

文章编号:1006-9941(2022)11-1138-09

炭载体制备条件对Pd(OH)₂/C催化剂氢解脱苄性能的影响

南俊平¹,王瑜凌¹,宋建伟²,卫改霞²,陈云³,丁鑫磊¹,戴恒玮¹,白广梅¹,邱文革¹

(1. 北京工业大学环境与生命学部环境化工系,北京 100124; 2. 中国兵器工业集团辽宁庆阳特种化工有限公司,辽宁 辽阳 111001; 3. 北京理工大学化学与化工学院,北京 100081)

摘要: 为提高六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)合成过程中氢解脱苄催化剂的活性、降低贵金属Pd用量,本研究以葡萄糖酸钠为原料采用球磨/碳化方法制备了炭载体,实验主要探索了葡萄糖酸钠的碳化温度、升温速率及助剂等因素对炭载体结构及相应氢氧化钯碳(Pd(OH)₂/C)催化剂在六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)和四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADB)氢解脱苄反应中催化活性的影响。采用氮气等温吸附(BET)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X-射线粉末衍射(XRD)、元素分析及程序升温脱附(TPD)对炭载体的孔结构、颗粒形貌、晶相结构、化学组成及表面化学性质进行了表征。结果表明:以葡萄糖酸钠为原料制备炭载体的较佳碳化温度为700℃,升温速率为10℃·min⁻¹,引入助剂NaHCO₃可调节葡萄糖酸钠碳化过程中的膨化程度。在此优化条件下制备的炭载体具有丰富多级孔结构和适量的表面含氧官能团,相应Pd(OH)₂/C催化剂在HBIW和TADB氢解脱苄反应中显示出优异催化活性。

关键词: CL-20; 氢解脱苄; Pd(OH)₂/C 催化剂; 炭载体结构; 碳化条件

中图分类号: O621.3; O643.38

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022044

0 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是目前已知的综合性能最好的单质炸药^[1],六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)是合成CL-20的主要前驱体(Scheme 1),因此,HBIW的氢解脱苄转化是合成CL-20的关键步骤。由于异伍兹烷母体具有较高的分子内张力,稳定性相对较差,脱苄反应只能在温和条件下进行,对催化剂活性和稳定性要求更高。早期文献报道的HBIW氢解脱苄催化剂多为商用的Pearlman或Degussa E101 NE/W型钯基催化剂^[2-4],Pd用量较大(Pd与HBIW的质量百分比为1.0~5.0%)。之后Thiokol公司对HBIW氢解脱苄工艺进行了较大改进^[5],采用DMF和乙酸酐混合溶剂,在Pd用量为底物HBIW质量的

0.5%时,四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADB)收率达到82%~85%。郑福平等^[6]报道以未负载的Pd(OH)₂纳米粒子为催化剂,Pd用量可降低至0.25%,氢解产物收率82%,但该体系Pd回收困难。研究发现以具有介孔结构的Sibunit^[7]、CMK-3^[8]及“Carbo Medicinalis”活性炭^[9]为载体制备的Pd/C催化剂具有较高的催化活性,而以微孔碳(Norit-SX)为载体的催化剂则基本无活性。我们前期的研究结果也表明,具有介孔结构、总孔体积较大且微孔体积所占比例较小的活性炭是HBIW氢解脱苄催化剂的适宜载体^[10]。最近CHEN等^[11]报道采用介孔mpg-C₃N₄为载体制备的催化剂具有较高的活性和稳定性,这归因于Pd与载体氮杂环之间较强的相互作用,但Pd用量仍然较大(0.4%~1.0%)。LIU^[12-13]以棒状介孔TiO₂(ST)为载体制得Pd负载量仅为1.5%~2.5%的Pd/ST催化剂,其在HBIW脱苄反应中显示出高活性。在Pd用量为0.1%情况下,TADB收率达81%。主要原因是钯离子在沉积过程中进入了ST载体的间隙和晶格,形成了超细(≤2 nm)和亚纳米(<1 nm)Pd粒子。可见Pd分散度也是影响脱苄催化剂活性的重要因素。

以非贵金属替代部分贵金属,组成双金属催化剂,

收稿日期:2022-03-03; 修回日期:2022-04-13

网络出版日期:2022-05-30

基金项目:国家自然科学基金资助(22075005)

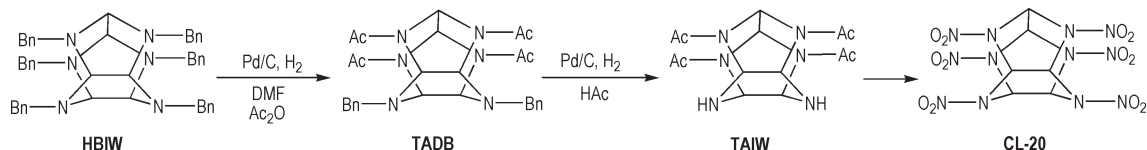
作者简介:南俊平(1995-),女,硕士研究生,主要从事氢解催化制备及应用研究。e-mail: Nanjp@emails.bjut.edu.cn

通信联系人:邱文革(1966-),男,教授,主要从事工业化、含能材料合成研究。e-mail: qiuwenge@bjut.edu.cn

引用本文:南俊平,王瑜凌,宋建伟,等. 炭载体制备条件对Pd(OH)₂/C催化剂氢解脱苄性能的影响[J]. 含能材料,2022,30(11):1138-1146.

NAN Jun-ping, WANG Yu-ling, SONG Jian-wei, et al. Effects of Preparation Conditions of Carbon Support on the Hydrogenolytic Debenzylation Performance of Pd(OH)₂/C Catalysts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(11):1138-1146.

