

# Nové možnosti reduktivní degradace halogenovaných sloučenin

**Tomáš Weidlich** (Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 53210 Pardubice, E-mail: [tomas.weidlich@upce.cz](mailto:tomas.weidlich@upce.cz))

**Petr Lacina** (Geotest, a.s., Šmahova 1244/112, 627 00 Brno, [lacina@geotest.cz](mailto:lacina@geotest.cz))

## Souhrn

*Příspěvek bude prezentovat možnosti technologie reduktivního rozkladu halogenovaných sloučenin ve vodných roztocích s použitím vybraných kovů a jejich slitin s hydrogenačními katalyzátory za běžné teploty a atmosférického tlaku. Hydrodehalogenací technologie umožňuje jak přeměnu halogenovaných organických sloučenin na příslušné dehalogenované produkty, jež je případně možné dále biologicky odbourat, tak i recyklaci použitého ušlechtilého kovu. Vedlejším produktem procesu jsou pak hydroxid hlinitý, případně železitý, tedy produkty, které běžně vznikají v souvislosti s aplikací anorganických koagulantů.*

## Summary

*This presentation describes possibilities of degradation technology based on hydrodehalogenation of halogenated organic compounds dissolved in aqueous solutions by action of electropositive metals and their alloys with hydrogenation catalysts at ambient pressure and room temperature. This technology enables formation of biodegradable dehalogenated products and subsequent recycling of used hydrogenation catalyst. The only by-products are aluminium or iron hydroxides commonly produced by waste water treatment by coagulation procedure.*

**Klíčová slova:** Al-Ni; hydrodechlorace; recyklace Ni.

**Keywords:** Al-Ni; hydrodechlorination; Ni recycling.

## Souhrn současných poznatků

Během výroby chemických specialit na bázi alifatických, aromatických a heterocyklických halogenderivátů může docházet k jejich emisím do složek životního prostředí<sup>1</sup>.

Pro omezování těchto emisí je využívána celá řada metod, které lze rozdělit na techniky regenerační a neregenerační<sup>1</sup>. Mezi běžné neregenerační patří termický rozklad působením vzduchu jako oxidačního činidla (spalování) a bioorientované metodiky, které ale v případě organických halogenderivátů mají jen omezené použití<sup>1</sup>. Mezi běžné regenerační techniky patří kondenzace (vymražování), membránová separace, absorpce do absorpční kapaliny a adsorpce na pevný sorbent (obvykle aktivní uhlí)<sup>1</sup>. Zachycené halogenderiváty jsou dle možností a ekonomické náročnosti buď recyklovány nebo spalovány za kontrolovaných podmínek ve spalovnách nebezpečného odpadu<sup>1</sup>. Nevýhodou spalování coby destruktivní metody pro odstraňování organických halogenderivátů je tvorba stabilní a toxických vedlejších produktů typu polyhalogenovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F) i za kontrolovaných podmínek spalování a tvorba halogenovodíků nebo halogenů, což s sebou přináší nutnost následného účinného čištění spalin<sup>2</sup>. Proto jsou zařízení používaná pro spalování organických halogenderivátů (spalovny nebezpečného odpadu) investičně velmi drahá zařízení, která si většina provozovatelů výroby organických chemických specialit nemůže dovolit. Pro destrukci malého množství organických halogenderivátů (např. rozptýlených v odpadních vodách) jsou proto používány alternativní postupy chemické oxidace, při nichž se využívá silných oxidačních činidel (ozonu, peroxidu vodíku, Fentonova činidla, apod.). Postupy chemické oxidace jsou technologicky dobře zvládnuté a využívány při odstraňování alifatických halogenderivátů, ale účinné odstranění aromatických halogenderivátů metodami chemické oxidace vyžaduje velké přebytky finančně nákladných oxidačních činidel, protože vazby C-H a C-C bývají mnohem náchylnější k oxidaci než vazby uhlík-halogen (C-X)<sup>3-7</sup>, což dokládá příklad oxidativního odbourávání 4-chlorbenzoové kyseliny působením ozonu<sup>7</sup>, při kterém

vzniká řada chlorovaných derivátů hydroxybenzoových kyselin, které až působením přebytku ozonu postupně podléhají mineralizaci až na oxid uhličitý, vodu a chlorovodík.

Velmi účinnou alternativou pro odbourávání aromatických halogenderivátů je využití redukčních postupů, jejichž hlavní výhodou je selektivita reakce, která umožňuje použití malého přebytku účinného redukčního činidla a použití mírných reakčních podmínek (ve srovnání s chemickou oxidací), což zamezuje vznik polychlorovaných bifenylnů, dibenzo-*p*-dioxinů a dibenzofuranů.

