

基催化剂的制备及其催化 解落叶松树皮提取的 缩合单宁的研究

刘念赐, 李特, 姜贵全*

摘要: 落叶松树皮是我国林业重要的副产物, 价格低廉、来源广泛、资源丰富且绿色天然无污染, 树皮中的缩合单宁是植物的重要代谢产物之一, 将缩合单宁加工成精细化学品极具发展价值。但缩合单宁中 70 %以上为大分子量的高聚体, 由于空间位阻大、经济价值低等缺点, 发展一直受到限制。因此, 本文制备了 8 种催化剂对落叶松树皮缩合单宁进行降解。

关键字: Pd 基催化剂; 双金属催化剂; 落叶松树皮缩合单宁; 降解性能

1 介绍

缩合单宁又称为原花青素是一类由不同数量的儿茶素、表儿茶素或没食子酸经 C4-C6 或 C4-C8 键缩合而成的聚多酚类物质, 植物中存在的原花青素大多是不同聚合度的混合物^[1], 而从植物中提取的缩合单宁大都是以高聚体和低聚体混合的形式存在, 大多数是以高聚体存在, 其中低聚原花青素的应用价值比较高, 其具有清除自由基^[6]、抗氧化^[8]、保护心脑血管^[11]、抗炎症^[14]、抗癌^[16], 抑制肿瘤^[20]等生物活性, 已用于保健食品^[21]、日化品^[22]和制药领域^[23]。

落叶松树皮作为林业资源的巨大产物, 作为燃料直接燃烧是目前最直接的利用方式, 另一方面落叶松树皮孔隙度大、透气性好可以把它研磨成粉与土壤共混代替泥炭作为土壤改良剂, 同时叶松树皮作为吸附剂也是重要应用之一, 可吸附工业废水中的重金属离子如铬离子^[24], 也可吸附空气中的甲醛等^[25], 除此之外, 落叶松树皮拥有着天然的屏障性能, 被制成多种板材, 如: 刨花板^[26]、复合板^[27]、隔热板^[28]等, 这些板材具有隔音隔热^[29]的性能, 多用于地板^[30]、天花板等建筑材料。但是上述应用都仅仅是针对落叶松树皮的物理特性展开的应用, 而由于树皮中原花青定型的缩合单宁、酚酸、红粉和愈创木酚型的木质素占酚类化合物的 93 %以上^[32], 附加价值较高的缩合单宁含量高达 16 %^[33], 我们应该更加注重将树皮焚烧向高附加值方向转化。从落叶松树皮中提取出来的单宁大部分为水溶性高聚体缩合单宁, 平均聚合度在 9 左右^[34], 因此通过催化剂解聚将高聚体缩合单宁降解为低聚体缩合单宁不仅提高了可再生能源的生物利用率, 也扩大了落叶松树皮的实际应用价值。目前解聚落叶松缩合单宁的方法包括: 微生物降解法^[35]、酸降解法^[36]、碱降解法^[38]、贵金属催化降解法^[39], 其中微生物降解法很难寻找到合适的菌株、不确定性很高; 液体酸降解法的不易回收性会造成工业污染, 不利于环保; 碱降解法可能存在着单宁降解与自缩聚的竞争反应, 导致产率低。目前大部分研究者倾向于研究酸降解和贵金属催化降解法^[41], 为了解决贵金属成本高、液体酸不易分离的问题, 可以尝试向贵金属中掺入过渡金属的方法来降低催化剂成本(如: 向 Pd 中加入 Fe 或 Cu), 同时结合固体酸(如: 二氧化锆)以便于催化剂的多次使用。因此制备出绿色环保、反应条件温和、稳定性高的催化剂来实现降解后落叶松单宁分子量降低、总羟基含量增加、落叶松缩合单宁附加值利用率提高来说十分重要。

多项催化中, 高聚体单宁降解为低聚体主要依赖于负载型钯催化剂, 其中 Pd 金属的负载量,

以及 Pd 金属与其它金属的配合作用起着关键作用。在本项研究中我们采用二氧化锆(ZrO_2)和分子筛 MCM-41 两种载体, 分别在两种载体上负载总量相同但各自含量不同的钯金属和铜金属, 共制备出八种催化剂, 并探究钯和铜负载量及其降解效率的关系。首先采用管式炉煅烧法制备了催化剂载体二氧化锆(ZrO_2), 经扫描电镜(SEM)观察其外表形态发现制备成功。然后采用还原法制备了 4 种催化剂 (Pd_5/ZrO_2 、 $(Pd_1-Cu_1)_5/ZrO_2$ 、 $(Pd_1-Cu_2)_5/ZrO_2$ 、 $(Pd_2-Cu_1)_5/ZrO_2$); 其次以 MCM-41 分子筛为载体, 采用浸渍还原法制备了 4 种催化剂 ($Pd_5/MCM-41$ 、 $(Pd_1-Cu_1)_5/MCM-41$ 、 $(Pd_1-Cu_2)_5/MCM-41$ 、 $(Pd_2-Cu_1)_5/MCM-41$); 经比表面积及孔径分析仪(BET)、X 射线衍射仪(XRD)和电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)表征, 发现这 8 种催化剂均制备成功, 贵金属 Pd 均以单质形式存在, Pd 和 Cu 的实际负载量均与理论负载量相同。利用这 8 种催化剂降解兴安落叶松树皮缩合单宁, 在降解实验中, 不同的催化剂对兴安落叶松树皮缩合单宁发生了不同程度的降解, 在两种载体的催化剂中均为 Pd 和 Cu 摩尔比为 1:1 的 $(Pd_1-Cu_1)_5/X$ (X 为 ZrO_2 或 MCM-41) 催化剂的降解效果最好, 其中 $(Pd_1-Cu_1)_5/ZrO_2$ 的催化降解产物平均聚合度最低, 为 2.48, 降解率为 73.89%。

2 实验方法

2.1 材料

兴安落叶松树皮粉采集自内蒙古牙克石地区, 无水乙醇采购自天津市恒兴化学试剂制造公司, HP-2MGL 树脂采购自三菱有限公司, 氢氧化钠采购自天津益力化学试剂有限公司, 硫酸采购自大茂化学试剂厂, 草酸二水合物采购自安耐吉化学试剂有限公司, 氯化锆采购自阿拉丁试剂有限公司, 甲醇采购自天津致远化学试剂公司, 异丙醇采购自上海萨恩化学技术有限公司, 氯化钯采购自安耐吉化学试剂有限公司, 盐酸采购自天津大茂化学试剂厂, 甲醛采购自天津大茂化学试剂厂, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 采购自安耐吉化学试剂有限公司, 聚乙烯吡咯烷酮采购自安耐吉化学试剂有限公司, 硼氢化钠采购自天津市大茂化学试剂厂, 乙二醇采购自上海萨恩化学技术有限公司, 分子筛 MCM-41 采购自北京北科新材料科技有限公司, 柠檬酸钠采购自天津市大茂化学试剂厂, 氢氧化钾采购自安耐吉化学试剂有限公司, 儿茶素采购自乐美天医药德思特生物有限公司, 香草醛采购自阿拉丁试剂有限公司, 乙酸采购自天津益力化学试剂厂, 硝酸银采购自沈阳市试剂二厂。

2.2 落叶松树皮缩合单宁的制备

取 2 kg 的兴安落叶松树皮粉与 60% 的乙醇溶液(料液比为 1:5)混合均匀后, 浸泡一夜。然后在 50 °C 下冷凝回流 6 h, 冷却至室温后用滤布去除滤渣得滤液, 备用; 滤渣继续重复浸提两次, 使提取更加充分; 将三次滤液混合均匀, 经多次离心获得的上清液即为样品的乙醇液, 然后旋蒸回收乙醇, 得到样液。

