



INCA

Consorzio Interuniversitario Nazionale
"La Chimica per l'Ambiente"



IUPAC

International Union for Pure
and Applied Chemistry



Зеленая химия в России

Сборник статей

Под редакцией
В.В.Лунина, П.Тундо, Е.С.Локтевой

Издательство
Московского университета
2004

Предисловие

Предмет «зеленой» химии привлекает огромное внимание научных и промышленных предприятий практически во всех странах с развитой промышленностью. Понятно, что принципы зеленой химии должны вызывать сильный интерес в странах, имеющих многочисленные промышленные производства. Одной из таких стран является Россия, которая с давних пор известна как страна с развитой химической промышленностью. К сожалению, химическая промышленность в настоящий момент обладает некоторыми ресурсозатратными производствами и установками высокой степени экологической опасности, что привело к загрязнению многих промышленно развитых регионов страны. Промышленное развитие в России осуществлялось преимущественно в советское время, когда вопросы экологии не стояли столь остро.

Хотя за последние двадцать лет происходит сокращение производственных мощностей в России, научный и технологический потенциал остается сильным. Ренессанс Российской промышленности, который наблюдается в настоящее время, частично основан на принципах устойчивого развития. Особый интерес к химии является результатом усилий всего российского научного сообщества (которое в исторической перспективе всегда было движущей силой инноваций) по разработке, внедрению и популяризации новых «Зеленых» химических процессов.

Несмотря на то, что не все направления исследований, представленные в данной книге, уже нашли применение в промышленности, в защите природы или в другой области, книга показывает, что идеология «зеленой» химии никогда не была чуждой российским исследованиям. Особенно важно, что данная книга будет издана одновременно на русском и английском языках и впервые в таком

широком объеме представит достижения российских ученых для зарубежных ученых и предпринимателей.

В книге собраны достижения ученых основных регионов России: центральной и северный регионы, Сибирь, Урал, в следующих областях «зеленой» химии:

- реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода, которые являются экологически приемлемой альтернативой обычно используемым методам введения заместителей в органические молекулы;
- разложение оксидов азота и серы в присутствии высокоэффективных катализаторов, содержащих катионы переходных металлов;
- новые методы превращения биомассы деревьев в ценные продукты, основанные на использовании отходов деревопереработки в Сибири и на Севере России;
- новые подходы к классификации гуминовых веществ и принципы их использования в многочисленных химических, сельскохозяйственных, медицинских и других целях;
- применение ионных жидкостей для промотируемых основаниями реакций СН-кислот с целью получения важных агрохимических и медицинских продуктов.

В книге описаны также проблемы утилизации и разложения отходов химических производств, контроля за загрязнениями. Эти темы жизненно важны для России, где огромные количества ПХБ до сих пор хранятся и используются в старом электротехническом оборудовании.

Книга, которую Вы держите в руках, родилась благодаря сотрудничеству ИЮПАК (Международный союз чистой и прикладной

химии»), и ИНКА (Межуниверситетский консорциум Химия в интересах окружающей среды, Италия).

ИЮПАК осуществляет многочисленные проекты, связанные с «Зеленой» химией, большинство из них в рамках Подкомитета по Зеленой Химии.

Цель этого Подкомитета – поддержка дальнейшего развития «Зеленой» химии, что служит на пользу химическому сообществу и обществу в целом. Детальную информацию о деятельности Подкомитета ИЮПАК по Зеленой Химии можно найти на сайте

<http://www.iupac.org/divisions/III/303/index.html>

Среди уже осуществленных проектов заслуживает внимания Специальный Тематический номер журнала Pure and Applied Chemistry (2000, 72, 1207-1403), посвященный «зеленой» химии.

<http://www.iupac.org/publications/pac/2000/7207/index.html>

Наиболее важные текущие проекты следующие:

Координируемая ИЮПАК веб-страница по «Зеленой» химии (химии в интересах устойчивого развития):

<http://www.iupac.org/projects/2002/2002-029-1-300.html>

ИНКА – это консорциум 31 итальянского университета, которые осуществляют исследования, дают образование и поддерживают международное сотрудничество в широкой области, которую можно определить как химия в интересах окружающей среды. Веб-адрес консорциума следующий:

<http://venus.unive.it/inca/>

В сотрудничестве с ИЮПАК ИНКА уже опубликовала следующие издания:

Образование в области Зеленой химии (Green Chemistry Education):

<http://www.iupac.org/publications/books/author/tundo2.html>

Зеленая химия в Африке (Green Chemistry in Africa):

<http://www.iupac.org/publications/books/author/tundo.html>

Следующими публикациями будут:

Зеленая химия в Латинской Америке (Green Chemistry in Latin America):

<http://www.iupac.org/projects/2002/2002-064-1-300.html>

Зеленая химия в Арабском регионе (Green Chemistry in the Arab Region):

<http://www.iupac.org/projects/2003/2003-043-1-300.html>

Настоящая книга, «Зеленая химия в России», является одиннадцатой публикацией в серии книг, издаваемых ИНКА по «зеленой» химии. Предыдущие десять можно бесплатно загрузить с веб-сайта ИНКА или получить по запросу. См.: <http://venus.unive.it/inca/pubblicazioni.htm>

Пьетро Тундо,

Университет Ка'Фоскари в Венеции,

Президент ИНКА,

Руководитель Подкомитета ИЮПАК по «Зеленой» химии.

Введение

ИНТАС (INTAS) - это Международная Ассоциация содействия сотрудничеству между учеными новых независимых государств – республик бывшего СССР (NIS, new independent states). ИНТАС основан в июне 1993 г. по инициативе европейских стран. Опираясь на поддержку европейских стран, ИНТАС обеспечивает содействие научно-исследовательской работе в странах бывшего СССР. Эта работа является существенным элементом социального и экономического прогресса в перечисленных странах и служит основой для научного сотрудничества между работающими в них учеными и международным научным сообществом путем осуществления исследовательских проектов и связей преимущественно научной направленности. ИНТАС в настоящее время получает основную финансовую поддержку от Европейского Сообщества, через Шестую Рамочную программу, как часть «Специальных мер в поддержку международного сотрудничества» (INCO), для деятельности, нацеленной на Россию и другие страны бывшего СССР.

Защита природы остается важнейшим компонентом сотрудничества между Европой и странами бывшего СССР. В частности, в качестве одной из трех приоритетных задач программы INCO для стран бывшего СССР можно назвать управление экологическими рисками, связанными с изменением природы под воздействием человека, промышленными, сельскохозяйственными и военными загрязнениями, включая загрязнение почв, воды, воздуха и пищевых цепей и возможные пути их очистки. Это сложные проблемы, с которыми сталкиваются везде в мире. В этом отношении Зеленая Химия – это многообещающий путь предотвращения загрязнений, поскольку она применяет новейшие научные решения к реальным экологическим ситуациям. Концепция Зеленой химии была

предложена в девяностых годах двадцатого столетия, в то время, когда Советский Союз только что распался и его экологическое наследие стало очевидным для всего мира. В России и других странах бывшего СССР недостаточное внимание к экологическим проблемам привело к серьезным экологическим последствиям, выразившимся в масштабном загрязнении среды обитания, что привело к проблемам для здоровья населения обширных географических областей. Хорошо известны примеры загрязнения больших территорий нефтью, сельскохозяйственных угодий – пестицидами и гербицидами, загрязнение почвы и воды радиоактивными веществами и тяжелыми металлами.

В то же время, научному сообществу России и других стран бывшего СССР угрожал коллапс вследствие бедственной экономической ситуации и неконтролируемого перехода к рыночной экономике. Несмотря на это, ученые перечисленных стран уже получили огромный опыт оценки загрязнений и развития инновационных способов решения экологических проблем. Их опыт может быть использован для дальнейших исследований в этом направлении, для того чтобы существенно улучшить экологическую обстановку, условия жизни и сохранить биоразнообразие. Нет сомнений, что вовлечение научного сообщества стран бывшего СССР в решение проблем предотвращения загрязнений и восстановления природной среды весьма желательно, и это можно сделать только благодаря углублению сотрудничества с мировым научным сообществом.

Конечно, ИНТАС осознает сложившуюся ситуацию, поэтому в 2001 году он объявил конкурс проектов по предотвращению загрязнения природы. На конкурс поступило 20 проектов, среди них такие разные, как «Новые каликсареновые лиганды для селективной экстракции элементов подгруппы фтора из радиоактивных загрязнений» и «Развитие

улучшенных методов биовосстановления для эффективной обработки промышленных сточных вод». Инициатива издания книги «Зеленая химия в России», рожденная в рамках данного подхода и направленная на решение этих же целей, находится полностью в русле не только данного конкурса проектов, но и в русле общих стратегических приоритетов ИНТАС. Поэтому я очень рад, что ИНТАС участвует в этой весьма многообещающей инициативе.

