

УДК 547-302, 544.478

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-92-97

Н.А. Магдалинова, М.В. Клюев

Жидкофазное гидрогенизационное дегалогенирование моногалогенбензолов в присутствии 1% Pd/C

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Ивановский государственный университет; Россия, 153025, г. Иваново, ул. Ермака, 39; klyuev@inbox.ru

В работе представлены результаты исследования жидкофазного каталитического гидрогенизационного дегалогенирования моногалогенбензолов – перспективного и безопасного с экологической точки зрения способа утилизации галогенорганических соединений. Реакции гидродегалогенирования проводились в мягких условиях ($T = 25\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{H}_2} = 1\text{ атм}$) в присутствии палладийсодержащего активированного угля с массовым содержанием металла 1 %, полученного методом восстановления из раствора PdCl_2 . Показано, что в исследуемых условиях скорость реакции гидродегалогенирования падает в ряду изученных субстратов: бромбензол > хлорбензол >> иодбензол. Среди изученных растворителей легче всего реакция идет в спиртах в ряду этанол > циклогексанол >> изопропанол. В изученных апротонных растворителях (гексан, бензол) реакция гидродегалогенирования галогенбензолов не происходит, возможно, из-за отсутствия активации молекулы водорода в этих условиях. При исследовании гидродегалогенирования был подтвержден факт дезактивации катализатора галогенид-ионами, которые образуются в ходе реакции: в определенный момент наблюдалось снижение скорости реакции и выхода продукта. Показано, что добавление в реакционную систему щелочи, способной связывать ионы галогенов, не только повышает скорость гидродегалогенирования, но и позволяет довести выход бензола до количественного. Определены эффективные активационные параметры реакции гидродегалогенирования. Показано, что энергия активации увеличивается в ряду бромбензол < хлорбензол < иодбензол, а ее значения подтверждают то, что реакции протекают в кинетической области. Изменения энтропии происходят в противоположном направлении. В результате обнаружен компенсационный эффект, подтверждающий, что изученные реакции протекают по одному и тому же механизму.

Ключевые слова: *гидрогенизационное дегалогенирование, палладий, катализаторы, активированный уголь, моногалогенбензолы.*

Введение

Галогенсодержащие органические соединения являются сильными загрязнителями окружающей среды. Среди применяемых сегодня методов их утилизации (сжигание, захоронение (в том числе закачка в глубокие пласты), облучение, фотохимическая и окислительная деградация и др.) наиболее экологически безопасным является их гидродегалогенирование (ГД) молекулярным водородом в присутствии катализаторов. Эту реакцию можно проводить в присутствии различных катализаторов, в том числе палладийсодержащих [1–13]. В настоящей работе изучены каталитические свойства 1% Pd/C в жидкофазном гидрогенизационном дегалогенировании моногалогенбензолов в мягких условиях.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора. Для получения катализатора 1% Pd/C был использован метод восстановления на поверхности активированного угля марки РНО М200 каталитического металла из раствора PdCl₂ в 1н HCl в присутствии 5-кратного избытка 5%-ного раствора формиата лития в качестве восстановителя. Реакция протекала при нагревании (55 °С) и постоянном перемешивании. Затем температуру смеси доводили до 70 °С и оставляли отстаиваться на сутки. После отстаивания проводили декантацию 3–4 раза (с интервалом в сутки) дистиллированной водой с добавлением 3 мл 10%-ного раствора муравьиной кислоты (для увеличения скорости осаждения частиц). Затем катализатор сушили на воздухе при 20–30 °С.

Методика гидрогенизационного дегалогенирования. Эксперименты по изучению ГД проводили в стеклянном термостатируемом реакторе при постоянном перемешивании, достаточном для протекания процесса в кинетической области. Катализатор (30 мг) и NaBH₄ (10 мг) помещали под слой растворителя (15 мл) и перемешивали в токе водорода в течение 10 мин. Затем вносили субстрат (1 ммоль) в токе водорода и вели ГД при $T = 25\text{--}55$ °С и $P_{H_2} = 1$ атм.

Для измерения наблюдаемой скорости реакции использовали волюмометрический метод по поглощению водорода. Число активных центров катализатора оценить сложно, поэтому определить истинную каталитическую активность гетерогенных катализаторов также затруднительно. Для сопоставления каталитической активности изучаемых объектов в идентичных условиях проведения реакции используют, например, частоту оборотов реакции (ТОФ, мин⁻¹), которая показывает, сколько моль субстрата превращается на 1 моль металла в единицу времени [14]. Ошибка в определении значений ТОФ не больше 5 %.