将泡好的 HP-2MGL 树脂边搅拌边倒入干净的柱子中, 用蒸馏水洗至无醇味, 等待上样。上样后先用水洗, 洗去杂质和未吸附的液体, 然后用 60% 乙醇进行解吸, 得到兴安落叶松树皮缩合单宁, 平均聚合度为 9.5。

2.3 Pd/ZrO_2 和 $(Pd-Cu)/ZrO_2$ 催化剂的制备

$Pd-Cu/ZrO_2$ 催化剂的制备分为两步, 首先制备出载体二氧化锆, 然后采用还原法将 Pd 和 Cu 负载

到 ZrO_2 上，制成 Pd/ZrO_2 和 Pd-Cu/ZrO_2 。

2.3.1 载体 ZrO_2 的制备

准确称取草酸二水合物 3.8 g，加温热水溶解形成 2 mol/L 的草酸水溶液，待用。准确称取 3.4 g ZrCl_4 ，充分溶解于 50 mL 甲醇，将草酸二水合物水溶液边搅拌边逐滴加入到 ZrCl_4 的甲醇溶液中，磁力搅拌 5 min 后静置 2 h，旋蒸出大部分甲醇。4500 r/min 离心 7 min，用水和异丙醇洗涤沉淀三次，于 55 °C 下烘干过夜，得到草酸锆。将草酸锆放入管式炉的 Al_2O_3 小瓷舟中进行煅烧，在 380 °C（2 °C/min 的升温速率）下保持 12 h，然后冷却至室温。用异丙醇多次洗涤煅烧产物，在 90 °C 下鼓风干燥 3 h，即得到 ZrO_2 。
 ZrO_2 的制备示意图，如图 1 所示。

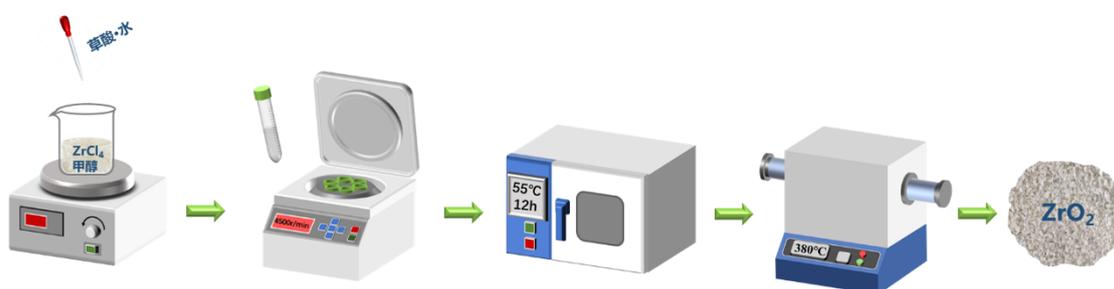


图 1 ZrO_2 载体的制备图

Fig. 1 Preparation diagram of support ZrO_2

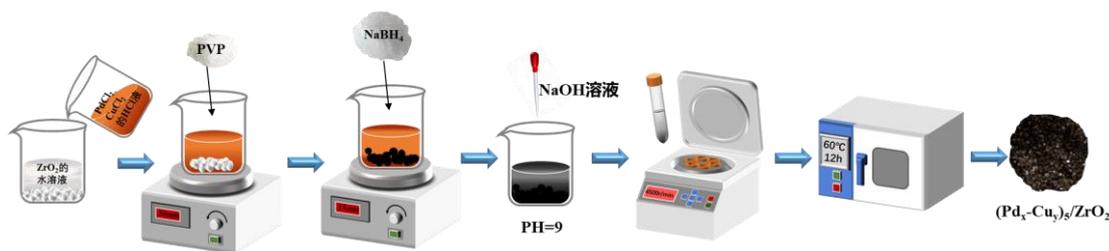
2.3.2 Pd/ZrO_2 催化剂的制备

采用甲醛还原法将 Pd 负载到 ZrO_2 载体上。0.0895 g PdCl_2 用 80 °C 10 mL 3.2 mol/L 的 HCl 溶解，得到 PdCl_2 的 HCl 溶液；将 1 g ZrO_2 与 15 mL 热的蒸馏水溶解充分，逐滴加入 PdCl_2 的酸溶液，混合均匀后，用 3.2 mol/L NaOH 将其 PH 值综合在 9 左右，陈化 1 h；向其中均匀滴加 5 mL 甲醛，磁力搅拌 30 min 使还原充分，然后抽滤的同时用蒸馏水洗去滤饼中的 Cl⁻，滤饼在 110 °C 下烘至干燥，即得到 Pd/ZrO_2 催化剂（Pdwt%=5wt%）。

2.3.3 Pd-Cu/ZrO_2 催化剂的制备

负载型双金属催化剂 $(\text{Pd}_x\text{-Cu}_y)_5/\text{ZrO}_2$ （x 和 y 为制备催化剂时添加的 Pd 与 Cu 的摩尔比；5 为 Pd-Cu 双金属占总催化剂的质量百分数，即 5 wt%）的制备过程如图 2 所示：准确称取 0.0561 g PdCl_2 分散在 5 mL 3.2 mol/L HCl 中，于 80 °C 下水浴溶解，冷却至室温后加入 0.0540 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，充分溶解得到金属前驱体溶液；称取 1.000 g ZrO_2 倒入烧杯中，加入 25 mL 蒸馏水，搅拌均匀，向其中缓慢滴加金属前驱体溶液，再加入 0.05 g 聚乙烯吡咯烷酮，剧烈搅拌 30 min；以 NaBH_4 为还原剂对金属物质进行还原，滴加 2-3 mL 0.35 mol/L 的 NaBH_4 ，搅拌 15 min，使还原充分，随后用 3.2 mol/L 的 NaOH 综合溶液的 PH 值在 9 左右，搅拌 1 h 后静置一天；抽滤除去上层溶液，用水和乙醇溶液洗至沉淀物中无 Cl⁻，得到的滤饼置于烘箱中 60 °C 下烘 12 h，即得到了 $(\text{Pd}_1\text{-Cu}_1)_5/\text{ZrO}_2$ 。

上述为 n (Pd): n (Cu) =1:1 的实验过程，即为 $(\text{Pd}_1\text{-Cu}_1)/\text{ZrO}_2$ ；当 n (Pd): n (Cu) =1:2 时，加入 PdCl_2 0.0408 g、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.0786 g；当 n (Pd): n (Cu) =2:1 时，加入 PdCl_2 0.0689 g、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.0332 g。

图 2 (Pd_x-Cu_y)/ZrO₂ 催化剂的制备图Fig. 2 Preparation diagram of (Pd_x-Cu_y)/ZrO₂ catalyst

