

文章编号: 1006-9941(2014)04-0441-06

六苄基六氮杂异伍兹烷氢解脱苄 Pd(OH)₂/C 催化剂的制备邱文革¹, 刘虎冰¹, 董凯², 孙成辉², 庞思平², 白广梅¹, 訾学红¹, 张桂臻¹, 何洪¹

(1. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124; 2. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: Pd(OH)₂/C 催化剂是制备六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)的关键材料。选择三种市售的活性炭为载体, 采用浸渍沉积法制备了几种六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)氢解脱苄 Pd(OH)₂/C 催化剂。考察了载体活性炭的表面性质、孔径分布、催化剂制备温度、碱的种类及钯负载量对 Pd(OH)₂/C 催化剂的催化活性的影响。催化活性和 N₂ 吸附、程序升温脱附(TPD)、粉末 X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)的特性表明, 活性炭的表面性质、孔径分布、反应温度和钯负载量显著影响 Pd(OH)₂/C 催化剂的催化活性, 而活性炭的比表面积和催化剂制备过程中所用碱的种类不是影响 Pd(OH)₂/C 催化剂性能的关键因素。用 30% 硝酸预处理 ACROS Organics 公司产的颗粒状活性炭为载体, 碳酸钠为碱源, 在反应温度 5 °C 下, 制得的 9% Pd(OH)₂/C 催化剂有最佳的催化活性。催化剂中钯用量为底物 HBIW 的 0.3% (质量分数) 时, 氢解脱苄乙酰化产物收率达 93%。

关键词: 有机化学; 氢氧化钯; 活性炭; 氢解脱苄; 六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW); 多相催化

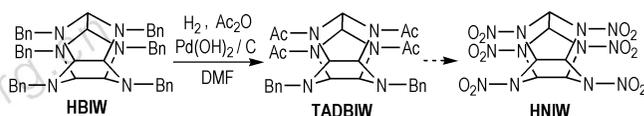
中图分类号: TJ55; O621.254; O643.38 **文献标志码:** A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.003

1 引言

苄基是重要的保护基团, 常用于保护氨基、羟基等。苄基的引入较容易, 但它的脱去有时却使化学家们感到棘手。负载型钯催化剂, 尤其是 Pd(OH)₂/C, 对氢解脱苄反应具有极好的催化活性^[1], 被广泛应用于有机合成中。钯物种在载体表面的存在形式, 如载体表面氧化态钯的含量、钯的分布及总钯负载量等对催化活性影响很大^[2]。有关 Pd/C 催化剂制备的文献很多^[3-4], 然而有关 Pd(OH)₂/C 催化剂制备工艺对其催化活性影响的文献却很少。专利^[5]报道了由两种贵金属(如 Pd/Pt 等)组成的氢解催化剂, 其在低温下对 *N*-苄基有良好的活性。Card^[6]详细研究了催化剂制备条件, 如反应温度、前驱体种类、pH 值、沉淀时间等因素对 Pd(OH)₂/C 催化活性的影响。Simakova^[7-8]则发现 H₂PdCl₄ 和 Na₂CO₃ 的加料顺序、体系中 Na/Pd 比例及老化时间均影响钯物种在催化剂颗粒上的分布和钯颗粒的分散度。另外, 专利^[9]报道活性炭的孔径分布对催化剂的脱苄活性有显著影响, 载体中微孔体积占总体积的比例越小, 其催化活性越好。

六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)是合成高能量密度笼形化合物六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)的前体, 其氢解脱苄是合成 HNIW 的关键步骤(Scheme 1)。但由于 HBIW 的笼形结构很不稳定, 氢解反应只能在温和条件下进行, 因此, 对催化剂活性的要求更高, 普通 Pd/C 催化剂难以满足要求。目前文献报道的 HBIW 氢解脱苄催化剂多为 Pearlman 催化剂(20% Pd(OH)₂/C)或 10% Pd/C^[10-14]。