Модельные реакции имеют нулевой порядок по субстрату и первый по катализатору и водороду. Для подтверждения протекания процессов в кинетической области использовали критерий Тиле (Φ) [15]:

$$\Phi = R \sqrt{\frac{W}{C \cdot D}},$$

где R – средний диаметр частиц катализатора, см; W – скорость реакции, моль/(л·с.), на линейном участке кинетической кривой (обычно по достижении 10 % конверсии от теоретически рассчитанной для каждого субстрата); C – концентрация субстрата, моль/л; D – коэффициент диффузии, 10⁻⁵ см²/с.

Реакция протекает в кинетической области, на что указывает значение критерия Тиле, которое в исследуемых условиях эксперимента оказалось меньше 1 ($\Phi = 0,1\text{--}1,3 \cdot 10^{-5}$).

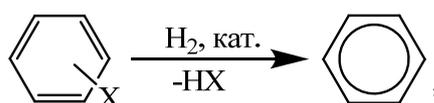
Методы исследования. Продукты реакции ГД анализировали на серийном хроматографе модели 3700 с пламенно-ионизационным детектором и хроматографической стеклянной колонкой диаметром 3 мм и длиной 2000 мм, заполненной лукопреном G-1000 (5 %) на хроматоне N-AW-DMCS. Газ-носитель – азот. Температура испарителя – 80–230 °С, температура колонки – 40–180 °С (в зависимости от анализируемого вещества), расход газа-носителя – 1,6±0,02 л·ч⁻¹, объем вводимой пробы – 0,5–1 мкл.

Результаты и их обсуждение

В работе была изучена реакция жидкофазного каталитического гидродегалогенирования хлорбензола, бромбензола и иодбензола (схема 1) в присутствии 1% Pd/C. Процесс протекает для всех изученных субстратов (табл. 1). Легче всего дегалогениру-

ется бромбензол, константа скорости в 1,2 и в 10 раз выше, чем для хлорбензола и иодбензола соответственно. Во всех случаях продуктом реакции являлся бензол. При смене растворителя на изопропанол или циклогексанол общая тенденция остается постоянной: бромбензол гидрируется легче, чем хлорбензол и иодбензол (в 1,3 и 14 раз выше в изопропаноле и в 1,7 и 12 раз выше в циклогексаноле).

Схема 1



где X - Cl, Br или I

Таблица 1. Жидкофазное гидрогенизационное дегалогенирование моногалогенбензолов на 1% Pd/C

№ п/п	Субстрат	Растворитель	$W_{\text{H}_2} \cdot 10^5$, моль/(л·с)	ТОF, мин ⁻¹	k, л/(моль·с)
1	хлорбензол	этанол	7,0	22	101
2	бромбензол	этанол	7,1	23	102
3	иодбензол	этанол	0,8	2	11
4	хлорбензол	изопропанол	1,0	3	17
5	бромбензол	изопропанол	1,4	4	21
6	иодбензол	изопропанол	0,1	0,3	2
7	хлорбензол	циклогексанол	4,9	16	—**
8	бромбензол	циклогексанол	2,3	7	—**
9	иодбензол	циклогексанол	0,4	1	—**
10	хлорбензол*	изопропанол	4,5	14	69
11	бромбензол*	изопропанол	6,6	21	100
12	иодбензол*	изопропанол	0,5	2	8

Условия реакции: 15 мл растворителя, 30 мг 1% Pd/C, 10 мг NaBH₄, 1 ммоль субстрата, T = 45 °C, P_{H₂} = 1 атм. *С добавкой 1 ммоль KOH. **Константа не определена из-за отсутствия данных по растворимости водорода в циклогексаноле.

Ошибка в определении кинетических характеристик реакции не превышает 5 %.

Анализ полученных результатов показывает, что скорость ГД галогенбензолов снижается в ряду этанол > циклогексанол >> изопропанол. При использовании в качестве растворителя гексана или бензола реакция не идет, что, по-видимому, объясняется тем, что гетеролитическая диссоциация молекулы водорода на палладии в апротонных растворителях не происходит или протекает существенно медленнее, чем в спиртах. Наблюдаемая разница в кинетических параметрах в этаноле, циклогексаноле и изопропаноле может быть связана с различной растворимостью водорода в этих спиртах.

