

УДК 547.622+544.478-03

Жидкофазное дехлорирование токсичных техногенных продуктов с использованием нанодисперсных палладиевых катализаторов на основе “Сибунита”

А. В. МЕХАЕВ¹, М. Г. ПЕРВОВА¹, О. П. ТАРАН², И. Л. СИМАКОВА², В. Н. ПАРМОН², М. А. САМОРУКОВА¹, В. П. БОЯРСКИЙ³, Т. Е. ЖЕСКО³, В. И. САЛОУТИН¹, Ю. Г. ЯТЛУК¹

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения РАН, ул. С. Ковалевской/ Академическая, 22/20, Екатеринбург 620041 (Россия)

E-mail: yatluk@ios.uran.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

³Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский проспект, 26, Старый Петергоф, Санкт-Петербург 198504 (Россия)

(Поступила 25.06.10; после доработки 16.09.10)

Аннотация

Исследовано жидкофазное каталитическое восстановительное дехлорирование токсичных техногенных продуктов с использованием катализаторов М/Сибунит (М = Ni, Pt, Pd). Показано, что наибольшую активность проявляют катализаторы на основе палладия.

Ключевые слова: восстановительное дехлорирование, полихлорбифенил, гербициды, металл-углеродные катализаторы, “Сибунит”

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенные (и наиболее опасные) современные экотоксиканты – полихлорированные бифенилы (ПХБ) и 2,2,2-трихлор-1,1-бис-(*n*-хлорфенил)-этан (ДДТ). Обладая рядом уникальных биологических, химических и физических свойств, они нашли широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве. Однако в связи с выявленной высокой токсичностью и химической стабильностью данные соединения признаны стойкими органическими загрязнителями и запрещены к использованию Всемирной организацией здравоохранения. Кроме того, ПХБ служат прекурсорами полихлордибензодиоксинов и полихлордибензофуранов, токсичность которых намного превосходит токсичность самих ПХБ [1]. Ввиду этого утилизация как ПХБ, так и ДДТ стала актуальной задачей.

Исследовано большое количество методов обезвреживания ПХБ и ДДТ [2]: пиролиз, окислительные методы, дехлорирование, фотолиз, радиолит, электрохимические и биотехнологические методы и др. В последние годы широкое распространение получил метод восстановительного дехлорирования (гидродехлорирования). Это связано, в первую очередь, с возможностью использования новых типов катализаторов, полученных с применением современных материалов и технологий (в том числе наноматериалов и нанотехнологий).

Для восстановительного дехлорирования ПХБ, как правило, применяются палладийсодержащие катализаторы на инертных носителях (в основном углеродных, Al₂O₃ и SiO₂) [3–8].

Ранее проведенные нами исследования показали возможность применения металл-углеродных композиций в качестве катализаторов реакции восстановительного дехло-

рирования [9]. Благодаря достижениям современной науки и технологии стало возможным получение новых пористых углеродных материалов, пригодных для использования в качестве носителей для катализаторов. В Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН разработан пористый графитоподобный углеродный материал “Сибунит” [10], обладающий высокой прочностью, термостабильностью, устойчивостью к многократной регенерации и мезопористой структурой, что делает его перспективным носителем для катализаторов жидкофазных процессов [11].

Цель настоящей работы – сравнительное исследование каталитических свойств нанодисперсных металлических (металл: Ni, Pt, Pd) катализаторов на основе “Сибунита” в реакциях восстановительного дехлорирования и гидрирования экотоксикантов для дальнейшего использования продуктов их переработки в качестве сырья в различных отраслях промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение катализаторов Me/Сибунит

Катализаторы металл/Сибунит получены на основе образцов графитоподобного углеродного материала серии “Сибунит” с использованием следующих методов.

5 % Ni/Сибунит приготовлен на основе коммерческого “Сибунита-4” (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск) методом пропитки по влагеомкости, используя в качестве предшественника активного компонента $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Характеристики “Сибунита-4”: суммарный объем пор по воде $0.52 \text{ см}^3/\text{г}$; удельная площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$) $390 \text{ м}^2/\text{г}$; определенный по методу БЭТ средний диаметр пор ($D_{\text{БЭТ}}$) 6.6 нм . После пропитки катализатор сушили в токе аргона при температуре $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (скорость подъема температуры $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) в течение 3 ч и восстанавливали в токе водорода при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) в течение 4 ч.