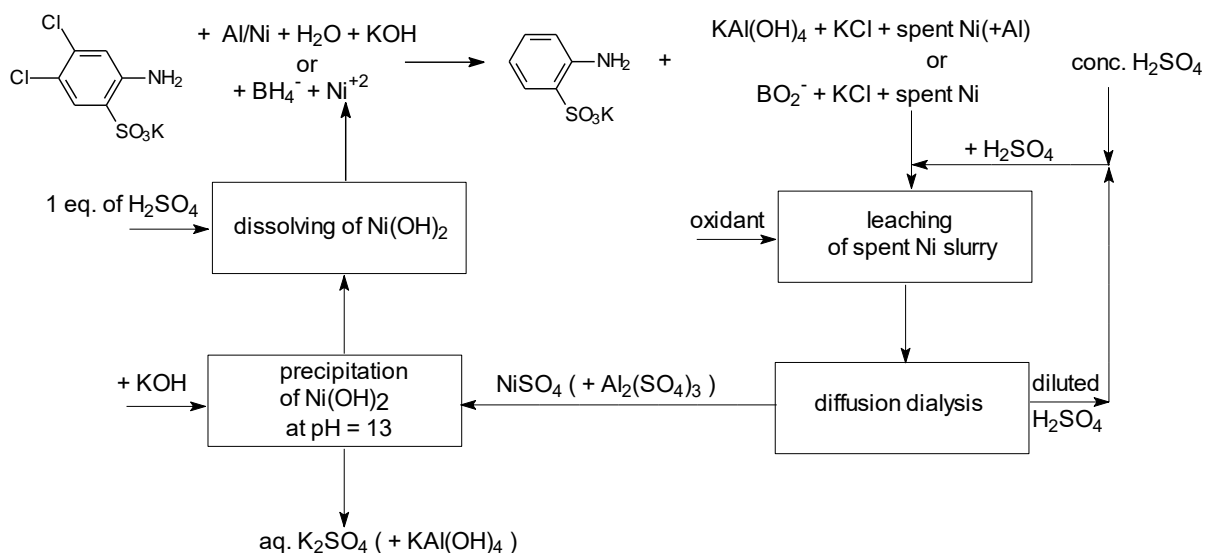
Pro dehalogenaci alifatických halogenderivátů ve vodném prostředí je možné použít některých silných redukčních činidel, jakými jsou  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{SmI}_2$ <sup>8</sup>, neušlechtilé kovy (Al, Fe, Mg, Zn, ...) <sup>9-10</sup>. V současné době jsou pro dehalogenaci organických halogenderivátů intenzivně zkoumány postupy založené na aplikaci neušlechtilých kovů ve formě nanočástic<sup>11</sup>, ale z publikovaných dat je patrné, že nanočástice neušlechtilých kovů bez účinné katalýzy obvykle platinovými kovy nejsou pro účinnou dehalogenaci aromatických halogenderivátů použitelné. Bylo publikováno, že při dechloraci hexachlorbenzenu nanočásticemi železa použitými v obrovském přebytku (molární přebytek nano-Fe proti hexachlorbenzenu byl 6800-násobný!) byl po 96 hodinách působení izolován 1,2-dichlorbenzen jako konečný produkt dechlorace<sup>12</sup>, přičemž ale i po tak dlouhé době reakce byla konverze hexachlorbenzenu na méně chlorované benzeny asi jen 70 %. Při experimentech s dehalogenací PCB 21 (2,3,4-trichlorbifenylnu) nanočásticemi železa<sup>13</sup> za laboratorní teploty byl vypočten poločas dehalogenace PCB 21 na 347 dní při použití více než  $1,67 \cdot 10^6$ -násobného molárního přebytku železa vůči PCB 21. Dehalogenace polychlorovaných a polybromovaných bifenylnů práškovým železem kvantitativně probíhá až při teplotách nad 350 °C<sup>14</sup>. Bez katalýzy probíhá i debromace polybromovaných aromatických sloučenin s  $\text{NaBH}_4$  velmi pomalu<sup>15</sup>.

Z dostupných postupů aplikovatelných pro dehalogenaci aromatických halogenderivátů v prostředí bezvodých rozpouštědel je použití slitin kovů, jakými jsou slitina sodíku s draslíkem<sup>16-17</sup> a sodíku s olovem a mědí<sup>18</sup>. Pro redukce v bezvodém prostředí bylo také popsáno synergické působení klastrů hliníku s niklem syntetizovaných *in-situ* redukcí ekvimolárního množství  $\text{Al}(\text{Acac})_3$  a  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  rozpuštěných v *tert*-butylalkoholu působením hydridu sodného<sup>16</sup>.