Почти половина субстрата прореагировала в течение первых 10 минут, затем скорость реакции замедляется и выход продукта с увеличением времени реакции возрастает с меньшей скоростью. Предположительно это может быть связано с тем, что активные центры контактируют с образующимися в ходе реакции галогенид-ионами, которые переводят рабочее состояние Pd⁰ в окисленное Pd²⁺, не способное активировать водород: катализатор перестает работать и реакция прекращается.

Факты дезактивации палладиевых катализаторов HCl неоднократно отмечались в литературе [2–5, 16, 17]. Еще более сильным отравляющим эффектом обладает иодид-ион, что было подтверждено нами специальным экспериментом: гидрирование нитробензола на 1% Pd/C полностью прекращается при внесении в реакционную массу 0,1 ммоль иодбензола [18].

Для связывания хлорид-ионов в реакционную массу добавляли 1 ммоль КОН, что привело к увеличению скорости реакции ГД в изопропанол для всех трех субстратов (табл. 1; ср. поз. 4–6 с поз. 10–12). Возможно, щелочь также способствует гетеролитической активации водорода.

Таблица 2. Активационные параметры жидкофазного гидрогенизационного дегалогенирования моногалогенбензолов на 1% Pd/C в этаноле

№ п/п	Субстрат	E^{\ddagger} , кДж/моль	$-\Delta S^{\ddagger}$, Дж/(моль·К)
1	Хлорбензол	23±4	143±15
2	Бромбензол	17±2	160±7
3	Иодбензол	43±5	99±17

Условия реакции: 15 мл растворителя, 30 мг 1% Pd/C, 10 мг NaBH₄, 1 ммоль субстрата, T = 45 °C, P_{H₂} = 1 атм.

С помощью зависимости Аррениуса были определены эффективные активационные параметры реакции ГД хлорбензола, бромбензола и иодбензола в присутствии 1% Pd/C в этаноле (табл. 2). Их значения подтверждают, что в исследуемых условиях ГД хлорбензола, бромбензола и иодбензола на активированном угле, содержащем палладий, протекает в кинетической области, причем легче всего отщепляется бром.

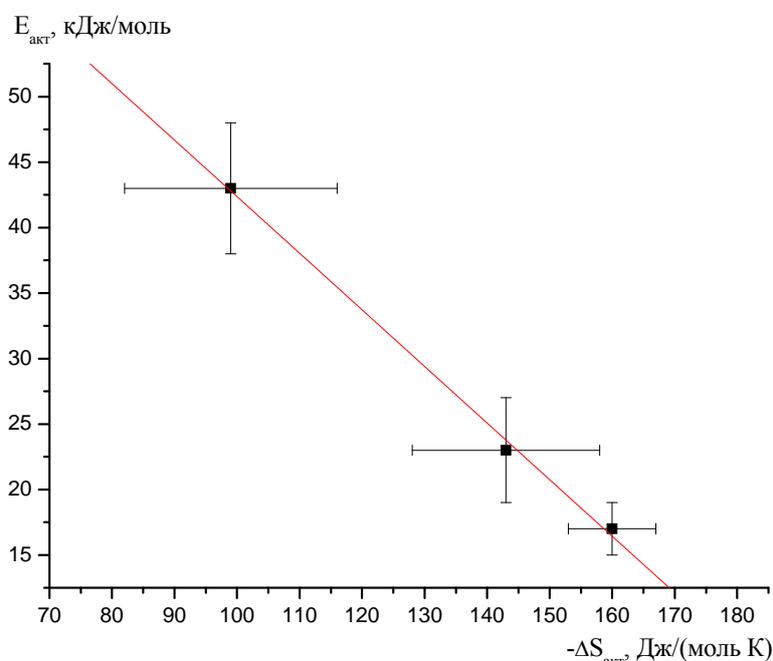


Рис. Компенсационный эффект при гидродегалогенировании галогенбензолов в присутствии Pd/C (условия см. под табл. 2)

Как видно из табл. 2, изменения энтропии активации компенсируют изменения энергии активации. Коэффициент корреляции – 0,999. Наблюдаемый компенсационный эффект (рис.) можно считать подтверждением одинакового механизма гидродегалогенирования галогенбензолов в изученных условиях.