Алан Жерар,

Исполнительный секретарь ИНТАС

«ЗЕЛЕНАЯ» ХИМИЯ В РОССИИ

В.В.Лунин, Е.С.Локтева

Химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова

Экологические проблемы, с которыми сталкивается человечество, имеют глобальную природу и характерны для всех стран мира. Однако многие проблемы, связанные с промышленными загрязнениями, отличаются для отдельных стран, имеют они свою специфику и в России. Определяется она преимущественно северным расположением России. Во всем мире промышленные предприятия не располагают в зонах, где средняя годовая температура опускается ниже 10°C. Но половина территории России расположена в зоне вечной мерзлоты и за Полярным кругом, причем эти места богаты полезными ископаемыми: до 42% мировых запасов газа и 13% нефти, а также 40% мировых запасов никеля и платины сосредоточены в Арктической зоне. В этих районах построены крупнейшие металлургические предприятия (Норильск, Кольский полуостров), предприятия бумажной промышленности (Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат) и др. Биологическое разложение промышленных отходов в Арктике крайне замедлено, а ведь природа Севера гораздо чувствительнее к их воздействию по сравнению с южной. Поэтому слепое заимствование западных технологий вместе с предложенными оценками экологических рисков зачастую неприменимо для российских условий. С целью экономии ресурсов во времена СССР заводы строили на берегах водоемов, жилье приближали к промышленным объектам, все это приводило к усилению воздействия загрязнений на здоровье человека. Кроме географических факторов, существенны и другие. Так, до 40% промышленных производств в России устарели и не соответствуют экологическим нормам. Во время их проектирования и строительства таких норм просто не существовало. Но даже и в

современных условиях социальные факторы, а именно слабый контроль со стороны государства и распространенное неуважение к законам, препятствуют повышению экологической безопасности предприятий. Как правило, экология – это последнее, на что тратятся их прибыли.

Поэтому именно в России особенно остро стоит вопрос подготовки специалистов, ответственно относящихся к нашему единственному дому – нашей стране. Если сегодняшние студенты и аспиранты – химики, технологи – глубоко осознают, что другой Земли у нас нет и не предвидится, ознакомятся с существующими перспективами и уже выполненными разработками в области «зеленой» химии, можно надеяться, что они возьмутся за развитие данного направления, будут последовательно добиваться снижения экологического ущерба от работы промышленных производств. Появится шанс, что наши внуки и правнуки будут жить в условиях, пригодных для жизнедеятельности человека и будут относительно здоровы.

В последнее время происходит сдвиг от административных методов, предписывающих контролировать нежелательные выбросы и уничтожать образующиеся в результате химических процессов вредные вещества, к принципиально иным методам – методам «зеленой» химии. «Зеленая» химия в своем лучшем воплощении – это вид искусства, позволяющего не просто получить нужное вещество, но в идеале получить его таким путем, который не вредит окружающей среде ни на одной стадии производства. Как любое отточенное движение требует меньше сил для его реализации, так и использование методов «зеленой» химии приводит к снижению затрат на производство, хотя бы уже потому, что не требуется вводить стадии уничтожения и переработки вредных побочных продуктов, использованных растворителей и других отходов, поскольку их просто не образуется. Сокращение числа стадий ведет к экономии энергии, и это

тоже положительно сказывается на экологической и экономической оценке производства.

Важно отметить, что взгляд на проводимые исследования «с точки зрения «зеленой» химии» может оказаться полезным в чисто научном плане. Часто такая смена системы воззрений позволяет ученому увидеть собственные исследования в новом свете и открыть новые возможности, что на пользу науке в целом.