Scheme 1

Nielsen^[10]最早合成 HNIW 采用的就是 Pearlman 催化剂, 金属钯用量为底物 HBIW 的 5%。1995 年 Bellamy^[11]详细报道了 HBIW 的催化氢解脱苄乙酰化, 反应在乙酐中进行, 催化剂为 10% Pd/C 或 Pearlman 催化剂, 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)收率为 78% ~ 94%, 但催化剂用量高达 50% ~ 100% (质量分数)。1997 年美国 Thiokol 公司对 HBIW 氢解脱苄工艺进行了显著改进, 反应介质为助溶剂(如二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯酮等)和乙酸酐的混合物, 所用催化剂与文献^[11]相同, 在钯用量为底物质量的 0.5% 情况下, TADBIW 收率达到 82% ~

收稿日期: 2013-12-27; 修回日期: 2014-02-07

基金项目: 国家自然科学基金资助(21346005)

作者简介: 邱文革(1966-), 男, 副教授, 主要从事环境催化材料的制备及应用研究。e-mail: qiuwenge@bjut.edu.cn

85%^[12]。国内的于永忠^[13]、赵信岐^[14]及欧育湘^[15]等也先后报道了 HNIW 的合成。郑福平等^[16]报道了以 Pd(OH)₂ 纳米粒子催化 HBIW 的氢解脱苄反应, 在催化剂用量为 0.25% 的情况下, 氢解产物收率为 82%。2007 年, Koskin^[17] 报道以 6% Pd/C 或 10% Pd/C 催化剂催化 HBIW 氢解脱苄反应, 产物收率达 86%, 催化剂用量为底物质量的 1%。在 HNIW 合成过程中, 大量贵金属的使用使其合成成本居高不下。为显著降低 HNIW 的合成成本, 本研究针对 HBIW 氢解反应的特点, 制备出高活性的 Pd(OH)₂/C 催化剂, 在钯用量为 HBIW 质量的 0.3% 的情况下, TADBIW 收率达到 93%。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

选用太原新华化工厂生产的颗粒状椰壳活性炭 (AC-A)、天津福晨化学试剂厂的粉状活性炭 (AC-B) 和 ACROS Organics 公司的颗粒状活性炭 (AC-C) 为载体。采用质量浓度分别为 30% 或 65% 的硝酸进行预处理的活性炭分别记作 AC-A-X、AC-B-X 和 AC-C-X, 其中 X 代表硝酸浓度。采用 30% H₂O₂ 预处理 AC-C 的样品记作 AC-C-H₂O₂。所用 65% 硝酸为市售分析纯浓硝酸, 30% 硝酸溶液由上述浓硝酸稀释而成。30% H₂O₂ 及其他化学试剂均为市售分析纯, 使用前未做任何处理。

粉末 X 射线衍射 (XRD) 实验在 BRUKER 公司的 D8 Advance 型粉末衍射仪上进行。测试温度为室温, 衍射仪光源选用 Cu 靶 K_α (λ=0.15406 nm), 管压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度为 0.04 °·s⁻¹。透射电子显微 (TEM) 图像在 FEI 公司的 Tecnai F20 型透射电子显微镜上获得, 工作电压为 200 kV。氮气吸附测试在 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 型吸附仪上进行。程序升温脱附 (TPD) 实验在 Micromeritics 公司生产的 AutoChem II 仪器上进行。将 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。

2.2 实验过程

Pd(OH)₂/C 催化剂制备: 将 PdCl₂ (0.84 g) 溶于浓盐酸, 加入适量去离子水, 然后加入载体活性炭 (5 g)。用 5% (质量分数) 的 NaOH (或 Na₂CO₃) 溶液

中和至 pH 为 9~10。过滤并洗涤, NaOH 干燥备用。

催化剂活性评价: 以 HBIW 氢解脱苄为探针反应。实验步骤参照文献^[12] 进行, 其中 HBIW 投料量为 50 g, Pd(OH)₂ 催化剂 1.7 g (钯用量为 HBIW 质量的 0.3%), 反应温度控制在 20~40 °C。待体系不再吸氢, 收集氢解产物, 计算收率。