Pro reduktivní dehalogenaci aromatických halogenderivátů byla popsána řada redukčních činidel s použitím katalyzátorů na bázi platinových kovů. Je známo, že redukce nitroskupiny u halogenovaných nitrobenzenů vodíkem za tlaku s použitím katalyzátorů na bázi platinových kovů je doprovázena hydrodehalogenací<sup>17</sup>. Dobré výtěžky hydrodehalogenace však obvykle poskytují až speciální typy katalyzátorů<sup>18</sup>. Místo vodíku, který je sice levný, ale vyžaduje práci v tlakových zařízeních ze speciálních konstrukčních materiálů odolných vůči chloridové korozi, je možné použít i tzv. transfer hydrogenaci<sup>19-20</sup>.

Je známo, že účinnou dehalogenaci aromatických halogenderivátů je možné provádět neušlechtilými kovy aktivovanými pokovením hydrogenačními katalyzátory (běžně platinovými kovy, obvykle palladiem)<sup>21</sup>, přičemž rychlost reakce se oproti nepokovenému neušlechtilému kovu zvýší nejméně o 2 řády<sup>21-22</sup>. Dle výzkumu pracovníků ÚCHP AV ČR (prof. Kašánek a kol.) je však aplikace palladiem pokovených částic železa přinejmenším v oblasti sanačních technik v ČR ekonomicky neúnosná<sup>22</sup>.

Prokázali jsme, že slitina hliníku s niklem je nadějným, komerčně dostupným a ve srovnání s ostatními v literatuře popsanými činidly levným a snadno s použitím běžného provozního zařízení v alkalickém vodném roztoku a za laboratorní teploty aplikovatelným dehalogenačním činidlem<sup>23-27</sup>, přičemž opotřebený niklový katalyzátor je možné jednoduchým hydrometalurgickým procesem recyklovat<sup>28</sup>, viz. Schéma 1.



**Schéma 1:** Hydrodechlorace barvářského meziprojektu 2-amino-4,5-dichlorbenzensulfonové kyseliny působením Al-Ni slítiny v nadbytku KOH a následné přepracování niklového katalyzátoru.

## Použitá literatura

1. Dokument BREF Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) *Dokument o nejlepších dostupných technikách ve výrobě speciálních organických chemikálií (Organic Fine Chemicals)* Únor 2006. [www.ippc.cz](http://www.ippc.cz) (citováno 16.2.2018).
2. Dokument BREF Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC) *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách spalování odpadů.* Červenec 2005. [www.ippc.cz](http://www.ippc.cz) (citováno 16.2.2018).
3. Pérko J., Hansen H.C.B., Weidlich T.: Triclosan degradation by electro-Fenton process using electrolytic unit with titanium electrodes coated with mixed IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>. *Waste Forum* 3 (2017) 127-132.
1. Chan K.H., Chu, W.: Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system. *J. Hazard. Mater.* 118 (2005) 227-237.
2. Kearney, P.C., Muldoon M.T.; Somich C.J., Ruth J.M., Voaden D.J.: Biodegradation of ozonated atrazine as a wastewater disposal system. *J. Agric. Food Chem.* 36 (1988) 1301-1306.
3. Hazime R., Nguyen Q.H., Ferronato C., Salvador A., Jaber F., Chovelon J.-M.: Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO<sub>2</sub>, UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Appl. Catal. B: Environmental* 144 (2014) 286-291.
4. Li X., Zhang T., Qiuyun L., Lili S., Ping F., Li L.: Catalytic ozonation of *p*-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke. *J. Hazard. Mater.* 163(1) (2009) 115-120.
5. Dahlén A., Hilmersson G., Knettle B.W., Flowers R.A.: Rapid Sml2-Mediated Reductions of Alkyl Halides and Electrochemical Properties of Sml2/H<sub>2</sub>O/Amine. *J. Org. Chem.* 68 (2003) 4870-4875.
6. Sun G.-R., He J.-B., Pittman C.U. Jr.: Destruction of halogenated hydrocarbons with solvated electrons in the presence of water. *Chemosphere* 41 (2000) 907-916.
7. Alonso F., Beletskaya I.P., Yus M.: Metal-Mediated Reductive Hydrodehalogenation of Organic Halides. *Chem. Rev.* 102 (2002) 4009-4091.
8. Nováková T., Šváb M., Šváb M.: Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav. *Chem. Listy* 103 (2009) 524-532.