5 % Pt/Сибунит готовили методом катионной адсорбции из раствора H_2PdCl_4 по методике, описанной в работе [12], используя в качестве носителя мезопористый “Сибунит” ($S_{\text{уд}} = 390 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{БЭТ}} = 7 \text{ нм}$). Восстановление адсорбированного предшественника платины

проводили в токе водорода ($30 \text{ мл}/\text{мин}$) при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, затем в течение 1 ч при $250 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость подъема температуры от 150 до $250 \text{ }^\circ\text{C}$ составляла $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

2 % Pd/Сибунит готовили методом гомогенного осаждения в присутствии носителя (мезопористый “Сибунит”, $S_{\text{уд}} = 390 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{БЭТ}} = 7 \text{ нм}$), используя в качестве предшественника раствор H_2PdCl_4 , а в качестве осадителя раствор Na_2CO_3 , по методике, описанной в работе [13]. Восстановление металла проводили в токе водорода ($20 \text{ мл}/\text{мин}$) с постепенным подъемом температуры до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Образец катализатора отфильтровывали, промывали большим количеством дистиллированной воды до отрицательной реакции на Cl^- и сушили на воздухе при комнатной температуре.

5 % Pd/Сибунит приготовлен аналогичным методом, при соответствующем увеличении количества H_2PdCl_4 .

10 % Pd/Сибунит готовили по методике, описанной выше, используя в качестве носителя катализатор **5 % Pd/Сибунит**.

Текстурные и морфологические свойства приготовленных катализаторов исследованы методами низкотемпературной (77 K) адсорбции азота (ASAP 2400, Micromeritics), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ, электронный микроскоп JEOL JEM-2010 мощностью 200 кВ) и импульсной хемосорбции CO [14, 15] (табл. 1).

Дехлорирование полихлорированных бифенилов

В реактор, снабженный обратным холодильником, помещали 10 мл этанола, 0.2 г катализатора, 0.2 г ПХБ (0.61 ммоль), 0.1424 г NaOH (3.05 ммоль) и при перемешивании магнитной мешалкой пропускали водород ($30\text{--}40 \text{ мл}/\text{мин}$) в течение 5 ч. Катализатор отделяли центрифугированием. Реакционную смесь нейтрализовали разбавленным раствором соляной кислоты. К образовавшейся эмульсии добавляли K_2CO_3 , из расчета 1.0 г поташа на 1.0 мл жидкости, и оставляли на 1 сут. Верхний слой отделяли и анализировали методом ГХ.

По аналогичной методике проводили дехлорирование ДДТ.

Дехлорирование гидролизованного полихлорбифенила (ПХБ–ОН) и триклозана проводили в водном растворе NaOH. После нейтрализации реакцию массу дважды экстрагировали хлористым метиленом, экстракт сушили и анализировали методом ГХ.

Для анализа карбонилированных ПХБ методом ГХ проводили реакцию этерификации. В реактор помещали 50 мг карбонилированных ПХБ, добавляли 1.0 мл этанола и 0.05 мл концентрированной H_2SO_4 . Нагревали и выдерживали при 100 °С в течение 30–40 мин. После охлаждения к реакционной массе добавляли 10 мл воды и 2 мл толуола. Далее и анализировали толуольный экстракт эфиров карбонилированных ПХБ.

Дехлорирование продуктов карбонилирования смеси “Совтол” проводили в соответствии с методикой дехлорирования ПХБ. Использованный катализатор отделяли центрифугированием, затем раствор нейтрализовывали избытком раствора 0.5 М HCl и упаривали досуха. Полученное твердое вещество экстрагировали хлороформом (непрерывная горячая экстракция). Хлороформ упаривали, полученную массу анализировали методом ГХ с предварительной этерификацией по изложенной выше методике.

Анализ продуктов дехлорирования

Для количественной оценки (по методу внутренней нормализации) проводили анализ продуктов дехлорирования с использованием газового хроматографа Shimadzu GC 2010 с

пламенно-ионизационным детектором (ГХ–ПИД), кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 длиной 30 м и диаметром 0.25 мм, толщина пленки составляла 0.25 мкм (полиметилсилоксан 5 % фенильных групп). Начальная температура колонки 40 °С (выдержка в течение 3 мин), далее осуществляли нагрев со скоростью 10 °С/мин, конечная температура колонки составляла 290 °С. Температура испарителя 280 °С, температура детектора 320 °С.

