

# CeO<sub>2</sub> 修饰的 Cu/AC 催化丙三醇 转化制乳酸的研究

张俊杰<sup>1,2</sup>, 郑家宝<sup>2</sup>, 洪培萍<sup>2</sup>, 麦裕良<sup>2</sup>, 胡伟<sup>2\*</sup>

(1. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 广东省石油与精细化工研究院, 广东省工业表面活性剂重点实验室, 广东 广州 510665)

**摘要:**采用等体积浸渍法制备 CeO<sub>2</sub> 修饰的 Cu/AC 催化剂, 利用 N<sub>2</sub> 物理吸附、X 射线粉末衍射和 H<sub>2</sub> 程序升温还原等表征手段对 Cu 基催化剂进行表征。结果表明, Cu 基催化剂的主要活性组分为 Cu 纳米粒子; 此外, CeO<sub>2</sub> 和 Cu 之间有着较强的相互作用。在 N<sub>2</sub> 气氛下, 以 KOH 为碱性添加剂, 考察了 Cu 基催化剂在丙三醇水相催化转化制乳酸反应中的催化性能。结果表明, 以 CeO<sub>2</sub> 修饰 Cu/AC 可显著提高催化剂的催化性能。同时考察了反应温度和反应时间对 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC 催化剂催化性能的影响。以 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 为催化剂, 在 220°C 下反应 4 h, 丙三醇转化率为 100%, 乳酸选择性达 85.7%。

**关键词:**催化脱氢; Cu 基催化剂; 二氧化铈; 丙三醇; 乳酸

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0126-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.026

## Catalytic conversion of glycerol to lactic acid over CeO<sub>2</sub> modified Cu/AC catalysts

ZHANG Jun-jie<sup>1,2</sup>, ZHENG Jia-bao<sup>2</sup>, HONG Pei-ping<sup>2</sup>, MAI Yu-liang<sup>2</sup>, HU Wei<sup>2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Renewable Energy of CAS, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Industrial Surfactant, Guangdong Research Institute of Petrochemical and Fine Chemical Engineering, Guangzhou 510665, China)

**Abstract:** CeO<sub>2</sub> modified Cu/AC catalysts are prepared by the incipient-wetness impregnation method, and characterized by N<sub>2</sub> physical adsorption, X-ray powder diffraction and H<sub>2</sub> temperature programmed reduction. The characterization results indicate that Cu nanoparticles are the main active species of the Cu-based catalysts, and there exists strong interaction between CeO<sub>2</sub> and Cu nanoparticles. In the nitrogen atmosphere, the Cu-based catalysts are evaluated for the catalytic conversion of glycerol to lactic acid in an aqueous media with KOH as the additive. Reaction results show the modification with CeO<sub>2</sub> can significantly improve the catalytic performance of Cu/AC. Effects of reaction temperature and reaction time on the catalytic performance of Cu-CeO<sub>2</sub>/AC are studied. The conversion of glycerol achieves 100% and the selectivity of lactic acid reaches 85.7% when the reaction has been conducted at 220°C over Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 catalyst for 4 h.

**Key words:** catalytic dehydrogenation; Cu-based catalysts; CeO<sub>2</sub>; glycerol; lactic acid

乳酸是一种重要的高附加值精细化学品, 广泛应用于食品、医药和化妆品等领域; 此外, 乳酸还可用作单体合成聚乳酸, 进而生产生物可降解塑料<sup>[1]</sup>。目前, 工业上主要是以糖为原料, 采用发酵法来制备乳酸。然而, 发酵法存在耗时长、分离提纯过程复杂和生产成本高等缺点<sup>[2]</sup>。故有待发展绿色高效的新方法来合成乳酸。

丙三醇为制备生物柴油过程中的副产物。生物柴油制备的快速扩张导致市场上过量供应丙三醇<sup>[3]</sup>。将丙三醇转化为高附加值化学品受到了广泛关注<sup>[4]</sup>。丙三醇催化脱氢转化制乳酸是合成乳