3 结果与讨论

3.1 催化剂制备条件对 Pd(OH)₂/C 催化性能的影响

活性炭的表面性质和孔径分布、制备条件及钯负载量等因素对 Pd(OH)₂/C 催化剂性能有显著影响。选用三种市售的活性炭为载体制备了多个 Pd(OH)₂/C 催化剂样品, 其相应制备条件及活性数据见表 1。由表 1 可以看出不同催化剂样品活性差异较大, 主要体现在氢解产物 TADBIW 收率和反应吸氢量上。表 1 中“无活性”并不表示完全不反应, 而是指在反应条件下吸氢量很少, 氢解反应难以完成。即使延长反应时间, 亦不能观察到反应体系出现浑浊的现象^[16]。由于反应体系组成复杂^[11], 未作深入分析。由表 1 可知, 以 AC-A-30 和 AC-B-30 为载体的催化剂样品对 HBIW 的氢解脱苄反应均无活性, 改变载体预处理条件及催化剂制备过程中的温度和碱的种类, 结果均相同 (未列出), 说明椰壳活性炭 (AC-A) 和粉状活性炭 (AC-B) 不适合作为 HBIW 氢解脱苄催化剂的载体, 这主要归因于两种活性炭本身的性质, 如内在结构、表面组成及孔径分布等。对于活性炭 AC-C, 样品催化活性受载体预处理条件和制备条件的影响很大。在低温 (5, 20 °C) 下制备的样品 3、4 和 5 用于 HBIW 氢解脱苄反应, TADBIW 收率分别为 90%、93% 和 91%, 明显高于文献值 (82%~85%), 且金属 Pd 用量仅为文献用量的 60%^[12]。说明在相应条件下制备的 Pd(OH)₂/C 催化剂具有优异的催化活性。在样品 3 和 4 的制备过程中, 除碱不同外, 其他条件均相同。它们的催化活性无明显差异, 表明碱的种类对钯离子沉积过程的影响并不明显。当反应温度升至 70 °C 时, 所得样品 6 则无催化活性。原因可能是在较高温度下, 钯离子水解速度过快, 形成较大的氢氧化钯颗粒。说明催化剂制备过程中反应温度对催化剂性能有一定影响。

在相同制备条件下, 以 AC-C-H₂O₂ 为载体所得催化剂也显示出良好的催化活性 (样品 8), 与 AC-C-30 无明显的差异。而以 AC-C 和 AC-C-65 为载体的催化剂则无活性。对于 AC-C, 预处理前后载体活性炭的孔径分布差异不大, 而且催化剂制备条件也相近。造成

这些催化剂样品活性差异的主要原因可能是载体表面不同种类和数量的含氧官能团。在催化剂浸渍过程中,活性炭表面的含氧基团一方面能够改善载体的亲水性,有助于钯前驱体在活性炭表面的分散。另一方面,表面含氧基团尤其是羧基的存在,使得在一定 pH 值下载体表面荷负电性。这样静电排斥作用将阻碍带负电荷的活性组分前驱体(如 PdCl₄²⁻)在载体表面的吸附和分散^[18]。程序升温脱附(TPD)曲线(3.2节)显示 AC-C 表面含氧基团很少,载体表面较差的亲水性导致钯物种在其表面分散不良,故催化活性差。相反 AC-C-65 表面含有大量羧基,以它为载体的催化剂(样品 7)活性也较差,主要原因可能是载体表面与钯前驱体间较强的静电排斥作用导致钯物种分散度降低。上述推断得到 TEM 数据的证实(图 3f)。

