GAO J, LIANG D, CHEN P, *et al.* Oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over Pt/AC and Pt/MWNTs catalysts[J]. Catal. Lett., 2009, **130**(1/2): 185-191.
- [20] DAN L, GAO J, WANG J H, *et al.* Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts[J]. Appl. Catal. B: Environ., 2011, **106**: 423-432.
- [21] SERP P, CORRIAS M, KALCK P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis[J]. Appl. Catal. A: Gen., 2003, **253**(2): 337-358.
- [22] ROY A K, HSIEH C T. Pulse microwave-assisted synthesis of Pt nanoparticles onto carbon nanotubes as electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2013, **87**: 63-72.
- [23] ZENG J H, SU F B, LEE J Y, *et al.* Method for preparing highly dispersed Pt catalysts on mesoporous carbon support[J]. J. Mater. Sci., 2007, **42**: 7191-7197.
- [24] ZHANG M Y, NIE R F, WANG L, *et al.* Selective oxidation of glycerol over carbon nanofibers supported Pt catalysts in a base-free aqueous solution[J]. Chem. Commun., 2015, **59**: 5-9.
- [25] LI Y, ZAERA F. Sensitivity of the glycerol oxidation reaction to the size and shape of the platinum nanoparticles in Pt/SiO₂ catalysts[J]. J. Catal., 2015, **326**: 116-126.
- [26] KNUPP S L, LI W Z, PASCHOS O, *et al.* The effect of experimental parameters on the synthesis of carbon nanotube/nanofiber supported platinum by polyol processing techniques[J]. Carbon, 2008, **46**(10): 1276-1284.
- [27] CHEN W Y, JI J, DUAN X Z, *et al.* Unique reactivity in Pt/CNTs catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. Chem. Commun., 2014, **50**: 2142-2144.
- [28] CARRETTIN S, MCMORN P, JOHNSTON P, *et al.* Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, **5**(6): 1329-1336.
- [29] MALLAT T, BAIKER A. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions[J]. Catal. Today, 1994, **19**(2): 247-283.
- [30] MARKUSSE A P, KUSTER B F M, KONINGSBERGER D C, *et al.* Platinum deactivation: *in situ* EXAFS during aqueous alcohol oxidation reaction[J]. Catal. Lett., 1998, **55**(3): 141-145.
- [31] BESSON M, GALLEZOT P. Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts[J]. Catal. Today, 2000, **57**: 127-141.