К «зеленой» химии, с точки зрения химика, можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду. В книге П.Т.Анастаса и Дж.С.Уорнера ««Зеленая» химия: теория и практика» [1] сформулированы двенадцать принципов «зеленой» химии, которыми следует руководствоваться исследователям, работающим в данной области. Вот эти принципы:

1. Лучше предотвратить выброс загрязнений, чем потом от них избавляться.
2. Синтез следует планировать так, чтобы максимальное количество использованных материалов вошли в конечный продукт.
3. Следует планировать методы синтеза так, чтобы реагентами и конечными продуктами служили вещества, которые малотоксичны или вовсе нетоксичны для человека и природы.
4. Среди целевых химических продуктов следует выбирать такие, которые наряду с требуемыми свойствами обладают максимально низкой токсичностью.
5. Необходимо по возможности избегать использования в синтезе вспомогательных веществ (растворителей, экстрагентов и др.) или выбирать безвредные.
6. При планировании синтеза нужно учитывать экономические и экологические последствия производства энергии, необходимой для

проведения химического процесса, и стремиться к их минимизации. Следует стремиться проводить синтез при температуре окружающей среды и нормальном давлении.

7. Следует использовать возобновляемое сырье там, где это технически и экономически обосновано.
8. Необходимо сокращать число стадий процесса (для этого избегать при синтезе стадий блокирования групп, введения-снятия защиты, временной модификации физико-химических процессов).
9. Каталитические реагенты (по возможности максимально селективные) предпочтительны по сравнению со стехиометрическими.
10. Химические продукты желательно применять такие, чтобы по окончании нужды в них они не сохранялись в окружающей среде, а разлагались до безопасных веществ.
11. Аналитические методики следует развивать так, чтобы в режиме реального времени обеспечивать мониторинг образования продуктов реакции, среди которых могут оказаться опасные.
12. Вещества, используемые в химических процессах, следует выбирать так, чтобы свести к минимуму возможные аварии, включая разливы, взрывы и пожары.

Можно разделить проблемы, находящиеся в компетенции «зеленой» химии, на два направления. Первое связано с переработкой, утилизацией, уничтожением экологически опасных побочных и отработанных продуктов химической и других отраслей промышленности таким образом, чтобы ликвидировать экологическую опасность или хотя бы снизить ее до приемлемых величин.

Другое направление, более перспективное, связано с разработкой новых промышленных процессов, которые бы позволяли обойтись вовсе

без экологически опасных продуктов (в том числе побочных) или свести их использование и выделение к минимуму. Одним из наглядных примеров того, как изменение подхода к производству только одного химического продукта может потянуть за собой целую цепочку положительных экологических последствий, является производство каустической соды. В настоящее время ее получают электролизом хлорида натрия в водном растворе по реакции



где e означает электрод из соответствующего материала.

Щелочи требуется много, а хлор является побочным продуктом этого процесса. Для утилизации этого избыточного хлора учеными были разработаны многие процессы хлорной промышленности. А ведь существуют и бесхлорные методы производства каустика. Их разработка позволит избежать избыточного выделения хлора и начать замену многих получаемых на его основе продуктов другими, более экологичными. К примеру, одним из крупнотоннажных продуктов, производимых в промышленности, является поливинилхлоридный пластик (ПВХ), в настоящее время он активно используется для производства товаров народного потребления (окна, линолеум, игрушки и др.). ПВХ обладает высокими потребительскими свойствами – прочен, легко формуется, устойчив в условиях температур окружающей среды. В то же время он потенциально опасен. Ведь в его составе содержится до 50% хлора. Следовательно, процессы его утилизации неизбежно будут сопровождаться выделением диоксинов. Повторное использование ПВХ затруднительно и препятствует рециклингу других пластмасс, поскольку ПВХ очень плохо смешивается с ними и не способен размягчаться без разложения. Более того, все три стадии производства ПВХ - хлорирование этилена до дихлорэтана, дегидрохлорирование дихлорэтана до

винилхлорида и полимеризация - сопровождаются выбросами диоксинов, причем в нарастающих количествах. Учитывая широчайшее поле применения подобных пластиков, отдаленные последствия могут быть крайне негативными. Недаром страны с более развитой экономикой стремятся перевести такие производства в третьи страны. Вот почему мы видим повсюду рекламу пластиковых окон «из Германии», которые на самом деле давно уже делаются у нас, в России. В то же время недавно разработаны промышленные способы производства металлоценовых катализаторов получения полиолефинов, которые способны заменить ПВХ практически во всех областях его использования, но при этом не столь опасны с точки зрения экологии. При соответствующих масштабах производства эти полимеры могут стать выгоднее ПВХ, хотя уже сейчас они представляют угрозу для 15% рынка ПВХ.