Для идентификации продуктов дехлорирования использовали хромато-масс-спектрометр Agilent GC 7890A MS 5975C с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ГХ–МСД) при энергии электронов 70 эВ. Использовали кварцевую капиллярную колонку HP-5MS длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий, деление потока 1 : 50, расход через колонку 1.0 см³/мин. Начальная температура колонки – 40 °С (выдержка в течение 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 290 °С (выдержка в течение 20 мин), температура испарителя – 250 °С, температура источника – 230 °С, квадруполь – 150 °С, переходной камеры – 280 °С.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Avance DRX-400 (Bruker BioSpin) с рабочей частотой 400 МГц в диметилсульфоксиде (ДМСО).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовленные нанесенные катализаторы М/Сибунит изучены с использованием

ТАБЛИЦА 1

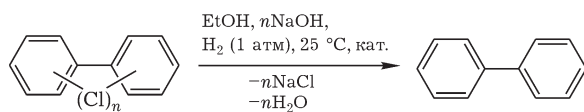
Текстурные и морфологические характеристики катализаторов

Образец	Фракция, мм	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	Средний диаметр наночастиц активного металла, нм		
				$\langle d_1 \rangle$	$\langle d_{vs} \rangle$	$\langle d_{CO} \rangle$
5 % Ni/Сибунит	0.25–0.5	390	0.52	–	–	–
5 % Pt/Сибунит	0.04–0.09	395	0.74	4.5± 2.9	5.8	10.0
2 % Pd/Сибунит	0.04–0.09	383	0.61	3.0±1.0	3.1	4.4
5 % Pd/Сибунит	0.04–0.09	350	0.88	2.6±0.5	2.8	8.8
10 % Pd/Сибунит	0.04–0.09	316	0.55	–	–	81

Примечание. $\langle d_1 \rangle$ – среднелинейный диаметр частиц, $\langle d_1 \rangle = \sum d_i / N$, где d_i – диаметр наноразмерных частиц металла в катализаторе, N – общее число частиц; $\langle d_{vs} \rangle$ – средний объемно-поверхностный диаметр частиц, $\langle d_{vs} \rangle = \sum d_i^3 / \sum d_i^2$; $\langle d_{CO} \rangle$ – средний диаметр частиц, определенный из данных импульсной адсорбции CO.

комплекса физико-химических методов. Текстуры и морфологические характеристики катализаторов приведены в табл. 1. Исследование текстуры методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что нанесение активного металла на носитель не приводит к существенному уменьшению удельной поверхности носителя, за исключением образца 10 % Pd/Сибунит. Средние размеры частиц платиновых и палладиевых наночастиц определены по данным ПЭМ и импульсной хемосорбции СО. Наблюдаемые различия в средних размерах металлических частиц (см. табл. 1), могут быть обусловлены блокировкой поверхности металла и, как следствие, уменьшением доступной для адсорбции СО поверхности, либо наличием (наряду с мелкими) очень крупных частиц металла, которые не всегда удается обнаружить ПЭМ. В нашем случае, скорее всего, сказывается именно наличие крупных агломератов платины и палладия, образовавшихся в результате спекания. На микрофотографиях для катализатора 10 % Pd/Сибунит наряду с мелкими частицами (до 5 нм) наблюдались крупные агломераты размером до 70 нм, что не позволило оценить средний размер частиц палладия. Размеры частиц для этого катализатора, определенные по данным хемосорбции СО (см. табл. 1, образец 10 % Pd/Сибунит), свидетельствуют о недоступности некоторой части активного металла для адсорбции СО, а следовательно, и для процессов гидродеchlorирования.