是降低贵金属用量的有效途径之一。研究发现 Pd 和 Fe、Ni、Cu 等过渡金属组成双金属催化剂可显著提高 Pd 利用率^[14-15]。KOSKIN^[16]率先发明了 Pd-Ir/C 催化剂,用于 HBIW 氢解脱苄反应,产物收率为 76%。LOU 等^[17]发现 PdFe/TiO₂ 催化剂在 HBIW 和 TADB 的脱苄反应中均显示较高的催化活性,在 Pd 用量分别为底物



Scheme 1 Synthetic route of CL-20

Pd/C 或 Pd(OH)₂/C 催化剂的突出优势就是 Pd 回收方便,失活催化剂经过简单焙烧即可实现 Pd 的高效回收和富集,因此成为最常用的氢解脱苄催化剂,尤其是 N-苄基脱除,但由于炭载体结构复杂,迄今人们对 Pd/C 催化剂的关键结构因子仍缺乏清晰认识。近年来生物质基炭材料引起了人们极大的兴趣,主要归因于其原料廉价、可再生、来源丰富。糖类、木质纤维素及农业废弃物等均被用于制备多孔炭材料^[19]。为此我们以葡萄糖为碳源,采用“原位自生模板法”制备了一种花瓣状炭纳米片材料^[20],以它为载体制备的 Pd(OH)₂/C 催化剂在 TADB 脱苄反应中显示出优异活性。Sevilla^[21-22]报道直接碳化有机盐,如柠檬酸钾、葡萄糖酸钠等,可得到高孔隙率的炭纳米片材料。受此启发,本研究选用葡萄糖酸钠为碳源,详细探讨了碳化过程中温度、升温速率及助剂等因素对炭载体结构及相应 Pd(OH)₂/C 催化剂在 HBIW 和 TADB 氢解脱苄反应中催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:葡萄糖酸钠、碳酸氢钠、二甲基甲酰胺(DMF)、溴苯、乙醇,均为分析纯,天津福晨化学试剂公司;浓盐酸(质量浓度为 36%)、乙酸酐,分析纯,北京益利精细化学品厂;乙酸,分析纯,北京迈瑞达科技有限公司;PdCl₂为分析纯,上海久岳化工有限公司;商业活性炭,ACROS Organics 公司;氢气由北京中惠普分析仪器研究所生产的 SPH-300 型氢气发生器自制。HBIW 为工业品,来自辽宁庆阳特种化工有限公司。

仪器:比表面积测试:美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 型全自动物理吸附仪;热重分析(TG):美国 TA 公司生产的 SDT-Q600 热分析仪;粉末

质量的 0.197% 和 0.394% 情况下,相应产物收率分别为 76% 和 88%。最近该研究组还发现在 PdFe/SiO₂ 催化剂体系中,当 Fe 添加量较少时,Fe 和 Pd 之间存在明显协同作用,而当 Fe 添加量较大时,则会导致表面 Pd 活性位点减少,从而降低催化活性^[18]。双金属催化剂的明显缺陷是贵金属 Pd 回收相对困难。

X-射线衍射(XRD):Bruker 公司生产的 D8 Advance 型粉末衍射仪;X-射线光电子能谱(XPS):ThermoFisher 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型电子能谱仪;程序升温脱附(TPD)实验: Micromeritics 公司生产的 Auto-Chem II 仪器;透射电子显微图像(TEM)测试:FEI 公司生产的 Tecnai F20 型透射电子显微镜;扫描电镜图像(SEM)测试:日本电子株式会社生产的 JEOL JSM-35C 型扫描电子显微镜。

1.2 实验过程

(1)炭载体制备:将 30 g 葡萄糖酸钠和 150 g 球磨珠放入球磨罐中,以 500 r·h⁻¹ 转速球磨 1 h。将粉末转入瓷舟,置于管式炉中,氮气氛围下,以 3~10 °C·min⁻¹ 的升温速率升至 400~800 °C,保温 2 h。待冷却后,用 10% 盐酸浸泡所得黑色固体残渣,过滤,并用大量蒸馏水洗涤,80 °C 下干燥备用。不同焙烧温度下所得炭载体分别记为 GNa-X,其中 GNa 表示葡萄糖酸钠,X 表示焙烧温度。升温速率为 3 °C·min⁻¹ 和 5 °C·min⁻¹,碳化温度为 700 °C,所得样品分别记作 GNa-700' 和 GNa-700"。加入助剂碳酸氢钠的实验步骤与上述相同,葡萄糖酸钠与碳酸氢钠的质量比为 1:1,所得炭载体记为 GNa-SBC-700,其中 SBC 表示碳酸氢钠。炭载体的制备条件见表 1。

(2)Pd(OH)₂/C 催化剂制备:采用“浸渍沉淀法”制备,具体操作参见文献[10],Pd 负载量为 8%。

(3)炭载体及催化剂表征:比表面积及孔结构测试:样品在真空下,150 °C 预处理 6 h,然后在 77 K 下吸附 N₂,得到 N₂ 吸脱附等温线。采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller)方法计算样品比表面积,采用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法计算样品孔径分布和孔体积;TG:在 N₂ 环境下,以 3、5、10 °C·min⁻¹ 的升温速率将样品从 30 °C 升温到 900 °C;XRD:温度为室温,衍射仪光源选用 Cu 靶 K_α(λ=0.15406 nm),阴

表1 炭载体制备条件

Table 1 Preparation conditions of the carbon supports

samples	conditions		
	temperature / °C	heating rate / °C·min ⁻¹	assistant
GNa-400	400	10	/
GNa-500	500	10	/
GNa-600	600	10	/
GNa-700	700	10	/
GNa-800	800	10	/
GNa-700'	700	3	/
GNa-700''	700	5	/
GNa-SBC-700	700	10	GNa/SBC=1:1

极-阳极电压为 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度为 0.02 °·S⁻¹;XPS:以 Al K_α X-射线为激发光源。以表面污染碳的 C 1s 结合能(284.6 eV)来校对催化剂表面物种中各元素的结合能;TPD:将约 50~100 mg 样品装入 U 形管,室温下用 He 气(40 mL·min⁻¹)吹扫 1 h。程序升温范围为 30~800 °C,升温速率为 10 °C·min⁻¹。尾气中的 CO₂和 CO 浓度用 Hiden QGA 质谱仪在线检测;TEM:先将样品研磨,分散在乙醇中,再滴加至镀有碳膜的铜网上,自然晾干后测试。工作电压为 200 kV;SEM:工作电压为 20 kV。取少量样品粘在导电胶上,喷金后进行测试。

(4) 催化剂活性评价:以 HBIW 和 TADB 的氢解脱苄为探针反应评价催化剂的活性。具体实验步骤为: HBIW 10 g、催化剂 0.188 g、DMF 20 mL、Ac₂O 10 mL 和 PhBr 0.2 mL 先后加入反应瓶中,抽真空,用氢气置换 3 次,开动搅拌和氢气,室温常压下反应 10 h。然后升温至 40 °C,保温 10 h。过滤洗涤,得到含催化剂的 TADB 粗产物。

TADB 氢解脱苄反应:称取 10 g TADB、0.263 g 催化剂加入圆底烧瓶中,再加入 40 mL 乙酸、10 mL 去离子水及 0.2 mL 高氯酸,抽真空,用氢气置换 3 次,开动搅拌和氢气,40 °C 下反应 20 h。过滤分离催化剂,将滤液减压蒸馏至近干,析出的固体用乙醇洗涤,过滤得到产物 TAIW。