В представленном в данной книге материале большое внимание уделяется методам утилизации опасных или просто производимых в избыточном количестве хлорорганических соединений. Этой проблеме посвящены работы ученых Института Органической химии им.Н.Д.Зелинского РАН (под руководством С.С.Юфита), Института проблем экологии им. А.Н. Северцова РАН (под руководством Н.А.Клюева), Института катализа им.Г.К.Борескова РАН (под руководством В.И.Симагиной), ведутся такие работы и на Химическом факультете МГУ им.М.В.Ломоносова. Из приведенного материала видно, сколько усилий требуется для переработки хлорсодержащих соединений и насколько трудно подобрать экономически оправданные методы, не связанные при этом с экологическими рисками. В то же время применение «безхлорных» методов производства промышленной продукции ликвидирует эту проблему в зародыше. Так, в статье О.Н.Чупахина и В.Н.Чарушина (Институт органического синтеза Уральского отделения РАН) описаны подходы к замене реакций нуклеофильного замещения

галогена в органических соединениях на другие функциональные группы реакциями нуклеофильного замещения водорода теми же группами. Огромное количество реакций нуклеофильного замещения включает стадию хлорирования, которая при используемом методе полностью отпадает. Из приведенной статьи видно, какие перспективы эта реакция открывает в органическом синтезе.

Часто представители промышленности отвергают принципы «зеленой» химии на основании того, что предлагаемое «революционное» изменение производства экономически нецелесообразно. В этом случае оптимальными были бы «эволюционные» изменения промышленных процессов, позволяющие на каждой стадии немного улучшить экологические показатели. Примером может служить описанное в [2] эволюционное усовершенствование каждой стадии производства освежителей цвета для стиральных порошков на основе стильбена. Изменение концентрации кислоты, замена органических растворителей водой, изменение конструкции аппаратов и др. позволяют существенно снизить экологический ущерб от всех стадий производства. При этом «эволюционные» изменения, на наш взгляд, осуществляются полностью в русле задач и методов «зеленой» химии, и противопоставляться им не должны. Особенно следует подчеркнуть, что все проведенные изменения оказались и экономически выгодными.

Загрязнение воздуха в городах России преимущественно вызвано двумя химическими веществами – диоксидами азота и серы. Естественно, есть и другие, и даже гораздо более опасные вещества, такие как аммиак, бенз-а-пирен и пр., однако диоксиды азота и серы составляют львиную долю по массе всех выбросов городской промышленности и автомобилей. Об автомобильном загрязнении воздуха нужно сказать особо: по данным Всемирной организации здравоохранения, до 70% взрослых и особенно детских болезней вызывается выхлопными газами автомобилей. В целом в

1992 г. в воздух в России выброшено до 6,5 млн. т оксидов азота и 8,5 млн. т серы. Особенности географического положения России приводят к тому, что доминирующими ветрами в Россию переносятся оксиды азота и серы из Украины, Германии, Польши, Белоруссии, Чехии, Словакии, Финляндии и даже Великобритании. В свою очередь, Россия «экспортирует» в Европу выбросы Норильского металлургического комбината и никелевого завода на Кольском полуострове. Норильский комбинат особенно сильно загрязняет северные регионы России. В связи с этим чрезвычайно актуальной задачей является снижение содержания NO_x в выбросах автомобилей и промышленных предприятий. Решению этой проблемы посвящены две приведенные в сборнике статьи – В.Ф.Третьякова и Т.Н.Бурдейной из ИНХС им.А.В.Топчиева РАН и группы московских и сибирских (г.Новосибирск, ИК им.Г.К.Борескова РАН) ученых, работу которых обобщил В.А.Садыков.

Очистка питьевой воды и сточных вод осуществляется в настоящее время как физическими, так и химическими методами. Представленная в настоящем сборнике статья В.Г.Систера посвящена оценке возможностей ультразвукового воздействия для улучшения параметров электрокоагуляционной и флотационной очистки воды. Развиваемый метод позволяет существенно снизить расход реагентов и улучшить показатели качества воды: прозрачность, содержание тяжелых металлов и др.

Еще две статьи развивают методы рекультивации природных сред. В статье И.В.Перминовой с сотр. рассмотрено применение в этих целях гуминовых веществ. Одна из первых серьезных попыток научной классификации гуминовых веществ позволила систематизировать области их применения, большинство из которых тесно примыкают к области «зеленой химии».