Каталитическую активность приготовленных систем исследовали в реакции восстановительного деchlorирования полихлорбифенилов в жидкой фазе при комнатной температуре:



Первоначально был проведен сравнительный анализ каталитической активности образцов, содержащих разные металлы. По данным ГХ, в присутствии образцов 5 % Ni/Сибунит и 5 % Pt/Сибунит в реакционной смеси по истечении 6 ч обнаружены только исходные ПХБ. В продуктах реакции, катализируемой системой 5 % Pd/Сибунит, основным продуктом является бифенил. Это указывает на

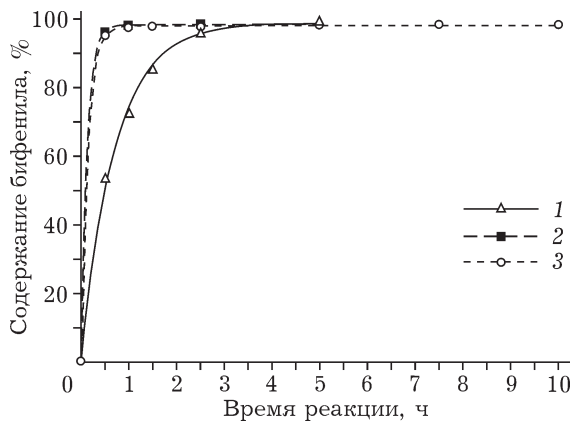


Рис. 1. Зависимость содержания бифенила в реакционной массе от времени реакции, проведенной на катализаторах Pd/Сибунит с различным содержанием Pd, %: 2 (1), 5 (2), 10 (3).

высокую каталитическую активность Pd-содержащей системы в отношении реакции гидродеchlorирования в данных экспериментальных условиях. По этой причине дальнейшие исследования проводились с использованием именно палладийсодержащих катализаторов.

Для катализаторов Pd/Сибунит исследована зависимость каталитической активности от содержания металла в образце. Полученные зависимости накопления бифенила от времени приведены на рис. 1. Видно, что образцы с содержанием палладия 5 и 10 % заметно активнее образца с содержанием палладия 2 %. При использовании образца 2 % Pd/Сибунит за 30 мин реакции содержание бифенила в смеси составляет 53 %, а в случае образцов 5 % Pd/Сибунит и 10 % Pd/Сибунит – уже 95 %. Однако при дальнейшем проведении реакции на образце 2 % Pd/Сибунит уже через 2.5 ч содержание бифенила достигает 95 %.

Степени конверсии бифенила при использовании образцов 5 и 10 % Pd/Сибунит одинаковы, однако использование первого предпочтительно ввиду меньшего содержания палладия и, как следствие, его более низкой стоимости. Кроме того, как показали исследования катализаторов методами ПЭМ и хемосорбции СО, часть поверхности палладия в катализаторе 10 % Pd/Сибунит недоступна для химических реакций. При уменьшении содержания катализатора 5 % Pd/Сибунит в 10 раз степень конверсии бифенила за 5 ч достигает только 63 %.



Схема 1.

ТАБЛИЦА 2

Состав смесей неполного дехлорирования полихлорированных бифенилов в присутствии палладиевых катализаторов с различным содержанием активного компонента (по данным ГХ)

Катализатор	Содержание, %					
	Бифенил	Монохлор- бифенилы	Дихлор- бифенилы	Трихлор- бифенилы	Тетрахлор- бифенилы	Пентахлор- бифенилы
2 % Pd/Сибунит	72.1	11.5	13.1	1.2	0.4	0.3
5 % Pd/Сибунит	97.7	1.2	0.5	0.6	–	–
10 % Pd/Сибунит	97.3	0.5	0.3	1.9	–	–

Данные по конкретному составу реакционных смесей частично дехлорированных ПХБ (время реакции 1 ч) в присутствии палладиевых катализаторов с различным содержанием активного компонента представлены в табл. 2.

При проведении восстановительного дехлорирования ПХБ без использования гидроксида натрия протекает гидрирование одного бензольного кольца бифенила с образованием фенилциклогексана (схема 1).

Низкое содержание бифенила в реакционной смеси указывает на невысокую степень дехлорирования. При повышении температуры данной реакции до 75 °С в реакционной массе обнаруживается 24 % фенилциклогексана и 9 % бифенила. При этом степень дехлорирования, как и в первом случае, остается невысокой. В случае, если реакция проводится при нагревании, но в присутствии щелочи, в продуктах помимо хлорированных бифенилов обнаруживается только 53 % бифенила, гидрирования бензольного кольца в данном случае не наблюдается. Следовательно, присутствие щелочи необходимо для эффективного протекания реакции дехлорирования, но ингибирует реакцию гидрирования бензольного кольца. Повышение температуры замедляет процесс дехлорирования, однако способствует гидрированию бифенила до фенилциклогексана.