2 结果与讨论

2.1 炭载体的制备及表征

葡萄糖酸钠在不同升温速率下的热重曲线(TG)如图 1 所示。可以看出葡萄糖酸钠在惰性气氛下的

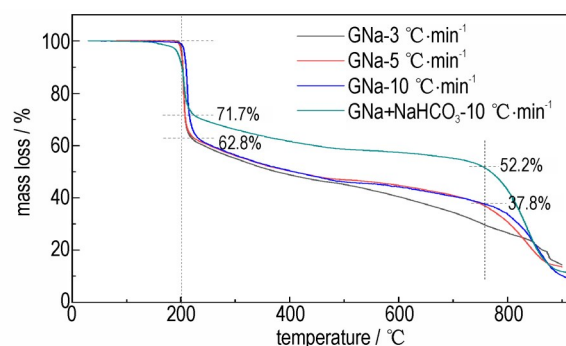


图1 葡萄糖酸钠的热重曲线

Fig.1 TG curves of sodium gluconate at different heating rates

碳化过程大体可以分为 3 个阶段:(1) 200 °C 左右的快速失重(37.2%)主要对应脱羧及部分不稳定羟基的脱水反应;(2) 250~750 °C 之间缓慢分解,质量损失率约 25%,归属于葡萄糖酸钠的进一步脱水缩合及碳化,并形成炭载体骨架;(3) 750 °C 之后又出现较明显的失重,这可能是钠离子与剩余炭组分相互作用引起的分解。不同升温速率下的 TG 曲线在低温区(<500 °C)几乎相同,只在高温区略有差异,说明升温速率对葡萄糖酸钠的碳化反应影响不大。为调变炭载体的孔结构,引入助剂 NaHCO₃。从图 1 的 TG 曲线可以看出,NaHCO₃ 的引入对葡萄糖酸钠分解过程无明显影响。葡萄糖酸钠和 NaHCO₃ 混合物的质量损失率较纯葡萄糖酸钠低是由于体系中有有机组分含量降低的缘故。

不同升温速率下所得 GNa-700'、GNa-700'' 和 GNa-700 样品的氮气吸脱附曲线及孔径分布曲线如图 2 所示。3 个样品均显示出 II 型等温线和 H₂ 型滞后环的特征(图 2a),说明其具有明显的介孔结构,这可能是底物分解产生的炭纳米片相互交叉堆积的结果。但其滞后环的大小随升温速率的加快而明显增大,而且介孔及大孔的比例随之增大(图 2b)。GNa-700'、GNa-700'' 和 GNa-700 的比表面积、孔体积和平均孔径也依次增大(表 2)。说明葡萄糖酸钠在升温速率较高的情况下有利于介孔和大孔的形成,这是前期碳化过程中产生大量气体引起膨化的结果。故以下制备炭载体均选用 10 °C·min⁻¹。

焙烧温度直接影响碳化程度及所得炭材料的孔结构及表面性质。GNa-400、GNa-500、GNa-600、GNa-700 和 GNa-800 的 SEM 表征结果如图 3 所示。对于 GNa-400 样品(图 3a),仅能看到明显的大孔,孔壁上的次级孔很有限。表明在 400 °C 下焙烧可引起葡萄糖酸钠的热解和膨化^[23],但碳化程度较低。当焙

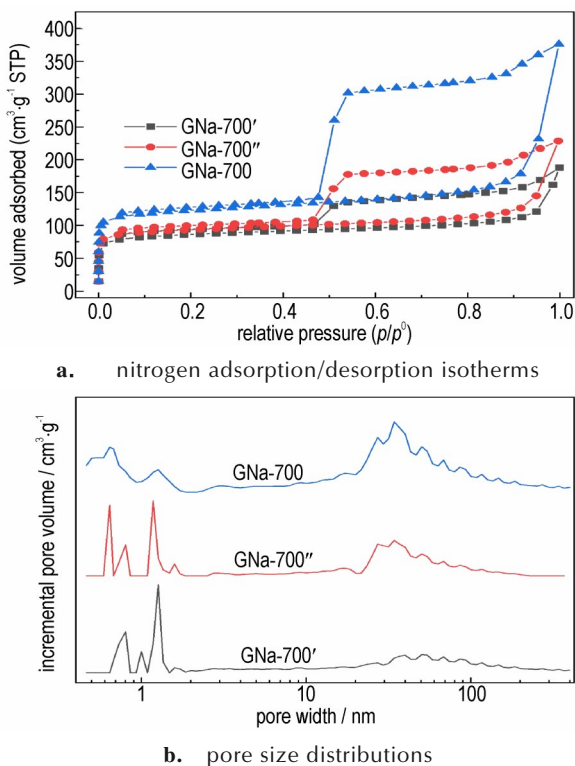


图2 不同升温速率下所得3种炭载体的氮气吸脱附曲线及孔径分布

Fig. 2 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of the three carbon samples prepared at different heating rates

烧温度升至500℃以上时,所得样品均具有明显的多级孔结构,除明显的大孔外,其孔壁上还有丰富的次级孔和微孔。GNa-700'和GNa-700''也具有明显的多级孔结构,但由于升温速率较慢,焙烧时间相对延长,致使大孔、介孔及孔壁尺寸不同,其宏观形貌也不同于其

表2 炭载体的结构性性质

Table 2 Textural and structural properties of the carbon supports

samples	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	S _{Mic} /m ² ·g ⁻¹	pore volume /cm ³ ·g ⁻¹	pore diameter/nm
GNa-700'	323	253	0.29	3.60
GNa-700''	351	281	0.35	4.02
GNa-700	402	289	0.58	5.79
GNa-400	18	2	0.05	11.07
GNa-500	340	215	0.46	5.46
GNa-600	341	241	0.49	5.73
GNa-800	530	376	0.70	5.29
GNa-SBC-700	442	300	0.51	4.59

他样品(图3g,图3h)。GNa-SBC-700的孔隙更加丰富,但数微米的大孔消失(图3i)。这是由于NaHCO₃分解温度较低,改变了葡萄糖酸钠在受热过程中的膨化进程。从GNa-700(图3e)和GNa-SBC-700(图3j)的TEM图能清晰看出炭纳米片及丰富的大孔和介孔结构。这些丰富的介孔及大孔对反应底物和产物分子的扩散是十分有利的。