2.4 Pd/MCM-41 和 (Pd-Cu) /MCM-41 催化剂的制备

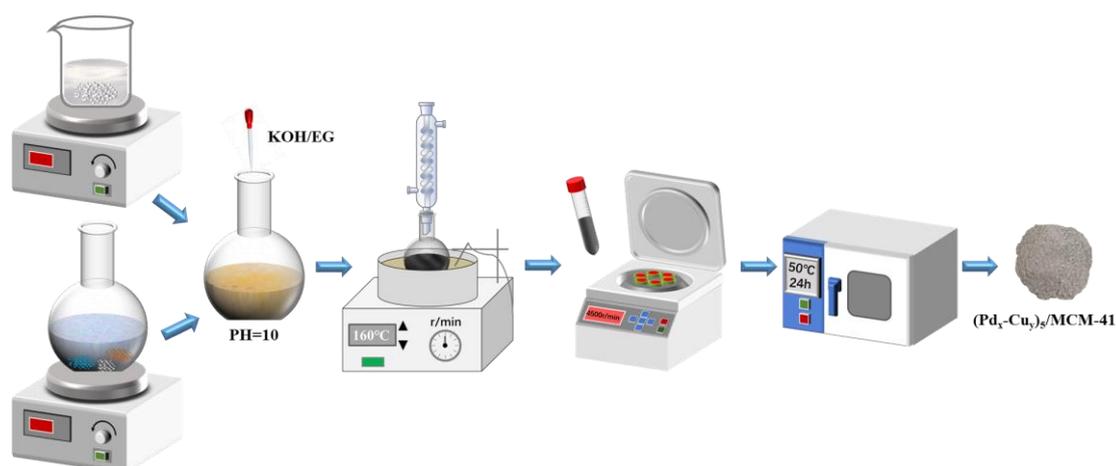
2.4.1 Pd/MCM-41 催化剂的制备

准确称取 1.000 g MCM-41 溶于 25 mL 乙二醇中，超声 1 h 使分散均匀，得到 MCM-41 的乙二醇分散液；向 250 mL 平底烧瓶中加入 0.0895 g PdCl₂、0.240 g 柠檬酸钠和 50 mL 乙二醇，室温下磁力搅拌 1 h，继续搅拌并将 MCM-41 的乙二醇分散液逐滴加入到平底烧瓶的混合溶液中，然后用 5 wt% KOH 的乙二醇溶液综合其 PH 值为 10 左右，室温下磁力搅拌 30 min，之后 160 °C 冷凝回流 6 h，经离心获得沉淀物，用去离子水多次洗涤沉淀物，并在 50 °C 下真空干燥 24 h，即得到了 Pd₅/MCM-41（5 为 Pd 占催化剂的质量百分数，即 5 wt%）。

2.4.2 (Pd-Cu) /MCM-41 催化剂的制备

负载型双金属催化剂 (Pd_x-Cu_y)₅/MCM-41（x 和 y 为制备催化剂时添加的 Pd 与 Cu 的摩尔比；5 为 Pd-Cu 双金属占总催化剂的质量百分数，即 5 wt%）的制备过程如图 3 所示：准确称取 1.000 g MCM-41 溶于 25 mL 乙二醇中，超声 1 h 使分散均匀，得到 MCM-41 的乙二醇分散液；向 250 mL 平底烧瓶中加入 0.0561 g PdCl₂、0.0540 g CuCl₂·2H₂O、0.240 g 柠檬酸钠和 50 mL 乙二醇，室温下磁力搅拌 1 h，继续搅拌并将 MCM-41 的乙二醇分散液逐滴加入到平底烧瓶的混合溶液中，然后用 5 wt% KOH 的乙二醇溶液综合其 PH 值为 10 左右，室温下磁力搅拌 30 min，之后 160 °C 冷凝回流 6 h，经离心获得沉淀物，用去离子水多次洗涤沉淀物，并在 50 °C 下真空干燥 24 h，即得到了 (Pd₁-Cu₁)₅/MCM-41。

上述为 n (Pd): n (Cu) =1:1 的实验过程，即为 (Pd₁-Cu₁) /MCM-41；当 n (Pd): n (Cu) =1:2 时，加入 PdCl₂ 0.0408 g、CuCl₂·2H₂O 0.0786 g；当 n (Pd): n (Cu) =2:1 时，加入 PdCl₂ 0.0689 g、CuCl₂·2H₂O 0.0332 g。

图3 (Pd_x-Cu_y)₅/MCM-41 催化剂的制备图Fig. 3 Preparation diagram of (Pd_x-Cu_y)₅/MCM-41 catalyst

2.5 表征

2.5.1 XRD 测试方法

X 射线衍射仪可分析出粉末样品内部的晶型结构。本文使用日本理学公司的 Rigaku smartlab9 型 X 射线衍射仪，设置入射光源为 Cu K α 、工作电压为 40 kV、电流为 150 mA，在 $2\theta = 5-90^\circ$ 的范围内对粉末样品进行分析测试。

2.5.2 BET 测试方法

向样品管中加入 0.1 g-0.2 g 的催化剂样品粉末，调节仪器的参数：填写样品的质量、名称、120 °C，抽真空，6 h。在液氮充足的情况下测定催化剂的比表面积、孔径和孔容积。

2.5.3 ICP 测试方法

电感耦合等离子体发射光谱可测定催化剂中元素的实际负载量，使用仪器型号为安捷伦 ICP-OES 725ES，RF 功率为 1.20 kw，等离子气流量、辅助气流量和雾化气流量分别为：15.0 L/min、1.50 L/min 和 0.75 L/min，读数 3 次。样品先用浓硝酸和氢氟酸溶解，然后进行 ICP-AES 测试。

2.5.4 SEM 测试方法

扫描电镜可以直接观察和研究试样表面形貌及其它物理特征，用导电胶把样品粘结在样品座上，抽真空，开始测试，调节电子束加速电压 HV 为 5.00kV，调节对比度和亮度，工作距离 WD 为 10.2mm，调节放大倍数分别为：30000x、50000x、60000x、和 100000x；进行扫描。

2.5.4 催化剂对兴安落叶松缩合单宁的降解反应

准确称取 0.1000 g 兴安落叶松树皮缩合单宁（平均聚合度 9.5）溶于 10 mL 60% 的乙醇溶液中，超声使其溶解充分，向 10 mL 的反应釜中倒入缩合单宁的乙醇溶液和 0.0500 g 的催化剂，然后向釜中通入 N₂

使空气排出，再通入 H_2 使釜内 N_2 排出，在反应温度 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 、氢气压力 4 MPa 、转数 500 r/min 的条件下，反应 3 h 。待反应液冷却后离心分离催化剂和降解液，测定降解液的平均聚合度和缩合单宁的降解率，根据公式 (1) 和 (2) 计算。

$$\text{降解率} = \frac{\text{降解前平均聚合度} - \text{降解后平均聚合度}}{\text{降解前平均聚合度}} \times 100\% \quad (1)$$

2.5.5 兴安落叶松缩合单宁平均聚合度的测定方法

(1) 儿茶素质量浓度标准曲线的绘制:

以甲醇为溶剂配置 25 mL 质量浓度为 $600\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的儿茶素母液，从中取 $1、2、3、4、5\text{ mL}$ 于 5 mL 容量瓶中，用甲醇定容，稀释后的儿茶素甲醇溶液质量浓度分别为 $120、240、360、480、600\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。分别在避光试管中加入各浓度的儿茶素甲醇溶液 1 mL 、含 4% HCl 和 0.5% 香草醛的甲醇溶液 5 mL ， $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下静置 30 min ，静置后测定吸光度（波长 500 nm ），使用甲醇溶液做空白，并采取最小二乘法绘制儿茶素质量浓度—吸光度值曲线。

用最小二乘法作线性回归，得儿茶素质量浓度 y ($\mu\text{g/mL}$)与吸光度 A 的关系为： $y=0.0004x-0.001$ ，从图 4 可以看到，其线性范围为 $100-600\text{ }\mu\text{g/mL}$ ，线性关系 $R^2=0.9976$ 。