表 1 Pd(OH)₂/C 催化剂样品的制备条件及催化活性

Table 1 Preparation conditions and catalytic activities of Pd(OH)₂/C catalysts

sample	activated carbon	temperature /°C	base	TADBIW yield/%	volume of H ₂ adsorbed/L
1	AC-A-30	5	Na ₂ CO ₃	inactive	1.3
2	AC-B-30	5	Na ₂ CO ₃	inactive	2.1
3	AC-C-30	5	NaOH	90	6.8
4	AC-C-30	5	Na ₂ CO ₃	93	6.3
5	AC-C-30	20	Na ₂ CO ₃	91	7.3
6	AC-C-30	70	Na ₂ CO ₃	inactive	1.7
7	AC-C-65	5	Na ₂ CO ₃	inactive	4.3
8	AC-C-H ₂ O ₂	5	Na ₂ CO ₃	91	8.0
9	AC-C	5	Na ₂ CO ₃	inactive	1.3
10	AC-C-30 ¹⁾	5	Na ₂ CO ₃	89	7.5
11	AC-C-30 ²⁾	5	Na ₂ CO ₃	inactive	1.5

Note: 1) Palladium loading is 18%; 2) Palladium loading is 4.5%, and the Palladium loadings of other unlabeled catalyst samples are 9%.

增加钯的负载量至 18%, Pd(OH)₂/AC-C-30 催化剂的活性并没有提高(样品 10), 表明增加的钯物种对催化活性的贡献并不大。可能是钯负载量增加导致钯盐在大孔中的沉积量增加, 钯的分散度降低^[19]。相反钯负载量降为 4.5% 时, 所得催化剂无催化活性。这可能是由于钯活性位点减少, 使得 HBIW 氢解脱苄乙酰化反应速度减慢。另外, HBIW 分解产生的少量含氮化合物在钯粒子表面的吸附会导致催化剂失活, 故难以得到产物 TADBIW。这与文献[12, 17]报道的 HBIW 氢解脱苄钯负载量需大于 6% 是一致的。

3.2 载体活性炭的性质

采用 30% 硝酸处理的三种活性炭的氮气吸/脱

附等温线(标准状态)如图 1 所示。三种活性炭吸附等温线形状的差异反映了其孔径分布的不同。可以看出 AC-A-30 和 AC-B-30 的吸附平衡等温线属 I 型^[20], 说明其为微孔结构。根据 N₂ 吸附数据计算得到的微孔结构参数(表 2)也显示它们的平均孔径和孔体积相对较小, 而微孔体积占总孔体积的比例则相对较高。这可能成为其不适宜作为氢解脱苄催化剂的主要原因之一。因为孔径尺寸较小的载体对体积相对较大的底物分子(如 HBIW)明显是不利的。文献[9]报道脱苄催化剂载体的总孔体积宜大于 0.75 cm³ · g⁻¹, 且微孔体积占总孔体积的比例应小于 15%。

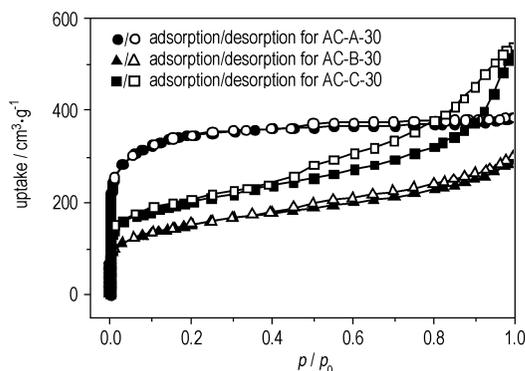


图 1 AC-A-30, AC-B-30 和 AC-C-30 在 77K 时的氮气吸/脱附等温线(标准状态)

Fig. 1 Sorption-desorption isotherms of N₂ at 77 K for AC-A-30, AC-B-30 and AC-C-30 (standard state)

表 2 活性炭的比表面积和结构参数

Table 2 Specific surface areas and textural properties of activated carbons

sample	S _{BET} /m ² · g ⁻¹	V _{total} /cm ³ · g ⁻¹	V _{mic} /V _{total}	D _{average} /nm
AC-A-30	1190	0.598	0.28	2.01
AC-B-30	541	0.464	0.15	3.43
AC-C-30	702	0.834	0.02	4.75

Note: S_{BET} is specific surface area; V_{total} is total pore volume; V_{mic}/V_{total} is the ratio of micropore volume to total pore volume; D_{average} is average pore width.