利用粉末X-射线衍射表征了不同温度下所得炭材料的晶相结构,2θ=22°的宽衍射峰和44°的弱衍射峰存在,表明各样品均是以无定形碳为主,石墨化程度较低,石墨片横向尺寸较小。其中44°处的弱衍射峰强度随焙烧温度的增大而增大,反映了碳化程度的提高。GNa-400、GNa-500、GNa-600、GNa-700和GNa-800的N₂等温吸/脱曲线如图4所示。其中GNa-400对N₂吸附量很小,比表面积仅为18 m²·g⁻¹,微孔比例很小,但孔径较大(表2),这与其SEM图显示

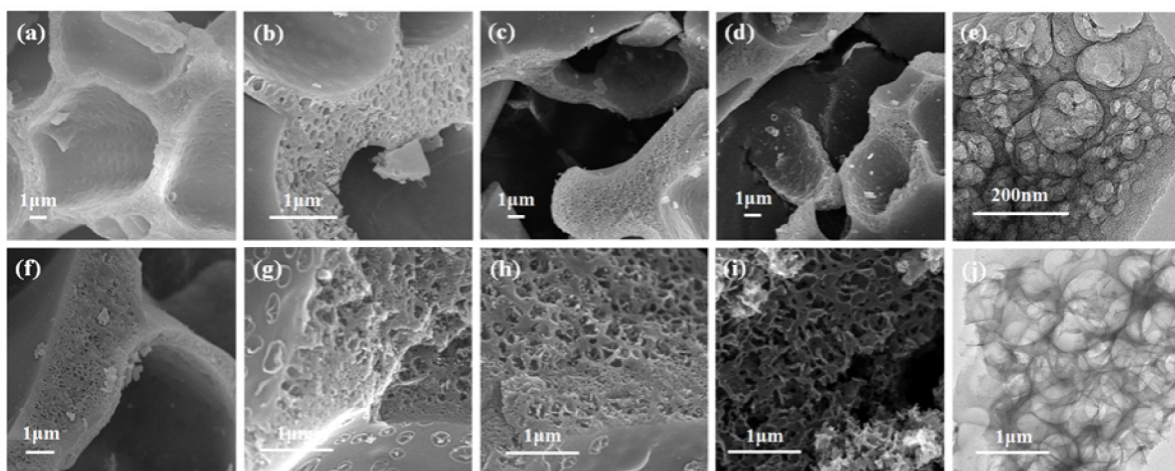


图3 样品的SEM图:(a) GNa-400; (b) GNa-500; (c) GNa-600; (d) GNa-700; (f) GNa-800; (g) GNa-700'; (h) GNa-700''; (i) GNa-SBC-700, 及GNa-700(e)和GNa-SBC-700(j)的TEM图

Fig.3 SEM images of the samples of GNa-400(a), GNa-500(b), GNa-600(c), GNa-700(d), GNa-800(f), GNa-700'(g), GNa-700''(h) and GNa-SBC-700(i), and the TEM images of GNa-700(e) and GNa-SBC-700(j)

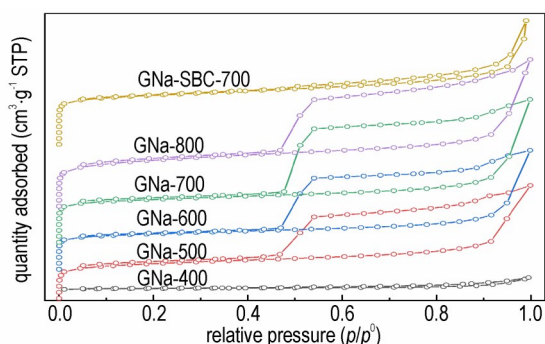


图4 不同温度下制备的炭载体在77 K下的氮气等温吸/脱附曲线

Fig.4 Nitrogen sorption isotherms at 77 K for the carbon supports prepared at different temperatures

的以大孔为主表面形貌是一致的。GNa-500、GNa-600、GNa-700和GNa-800具有相似的滞后环,说明炭纳米片相互交叉形成了大量尺寸为数纳米的堆积孔。较大的孔径尺寸、孔体积及比表面积也进一步印证了其独特的多级孔结构(表2)。GNa-SBC-700的滞后环显著变窄可能与炭骨架中微米级大孔减少有关。

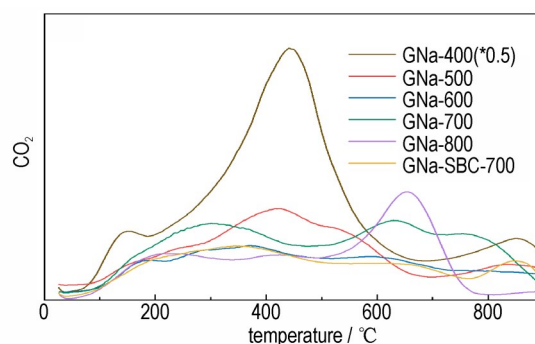
焙烧温度不同,所得炭载体的化学组成也有较大差异(表3)。随着焙烧温度升高,样品中H元素含量逐渐降低,表明碳化程度不断提高。焙烧温度在500~700 °C之间,样品中C元素含量差异不大,说明碳化已较完全。而氧含量则随焙烧温度升高逐渐升高,这是未完全碳化的前驱体材料在高温下与葡萄糖酸钠分解产生的钠氧化物相互作用,导致炭载体表面含氧官能团含量增加的结果。GNa-800的碳含量降至78.81%,而氧含量高达20.07%,表明温度升高,钠氧化物与炭材料间的相互作用进一步加剧。这与前文TG曲线(图1)上高温段出现明显失重是一致的。

表3 炭载体的元素组成

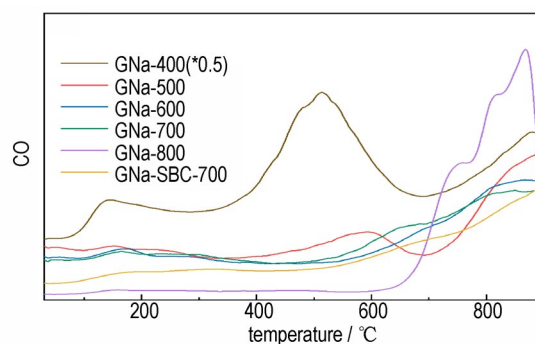
Table 3 Elementary composition of the carbon supports %

samples	N	C	H	O
GNa-400	0.17	84.17	4.47	11.19
GNa-500	0.41	87.94	2.63	9.02
GNa-600	0.47	85.20	1.47	12.86
GNa-700	0.35	84.72	1.08	13.85
GNa-800	0.58	78.81	0.54	20.07