(2) 儿茶素摩尔浓度标准曲线的绘制

使用 1 mL 甲醇充分溶解 6.000 mg 儿茶素，并用乙酸定容于 50 mL 容量瓶中，得到儿茶素母液 ($0.413\text{ }\mu\text{mol/mL}$)，从母液中分别取 $0.5、1.25、2.5、3.75、5\text{ mL}$ 溶液，并用乙酸定容于 10 mL 容量瓶中，得到的儿茶素乙酸溶液摩尔浓度分别为 $0.0207、0.0516、0.1033、0.1549、0.2065\text{ }\mu\text{mol/mL}$ 。分别在避光试管中加入各浓度的儿茶素乙酸溶液 1 mL 、含 4% HCl 和 0.5% 香草醛的乙酸溶液 5 mL ，摇晃均匀， $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下静置 5 min ，静置后测定吸光度（波长 500 nm ），使用乙酸溶液做空白，并采取最小二乘法绘制儿茶素摩尔浓度—吸光度值曲线。

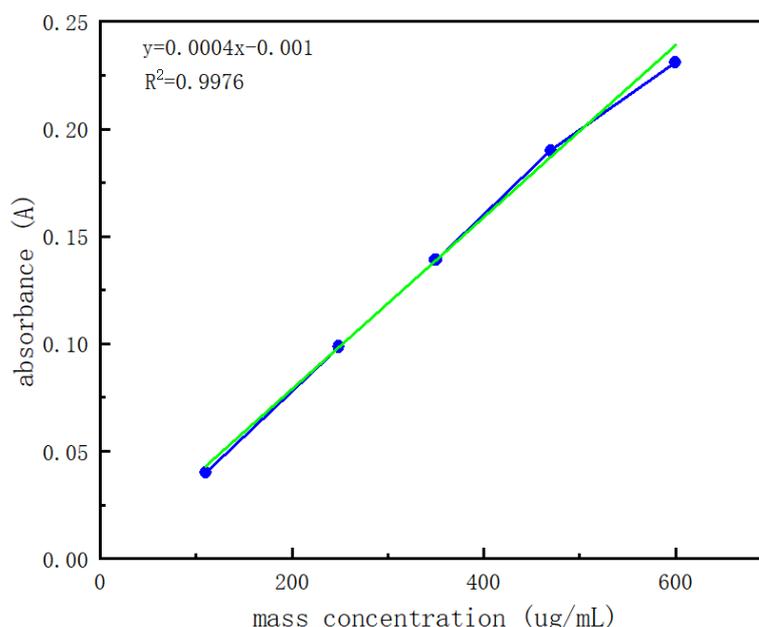


图 4 儿茶素质浓度的标准曲线

Fig. 4 Standard curve of catechin mass concentration

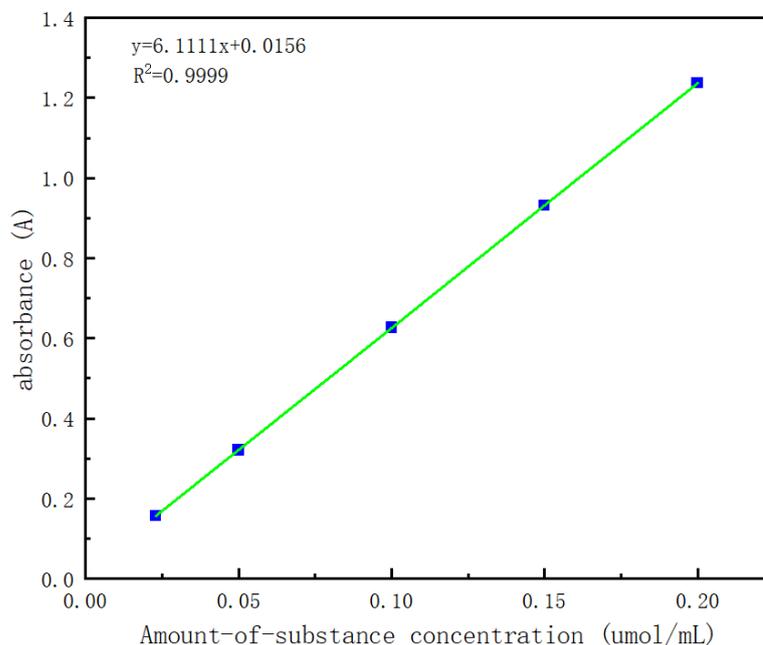


图 5 儿茶素摩尔浓度的标准曲线

Fig. 5 Standard curve of catechin molar concentration

用最小二乘法作线性回归,得缩合单宁摩尔浓度 $y(\text{umol/mL})$ 与吸光度 A 的关系为: $y=6.1111x+0.0156$,从图 5 可以看到,其线性范围为 $0.0207\text{-}0.2065 \text{ umol/mL}$,线性关系 $R^2=0.9999$ 。

样品中缩合单宁平均聚合度的测定:

0.0200 g 样品溶于少量甲醇后定容至 5 mL 容量瓶中作为母液,吸取 1 mL 母液再次用甲醇稀释至 5 mL 容量瓶中;移取 1 mL 稀释后的样品甲醇液,利用香草醛—盐酸法测定样品的吸光度,根据儿茶素质量浓度标准曲线计算缩合单宁的质量;另取 1 mL 母液用乙酸稀释于 10 mL 容量瓶中,从中取 1 mL 再次用乙酸稀释至 5 mL 容量瓶中,再从中取 1 mL 置于 10 mL 避光试管中,按儿茶素摩尔浓度标准曲线法测吸光度值,根据儿茶素摩尔浓度标准曲线方程计算缩合单宁的摩尔量,并以公式(2)计算缩合单宁的平均聚合度。

$$\text{平均聚合度 } DP = m / M \times n \dots\dots\dots (2)$$

其中 m : 缩合单宁的质量, ug ; n : 缩合单宁的物质的量, umol ; M : 单体儿茶素的相对分子质量。

3 结果与讨论

3.1 八种催化剂的表征及分析

3.1.1 催化剂的结构和表面分析

利用扫描电镜 (SEM) 对制备的 ZrO_2 载体进行结构表征^[43]。 ZrO_2 的扫描电镜图如图 6 (a) - (d) 所示,如图所示所制备的 ZrO_2 载体表面粗糙非平滑、结构疏松、而且表面呈菜花状,极有利于负载其它金属;初