Одно из направлений «зеленой» химии, развиваемое в России, - синтез новых материалов, очистка химических веществ с использованием сверхкритических жидкостей. Чаще всего используют сверхкритический диоксид углерода, реже – воду, аммиак, пропан, азот и ксенон. Диоксид углерода и вода – дружественные природе и недорогие реагенты, поэтому их использование, безусловно, отвечает целям и задачам «зеленой» химии. И главное достоинство сверхкритических жидкостей: после использования давление в реакторе сбрасывается, и они возвращаются в атмосферу Земли. При этом отпадает необходимость в использовании вредных органических растворителей в больших количествах, ведь после реакции требуется обычно тщательная отмывка готового продукта.

Вблизи критической точки на фазовой диаграмме свойства веществ радикально меняются. Вода и CO_2 становятся эффективными растворителями. Поскольку сверхкритический диоксид углерода инертен, в нем можно проводить синтез органических веществ, в том числе комплексов металлов, полимеризацию, с его помощью можно экстрагировать необходимые вещества, например, извлекать из растворов соли тяжелых металлов. Более того, возможна экстракция и из твердых веществ. Так, в Радиевом институте (г.Санкт-Петербург) разработаны научные основы извлечения трансураниевых элементов из радиоактивно загрязненных земель Чернобыльской зоны. Что касается полимеризации, сверхкритический CO_2 лучше растворяет фторированные углеводороды. Фирма «Дюпон» выбрала технологию с применением этого растворителя для производства фторсодержащих полимеров. Синтез других полимеров можно проводить в присутствии перфторуглеродов. Они позволяют предотвратить выпадение в осадок целевого полимера, например, полиакрилата, за счет того, что растущая молекула полимера удерживается в растворе окружающими ее перфторированными группами, примерно так, как молекулы поверхностно-активных веществ удерживают в растворе

частицы жира и грязи при стирке. Кстати, в Японии сверхкритический CO_2 уже активно используют в прачечных-химчистках. В других отраслях промышленности сверхкритический CO_2 тоже активно используется, но преимущественно как агент для экстракции. В качестве растворителя в химических реакциях он применяется в считанном количестве промышленных процессов. К числу пионеров можно отнести ученых Ноттингемского университета в Великобритании, которые совместно с фирмой Thomas Swan & Co. Ltd. сумели быстро масштабировать до 1000 т/год процесс селективного гидрирования изофрона в триметилциклогексанон в присутствии палладиевого катализатора [3], причем реактор сконструирован таким образом, что переход к другому процессу происходит относительно легко.

Работы по использованию сверхкритического CO_2 активно ведутся в России в МГУ им.М.В.Ломоносова, в Институте элементоорганических соединений РАН в лаборатории А.Р.Хохлова, и в других исследовательских лабораториях.

Использование воды вблизи критической точки сложнее и обходится дороже, чем диоксида углерода, поскольку критические температура и давления в этом случае существенно выше (374°C , 220 атм.). Однако получаемые результаты могут быть очень интересными, т.к. вода приобретает свойства чрезвычайно сильного растворителя.

Необходимо учитывать затраты энергии при переводе вещества в сверхкритическое состояние. Экологическая выгода от использования сверхкритических флюидов должна превосходить тот ущерб, который может быть нанесен природе в результате выработки дополнительных количеств энергии.

В нашей книге приведена работа, выполненная в лаборатории Института проблем экологии и эволюции РАН, показывающая возможности использования воды в субкритическом состоянии для

утилизации тяжелых полихлорированных стойких органических загрязнителей.

Разработка новых растворителей для химических процессов не ограничивается использованием сверхкритических флюидов. Важное направление «зеленой» химии – это использование ионных жидкостей для проведения обычных процессов органической химии. Ионные жидкости нелетучи, негорючи, а варьирование составляющих их катионов и анионов позволяет сконструировать растворитель, точно подходящий для предстоящего использования. В настоящем сборнике ведущиеся в России в этом направлении работы представляет статья, написанная сотрудниками ИОХ им.Н.Д.Зелинского РАН (С.Г.Злотин и др.).

Среди химических процессов, модифицированных по законам «зеленой» химии, можно упомянуть еще применение биокатализаторов в химических процессах. В начале 90-х годов России (г. Пермь) внедрен биокаталитический процесс получения акриламида. За эту работу авторы получили Премию Правительства РФ за 1995 г.