酸的一个新的绿色方法, 该法不需要消耗氧化剂或还原剂, 还副产 H<sub>2</sub>。因此, 研究丙三醇的催化脱氢转化制乳酸具有重要的意义。

在无外加 O<sub>2</sub> 条件下, 将丙三醇转化为乳酸的反应体系主要分为 3 类: 碱性水热法、均相催化法和多相催化法。碱性水热法以 NaOH 或 KOH 等碱为催化剂, 缺点是反应需要在高温下进行<sup>[3]</sup>。均相催化法以 Ir<sup>[5]</sup>、Ru<sup>[6]</sup> 和 Fe<sup>[7]</sup> 等金属的络合物为催化剂; 但金属络合物催化剂不易与反应体系分离, 不能循环使用。而多相催化法则无上述缺点, 多相催化丙三醇转化制乳酸的研究受到广泛重视。多相催化法

收稿日期: 2019-11-27; 修回日期: 2020-07-06

基金项目: 中国科学院可再生能源重点实验室开放基金项目(Y807kd1001); 广东省科学院发展专项资金项目(2018GDASCX-0802)

作者简介: 张俊杰(1985-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为精细化工, xiaojie0127@163.com; 胡伟(1976-), 女, 博士, 研究员, 研究方向为精细化工, 通讯联系人, gracehz@126.com。

中催化体系主要分为贵金属催化剂和Cu基催化剂两大类。贵金属催化剂中的活性组分主要有Ir<sup>[8]</sup>、Pt<sup>[9]</sup>和Pd<sup>[10]</sup>等。但贵金属储量有限且价格昂贵,其进一步应用受到很大限制。而Cu为非贵金属,其价格便宜、储量丰富;此外,Cu还具有较好的脱氢活性。因此,研究Cu基催化剂上丙三醇的催化转化制乳酸较具优势,具有重要的意义。

目前,在丙三醇催化转化制乳酸反应中使用的Cu基催化剂主要有单金属Cu基催化剂和双金属Cu基催化剂两大类。针对单金属Cu基催化剂的研究较多,包含非负载型Cu<sub>2</sub>O<sup>[11]</sup>和Cu纳米粒子<sup>[12]</sup>,以及碳纳米纤维<sup>[13]</sup>、二氧化锆<sup>[14]</sup>、氧化镁<sup>[15]</sup>、水滑石<sup>[16]</sup>和二氧化铈<sup>[17]</sup>等载体负载的Cu或CuO。双金属Cu基催化剂中活性组分为CuPd<sup>[18]</sup>和CuAu<sub>x</sub><sup>[19-20]</sup>纳米粒子。综上,丙三醇催化转化制乳酸反应中Cu基催化剂的研究主要集中在单组分上,双金属Cu基催化剂的研究较少。CuAu<sub>x</sub>合金纳米粒子在丙三醇催化转化制乳酸反应中具有较佳的催化性能,但依然需使用贵金属组分。目前,仍不清楚非贵金属作为第二组分对Cu基催化剂在丙三醇催化转化制乳酸反应中催化性能的影响。因此,仍有待研发高效Cu基催化剂实现丙三醇的催化转化制乳酸。

笔者以CeO<sub>2</sub>修饰Cu/AC催化剂,研究了其在丙三醇水相催化转化制乳酸反应中的催化性能。考察了CeO<sub>2</sub>加入量、反应温度和反应时间等对Cu基催化剂催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

活性炭AC,200目,福建鑫森炭业股份有限公司生产;硝酸铜、氢氧化钾、丙三醇、1,2-丙二醇、无水乙醇、苯甲醇、甲酸、乙酸、浓硫酸,分析纯,广州化学试剂厂生产;硝酸铈、乳酸,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;甘油酸,分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司生产;实验用水为自制去离子水。

### 1.2 催化剂制备

采用等体积浸渍法制备Cu基催化剂。以Cu-CeO<sub>2</sub>/AC为例,具体的制备过程如下:称取一定量的硝酸铜和硝酸铈溶于去离子水中,在搅拌条件下加入2g活性炭,然后超声30min;静置24h后,将样品在110℃下烘12h,最后研磨过筛(80目)。通过改变硝酸铜和硝酸铈的添加量制备了Cu负载量