步表明表明 ZrO₂ 载体制备成功。

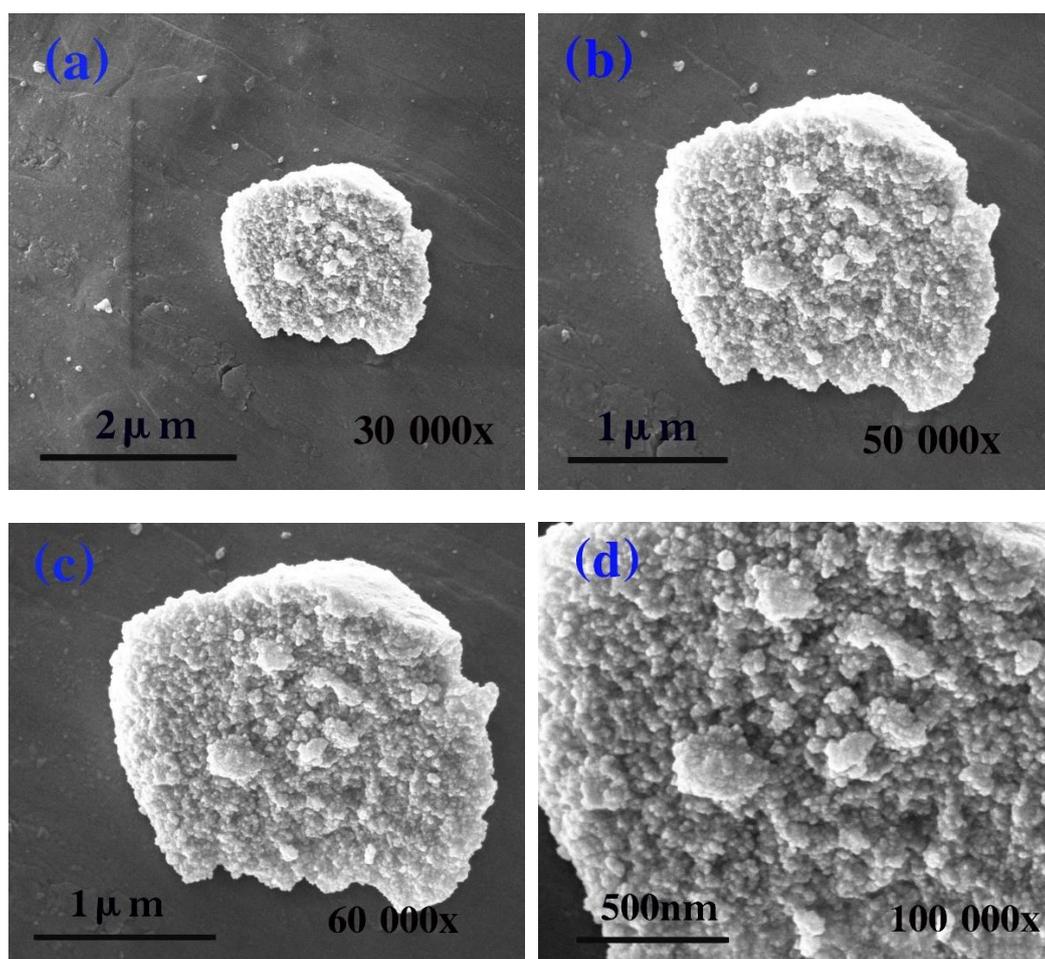


图 6 ZrO₂ 的 SEM 图像 (a) - (d)

Fig. 6 SEM images (a)-(d) of ZrO₂

利用 BET 分别对两种载体 (ZrO₂、MCM-41) 以及两种载体分别负载金属后的八种催化剂进行测定分析。其中, 八种催化剂的 N₂ 吸脱附等温线如图 7 所示。根据 IUPAC 的分类来看, 无论是以 ZrO₂ 为载体的四种催化剂 (图 7a), 还是以 MCM-41 为载体的四种催化剂 (图 7b), 它们均属于第 IV 类介孔材料的吸附等温线, 当压力在 0.4-1.0 之间时, 呈现出明显的滞后环, 这是毛细管凝结现象形成的^[44]。而利用 Pd 和 Fe 颗粒分别负载在两种载体中时也没有改变环和等温线的形式, 表明两种载体材料的介孔结构被保留, 但是吸附能力下降。8 种催化剂具体的比表面积、孔径和孔容积数据见表 1。从表中可以看出: ZrO₂ 载体的比表面积、孔容积和孔径为 268 m²/g、0.21 cm³/g 和 4.06 nm; Pd₅/ZrO₂ 的比表面积、孔容积和孔径为 103 m²/g、0.12 cm³/g 和 4.52 nm; ZrO₂ 载体负载了 Pd、Cu 双金属后催化剂的比表面积和孔容积均降低, 但孔径有所上升, 这说明有部分金属颗粒进入到载体孔道内部, 还有部分金属颗粒可能沉积在孔的表面使孔径增加。MCM-41 的比表面积、孔容积和孔径为 968 m²/g、0.95 cm³/g 和 3.94 nm; Pd₅/MCM-41 的比表面积、孔容积和孔径为 163 m²/g、0.57 cm³/g 和 13.90 nm; MCM-41 载体负载了 Pd 和 Cu 双金属后, 比表面积和孔容积下降, 但孔径升高, 原因可能是部分金属颗粒进入到孔内而另一部分金属颗粒在孔表面沉积导致孔径增加。由此可知, 无论是 ZrO₂ 载体还是 MCM-41 载体, 在负载了 Pd 和 Cu 金属后都出现了

比表面积和孔容积降低但孔径增加的现象,说明可能是因为部分金属进入到孔内部,孔道发生堵塞或变窄,另一部分金属粒子在孔道口发生沉积导致的^[45]。

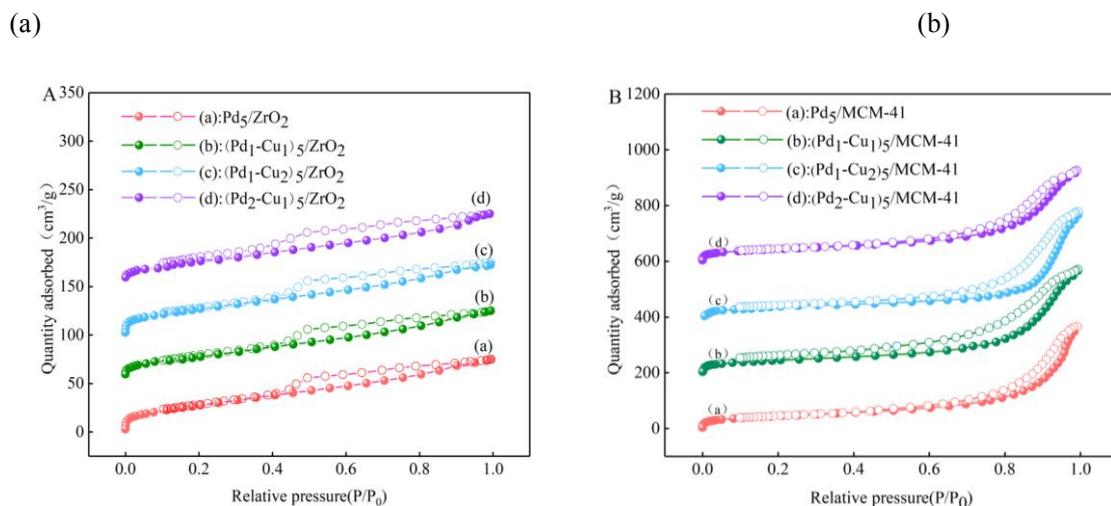


图 7 8 种催化剂的 N₂ 吸 解吸等温线

Fig. 7 N₂ dsorption desorption isotherms of 8 catalysts

表 1 催化剂的分析表征结果

Table 1 Analysis of bet characterization results of catalyst

催化剂	比表面 积 (m ² /g)	孔容积 (cm ³ /g)	孔径 (nm)
ZrO ₂	268	0.21	4.06
Pd ₅ /ZrO ₂	103	0.12	4.52
(Pd ₁ -Cu ₁) ₅ /ZrO ₂	95	0.12	4.87
(Pd ₁ -Cu ₂) ₅ /ZrO ₂	100	0.11	4.48
(Pd ₂ -Cu ₁) ₅ /ZrO ₂	89	0.11	4.78
MCM-41	968	0.95	3.94
Pd ₅ /MCM-41	163	0.57	13.90
(Pd ₁ -Cu ₁) ₅ /MCM-41	221	0.57	10.35
(Pd ₁ -Cu ₂) ₅ /MCM-41	149	0.58	15.70
(Pd ₂ -Cu ₁) ₅ /MCM-41	159	0.50	12.72