Каталитические реакции составляют важную часть процессов «зеленой» химии. Действительно, катализатор используется в небольших количествах, обычно регенерируется, при этом применение катализатора часто позволяет существенно улучшить производительность и селективность процесса. Так, в последнее время нитрование ароматических соединений стремятся проводить с использованием только азотной кислоты, а не ее смеси с серной, что снижает экологические риски. При этом найдено, что определенные сорта цеолитов в качестве катализаторов позволяют проводить процесс с высокой скоростью и селективностью. Сами же цеолиты – природные или синтетические глины – вполне экологичны, легко отделяются от реакционной среды и регенерируются азеотропным удалением воды. Относительно новое направление использования катализаторов – синтез биоразлагаемых

полимеров вместо используемых в настоящее время устойчивых марок. Так, каталитический процесс позволил снизить температуру получения и улучшить физико-химические свойства полиаспаргиновой кислоты. Этот полимер можно использовать вместо полиакриловой кислоты, которая в природе не разлагается. Кроме того, его можно использовать в качестве ингибитора коррозии и образования накипи в системах очистки воды. Применение каталитических процессов в будущем позволит создавать материалы (в том числе полимеры), которые не нуждаются в добавках, пластификаторах, ингибиторах горения и пр., т.е. веществах, затрудняющих повторное использование материалов.

Один из путей достижения целей «зеленой» химии – это получение химических продуктов из природных. Поэтому получение спирта из зерна – это типичный процесс «зеленой» химии. Поскольку этот процесс дешевле, чем производство спирта окислением этилена, производство по последнему методу прекращено практически везде в мире. Пока стоимость зернового спирта около 300 долларов за тонну (600\$/т при производстве по классической схеме из этилена), но если биотехнологический спирт подешевеет еще в два раза, то он станет сырьем для производства этилена и полиэтиленов. Такая перспектива позволяет практически полностью отказаться от использования нефти в качестве основного сырья химической промышленности и перейти к возобновляемым источникам сырья. В связи с этим для России очень важно не отстать в таких исследованиях от наиболее развитых стран. Ведь пока наше благосостояние держится на нефти. Запасы ее не беспредельны, стоимость постоянно растет в связи с усложнением условий ее добычи (полярные шельфы, вечная мерзлота, болота). Поэтому при условии заметного прогресса в развитии биотехнологий на Западе покупатели могут отказаться от использования нефти, при этом коренным образом изменится структура промышленности, и России следует быть к этому готовой.

Основным сырьевым источником для этого направления «зеленой» химии является биомасса растений, точнее, лигноцеллюлоза и крахмал. Методы утилизации лигноцеллюлозы в настоящее время разработаны недостаточно, но, поскольку в составе сельскохозяйственных и бытовых отходов основную часть составляет лигноцеллюлоза и целлюлоза, превращение их в сахара позволило бы невероятно ускорить развитие экологически безопасных методов производства химической продукции. Приведенные в нашей книге статьи К.Г.Боголицына с сотр. (Архангельский государственный технологический университет) и Б.Н.Кузнецова с сотр. (Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярский государственный университет) направлены на глубокое изучение структурной организации и химических свойств лигнинов, что, несомненно, является необходимым шагом к разработке способов их трансформации в сахара. Дальнейшие перспективы понятны – с помощью ферментов сахара превращаются в органические кислоты (лимонную, молочную, щавелевую и др.), а эти кислоты будут служить сырьем для огромного количества других химических продуктов. В частности, дегидратацией молочной кислоты получается акриловая, из нее – ацетальдегид, этиленгликоль, тетрагидрофуран, пропандиол и др. Но и сами органические кислоты являются ценными химическими продуктами. Полученный на основе молочной кислоты полимер – полилактат – хорошая замена полиэтилена и полипропилена в упаковочных пленках: он нетоксичен, и при этом очень легко разлагается в природе (буквально за несколько недель). Важно, что дополнительного поступления CO_2 в окружающую среду при использовании растительного сырья не будет: сколько диоксида углерода истрачено в процессе фотосинтеза на образование биомассы, столько его и выделится в конечном счете.

Мы надеемся, что представленный в настоящей книге материал поможет молодым исследователям и тем, кто воспитан на принципах

классической химии, понять уровень развития работ в области «зеленой» химии в России и их перспективность, будет стимулировать интерес к работе в этой ключевой отрасли современной химической науки.