AC-C-30 的吸附等温线上可观察到明显的滞后环, 属 H3 型^[20], 说明这种活性炭的骨架上存在大量形状和尺寸不均匀的狭缝状孔道。AC-C-30 的微孔体积仅占总孔体积的 0.02%, 表明其具有介孔结构的特性。平均孔径 4.75 nm, 为三种活性炭中最大。预示 ACROS Organics 公司的这种颗粒状活性炭(AC-C)较其他两种活性炭更适宜作为催化剂载体^[9]。表 1 的催化剂活性数据也证实了这一点, 表明载体活性炭

的孔径分布对于炭负载催化剂的制备是至关重要的因素。通常载体比表面积越大越有利于活性组分的分散,从而提高催化剂活性。三种活性炭的比表面积大小顺序为 AC-A-30>AC-C-30>AC-B-30,与前文相应催化剂的活性数据并不一致,说明对于 HBIW 的氢解脱苄反应,载体活性炭的比表面积并不是影响催化剂活性的主要因素。

在 Pd/C 催化剂制备过程中,表面含氧官能团会影响活性中心的成核及活性组分与载体表面的相互作用等^[21]。为了解活性炭的表面化学性质,测试了三种活性炭载体在氧化预处理前后的程序升温脱附(TPD)曲线(图 2)。由图 2 可以看出,不同种类的活性炭及不同方法预处理的活性炭表面化学性质存在较大差异。AC-A-30 和 AC-C-65 分别在低温段(200~400 °C)及高温段(500~800 °C)出现明显的 CO₂ 脱附峰。其中 300 °C 以下的 CO₂ 脱附峰归属为表面羧基,400 °C 附近的脱附峰归因于酸酐基团的分解,而在 500~800 °C 出现的宽的肩峰,归属为较稳定的内酯、酚羟基及羰基的脱附^[22]。AC-C-65 在整个实验温度范围内 CO₂ 的脱附峰要明显强于其他样品,可见经浓

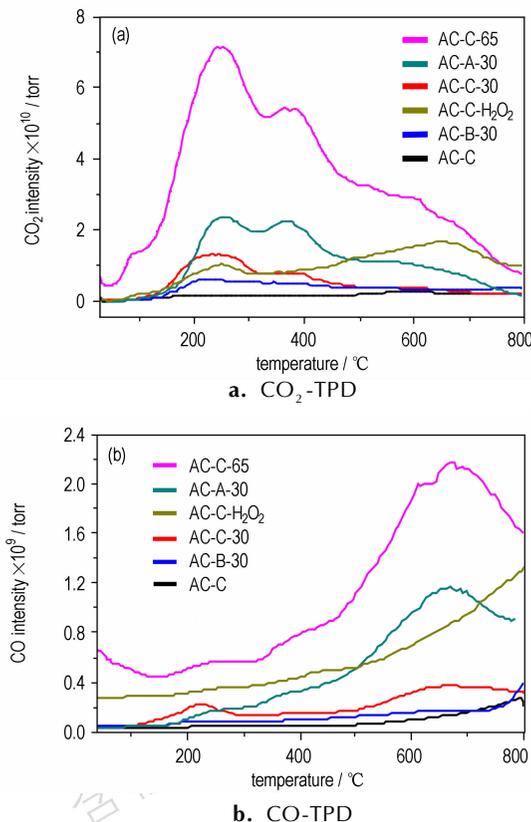


图 2 氧化处理前后活性炭载体的 CO₂-TPD 和 CO-TPD
Fig. 2 Temperature programmed desorption (TPD) profiles of CO₂ ($m/z=44$) and CO ($m/z=28$)

硝酸氧化处理后,AC-C 活性炭表面引入了大量含氧官能团。AC-C-30 和 AC-B-30 只在低温区出现较弱的 CO₂ 脱附峰,表明其表面只存在少量羧基和酸酐基团。AC-C-H₂O₂ 在低温段和高温段分别出现两个弱的 CO₂ 脱附峰,而且高温区的 CO₂ 脱附峰强度高于低温区的脱附峰,说明其表面稳定含氧官能团数量大于不稳定的羧基。未做处理的 AC-C 则无明显的 CO₂ 脱附峰。