3. 1. 2 光谱表征

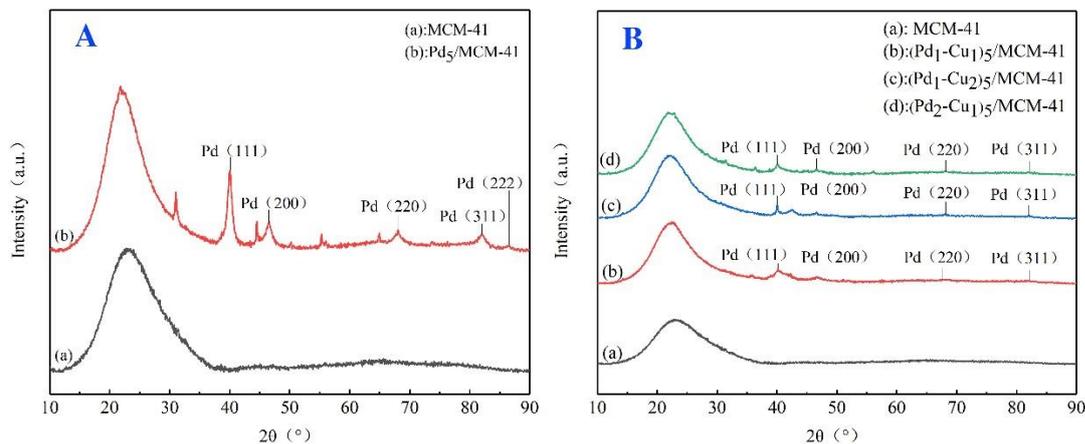
利用ICP光谱对所制备的八种催化剂进行分析测定^[46], Pd和Cu在两种载体上的负载结果如表2所示, 金属的实际负载量和理论负载量相近, 表明Pd和Cu均成功地负载到两种载体上。其中, 以MCM-41作为载体制备的4种催化剂中Pd的实际负载量排序为: Pd₅/MCM-41> (Pd₂-Cu₁)₅/MCM-41> (Pd₁-Cu₁)₅/MCM-41> (Pd₁-Cu₂)₅/MCM-41,这与制备时添加的PdCl₂ 的大小顺序相符; Cu的实际负载量排序为: (Pd₁-Cu₂)₅/MCM-41> (Pd₁-Cu₁)₅/MCM-41> (Pd₂-Cu₁)₅/MCM-41, 这与制备时添加的 CuCl₂·2H₂O 的大小顺序相符。而以ZrO₂作为载体制备的四种催化剂中Pd的实际负载量排序为: (Pd₂-Cu₁)₅/ZrO₂>

$(\text{Pd}_1\text{-Cu}_1)_5/\text{ZrO}_2 > (\text{Pd}_1\text{-Cu}_2)_5/\text{ZrO}_2$, 这与制备时添加的 PdCl_2 的大小顺序相符; Cu 的实际负载量排序为: $(\text{Pd}_1\text{-Cu}_2)_5/\text{ZrO}_2 > (\text{Pd}_1\text{-Cu}_1)_5/\text{ZrO}_2 > (\text{Pd}_2\text{-Cu}_1)_5/\text{ZrO}_2$, 这也与制备时添加的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的大小顺序相符。

表2 8种催化剂活性 属的实 装载
Table 2 Actual loading of 8 kinds of catalyst active metals

催化剂	Pd 负载量 (wt%)	Cu 负载量 (wt%)
Pd_5/ZrO_2	5.57%	--
$(\text{Pd}_1\text{-Cu}_1)_5/\text{ZrO}_2$	3.32%	1.56%
$(\text{Pd}_1\text{-Cu}_2)_5/\text{ZrO}_2$	2.35%	2.09%
$(\text{Pd}_2\text{-Cu}_1)_5/\text{ZrO}_2$	3.50%	0.86%
$\text{Pd}_5/\text{MCM-41}$	5.53%	--
$(\text{Pd}_1\text{-Cu}_1)_5/\text{MCM-41}$	3.34%	1.95%
$(\text{Pd}_1\text{-Cu}_2)_5/\text{MCM-41}$	2.36%	2.38%
$(\text{Pd}_2\text{-Cu}_1)_5/\text{MCM-41}$	3.56%	1.10%

利用 XRD 光谱对所制备的八种催化剂进行内部晶形结构的分析^[47]。如图 8(A)为载体 MCM-41 分子筛和分子筛负载 Pd 金属后 $\text{Pd}/\text{MCM-41}$ 的 XRD 图,它们在 $2\theta=10^\circ\text{-}30^\circ$ 均出现了衍射峰,这是 MCM-41 载体的衍射峰;当 Pd 负载到 MCM-41 载体上后, $\text{Pd}_5/\text{MCM-41}$ 相较于 MCM-41 来说,特征峰没有明显变化,说明 $\text{Pd}_5/\text{MCM-41}$ 中的 Pd 能够完整地保持 MCM-41 的晶型结构。 $\text{Pd}/\text{MCM-41}$ 显示了立方结构 Pd 的五种特征衍射峰,分别为 Pd 的: (111)、(200)、(220)、(311)和 (222) 晶面, 2θ 值分别为: 40.21° 、 46.78° 、 68.30° 、 82.34° 和 86.87° (标准卡片: 01-087-0639), 这表明 Pd 成功负载到 MCM-41 载体上,且 $\text{Pd}/\text{MCM-41}$ 保持良好的晶型。如图 8(B)所示为 Pd、Cu 双金属负载 MCM-41 分子筛的广角 XRD 谱图,由图可以看出,所有的催化剂在 2θ 为 $15\text{-}35^\circ$ 均出现了一个峰,这归属于 MCM-41 的特征峰,这说明 Pd 和 Cu 的负载并没有破坏 MCM-41 的晶型结构,且在双金属催化剂的 XRD 谱图中, Pd 都以单质存在,即 2θ 为 40.12° 、 46.66° 、 68.09° 、 82.10° 时分别对应着立方 Pd 的 (111)、(200)、(220)和 (311) 晶面(标准卡片 00-005-0681),但只有 $(\text{Pd}_1\text{-Cu}_2)_5/\text{MCM-41}$ 催化剂在 2θ 为 42.336° 时对应的峰可能是 Pd-Cu 合金(标准卡片: 03-065-9675),其他两个催化剂关于 Cu 单质的峰不明显。



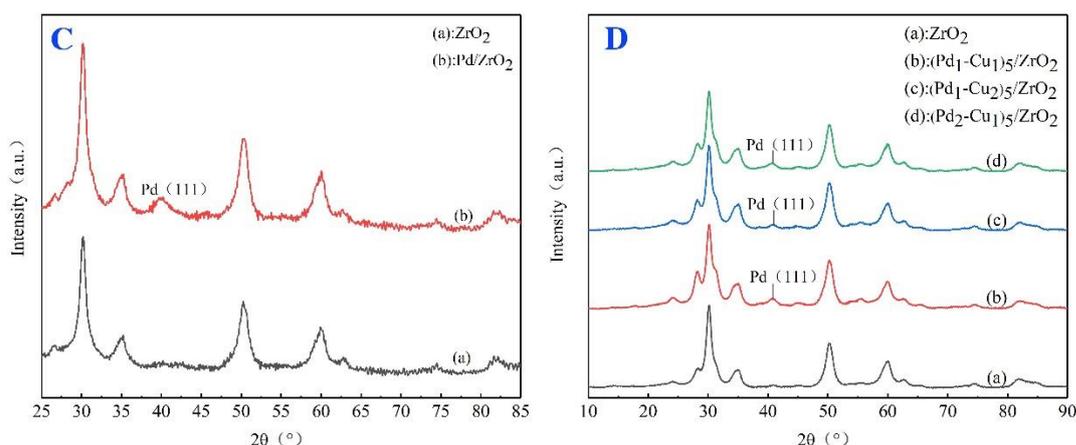


图 8 (A) MCM-41 的 XRD 光谱, (B) Pd-Cu / MCM-41 催化剂的 XRD, (C) ZrO₂ 和 Pd / ZrO₂ 的 XRD 光谱, (D) (Pd-Cu) / ZrO₂ 催化剂的 XRD

Fig. 8 (A) XRD spectra of MCM-41, (B) XRD of Pd-Cu / MCM-41 catalyst, (C) XRD spectra of ZrO₂ and Pd / ZrO₂, (D) XRD of (Pd-Cu) / ZrO₂ Catalyst.