9. Yang-hsin Shih, Chung-yu Hsu, Yuh-fan Su: Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: Kinetics, pH effect, and degradation mechanism. *Sep. Pur. Technol.* 76 (2011) 268–274.
10. Zhuang Y. Ahn S., Seyfferth A.L., Masue-Slowey Y., Fendorf S., Luthy R.G.: Dehalogenation of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyl by Bimetallic, Impregnated, and Nanoscale Zerovalent Iron. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 4896-4903.
11. Habekost A., Aristov N.: Heterogeneous reductive dehalogenation of PCB contaminated transformer oil and brominated diphenyl ethers with zero valent iron. *Chemosphere* 88 (2012) 1283-1286.
12. Granelli L., Eriksson J., Athanasiadou M., Bergman L.: Reductive debromination of nonabrominated diphenyl ethers by sodium borohydride and identification of octabrominated diphenyl ether products. *Chemosphere* 82 (2011) 839-846.
13. Huppmann, F., Maringgele W., Kottke T., Meller A.: Reactions of subvalent silicon species with benzene and biphenyl. *J. Organomet. Chem.* 434 (1992) 35-44.
14. Azzena U., Pittalis M.: Electron-transfer-induced reductive cleavage of chlorinated aryloxyalkanoic acids. *Tetrahedron* 67 (2011) 3360-3362.
15. Globus, A.R. Treatment of hazardous materials. USP 4601817 (1986).
16. Massicot F., Schneider R., Fort Y., Illy-Cherey S., Tillement O.: Synergistic Effect in Bimetallic Ni-Al Clusters. Application to Efficient Catalytic Reductive Dehalogenation of Polychlorinated Arenes. *Tetrahedron* 56 (2000) 4765-4768.
17. Coq B., Tijani A., Figuéras F.: Influence of alloying platinum for the hydrogenation of p-chloronitrobenzene over PtM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with M = Sn, Pb, Ge, Al, Zn. *J. Mol. Catal.* 71 (1992) 317-333.
18. Hara T., Mori K., Oshiba M., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K.: Highly efficient dehalogenation using hydroxyapatite-supported palladium nanocluster catalyst with molecular hydrogen. *Green Chem.* 6 (2004) 507-509.
19. Janiak T., Blazejowski J.: Hydrogenolysis of chlorobenzene, dichlorobenzenes and chlorotoluenes by in situ generated and gaseous hydrogen in alkaline media and the presence of Pd/C catalyst. *Chemosphere* 48 (2002) 1097–1102.
20. Lassová L., Lee H.K., Hor T.S.A.: Catalytic Dehalogenation of Highly Chlorinated Benzenes and Aroclors Using PdCl<sub>2</sub>(dppf) and NaBH<sub>4</sub>: Efficiency, Selectivity, and Base Support. *J. Org. Chem.* 1998, 63, 3538-3543.
21. LIU Y., YANG F., YUE P.L., CHEN G.: Catalytic Dechlorination of chlorophenols in Water by Palladium/Iron. *Wat. Res.* (2001), 35(8), 1887–1890.
22. Kastanek F., Cizek Z.: Possibilities of Reductive Dehalogenation of Chlorinated Compounds in Water Using Zero Valent Metals. *Waste Forum* (2010) 247-254.
23. Weidlich T., Krejčová A., Maturová M.: Destrukce halogenovaných aromatických sloučenin redukcí Raneyovou slitinou hliníku s niklem. *Waste Forum* (2009) 117-124.
24. Weidlich T., Krejčová A., Prokeš L.: Study of dehalogenation of halogenoanilines using Raney Al-Ni alloy in aqueous medium at room temperature. *Monatsh. Chem.* 141 (2010) 1015-1020.
25. Weidlich T., Prokeš L.: Facile dehalogenation of halogenated anilines and their derivatives using Al-Ni alloy in alkaline aqueous solution. *Centr. Eur. J. Chem.* 9 (2011) 590-597.
26. Weidlich T., Prokeš L., Pospíšilová D.: Debromination of 2,4,6-tribromophenol coupled with biodegradation. *Cent. Eur. J. Chem.* 11 (2013) 979-987.
27. Weidlich T., Opršal J., Krejčová A., Jašúrek B.: Effect of glucose on lowering of Al-Ni alloy consumption in dehalogenation of halogenoanilines. *Monatsh. Chem.* 146 (2015) 613–620.
28. Weidlich T.: Způsob redukční dehalogenace aromatických halogenderivátů. CZ 305586 (2015).