为20%和具有不同Ce/Cu摩尔比的20%Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-*n*,分别记为20%Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.1、20%Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.2、20%Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3和20%Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.4。20%Cu/AC和CeO<sub>2</sub>/AC采用上述方法制备,仅加入相应的金属前驱体。在反应和表征前,将催化剂在10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气氛中于350℃还原3h来活化催化剂。

### 1.3 催化剂表征

Brunauer-Emmett-Teller比表面积采用N<sub>2</sub>物理吸附法在美国康塔仪器公司生产的QUADRASORB SI型全自动比表面积与孔隙度分析仪上进行测定。测定时,催化剂样品的脱气温度为200℃,采用BET法计算样品比表面积。

X射线粉末衍射(XRD)在日本理学公司生产的D8 Rigaku 9000型X射线粉末衍射仪上测定,射线源为Cu K<sub>α</sub>,扫描速率为10°/min,扫描角度2θ为10~85°。

催化剂的H<sub>2</sub>程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)在美国康塔仪器公司生产的ChemStar型全自动化学吸附分析仪上测定。以10°/min的升温速率从室温升至700℃,使用热导池检测器检测H<sub>2</sub>消耗量。

### 1.4 催化反应与产物分析

催化反应在带有电子温度控制仪和机械搅拌的100 mL高压反应釜中进行。典型的反应过程如下:于100 mL高压反应釜中加入40 g 10%丙三醇水溶液、2.68 g KOH和0.4 g活化的催化剂,然后拧紧反应釜并用N<sub>2</sub>置换釜内空气数次,最后充N<sub>2</sub>至1 MPa。将反应器加热至指定温度开始反应,反应结束后开启冷凝水将其温度降至室温,收集反应液。

在美国安捷伦公司生产的GC 7890A型气相色谱仪上进行产物分析,采用FID检测器,色谱柱为DB-1701毛细管柱。同时利用美国Waters Alliance公司生产的e2695型高效液相色谱仪对产物进行分析,使用2998 PDA检测器,色谱柱为英国Hichrom公司生产的Prevail C18,流动相为酸化的10%甲醇水溶液(pH=2)。用稀硫酸溶液将液相样品酸化后再测试。

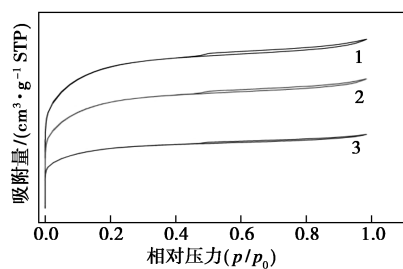
## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 BET表征

AC、20%Cu/AC和20%Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线如图1所示。从图1中可以看出,样品AC、20%Cu/AC和20%Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3

的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线均为 IV 型,其滞后环均为 H4 型。结果表明样品均具介孔结构,孔的类型主要为狭缝孔<sup>[21-22]</sup>。AC、Cu/AC 和 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 样品的 BET 比表面积分别为 1413、988 m<sup>2</sup>/g 和 691 m<sup>2</sup>/g。当在活性炭 AC 载体上负载 Cu 和 CeO<sub>2</sub> 后,其比表面积有所降低,这是因为负载的纳米粒子堵塞了部分孔道<sup>[23]</sup>。