ZrO₂ 和 Pd/ZrO₂ 的 XRD 谱图如图 8(C)所示, 其中载体 ZrO₂ 为立方晶型 ZrO₂, 2θ 值为 30.12°、34.92°、50.21°、59.67°、62.62°、73.75°、81.67°和 84.27°的特征衍射峰(标准卡片: 01-089-9069), 分别对应着 ZrO₂ 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420) 晶面; 当 Pd 负载到 ZrO₂ 上后, Pd/ZrO₂ 催化剂显示了 Pd 的特征衍射峰, 当 2θ 为 40.24°时(标准卡片: 01-087-0639), 对应着 Pd 的 (111) 晶面, 载体 ZrO₂ 的特征衍射峰不变, 这说明 Pd 成功负载到 ZrO₂ 上了, 且 ZrO₂ 载体保持完整的晶型结构。如图 8(D)所示, Pd 和 Cu 双金属负载 ZrO₂ 的 XRD 谱图均保留了原有 ZrO₂ 载体的晶型结构, 且在 2θ 为 40.24°处均出现 Pd 单质峰, 对应着立方 Pd 的 (111) 晶面, 这说明 Pd 成功的以单质态负载到 ZrO₂ 载体上; 由于关于 Cu 的峰大部分与 ZrO₂ 载体的峰重合, 导致无法辨别出 Cu 是否负载, 但根据 ICP 的检测结果看, 这三种双金属负载 ZrO₂ 的催化剂中的 Cu 均负载上了。

3.2 8 种催化剂对兴安落叶松缩合单宁的降解反应结果

如表 3 为 8 种催化剂对落叶松树皮缩合单宁的降解效果汇总表。由表可知, 8 种催化剂均对落叶松树皮缩合单宁有不同程度的降解效果, 八种催化剂的降解效率排序为: (Pd₁-Cu₁)₅/ZrO₂> Pd₅/ZrO₂>(Pd₁-Cu₁)₅/MCM-41>(Pd₂-Cu₁)₅/ZrO₂>(Pd₂-Cu₁)₅/MCM-41>(Pd₁-Cu₂)₅/ZrO₂> Pd₅/MCM-41>(Pd₁-Cu₂)₅/MCM-41。其中 Pd 和 Cu 摩尔比为 1:1 的 (Pd₁-Cu₁)₅/ZrO₂ 催化剂的降解效果最好, 可将落叶松树皮缩合单宁的平均聚合度从 9.5 降解为 2.48, 它比单金属 Pd₅/ZrO₂ 和其他比例的催化剂降解效果更好一些, 这可能是因为过渡金属 Cu 的适量添加可促使 Pd 金属更好的发挥降解作用^[48], Pd 含量高时抑制了 Cu 的作用, Pd 含量低时不足以发挥降解作用, 因此当 Pd Cu 比为 1: 1 时催化剂的降解效率最高。

表 3 不同催化剂对落叶松凝结单宁的解效果

Table 3 Degradation effects of different catalysts on condensed tannins of Larch

催化剂的种类	PPC 的平均聚合度	OPC 的平均聚合度	降解率 (%)
Pd ₅ /ZrO ₂	9.5	2.63	72.32%
(Pd ₁ -Cu ₁) ₅ /ZrO ₂	9.5	2.48	73.89%
(Pd ₁ -Cu ₂) ₅ /ZrO ₂	9.5	3.38	64.42%
(Pd ₂ -Cu ₁) ₅ /ZrO ₂	9.5	2.89	68.63%
Pd ₅ /MCM-41	9.5	3.43	63.89%
(Pd ₁ -Cu ₁) ₅ /MCM-41	9.5	2.93	69.16%
(Pd ₁ -Cu ₂) ₅ /MCM-41	9.5	3.45	63.68%
(Pd ₂ -Cu ₁) ₅ /MCM-41	9.5	3.21	66.21%

4. 结论

综上所述, 本实验基于两种载体分别制备了八种用于催化氢解落叶松树皮中所提取缩合单宁的催化剂, 分别是 Pd₅/ZrO₂、(Pd₁-Cu₁)₅/ZrO₂、(Pd₁-Cu₂)₅/ZrO₂、(Pd₂-Cu₁)₅/ZrO₂、Pd₅/MCM-41、(Pd₁-Cu₁)₅/MCM-41、(Pd₁-Cu₂)₅/MCM-41、(Pd₂-Cu₁)₅/MCM-41; 且分别用它们进行对从落叶松树皮中提取的缩合单宁进行催化氢解, 实验的降解效果显示出(Pd₁-Cu₁)₅/ZrO₂ 催化剂的降解效率最高, 其降解率可达 73.89%, 证明了贵金属与过渡金属结合, 且摩尔比为 1: 1 的复合催化剂对于落叶松中提取的缩合单宁的降解效率最高, 其原因可能是 Cu 的适量添加可促使 Pd 更好的发挥降解作用, 而 Pd 含量高时抑制了 Cu 的作用, Pd 含量低时又不足以发挥降解作用, 因此当 Pd Cu 比为 1: 1 时催化剂的降解效率最高。本实验对 Pd 和 Cu 结合到固体酸载体上催化剂的研究将提高对与落叶松树皮中花青素的更高效利用。

- [1] Schofield, Philip, D. M. Mbugua, and A. N. Pell. "Analysis of condensed tannins: a review." *Animal feed science and technology* 91.1-2 (2001): 21-40.
- [2] Roux, D. G. "Recent advances in the chemistry and chemical utilization of the natural condensed tannins." *Phytochemistry* 11.4 (1972): 1219-1230.
- [3] Porter, Lawrence J. "Structure and chemical properties of the condensed tannins." *Plant Polyphenols: Synthesis, Properties, Significance* (1992): 245-258.
- [4] Monagas, María, et al. "MALDI-TOF MS analysis of plant proanthocyanidins." *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* 51.2 (2010): 358-372.
- [5] Thompson, R. S., et al. "Plant proanthocyanidins. Part I. Introduction; the isolation, structure, and distribution in nature of plant procyanidins." *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (1972): 1387-1399.
- [6] de Gaulejac, Nathalie Saint-Cricq, Yves Glories, and Nicolas Vivas. "Free radical scavenging effect of anthocyanins in red wines." *Food Research International* 32.5 (1999): 327-333.
- [7] Gabrielska, Janina, et al. "Anthocyanin extracts with antioxidant and radical scavenging effect." *Zeitschrift für Naturforschung C* 54.5-6 (1999): 319-324.
- [8] Tsai, Pi-Jen, et al. "Anthocyanin and antioxidant capacity in Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) extract." *Food research*

international 35.4 (2002): 351-356.

[9] Zafra - Stone, Shirley, et al. "Berry anthocyanins as novel antioxidants in human health and disease prevention." *Molecular nutrition & food research* 51.6 (2007): 675-683.