Таким образом, для превращения ПХБ в фенилциклогексан его необходимо гидродехлорировать в щелочной среде в присутствии палладиевого катализатора и далее

гидрировать в нейтральной среде с тем же катализатором. В реакции гидрирования бифенила испытан и платиновый катализатор. Однако продукты гидрирования в реакционной смеси не обнаружены.

Устойчивость катализатора 5 % Pd/Сибунит к дезактивации в данных экспериментальных условиях оценивали путем повторного использования катализатора. Видно (рис. 2), что при повторном использовании катализатора его активность уменьшается, однако увеличение времени реакции до 5 ч обеспечивает содержание бифенила на уровне около 95 % во всех случаях. Причиной дезактивации катализатора может быть сорбция выделяющихся в ходе реакции хлорид-ионов на поверхности

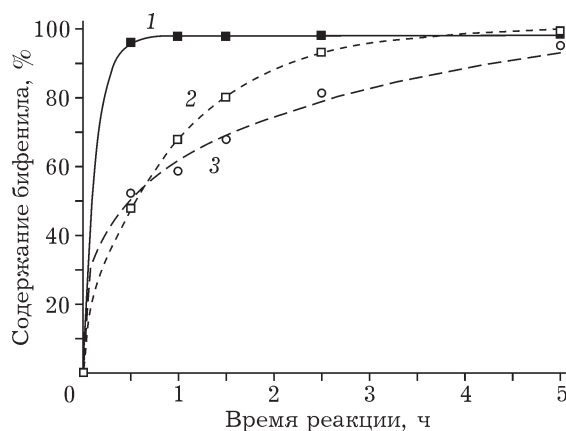
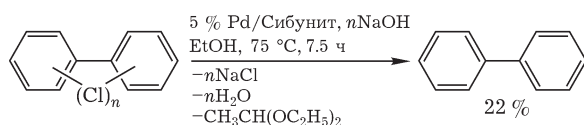


Рис. 2. Зависимость содержания бифенила в реакционной массе от времени реакции гидродехлорирования в присутствии катализатора 5 % Pd/Сибунит при его одно- (1), двух- (2) и трехкратном (3) использовании.

высокодисперсных частиц палладия, что затрудняет адсорбцию субстрата и, следовательно, его дальнейшие превращения [16, 17]. Однако для подтверждения этого предположения требуется отдельное исследование.

При выдерживании растворов ПХБ в этиловом спирте с катализатором в течение 1 сут изначально бесцветный раствор приобретает желтый цвет. Исследование методом ГХ выявило наличие в таких растворах уксусного альдегида, его диэтилацетала, альдоля и кротонового альдегида в качестве примесей к спирту. На основании этого сделано предположение о том, что в качестве восстановителя ПХБ может быть использован непосредственно этиловый спирт.

Действительно, при проведении процесса дехлорирования ПХБ при нагревании в спиртовом растворе гидроксида натрия на катализаторе 5 % Pd/Сибунит в отсутствие свободного водорода в реакционной массе обнаружены 22 % бифенила и частично дехлорированные полихлорбифенилы:



Полученные результаты согласуются с литературными данными [18, 19]. Так, в работе [18] хлорбензол успешно дехлорировали, используя метанол в качестве восстановителя на катализаторе Pd/C. Авторы работы

[19] наблюдали увеличение скорости гидродеchlorирования хлорбензола при 50 °C в присутствии изопропанола в качестве второго растворителя в двухфазной системе “водный КОН – органический растворитель”. Позже [20] этот факт был объяснен участием в реакции изопропанола в качестве восстановителя.

Технические смеси “Совтол” содержат 64, 75, 90 % пентахлорбифенилов (“Совтол-1”, “Совтол-2”, “Совтол-10” соответственно), второй компонент “Совтола” – 1,2,4-трихлорбензол. Нами проведено восстановительное дехлорирование непосредственно смеси “Совтол-2” в присутствии катализатора 5 % Pd/Сибунит. Показано, что из трихлорбензола образуется бензол, а из пентахлорбифенилов, как и при гидрировании ПХБ, получена смесь бифенила и фенилциклогексана.