为了解不同条件下所得炭载体的表面化学性质,测试了其程序升温脱附(TPD)曲线(图5),可见不同样品的表面含氧官能团种类和分布差异较大。样品GNa-400在300~600 °C之间有一个很强的CO₂脱附峰,主要归属于炭材料的进一步碳化。200 °C以下和



a. CO₂-TPD curves



b. CO-TPD curves

图5 不同炭载体的CO₂-TPD和CO-TPD图

Fig.5 CO₂-TPD and CO-TPD profiles of different carbon supports

800 °C以上的脱附峰分别归属于羧基和较稳定的内酯基的分解。GNa-500的脱附峰也主要位于300~600 °C之间,但强度远小于GNa-400,这与制备过程中其碳化程度升高有关。GNa-600、GNa-800和GNa-SBC-700在200~500 °C之间的CO₂脱附曲线基本一致,且强度较低,说明其表面羧基及酸酐基相对较少。但GNa-800在500~800 °C之间有一个较强的脱附峰,归属为内酯基和部分较稳定酸酐基的分解^[24]。GNa-700在低温区 and 高温区的CO₂脱附量都略高于GNa-600和GNa-SBC-700,揭示其表面相应含氧官能团分布的差异。GNa-400的CO脱附曲线与其CO₂的脱附曲线相似,中间温度区间CO脱附峰较强,表明CO也是GNa-400进一步碳化的主要逸出产物之一。通常600~700 °C之间脱附的CO归属为酚羟基和氢醌的分解,而800~900 °C之间脱附的CO归属为羰基和醌的分解^[25]。GNa-500在高温区的CO脱附曲线与GNa-600、GNa-700和GNa-SBC-700略有差异,且脱附量都不大,表明相应含氧官能团的含量较低。而GNa-800在高温区有较强的CO脱附峰,揭示其表面含有相对较多的酚羟基、氢醌、羰基和醌,尤其是后两种。

2.2 氢解脱苈活性

以上述不同条件下所得炭材料为载体制备的

Pd(OH)₂/C 催化剂在 HBIW 和 TADB 氢解脱苄反应中的动力学曲线如图 6 所示。在 HBIW 脱苄过程中,反应初期(0~4 h)吸氢速率较快,之后逐渐减慢(图 6a)。这与文献[6]报道的反应进程相似。其中 Pd/GNa-600 催化剂在反应全程吸氢速率最快,产物收率也最高。但不同催化剂体系的总吸氢量差异不大。在 Pd 用量

为 HBIW 质量 1.5‰ 情况下, TADB 收率均在 90% 左右(表 4),表明催化剂载体孔道结构对 HBIW 一次氢解反应影响不大。以商业活性炭为载体制备的 Pd/AC-A 催化剂,在相同 Pd 用量下,得不到预期产物。Pd 用量提高到 2.0‰, TADB 收率仅为 63%。提高至 3.0‰ 时,才能得到相近结果。可见以葡萄糖酸钠为碳源制得的系列炭载体明显优于商业活性炭 AC-A。

在 TADB 氢解脱苄反应(二次氢解)中(图 6b),反应前 2 h 所有催化剂的氢气消耗速率都较快,随着反应进行其吸氢速率均有所降低,6 h 后各体系的吸氢量趋于平稳。但不同催化剂在同一时刻的吸氢速率和吸氢量明显不同,其中 Pd/GNa-SBC-700 在反应全程吸氢速率最快,吸氢量也最多(3.6 L)。相反 Pd/GNa-400 的吸氢速率最慢,吸氢量也最少(2.8 L)。反映了各催化剂活性的差异。表 4 给出了 Pd 用量及 TADB 转化率,可以看出,各催化剂的活性顺序为: Pd/GNa-SBC-700 > Pd/GNa-700 ≈ Pd/GNa-600 > Pd/GNa-800 > Pd/GNa-500 > Pd/GNa-700'' > Pd/GNa-700' ≈ Pd/GNa-400, 说明载体结构对相应催化剂在二次氢解反应中的催化活性有显著影响。对于 Pd/GNa-700, 当 Pd 用量提高到 3.0‰ 时,可实现 TADB 完全转化。而对 Pd/GNa-SBC-700 催化剂来说, Pd 用量为 2.5‰ 时,即可实现 TADB 完全转化,产物 TAIW 收率为 89%。在相同实验条件下,单独提高搅拌速率, Pd/GNa-700' 的二次氢解活性可由 62.3% 提高至 74.7% (表 4)。由表 2 可知载体 GNa-700' 的微孔比例相对较高,上述活性评价结果表明存在明显扩散效应。

2.3 催化剂表征

通常负载型贵金属催化剂的催化活性与活性组分

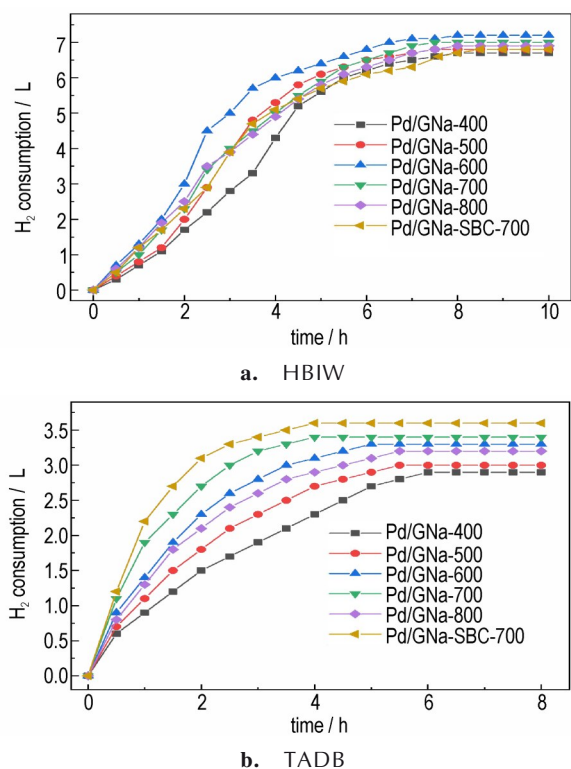


图 6 催化剂在 HBIW 和 TADB 氢解脱苄反应中耗氢量与时间的关系

Fig. 6 Hydrogen consumptions as functions of time during the hydrogenolytic debenzoylation of HBIW and TADB over different catalysts

表 4 不同催化剂在 HBIW 和 TADB 氢解脱苄反应中的催化活性

Table 4 Activities of the catalysts in the hydrogenolytic debenzoylation reactions of HBIW and TADB

number	catalysts	Pd/substrate(‰)		results	
		Pd/HBIW	Pd/TADB	TADB yields/%	TADB conversion/%
1	Pd/GNa-400	1.5	2.1	87.7	60.3
2	Pd/GNa-500	1.5	2.1	91.0	72.0
3	Pd/GNa-600	1.5	2.1	91.0	87.3
4	Pd/GNa-700	1.5	2.1 / 3.0	90.5	88.1 / 100
5	Pd/GNa-800	1.5	2.1	90.2	82.6
6	Pd/GNa-700'	1.5	2.1 / 2.1 [#]	88.8	62.3 / 74.7 [#]
7	Pd/GNa-700''	1.5	2.1	89.1	68.1
8	Pd/GNa-SBC-700	1.5	2.1 / 2.5	88.7	94.0 / 100
9	Pd/AC-A*	2.0/3.0	2.1 / 4.0	63 / 92	73 / 100

Note: * Pd/AC-A was prepared using ACROS Organics commercial activated carbon as the carrier with a Pd load of 9.0%.# The stirring speed was increased from 550 r·min⁻¹ to 700 r·min⁻¹, and other conditions remained unchanged.