与 CO₂ 的脱附曲线不同,CO 脱附峰主要出现在高温区(>600 °C),归属于热稳定性较高的羟基、内酯基及醌类羰基官能团的脱附。其中 AC-C-65 的 CO 脱附峰相对较强,AC-A-30 和 AC-C-H₂O₂ 居中,而 AC-B-30、AC-C-30 和 AC-C 的 CO 脱附峰则很弱。

3.3 催化剂表征

Pd(OH)₂/C 催化剂上 Pd 物种的分散程度与其氢解活性紧密相关。透射电子显微镜(TEM)表征结果(图 3)显示以 AC-C-30 和 AC-C-H₂O₂ 为载体的 Pd(OH)₂/C 催化剂上钯粒子分散均匀(图 3d,图 3e)。其中前者粒径分布较窄,粒径在 2~5 nm 之间,后者的粒子尺寸也均小于 8 nm。但样品 Pd(OH)₂/AC-B-30 和 Pd(OH)₂/AC-C 上的钯粒子尺寸明显较大,可观察到多个粒径超过 10 nm 的粒子(图 3b,图 3c)。在 Pd(OH)₂/AC-A-30 和 Pd(OH)₂/AC-C-65 上则能观察到明显的钯粒子团聚现象(图 3a,图 3f),表明在这四个催化剂样品中金属钯分散度较低。通常负载型贵金属催化剂上活性组分分散度越高,其催化活性越高^[21],TEM 表征结果与相应催化剂的催化活性是一致的。

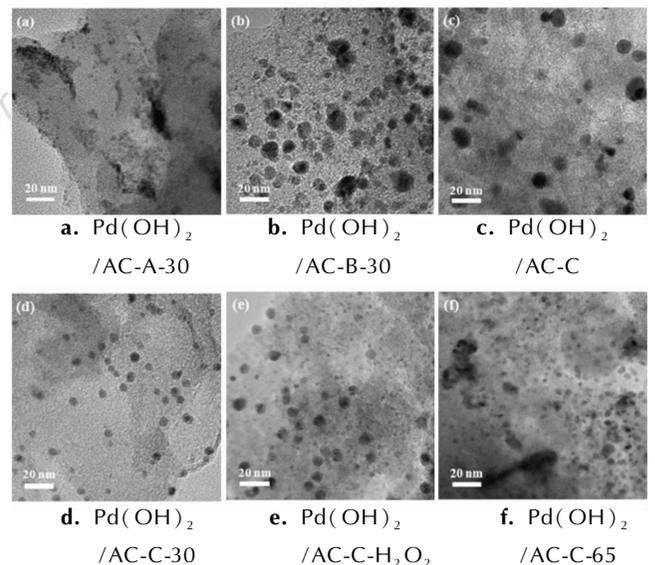


图 3 活性炭负载 Pd(OH)₂ 催化剂的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of the palladium hydroxide catalysts over activated carbons

Pd(OH)₂/AC-A-30、Pd(OH)₂/AC-B-30 和 Pd(OH)₂/AC-C-30 三种催化剂的 XRD 图谱如图 4 所示。位于 25° 的宽衍射峰和位于 20°、27° 的尖锐衍射峰归属为石墨的晶面衍射峰。衍射峰形的差异,反映三种活性炭本质结构上的差异。对于样品 Pd(OH)₂/AC-A-30,还可观察到位于 34° 和 43° 附近宽的 PdO 衍射峰,而位于 40°、47°、68° 和 82° 的尖锐衍射峰分别对应于面心立方结构的 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220) 和 Pd(311) 晶面^[23]。对于 Pd(OH)₂/AC-B-30 和 Pd(OH)₂/AC-C-30 同样可观察到宽的 PdO 衍射峰和弱的 Pd⁰ 衍射峰。Pd⁰ 的产生是负载过程中 Pd²⁺ 与活性炭表面相互作用,发生还原的结果。研究发现 Pd(OH)₂ 沉积过程中,Pd²⁺ 被载体活性炭还原对提高 Pd(OH)₂/C 催化剂的催化活性是不利的^[6]。对比三个样品的 XRD 数据,可以看出 Pd(OH)₂/AC-C-30 上的钯物种衍射峰最弱,包括 PdO 和 Pd⁰,表明钯物种在该载体表面的分散度最高。这与 TEM 表征结果和催化活性顺序是一致的。