С целью переработки ПХБ в полезные продукты ранее был разработан специальный метод их гидролиза в полихлорированные хлорфенилфенолы в ДМСО [9]. Дехлорирование гидролизованного ПХБ на образце 5 % Pd/Сибунит не протекает. Однако после предварительной обработки гидролизованной смеси порцией катализатора, поглощающего примеси серосодержащих соединений, дехлорирование протекает на 28 %, при этом образуется смесь *o*-, *m*- и *p*-фенилфенолов в соотношении 67 : 7 : 26 соответственно (схема 2).

Причина такого поведения системы кроется в отравлении катализатора следовыми количествами ДМСО, которые невозможно обнаружить методом ГХ.

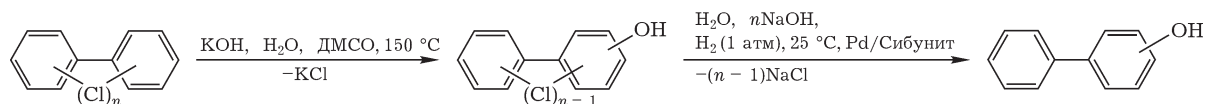


Схема 2.

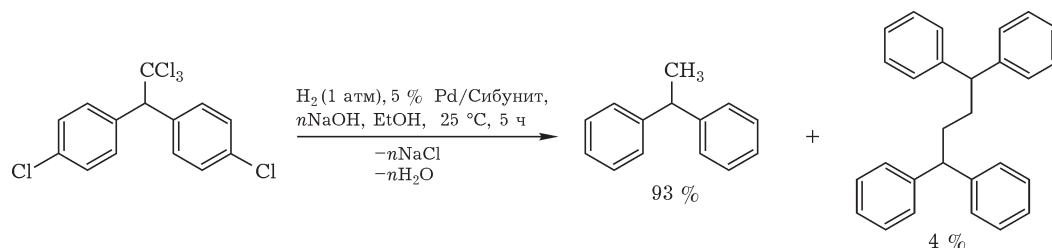


Схема 3.

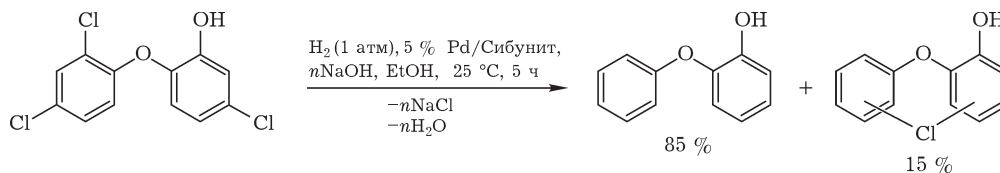


Схема 4.

Не менее опасный экотоксикант ДДТ в данных экспериментальных условиях также подвергается полному дехлорированию (схема 3). При этом происходит удаление не только ароматического, но и алифатического хлора с образованием 93 % 1,1-дифенилэтана в качестве основного продукта. Полученный продукт также может быть использован как теплоноситель. Неожиданным оказалось образование 1,1,4,4-тетрафенилбутана (4 %) как побочного продукта “димеризации” 1,1-дифенилэтана.

В настоящее время в качестве антибактериального средства широкого спектра действия активно применяется биоцид триклозан (5-хлор-2-(2,4-дихлорфеноксифенол). Он обладает противовоспалительными свойствами, способен воздействовать на грамм-положительную и грамм-отрицательную микрофлору. Под действием света и воды триклозан превращается в токсический диоксин. Доказано, что триклозан способен вызвать мутацию микроорганизмов [21]. В отличие от ПХБ проблема утилизации триклозана еще не так остра, но, судя по литературным данным, может стать со временем актуальной. Нами была исследована возможность дехлорирования триклозана в аналогичных условиях в присутствии катализатора 5 % Pd/Сибунит (схема 4).

В результате реакции получен о-феноксифенол (степень конверсии 85 %) – тоже биоцид, эффективность которого на порядок меньше эффективности триклозана [22]. При этом он не способен на опасные превращения.