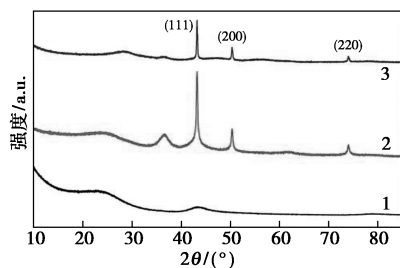


1—AC;2—Cu/AC;3—Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3

图 1 AC、Cu/AC 和 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线

### 2.1.2 XRD 表征

AC、Cu/AC 和 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 样品的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,AC 在 20~30° 范围内有 1 个宽衍射峰,表明 AC 为无定形活性炭。Cu/AC 在 36.5° 处衍射峰归属于 Cu<sub>2</sub>O<sup>[24]</sup>。Cu/AC 和 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 催化剂的 XRD 图中,在 43.2、50.4° 和 74.1° 处均有衍射峰,归属于 Cu (PDF#04-0836),分别对应于 Cu 的(111)、(200)和(220)晶面<sup>[25-26]</sup>。没有观察到 CeO<sub>2</sub> 的衍射峰,表明 CeO<sub>2</sub> 为高分散状态或无定形相。结果表明 Cu/AC 催化剂上还存在 Cu<sub>2</sub>O, Cu 基催化剂中铜物种主要为 Cu 纳米粒子。



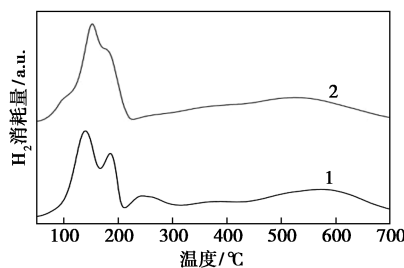
1—AC;2—Cu/AC;3—Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3

图 2 AC、Cu/AC 和 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 的 XRD 图

### 2.1.3 H<sub>2</sub>-TPR 表征

Cu/AC 和 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 的 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,Cu/AC 的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线上铜物种的还原峰位于 140℃ 和 186℃ 处,前者为大颗粒 CuO 的还原峰,后者为小尺

寸 CuO 的还原峰<sup>[27]</sup>。Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线上铜物种的还原峰主要位于 153℃ 处。结果表明,在 350℃ 下还原 Cu 基催化剂可实现铜物种的还原。根据 XRD 表征结果可知,Cu/AC 催化剂上铜物种主要为 Cu 纳米粒子和 Cu<sub>2</sub>O,而催化剂 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 上铜物种主要为 Cu 纳米粒子;结合 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果可知,CeO<sub>2</sub> 可促进 Cu 物种的还原。催化剂 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 中 Cu 物种还原峰的偏移也表明 Cu 和 CeO<sub>2</sub> 之间有较强的相互作用。



1—Cu/AC;2—Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3

图 3 Cu/AC 和 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

## 2.2 催化反应

### 2.2.1 不同催化剂上丙三醇的催化转化制乳酸

在 N<sub>2</sub> 气氛下,以 KOH 为碱性添加剂,不同催化剂上丙三醇的催化转化制乳酸反应结果如表 1 所示。

表 1 各种催化剂上丙三醇的催化转化制乳酸的结果<sup>①</sup>

序号	催化剂	转化率/ %	选择性/%		
			乳酸	1,2-PG	其他 <sup>②</sup>
1	—	13.0	12.1	0	87.9
2	20% Cu/AC	40.9	68.5	4.2	27.3
3	20% Cu-CeO <sub>2</sub> /AC-0.1	51.0	70.2	3.5	26.3
4	20% Cu-CeO <sub>2</sub> /AC-0.2	53.8	70.0	4.3	25.7
5	20% Cu-CeO <sub>2</sub> /AC-0.3	63.7	69.9	4.9	25.2
6	20% Cu-CeO <sub>2</sub> /AC-0.4	54.1	66.8	3.4	29.8
7	CeO <sub>2</sub> /AC	13.2	19.6	0	80.4

注:①反应条件:10%丙三醇水溶液(40 g),KOH(2.68 g),催化剂(0.4 g),200℃,1 h,1 MPa N<sub>2</sub>(室温);②其他包含甲酸、乙酸和甘油酸等。

由表 1 中可以看出,反应的主要产物为乳酸,副产物有 1,2-丙二醇、甲酸、乙酸和甘油酸等。当不加入催化剂时,丙三醇转化率为 13.0%,乳酸选择性仅有 12.1%。以 20% Cu/AC 为催化剂,丙三醇转化率和乳酸选择性均显著提高,分别为 40.9% 和