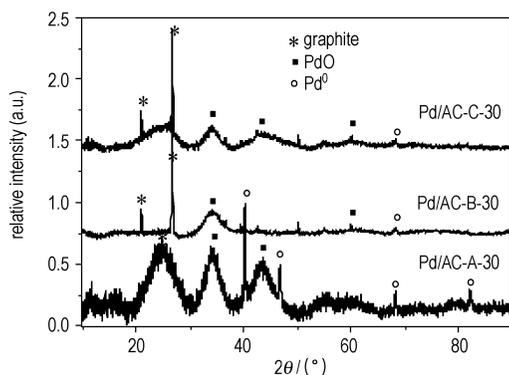


图 4 三种活性炭负载 Pd(OH)₂ 催化剂的粉末 X 射线衍射曲线
Fig. 4 XRD patterns of the palladium hydroxide catalysts over three kinds of activated carbons

4 结论

研究了活性炭的表面性质、孔径分布、催化剂制备条件及钯负载量等因素对 Pd(OH)₂/C 催化 HBIW 氢解脱苄性能的影响,结果表明活性炭的比表面积和催化剂制备过程中所用碱的种类不是决定 Pd(OH)₂/C 催化剂性能的关键因素,而活性炭表面化学性质、孔径分布、反应温度和钯负载量对催化剂的性能有显著影响。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。以采用 30% 硝酸预处理的 ACROS Organics 颗

粒状活性炭(AC-C-30)为载体,碳酸钠为碱源,反应温度为 5 °C,制备的 9% Pd(OH)₂/C 催化剂具有最佳的催化活性。在钯用量为底物 HBIW 质量的 0.3% 时,氢解脱苄乙酰化产物收率达到 93%。

参考文献:

- [1] Bernotas R C, Cube R V. The use of Pearlman's catalyst for selective *N*-debenzylation in the presence of benzyl ethers[J]. *Synthetic Commun*, 1990, 20(8): 1209-1212.
- [2] Mobus K, Dunn T, Chen B. Supported noble metal catalyst: WO 125396 A1[P], 2008.
- [3] Schmitt J L, Walker P L, Castellion G A. Catalysts based on carbon supports; US 3978000[P], 1976.
- [4] 陈唐. 小球形 Pd 催化剂的制备方法: CN 101185890 A[P], 2008.
CHEN Tang. Manufacture of globular palladium catalyst: CN 101185890 A[P], 2008.
- [5] Koji H, Toshihiko S. Hydrogenolysis catalyst; EP 1238700 A1[P], 2002.
- [6] Card R J, Schmitt L, Simpson J M. Palladium-carbon hydrogenolysis catalysts: the effect of preparation variables on catalytic activity[J]. *J Catal*, 1983, 79: 13-20.
- [7] Simakova O A, Simonov P A, Romanenko A V, et al. Preparation of Pd/C catalysts via deposition of palladium hydroxide onto Sibunit carbon and their application to partial hydrogenation of rapeseed oil[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2008, 95(1): 3-12.
- [8] Simonov P A, Troitskii S Y, Likhobolov V A. Preparation of the Pd/C catalysts: A molecular-level study of active site formation[J]. *Kinet Catal*, 2000, 41(2): 255-269.
- [9] Chen J P, Penquite C R, Thakur D S. Precious metal catalyst for debenylation; US 6992037 B2[P], 2006.
- [10] Nielsen A T, Calif S B. Caged polynitramine compound: US 5693794[P], 1997.
- [11] Bellamy A J. Reductive debenylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane[J]. *Tetrahedron*, 1995, 51(16): 4711-4722.
- [12] Wardle R B. Improved hydrogenolysis of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexabenzyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo [5. 5. 0. 0^{5.9}. 0^{3.11}] dodecane: WO 20785[P], 1997.
- [13] 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.
- [14] 赵信岐, 施倪承. ε-HNIW 的晶体和分子结构[J]. 科学通报, 1996, 41(7): 574-576.
ZHAO Xin-qi, SHI Ni-cheng. Crystal and molecular structures of ε-HNIW[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41(7): 574-576.
- [15] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. β-六硝基六氮杂异伍兹烷的合成及晶体结构[J]. 中国科学(B), 1999, 29(1): 39-46.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Synthesis and crystal structure of β-hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Science in China (Series B)*, 1999, 29(1): 39-46.
- [16] 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.
- [17] Koskin A P, Simakova I L, Parmon V N. Reductive debenzoylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane - the key step of the synthesis of polycyclic nitramine hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Russ Chem Bull, Inter Ed*, 2007, 56(12): 2370-2375.
- [18] Semikolenov V A. Modern approaches to the preparation of "palladium on charcoal" catalysts[J]. *Russ Chem Rev*, 1992, 61(2): 168-174.
- [19] Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. Sulfur-resistant carbon-supported iridium catalysts: Cyclohexane dehydrogenation and benzene hydrogenation[J]. *J Catal*, 1992, 135: 458-466.
- [20] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- XU Ru-ren, PANG Wen-qin, YU Ji-hong, et al. Chemistry-Zeolites and porous materials[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [21] Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis[J]. *Carbon*, 1998, 36(3): 159-175.
- [22] Aksoylu A E, Madalena M, Freitas A, et al. The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts[J]. *Carbon*, 2001, 39(2): 175-185.
- [23] 何卫, 浦龙娟, 周毅, 等. 还原态氧化石墨烯载 Pd 纳米催化剂对甲酸氧化的电催化性能[J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41(12): 1805-1810.
- HE Wei, PU Long-juan, ZHOU Yi, et al. Electrocatalytic performance of Pd nanoparticles supported on reduced graphene oxide nanosheets towards formic acid oxidation[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2011, 41(12): 1805-1810.

Preparation of Pd(OH)₂/C Catalyst for Hydrogenolytic Debonylation of Hexabenzylhexaazaisowurtzitane

QIU Wen-ge¹, LIU Hu-bing¹, DONG Kai², SUN Cheng-hui², PANG Si-ping², BAI Guang-mei¹, ZI Xue-hong¹, ZHANG Gui-zhen¹, HE Hong¹

(1. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. School of Materials Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Pd(OH)₂/C catalyst is a key material for the preparation of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW, CL-20). Several Pd(OH)₂/C catalysts for the hydrogenolytic debonylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW) were prepared through soaking-deposition method with three types of commercial activated carbons as carriers. Effects of the surface properties and pore size distributions of activated carbons, the preparation temperature of catalyst, the kinds of base and the loading amount of palladium on the catalytic activity of Pd(OH)₂/C catalyst were investigated. The catalytic activity and the characteristics of N₂ adsorption, temperature programmed desorption (TPD), powder X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) show that the catalytic activity of Pd(OH)₂/C catalyst is strongly influenced by the surface property and pore size distribution of activated carbon, reaction temperature and the loading amount of palladium, whereas the specific surface area of activated carbon and the kinds of base used in preparation process of catalyst are not key factors affecting the properties of Pd(OH)₂/C catalyst. Using disodium carbonate as base source and 30% nitric acid pretreated granular activated carbon (produced by ACROS Organics Company) as carrier, the 9% Pd(OH)₂/C catalyst prepared under the reaction temperature of 5 °C, has the best catalytic activity. When the amount of palladium used in catalyst is 0.3% (wt/wt) of HBIW substrate, the product yield of hydrogenolytic debonylation-acetylation reaction of HBIW reaches 93%

Key words: organic chemistry; palladium hydroxide; activated carbon; hydrogenolytic debonylation; hexabenzylhexaazaisowurtzitane(HBIW); heterogeneous catalysis

CLC number: TJ55; O621.254; O643.38

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.003