Помимо предложенного выше метода переработки ПХБ в полезные продукты – смесь фенилфенолов (сырье для производства фенилфенолформальдегидных смол [23]), – известен метод карбонилирования “Совтола” в смесь хлорированных ароматических карбоновых кислот [24]:

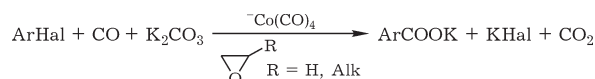


ТАБЛИЦА 3

Состав смесей, полученных в результате карбонилирования смеси “Совтол” на катализаторе 5 % Pd/Сибунит

Компонент “Совтола”	Продукты карбонилирования	Выход, %
Б-Cl ₃	Б (COOH) ₁ Cl ₂	3.1
	Б (COOH) ₂ Cl ₁	4.5
	Б (COOH) ₃ Cl ₀	2.8
БФ-Cl ₄	БФ (COOH) ₀ Cl ₄	2.1
	БФ (COOH) ₁ Cl ₃	10.5
	БФ (COOH) ₂ Cl ₂	1.8
	БФ (COOH) ₃ Cl ₁	0.9
БФ-Cl ₅	БФ (COOH) ₄ Cl ₀	1.0
	БФ (COOH) ₀ Cl ₅	3.2
	БФ (COOH) ₁ Cl ₄	21.2
	БФ (COOH) ₂ Cl ₃	20.6
	БФ (COOH) ₃ Cl ₂	6.7
БФ-Cl ₆	БФ (COOH) ₄ Cl ₁	0.5
	БФ (COOH) ₅ Cl ₀	0.7
	БФ (COOH) ₀ Cl ₆	–
	БФ (COOH) ₁ Cl ₅	5.1
	БФ (COOH) ₂ Cl ₄	7.4
	БФ (COOH) ₃ Cl ₃	2.4
	БФ (COOH) ₄ Cl ₂	0.9
Сумма		95

Примечание. Здесь и в табл. 4: Б – бензол, БФ – бифенил

ТАБЛИЦА 4

Состав смесей, полученных в результате последующего гидродеchlorирования продуктов карбонилирования смеси “Совтол” на катализаторе 5 % Pd/Сибунит в спиртовых и водных растворах

Продукты	Выход, %	
	Растворитель	
	Этанол	Вода
Б-(COOH) ₁	8.7	1.1
Б-(COOH) ₂	8.4	6.8
БФ	2.6	0
БФ-(COOH) ₁	17.5	30.3
БФ-(COOH) ₂	17.3	21.7
БФ-(COOH) ₃	4.1	3.6
Сумма	59	64

Примечание. Обозн. см. табл. 3.

Данные по составу продуктов, полученных в результате карбонилирования смеси "Совтол" и последующего ее дехлорирования, приведены в табл. 3, 4. Видно (см. табл. 4), что конверсия карбонилированных ПХБ в карбоновые кислоты в этиловом спирте и воде примерно одинакова и составляет около 60 %. Соотношение между карбоновыми кислотами при этом изменяется. По-видимому, поликарбоновые кислоты при дехлорировании частично декарбоксилируются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что система Pd/Сибунит является активным катализатором в реакции восстановительного дехлорирования ПХБ, ДДТ и триклозана. Использование такого катализатора позволяет проводить гидродеchlorирование в жидкой фазе, в присутствии щелочи, при комнатной температуре и давлении водорода 1 атм. При этом уже через 30 мин реакции достигается 95 % степень конверсии. При использовании катализатора в течение трех циклов активность его несколько снижается, но увеличение времени реакции до 2–3 ч позволяет добиться той же степени конверсии, как и на свежем катализаторе. Это свидетельствует об устойчивости каталитической системы в данных экспериментальных условиях, что, несомненно, относится к одному из важнейших достоинств катализатора. При изменении экспериментальных условий (отсутствие гидроксида натрия и повышение температуры) скорость процесса дехлорирования заметно понижается, а скорость процесса гидрирования существенно повышается, что позволяет достаточно просто регулировать региоселективность процесса. Сочетание процессов восстановительного дехлорирования ПХБ и гидрирования одного бензольного кольца полученного бифенила открывает возможность превращения ПХБ непосредственно в фенилциклогексан – основной компонент современных теплоносителей. В результате дехлорирования ДДТ образуется 1,1-дифенилэтан – соединение, которое также может использоваться в качестве компонента современных теплоносителей [25].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности, энергетики и на-