68.5%。固定Cu负载量为20%,用CeO<sub>2</sub>修饰Cu基催化剂,制备了一系列具有不同Ce/Cu摩尔比的Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-*n*催化剂。随着Ce/Cu摩尔比的增加,丙三醇转化率先逐渐增加后下降,乳酸的选择性变化较小。当Ce/Cu摩尔比为0.3时,丙三醇转化率达到最大值(63.7%),乳酸选择性为69.9%。以CeO<sub>2</sub>/AC为催化剂,丙三醇转化率仅为13.2%。实验结果表明,CeO<sub>2</sub>本身并不会促进丙三醇的转化,Cu在丙三醇催化转化制乳酸反应中起着重要作用。以CeO<sub>2</sub>修饰Cu基催化剂可显著促进丙三醇转化率的提高。根据催化剂表征结果可知,Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3催化剂中Cu和CeO<sub>2</sub>之间有着较强的相互作用。而金属和氧化物之间强相互作用可促进金属纳米粒子的分散并可稳定金属纳米粒子<sup>[28-29]</sup>。结果表明,Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3催化剂的优异催化性能源于CeO<sub>2</sub>对Cu纳米粒子的分散和稳定作用。

### 2.2.2 反应温度对Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3催化剂催化性能的影响

反应温度对Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3催化剂催化性能的影响如图4所示。从图4中可以看出,在180~240℃反应温度范围内,丙三醇转化率随着反应温度的升高而逐渐增加,乳酸选择性则随着反应温度的升高先逐渐增加后下降。当反应温度为220℃时,乳酸的选择性达到最大值。过高的反应温度会加剧副反应的发生,从而导致乳酸选择性的降低。因此,Cu-CeO<sub>2</sub>/AC催化剂上丙三醇催化转化制乳酸反应的最佳温度为220℃。

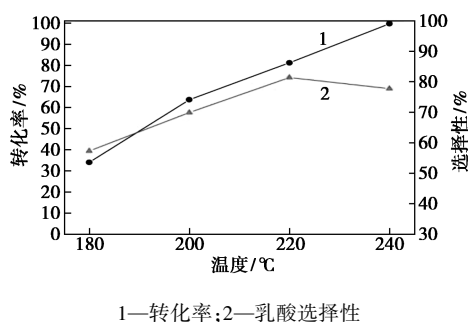


图4 反应温度对Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3催化剂催化性能的影响

### 2.2.3 反应时间对Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3催化剂催化性能的影响

以Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3为催化剂,在220℃下考察了反应时间对Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3催化剂催化性能的影响,结果如图5所示。从图5中可以看出,丙三醇转化率随着反应时间的延长不断增加,直到转化率达到100%;乳酸选择性随着时间的延长先逐

渐增加然后略有下降。在220℃下反应4h时,乳酸选择性达到最大值(85.7%),此时丙三醇转化率为100%。继续延长反应时间,乳酸选择性则略有下降。因此,Cu-CeO<sub>2</sub>/AC催化剂上丙三醇催化转化制乳酸反应的最佳反应时间为4h。

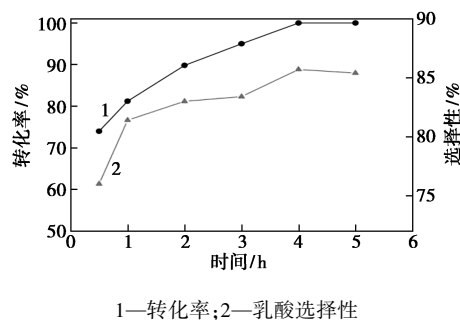


图5 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3催化剂上丙三醇催化转化的时间曲线

### 2.2.4 催化剂的循环使用

在反应温度为220℃和反应时间为4h的最佳反应条件下,考察了Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3催化剂在丙三醇催化转化制乳酸反应中的循环使用情况,结果如表2所示。

表2 催化剂Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3在丙三醇催化转化反应中的循环使用结果<sup>①</sup>