分散度密切相关^[26]。催化剂的TEM照片如图7所示。由图7g,图7h和图7k,图7l可以看出,催化剂Pd/GNa-700和Pd/GNa-SBC-700上Pd物种分散均匀,大多数Pd粒子小于3 nm,其平均粒径分别为2.73 nm和2.24 nm。这可能是其具有较高二次氢解活性的主要原因。对于Pd/GNa-400、Pd/GNa-500和Pd/GNa-800,尽管单个颗粒的统计平均粒径也较小,分别为3.16、3.28、3.69 nm,但存在明显的钯粒子团聚现象(团聚颗粒未计算在内),导致Pd分散度降低,故二次氢解活性较

差。在Pd/GNa-600表面则存在一定量大于5 nm的Pd粒子,其平均粒径最大(4.01 nm)。不同催化剂Pd分散度的差异可能与载体碳化程度、表面化学性质及表面缺陷位等有关,如: Pd/GNa-400和Pd/GNa-500, Pd分散不均匀可能与载体碳化程度较低有关。而对于Pd/GNa-800,则可能与其表面含有较多的羰基和醌基团有关。导致Pd/GNa-600表面Pd分散度低的原因尚不很清楚,但其二次氢解活性与Pd/GNa-700相当,说明存在影响催化活性的其他因素。

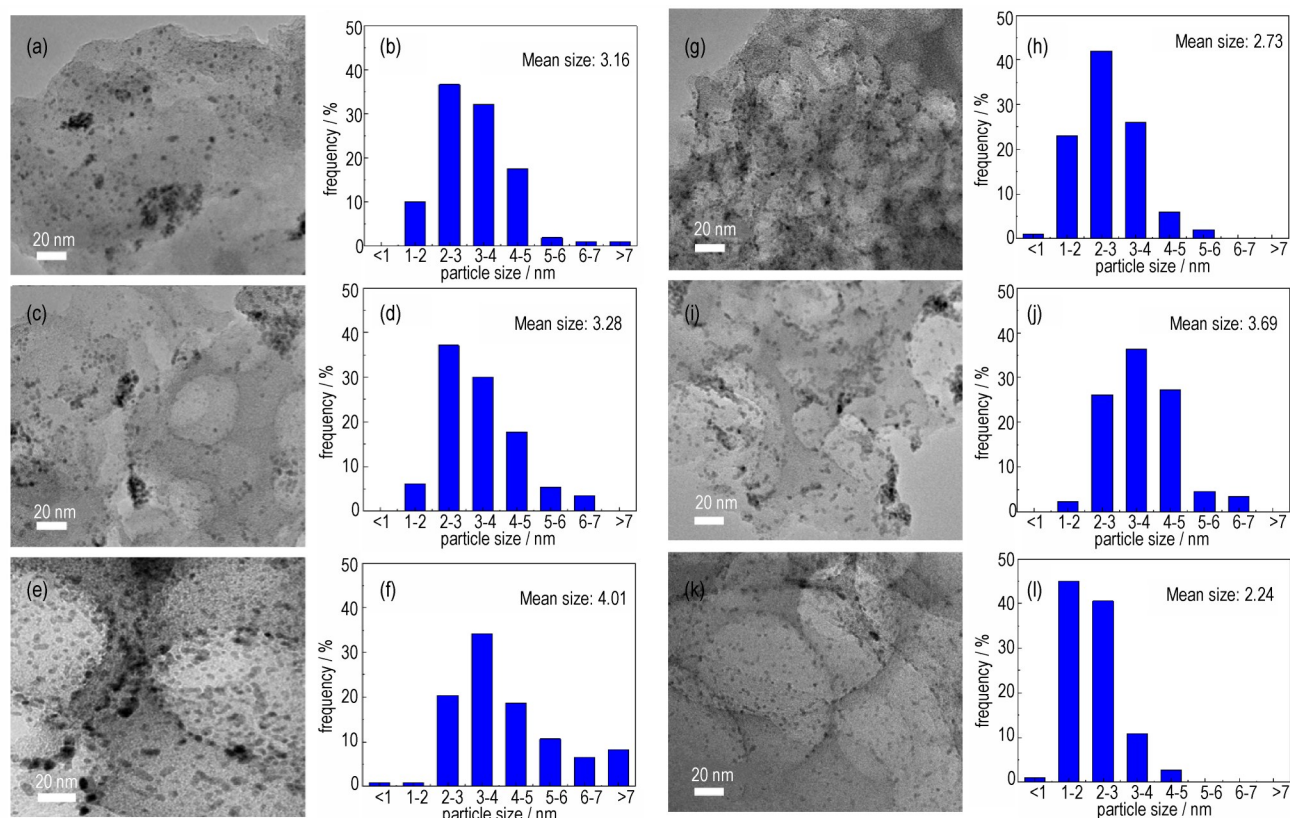


图7 催化剂的TEM照片和粒度分布图: Pd/GNa-400(a, b)、Pd/GNa-500(c, d)、Pd/GNa-600(e, f)、Pd/GNa-700(g, h)、Pd/GNa-800(i, j)及Pd/GNa-SBC-700(k, l)

Fig.7 TEM images and the corresponding histograms of particle size distribution of the catalysts: Pd/GNa-400(a, b), Pd/GNa-500(c, d), Pd/GNa-600(e, f), Pd/GNa-700(g, h), Pd/GNa-800(i, j) and Pd/GNa-SBC-700(k, l)