уки Свердловской области (договор № ОФ-4/08), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-99045-р_офи) и Интеграционного проекта СО – УрО РАН №31.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Клюев Н. А., Курляндский Б. А., Ревич Б. А., Филатов Б. Н. Диоксины в России. М.: Нефтяник, 2001. 212 с.
- 2 Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А. // Усп. химии. 1998. Т. 67, № 8. С. 788–800.
- 3 Noma Y., Ohno M., Sakai S.-I. // Fresenius Environ. Bull. 2003. Vol. 12, No. 3. P. 302–308.
- 4 Rodriguez J. G., Lafuente A. // Tetrahedron Lett. 2002. Vol. 43, No. 52. P. 9581–9583.
- 5 Lorenc-Grabowska E., Yperman J., Gryglewicz G., Hoste S., Carieer R. // Fuel. 2006. Vol. 85, No. 3. P. 374–381.
- 6 Kume A., Monguchi Y., Hattori K., Nagase H., Sajiki H. // Appl. Catal. Sect. B: Environ. 2008. Vol. 81, No. 3–4. P. 274–282.
- 7 Aresta M., Dibenedetto A., Fragale C., Gianoccaro P., Pastore C., Zammello D., Ferragina C. // Chemosphere. 2008. Vol. 70, No. 6. P. 1052–1058.
- 8 Munakata N., Reinhard M., Palladium Catalysis for the Treatment of Contaminated Waters: A Review // Physicochemical Groundwater Remediation. / J. A. Smith, S. E. Burns (Eds.). NY: Kluwer Acad./Plenum Publishers, 2001. P. 45–71.
- 9 Мехаев А. В., Чупахин О. Н., Уймин М. А., Ермаков А. Е., Первова М. Г., Горбунова Т. И., Мысик А. А., Салютин В. И., Ятлук Ю. Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 6. С. 1284–1287.
- 10 Ermakov Y. I., Surovkin V. F., Plaksin G. V., Semikolenov V. A., Likhobolov V. A., Chuvilin A. L., Bogdanov S. V. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. Vol. 33. P. 435.
- 11 Симакова И. Л., Семиколонов В. А. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 4. С. 989–993.
- 12 Холодович А. Н., Симонов П. А., Квон Р. И., Бухтияров А. В., Зайковский В. И., Чесалов Ю. А., Романенко А. В. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49, № 6. С. 936–943.
- 13 Simakova O. A., Simonov P. A., Romanenko A. V., Simakova I. L. // React. Kinet. Catal. Lett. 2008. Vol. 95, No. 1. P. 3–12.
- 14 Anderson J. R. Structure of Metallic Catalysts. London: Acad. Press, 1975.
- 15 Sarcany J., Gonzalez R. D. // J. Catal. 1982. Vol. 76. P. 75–83.
- 16 Xia Chuanhai, Xu Jie, Wu Wenzhong, Liang Xinmiao. // Catal. Commun. 2004. Vol. 5. P. 383–386.
- 17 Heck K. N., Nutt M. O., Alvarez P., Wong M. S. // J. Catal. 2009. Vol. 267. P. 97–104.
- 18 Пат. 2072340 РФ, 1997.
- 19 Simagina V. I., Tayban E. S., Grayfer E. D., Gentsler A. G., Komova O. V., Netskina O. V. // Pure Appl. Chem. 2009. Vol. 81, No. 11. P. 2107–2114.
- 20 Simagina V. I., Kosinov N. A., Tayban E. S., Netskina O. V., Komova O. V., Gentsler A. G. 2-propanol: Solvent or Reagent in the Hydrodechlorination of Chlorobenzene and Its Derivatives over Pd/C Catalysts? // VIII Int. Conf. "Mechanisms of Catalytic Reactions". Novosibirsk, Russia, June 29 – July 2, 2009. Vol. II. P. 106.
- 21 Suller M. T. E., Russell A. D. // J. Antimicrobial Chemotherapy. 2000. Vol. 46. P. 11–18.
- 22 Sivaraman S., Sullivan T. J., Johnson F., Novichenok P., Cui G., Simmerling C., Tonge P. J. // J. Med. Chem. 2004. Vol. 47. P. 509–518.
- 23 US Pat. 2093481, 1937.
- 24 Пат. 2215729 РФ, 2003.
- 25 US Pat. 6022488, 2000.