Авторы выражают благодарность студентке Сидоровой Н.М. за помощь при проведении экспериментов.

Литература

1. Urbano F.J., Marinas J.M. // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – V. 173. – P. 329.
2. Aramendía M.A., Burch R., García I.M., Marinas A., Marinas J.M., Southward B.W.L., Urbano F.J. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. – V. 31. – P. 163.
3. Aramendía M.A., Boráu V., García I.M., Jiménez C., Lafont F., Marinas A., Marinas J.M., Urbano F.J. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2002. – V. 184. – P. 237.
4. Janiak T., Oka J. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – V. 92. – P. 384.
5. Navon R., Eldad S., Mackenzie K., Kopinke F.-D. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – V. 119–120. – P. 241.
6. Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V., Telegina N.S., Stakheev A.Yu., Tundo P. // Applied Catalysis A: General. – 2006. – V. 302. – P. 32.
7. Качевский С.А., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Лунин В.В. // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 6. – С. 998.
8. Golubina E.V., Kachevsky S.A., Lokteva E.S., Lunin V.V., Canton P., Tundo P. // Mendeleev Communications. – 2009. – V. 19, Iss. 3. – P. 133.
9. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Качевский С.А., Харланов А.Н., Ерохин А.В., Лунин В.В. // Кинетика и катализ – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 149.
10. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Антонова М.В., Клоков С.В., Маслаков К.И., Егоров А.В., Лихолобов В.А. // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56, № 6. – С. 753.
11. Janiak T., Błażejowski J. // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 271. – P. 103.
12. Janiak T., Oka J. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – V. 92. – P. 384–392.
13. Berry F.J., Smart L.E., Sai Prasad P.S., Lingaiah N., Kanta Rao P. // Applied Catalysis A: General. – 2000. – V. 204. – P. 191.
14. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. – 679 с.
15. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 265 с.
16. Калмыков П.А., Магдалинова Н.А., Ключев М.В. // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 47, № 8. – С. 1–9.
17. Калмыков П.А., Магдалинова Н.А., Ключев М.В. // Наногетерогенный катализ. – 2018. – Т. 3, № 2. – С. 109–115.
18. Калмыков П.А., Лебедев С.О., Магдалинова Н.А., Ключев М.В. // XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново, 2017. – С. 41.

Поступила в редакцию 19 марта 2019 г.

UDC 547-302, 544.478

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-92-97

Liquid-phase hydrogenization dehalogenation of monohalobenzenes in the presence of 1% Pd/C

N.A. Magdalinova, M.V. Klyuev

Ivanovo State University; Russia, 153025, Ivanovo, Ermak st., 39; klyuev@inbox.ru

The study examines the liquid-phase catalytic hydrogenation dehalogenation of monohalogenobenzols, a promising and environmentally safe method of utilization of organohalogen compounds. Hydrodehalogenation reactions were carried out under mild conditions ($T = 25\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P_{\text{H}_2} = 1\text{ atm}$) in the presence of palladium-containing activated carbon with a mass content of 1 % metal, obtained by reduction from PdCl_2 solution. It has been shown under the conditions studied the rate of hydrodehalogenation reaction decreases in the sequence of studied substrates: bromobenzene > chlorobenzene >> iodobenzene. Among the solvents studied, the reaction most readily proceeds in alcohols in the sequence ethanol > cyclohexanol >> isopropanol. In the studied aprotic solvents (hexane, benzene), the hydrodehalogenation of halobenzenes does not occur, possibly due to the lack of activation of the hydrogen molecule under these conditions. In the study of hydrodehalogenation, the fact of deactivation of the catalyst by halide ions, which were formed during the reaction, was confirmed: at a certain point, a decrease in the reaction rate and product yield was observed. It was shown that the addition of alkali to the reaction system, which is able to bind halogen ions, not only increases the hydrodehalogenation rate, but also allows to bring the yield of benzene to a quantitative one. In this work, effective activation parameters of the hydrodehalogenation reaction are determined. It is shown that the activation energy increases in the sequence bromobenzene < chlorobenzene < iodobenzene, and its values confirm that the reactions take place in the kinetic region. Entropy changes occur in the opposite direction. As a result, a compensation effect was found confirming that the studied reactions proceed according to the same mechanism.

Keywords: *hydrogenization dehalogenation, palladium, catalysts, activated carbon, monohalobenzenes.*

Received 19 March, 2019