序号	次数	转化率/%	乳酸选择性/%
1	1	100.0	83.9
2	2	90.3	72.5
3	3	67.7	77.1

注:①反应条件:10%丙三醇水溶液(40g),KOH(2.68g),20%Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3(0.4g),220℃,4h,1MPa N<sub>2</sub>(室温)。

由表2中可以看出,催化剂循环使用3次,丙三醇转化率分别为100%、90.3%和67.7%。在催化剂循环使用实验中,丙三醇转化率在循环使用第3次时显著下降,表明Cu-CeO<sub>2</sub>/AC催化剂的稳定性不是很好。根据文献中的结果可知,在高温水相反应中,Cu基催化剂中的Cu纳米粒子易发生聚集,从而导致催化活性降低<sup>[14,18]</sup>。因此,Cu纳米粒子的聚集是Cu-CeO<sub>2</sub>/AC催化剂在循环使用实验中活性下降的原因。

## 3 结论

以Cu-CeO<sub>2</sub>/AC为催化剂、KOH为碱性添加剂,在N<sub>2</sub>气氛下实现了丙三醇的高效水相催化转化制乳酸。以CeO<sub>2</sub>修饰Cu/AC,可显著提高Cu基催

化剂的催化性能。催化剂的高活性源于 CeO<sub>2</sub> 和 Cu 之间的强相互作用对 Cu 纳米粒子的分散和稳定作用。以 Cu-CeO<sub>2</sub>/AC-0.3 为催化剂,在 220℃ 下反应 4 h,丙三醇转化率为 100%,乳酸选择性达 85.7%。Cu-CeO<sub>2</sub>/AC 催化剂在循环使用 3 次后,丙三醇转化率显著下降,催化剂稳定性有待进一步提高。该研究可为设计丙三醇催化转化制乳酸反应的高效催化剂提供参考。