[10] Tena, Noelia, Julia Martín, and Agustín G. Asuero. "State of the art of anthocyanins: Antioxidant activity, sources, bioavailability, and therapeutic effect in human health." *Antioxidants* 9.5 (2020): 451.

[11] Ganesan, Kumar, and Baojun Xu. "A critical review on polyphenols and health benefits of black soybeans." *Nutrients* 9.5 (2017): 455.

[12] Wallace, Taylor C. "Anthocyanins in cardiovascular disease." *Advances in nutrition* 2.1 (2011): 1-7.

[13] Reis, Jordano Ferreira, et al. "Action mechanism and cardiovascular effect of anthocyanins: a systematic review of animal and human studies." *Journal of translational medicine* 14.1 (2016): 1-16.

[14] Cassidy, Aedin, et al. "Higher dietary anthocyanin and flavonol intakes are associated with anti-inflammatory effects in a population of US adults." *The American journal of clinical nutrition* 102.1 (2015): 172-181.

[15] Zhu, Y1, et al. "Anti-inflammatory effect of purified dietary anthocyanin in adults with hypercholesterolemia: a randomized controlled trial." *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases* 23.9 (2013): 843-849.

[16] Hui, Chang, et al. "Anticancer activities of an anthocyanin-rich extract from black rice against breast cancer cells in vitro and in vivo." *Nutrition and cancer* 62.8 (2010): 1128-1136.

[17] Wang, Li-Shu, and Gary D. Stoner. "Anthocyanins and their role in cancer prevention." *Cancer letters* 269.2 (2008): 281-290.

[18] Lin, Bo - Wen, et al. "Effects of anthocyanins on the prevention and treatment of cancer." *British journal of pharmacology* 174.11 (2017): 1226-1243.

[19] Kong, Jin-Ming, et al. "Analysis and biological activities of anthocyanins." *Phytochemistry* 64.5 (2003): 923-933.

[20] Cremonini, Eleonora, et al. "Anthocyanins inhibit tumor necrosis alpha-induced loss of Caco-2 cell barrier integrity." *Food & function* 8.8 (2017): 2915-2923.

[21] Mohammed, Hamdoon A., and Riaz A. Khan. "Anthocyanins: Traditional uses, structural and functional variations, approaches to increase yields and products' quality, hepatoprotection, liver longevity, and commercial products." *International Journal of Molecular Sciences* 23.4 (2022): 2149.

[22] Ruta, Lavinia Liliana, and Ileana Cornelia Farcasanu. "Anthocyanins and anthocyanin-derived products in yeast-fermented beverages." *Antioxidants* 8.6 (2019): 182.

[23] Ayvaz, Huseyin, et al. "Anthocyanins: Metabolic Digestion, Bioavailability, Therapeutic Effects, Current Pharmaceutical/Industrial Use, and Innovation Potential." *Antioxidants* 12.1 (2022): 48.

[24] Aoyama, M., and M. Tsuda. "Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by larch bark." *Wood Science and Technology* 35.5 (2001): 425-434.

[25] Tudor, Eugenia Mariana, et al. "Analysis of larch-bark capacity for formaldehyde removal in wood adhesives." *International journal of environmental research and public health* 17.3 (2020): 764.

[26] Kain, Günther, et al. "Water vapour diffusion resistance of larch (*Larix decidua*) bark insulation panels and application considerations based on numeric modelling." *Construction and Building Materials* 164 (2018): 308-316.

[27] Kristak, Lubos, et al. "Thermophysical properties of larch bark composite panels." *Polymers* 13.14 (2021): 2287.

[28] Busquets-Ferrer, Maria, et al. "Alkali-extracted tree bark for efficient bio-based thermal insulation." *Construction and Building Materials* 271 (2021): 121577.

[29] Kain, Günther, et al. "Potenzial von Baumrinde für den Einsatz als Schallabsorptionsmaterial." *Bauphysik* 42.3 (2020): 124-130.

[30] Tudor, Eugenia M., et al. "Added-value for wood bark as a coating layer for flooring tiles." *Journal of Cleaner Production* 170 (2018): 1354-1360.

- [31] Tudor, Eugenia Mariana, et al. "Acoustic properties of larch bark panels." *Forests* 12.7 (2021): 887.
- [32] Ravber, Matej, Željko Knez, and Mojca Škerget. "Isolation of phenolic compounds from larch wood waste using pressurized hot water: extraction, analysis and economic evaluation." *Cellulose* 22 (2015): 3359-3375.
- [33] Zhang, Aibin, et al. "Characterization and acid-catalysed depolymerization of condensed tannins derived from larch bark." *Rsc Advances* 7.56 (2017): 35135-35146.
- [34] Longo, Edoardo, et al. "Disambiguation of isomeric procyanidins with cyclic B-type and non-cyclic A-type structures from wine and peanut skin with HPLC-HDX-HRMS/MS." *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* 29.11 (2018): 2268-2277.
- [35] Bhat, Tej K., Bhupinder Singh, and Om P. Sharma. "Microbial degradation of tannins—a current perspective." *Biodegradation* 9.5 (1998): 343-357.
- [36] Billerach, Guillaume, et al. "Furanolysis with menthofuran: A new depolymerization method for analyzing condensed tannins." *Journal of agricultural and food chemistry* 68.10 (2019): 2917-2926.
- [37] Matthews, Sara, et al. "Method for estimation of proanthocyanidins based on their acid depolymerization in the presence of nucleophiles." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45.4 (1997): 1195-1201.
- [38] Liu, Jian, et al. "Degradation mechanism of Acacia mangium tannin in NaOH/urea aqueous solution and application of degradation products in phenolic adhesives." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 98 (2020): 102556.
- [39] Zhu, Hongfei, et al. "Low-cost Ru/C-catalyzed depolymerization of the polymeric proanthocyanidin-rich fraction from bark to produce oligomeric proanthocyanidins with antioxidant activity." *Acs Omega* 4.15 (2019): 16471-16480.
- [40] Vangeel, Thijs, et al. "Depolymerisation–hydrogenation of condensed tannins as a strategy for generating flavan-3-ol monomers." *Green Chemistry* 25.5 (2023): 1865-1874.
- [41] Köhler, Nils, Victor Wray, and Peter Winterhalter. "New approach for the synthesis and isolation of dimeric procyanidins." *Journal of agricultural and food chemistry* 56.13 (2008): 5374-5385.
- [42] Zhou, Meng, et al. "Catalytic hydrogenolysis of larch bark proanthocyanidins in ionic liquids produces UV blockers with potential for use in cosmetics." *RSC advances* 11.48 (2021): 30078-30087.
- [43] Smith, K. C. A., and C. W. Oatley. "The scanning electron microscope and its fields of application." *British Journal of Applied Physics* 6.11 (1955): 391.
- [44] Bardestani, Raoof, Gregory S. Patience, and Serge Kaliaguine. "Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 97.11 (2019): 2781-2791.
- [45] Walton, Krista S., and Randall Q. Snurr. "Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal–organic frameworks." *Journal of the American Chemical Society* 129.27 (2007): 8552-8556.
- [46] Bersier, Pierre M., Jonathon Howell, and Craig Bruntlett. "Tutorial review. Advanced electroanalytical techniques versus atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental analysis." *Analyst* 119.2 (1994): 219-232.
- [47] Epp, J. "X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization." *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Woodhead Publishing, 2016. 81-124.
- [48] Lesiak, M., et al. "Hydrogenation of furfural over Pd–Cu/Al₂O₃ catalysts. The role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 395 (2014): 337-348.