图8给出了催化剂的XRD谱图。对于所有样品,除炭载体自身的衍射峰外,在 $2\theta=34^\circ$ 处还能观察到宽的PdO物种衍射峰,表明各催化剂上活性组分Pd主要以PdO形式存在。Pd/GNa-800样品在 $2\theta=40^\circ$ 和 46° 处还存在尖锐的Pd⁰衍射峰,表明其表面存在较大的钯颗粒^[27]。在Pd/GNa-700、Pd/GNa-500和Pd/GNa-400催化剂上也能观察到很弱的Pd⁰衍射峰。由于在催化剂制备过程中并未做还原处理,催化剂上Pd⁰物种的存在是炭载体还原Pd²⁺的结果。研究发现载体活性炭还原性对提高Pd(OH)₂/C催化剂活性是

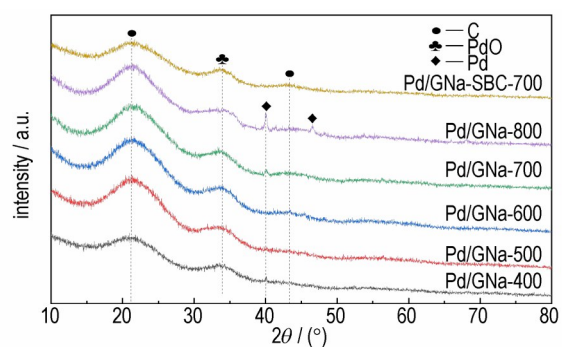


图8 催化剂的粉末X射线衍射图

Fig.8 Powder X-ray diffraction patterns of the catalysts

不利的^[28]。Pd/GNa-600 和 Pd/GNa-SBC-700 样品未发现 Pd⁰ 衍射信号,这可能是其具有较高二次氢解活性的原因之一。

采用 XPS 进一步表征了二次氢解活性最差的 Pd/GNa-400 及活性较高的 Pd/GNa-700 和 Pd/GNa-SBC-700 的表面元素组成和化学价态,结果如图 9 所示。由图 9 可以看出, Pd 3d 谱图中的 Pd 3d_{5/2} 和 Pd 3d_{3/2} 信号可分别分为 3 个峰,结合能位于 340.5 eV 和 335.4 eV 的组分归属为 Pd⁰ 物种,位于 342.3 eV 和 336.9 eV 的组分归属为 Pd²⁺ 物种^[29],而位于 344.4 eV 和 338.6 eV 的组分则归属为 Pd⁴⁺ 物种^[30]。Pd⁰ 和 Pd⁴⁺ 物种的存在是 Pd²⁺ 与炭载体之间发生电子转移的结果。由相对峰面积可知,3 种催化剂表面 Pd 活性物种均以 Pd²⁺ 为主,约占 75% 左右,与催化剂的 XRD 结果一致。而 Pd⁴⁺ 含量则略有差异, Pd/GNa-SBC-700 (17.6%) > Pd/GNa-700 (16.2%) > Pd/GNa-400 (14.7%),这与 3 个催化剂的二次氢解活性顺序是一致的,表明高价态 Pd 物种存在对提高 Pd(OH)₂/C 催化剂活性是有利的。3 个催化剂的 O 1s 和 C 1s 谱图均可被分解为 4 个组分,揭示催化剂表面不同含氧官能团的存在。但其 O 1s 和 C 1s 谱图的差异与相应催化剂的二次氢解活性之间并未发现明显的相关性。

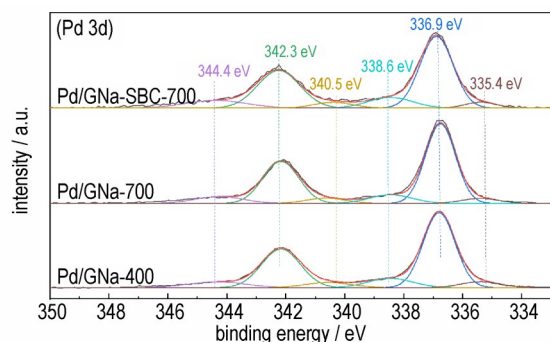


图 9 催化剂 Pd/GNa-400、Pd/GNa-700 和 Pd/GNa-SBC-700 的 Pd 3d XPS 谱图

Fig.9 Pd 3d XPS spectra of Pd/GNa-400, Pd/GNa-700 and Pd/GNa-SBC-700

3 结论

(1) 葡萄糖酸钠的较佳碳化条件为:碳化温度 700 °C,升温速率 10 °C·min⁻¹;助剂 NaHCO₃ 存在可调节葡萄糖酸钠碳化过程中的膨化程度。

(2) 采用球磨/碳化方法制备了系列具有多级孔结构的炭载体,相应的 Pd(OH)₂/C 催化剂在 HBIW 氢解脱苄反应中均显示出优异催化活性,在 Pd 用量为底物质量 1.5‰ 情况下,TADB 收率在 90% 左右。表明炭

载体孔道结构对 HBIW 一次氢解反应影响不大。

(3) 炭载体结构对相应 Pd(OH)₂/C 催化剂在 TADB 氢解脱苄反应中催化活性影响显著。其中 Pd/GNa-SBC-700 和 Pd/GNa-700 活性较高,在 Pd 用量分别为底物质量的 2.5‰ 和 3.0‰ 时,40 °C 下反应 20 h,可实现 TADB 完全转化。这归因于 Pd 超高的分散度、较高的 Pd⁴⁺ 浓度及炭载体丰富的多级孔结构。

参考文献:

- [1] 费腾, 来祺, 张文瑾, 等. CL-20 制备及晶体研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(4): 352-368.
FEI Teng, LAI Qi, ZHANG Wen-jin, et al. Research progress of synthesis and processing of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 352-368.
- [2] NIELSEN A T, CHAFIN A P, CHRISTIAN S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11793-11812.
- [3] BELLAMY A J. Reductive debenylation of hexabenzylhexaaza-isowurtzitane[J]. *Tetrahedron*, 1995, 51(16): 4711-4722.
- [4] 于永忠, 管晓培. 六硝基六氮杂异伍兹烷合成的研究[J]. 含能材料, 1999, 7(1): 1-4.
YU Yong-zhong, GUAN Xiao-pei. Studies on the synthesis of hexanitrohexaaza isowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(1): 1-4.
- [5] WARDLE R B, EDWARDS W W. Improved hydrogenolysis of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexabenzyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo[5, 5, 0, 0, .03, 11]dodecane: WO 97/20785[P], 1997-06-12.
- [6] 郑福平, 欧育湘, 陈江涛, 等. Pd(OH)₂ 纳米粒子的制备、结构表征及其在 HBIW 催化氢解中的应用[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(6): 843-845.
ZHENG Fu-ping, OU Yu-xiang, CHEN Jiang-tao, et al. The Preparation and characterization of nanosized Pd(OH)₂ and its application in the catalytic hydrogenolysis of HBIW [J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 1999, 20(6): 843-845.
- [7] KOSKIN A P, SIMAKOVA I L, PARMON V N. Study of palladium catalyst deactivation in synthesis of 4, 10-diformyl-2, 6, 8, 12-tetraacetyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2007, 92: 293-302.
- [8] ZHANG M, LIU S, LI L, et al. Effect of carbon supports on Pd catalyst for hydrogenation debenylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35: 251-264.
- [9] MAKSIMOWSKI P, GOLOFIT T, TOMASZEWSKI W. Palladium catalyst in the HBIW hydrodebenzylation reaction. Deactivation and spent catalyst regeneration procedure[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(2): 333-348.
- [10] 邱文革, 刘虎冰, 董凯, 等. 六苄基六氮杂异伍兹烷氢解脱苄 Pd(OH)₂/C 催化剂的制备[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 441-446.
QIU Wen-ge, LIU Hu-bing, DONG Kai, et al. Preparation of Pd(OH)₂/C catalyst for the hydrogenolytic debenylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 441-446.
- [11] LIU W, LI S, SHE C, et al. Excellent stability of Pd/mpg-C₃N₄ in catalytic hydrodebenzylation of 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexabenzyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane (HBIW) [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2021, 624: 118310.
- [12] LIU S, JI F, LI X, et al. Stick-like mesoporous titania loaded Pd as highly active and cost effective catalysts for hydrodeben-

- zylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW) [J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 477: 110556.
- [13] ZHAO W, LIU S, WANG H, et al. Ultrasmall Pd nanoparticles supported on TiO₂ for catalytic debenzylation via hydrogenative C—N bond cleavage[J]. *ACS Applied. Nano Materials*, 2021, 4: 159–166.
- [14] SHAO M, SASAKI K, ADZIC R R. Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(11): 3526–3527.
- [15] SHAN S, Petkov V, YANG L, et al. Atomic-structural synergy for catalytic CO oxidation over palladium-nickel nanoalloys[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(19): 7140–7151.
- [16] KOSKIN A P, SIMAKOVA I L, TROITSKIJ S J, et al. *Catalysts*, method of its preparation and method of tetraacetylformylhexaazaisowurtzitane preparation. RU 2359753C1 [P], 2008-01-15.
- [17] LOU D, WANG H, LIU S, et al. PdFe bimetallic catalysts for debenzylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW) and tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane (TADBIW) [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 109: 28–32.
- [18] CHEN S, LIU S, MEN Y, et al. Synergistic catalysis of PdFe bimetallic nanoparticles supported on SiO₂ for hydrogenative cleavage of C—N bonds [J]. *ACS Applied. Nano Materials*, 2021, 4: 6020–6029.
- [19] LAM E, LUONG J H T. Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4: 3393–3410.
- [20] CHEN Y, QIU W, SUN J, et al. Synthesis of flowerlike carbon nanosheets from hydrothermally carbonized glucose: an in situ selfgenerating template strategy [J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 37355–37364
- [21] SEVILLA M, FUERTES A B. Direct synthesis of highly porous interconnected carbon nanosheets and their application as high performance supercapacitors [J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 5069–5078.
- [22] FUERTES A B, SEVILLA M. Hierarchical microporous/mesoporous carbon nanosheets for high performance supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 4344–4353.
- [23] SHEN S, HUANG L, TONG X, et al. A powerful one-step puffing carbonization method for construction of versatile carbon composites with high-efficiency energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2021: 2102796.
- [24] FIGUEIREDO J L, PEREIRA M F R, FREITAS M M A, et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons[J]. *Carbon*, 1999, 37(9): 1379–1389.
- [25] ZIELKE U, HUTTINGER K J, HOFFMAN W P. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry [J]. *Carbon*, 1996, 34(8): 983–998.
- [26] RODRIGUEZ-REINOSO F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis [J]. *Carbon*, 1998, 36(3): 159–175.
- [27] BURTON, A W, ONG K, REA T, et al. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 117: 75–90.
- [28] CARD R J, SCHMITT L, SIMPSON J M. Palladium-carbon hydrogenolysis catalysts: The effect of preparation variables on catalytic activity [J]. *Journal of Catalysis*, 1983, 79: 13–20.
- [29] AN N, DAI Y, TANG C, et al. Design and preparation of a simple and effective palladium catalyst and the hydrogenation performance toward dibenzylbiotinmethylester [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 470: 56–61.
- [30] QU W L, WANG Z B, SUI X L, et al. ZrC-C and ZrO₂-C as novel supports of Pd catalysts for formic acid electrooxidation [J]. *Fuel Cells*, 2013, 13(2): 149–157.

Effects of Preparation Conditions of Carbon Support on the Hydrogenolytic Debzylolation Performance of Pd(OH)₂/C Catalysts

NAN Jun-ping¹, WANG Yu-ling¹, SONG Jian-wei², WEI Gai-xia², CHEN Yun³, DING Xin-lei¹, DAI Heng-wei¹, BAI Guang-mei¹, QIU Wen-ge¹

(1. Faculty of Environmental and Life, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Qing Yang Chemical Industry Corporation, Liaoyang 111001, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to improve the activity of hydrogenolytic debenzylation catalyst and reduce the dosage of noble metal palladium during the synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20), carbon supports were prepared by ball-milling/carbonization method using sodium gluconate as a raw material. The effects of carbonization temperature, heating rate and additive addition of sodium gluconate on the support structure and the catalytic activity of the corresponding Pd(OH)₂/C catalysts in the hydrogenolytic debenzylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW) and tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane (TADB) were explored. The pore structure, particle morphology, crystal phase structure, chemical composition and surface chemical properties of carbon supports were characterized by nitrogen sorption isotherm measurement (BET), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), powder X-ray diffraction (XRD), element analysis and temperature programmed desorption (TPD). The results show that the optimized carbonization condition of sodium gluconate was calcination at 700 °C with a heating rate of 10 °C·min⁻¹ in the presence of additive, NaHCO₃, which could adjust the puffing carbonization of sodium gluconate. The received carbon supports have rich hierarchical pore structure and appropriate amount of surface oxygen containing groups, and the corresponding Pd(OH)₂/C catalysts exhibit high activities in the hydrogenolytic debenzylation reaction of HBIW and TADB.

Key words: CL-20; hydrogenolytic debenzylation; Pd(OH)₂/C catalyst; structure of carbon support; carbonization condition

CLC number: O621.3; O643.38

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022044

Grant support: National Natural Science Foundation of China (22075005)

(责编:姜梅)