### 参考文献

- [1] Wee Y J, Kim J N, Ryu H W. Biotechnological production of lactic acid and its recent applications [J]. *Food Technol Biotechnol*, 2006, 44(2): 163-172.
- [2] John R P, Nampoothiri K M, Pandey A. Fermentative production of lactic acid from biomass: An overview on process developments and future perspectives [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2007, 74(3): 524-534.
- [3] Long Y D, Fang Z. Hydrothermal conversion of glycerol to chemicals and hydrogen: Review and perspective [J]. *Biofuels Bioprod Bioref*, 2012, 6(6): 686-702.
- [4] Gholami Z, Abdullah A Z, Lee K T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2014, 39: 327-341.
- [5] Sharninghausen L S, Campos J, Manas M G, et al. Efficient selective and atom economic catalytic conversion of glycerol to lactic acid [J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 1-9.
- [6] Li Y, Nielsen M, Li B, et al. Ruthenium-catalyzed hydrogen generation from glycerol and selective synthesis of lactic acid [J]. *Green Chem*, 2015, 17(1): 193-198.
- [7] Sharninghausen L S, Mercado B Q, Crabtree R H, et al. Selective conversion of glycerol to lactic acid with iron pincer precatalysts [J]. *Chem Commun*, 2015, 51(90): 16201-16204.
- [8] Auneau F, Arani L S, Besson M, et al. Heterogeneous transformation of glycerol to lactic acid [J]. *Top Catal*, 2012, 55(7): 474-479.
- [9] Siddiki S M A H, Touchy A S, Kon K, et al. Oxidant-free dehydrogenation of glycerol to lactic acid by heterogeneous platinum catalysts [J]. *Chem Cat Chem*, 2017, 9(14): 2816-2821.
- [10] Marques F L, Oliveira A C, Mendes Filho J, et al. Synthesis of lactic acid from glycerol using a Pd/C catalyst [J]. *Fuel Process Technol*, 2015, 138: 228-235.
- [11] Roy D, Subramaniam B, Chaudhari R V. Cu-based catalysts show low temperature activity for glycerol conversion to lactic acid [J]. *ACS Catal*, 2011, 1(5): 548-551.
- [12] Yin H X, Yin H B, Wang A L, et al. Catalytic conversion of glycerol to lactic acid over metallic copper nanoparticles and reaction kinetics [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2017, 17(2): 1255-1266.
- [13] Van Haasterecht T, Van Deelen T W, De Jong K P, et al. Transformations of polyols to organic acids and hydrogen in aqueous alkaline media [J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 4(8): 2353-2366.
- [14] Yang G Y, Ke Y H, Ren H F, et al. The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZnO<sub>2</sub>-supported CuO catalysts [J]. *Chem Eng J*, 2016, 283: 759-767.
- [15] Moreira A B F, Bruno A M, Souza M M V M, et al. Continuous production of lactic acid from glycerol in alkaline medium using supported copper catalysts [J]. *Fuel Process Technol*, 2016, 144: 170-180.
- [16] Yin H X, Zhang C H, Yin H B, et al. Hydrothermal conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by Cu/hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO<sub>2</sub> and reaction kinetics [J]. *Chem Eng J*, 2016, 288: 332-343.
- [17] Palacio R, Torres S, Royer S, et al. CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for glycerol selective conversion to lactic acid [J]. *Dalton Trans*, 2018, 47(13): 4572-4582.
- [18] Jin X, Dang L N, Lohrman J, et al. Lattice-matched bimetallic CuPd-graphene nanocatalysts for facile conversion of biomass-derived polyols to chemicals [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1309-1316.
- [19] Shen L Q, Zhou X, Wang A L, et al. Hydrothermal conversion of high-concentrated glycerol to lactic acid catalyzed by bimetallic CuAu<sub>x</sub> (x = 0.01-0.04) nanoparticles and their reaction kinetics [J]. *RSC Adv*, 2017, 7(49): 30725-30739.
- [20] Palacio R, López D, Hernández D. Bimetallic AuCu nanoparticles supported on CeO<sub>2</sub> as selective catalysts for glycerol conversion to lactic acid in aqueous basic medium [J]. *J Nanopart Res*, 2019, 21(7): 148.
- [21] 张俊杰, 蒋婷婷, 麦裕良, 等. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AC 催化剂上对甲基苯磺酸的水相催化氧化偶联 [J]. *化工进展*, 2019, 38(4): 1768-1774.
- [22] Wang X Q, Liang C D, Dai S. Facile synthesis of ordered mesoporous carbons with high thermal stability by self-assembly of resorcinol-formaldehyde and block copolymers under highly acidic conditions [J]. *Langmuir*, 2008, 24(14): 7500-7505.
- [23] Zhang G Q, Li Z, Zheng H Y, et al. Influence of the surface oxygenated groups of activated carbon on preparation of a nano Cu/AC catalyst and heterogeneous catalysis in the oxidative carbonylation of methanol [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, 179: 95-105.
- [24] Zhang G Q, Yan J F, Wang J J, et al. Effect of carbon support on the catalytic performance of Cu-based nanoparticles for oxidative carbonylation of methanol [J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 455: 696-704.
- [25] Lam F L Y, Hu X J. A new system design for the preparation of copper/activated carbon catalyst by metal-organic chemical vapor deposition method [J]. *Chem Eng Sci*, 2003, 58(3): 687-695.
- [26] 王欣然, 秦侠, 焦点, 等. 用于 CWPO 处理渗滤液的 Cu/AC 催化剂的制备及性能 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(10): 5440-5445.
- [27] Wang X, Fu T J, Zheng H Y, et al. The influence of the pore structure in ordered mesoporous carbon over the formation of Cu species and their catalytic activity towards the methanol oxidative carbonylation [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(11): 5514-5528.
- [28] Zander S, Kunkes E L, Schuster M E, et al. The role of the oxide component in the development of copper composite catalysts for methanol synthesis [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(25): 6536-6540.
- [29] Lee J, Burt S P, Carrero C A, et al. Stabilizing cobalt catalysts for aqueous-phase reactions by strong metal-support interaction [J]. *J Catal*, 2015, 330: 19-27. ■