В заключение мы должны сердечно поблагодарить Международный союз чистой и прикладной химии (IUPAC) и Итальянский межуниверситетский консорциум (INCA) за финансовую помощь, позволившую осуществить данный проект. Выражаем также искреннюю благодарность ИНТАС, предоставившему грант для перевода книги на английский язык.

Использованная литература.

1. P.T.Anastas, J.C.Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998, p.30
2. S.Cook. Green chemistry – evolution or revolution? Green Chemistry, Oct. 1999, G138-G140.
- 3.
4. P.Licence, J.Ke, M.Sokolova, S. K. Ross, M. Poliakoff. Chemical reactions in supercritical carbon dioxide: from laboratory to commercial plant. *Green Chemistry*, 2003, 5, 99–104
5. С.С.Юфит. Яды вокруг нас. – М.: Джеймсб 2001б 400 с.
6. Л.Викторов. «Зеленая» химия побеждает. Химия и жизнь, 2001б № 12.
7. С.М.Комаров. Кювета со сверхкритическим флюидом. Химия и жизнь, 2000, №2, с. 8.
8. С.Д.Варфоломеев, В.И.Лозинский, Е.И.Райнина. Кримоимобилизованные ферменты и клетки в органическом синтезе. Журнал чистой и прикладной химии, 1992, т.64, №8.
9. P.T.Anastas, M.M.Kirshhoff, T.C.Williamson. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. Applied Catalysis A: General, 221, v.2001, p.3-13.

S_N^H РЕАКЦИИ: АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ПРИЕМЛЕМЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

О.Н.Чупахин, В.Н.Чарушин

Институт органического синтеза Уральского отделения РАН

Сегодня едва ли нужно кого-нибудь убеждать в том, что качество жизни во многом зависит от уровня развития химических технологий и обеспечивается использованием полимерных конструкционных и строительных материалов, синтетических тканей, красителей, лекарств и широкой гаммы других самых разнообразных химических продуктов (удобрения, средства защиты растений, товары бытовой химии и др.). В то же время, рост химической продукции привёл к тому, что атрибутами химических заводов прошлого века стали горы отходов, дымы и неприятные запахи, устрашающие пруды-накопители...

Проблема поиска новых технологий, минимизирующих техногенную нагрузку на природу, стоит сегодня как никогда остро, поэтому основными критериями при выборе технологических решений становятся не только экономическая эффективность, но и экологическая приемлемость.

Один из рациональных подходов заключается в том, что в рамках существующих технологий реализуются определенные инженерные приёмы и методы, обеспечивающие ресурсосбережение: снижение энергоёмкости путём утилизации тепла, оборотные схемы водопотребления, рекуперация отходов и т.п. Более радикальным направлением в этом важнейшем деле является создание новых химических процессов, позволяющих уменьшить потребление энергии, снизить количество, а в идеале, совсем избежать побочных продуктов, подлежащих захоронению. Большое будущее, безусловно, принадлежит здесь катализу и новым типам реакций, позволяющим избежать участия в химических процессах соединений, содер-

жащих атомы галогена, серы, ртути, свинца, кадмия, и других потенциальных источников формирования экотоксикантов. Такие процессы получили в англоязычной литературе название «дружеских» по отношению к природе («friendly reactions»).

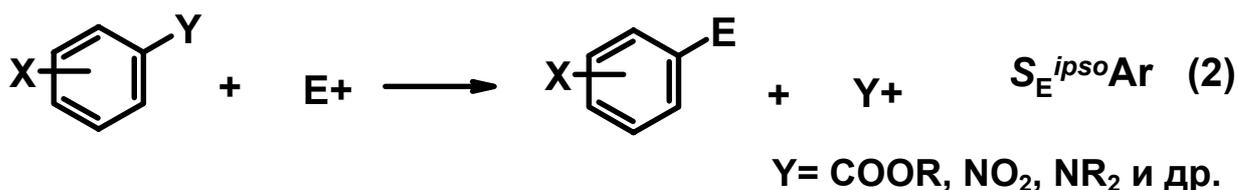
Одним из возможных путей снижения нагрузки на природу и ресурсосбережения являются реакции *нуклеофильного ароматического замещения водорода* (S_N^H реакции), которые следует рассматривать в противовес широко используемым в химии ароматических соединений, но сегодня скорее несовершенным, процессам замещения легко уходящих групп, главным образом, хлора. Способность атомов хлора в ароматическом кольце замещаться под действием нуклеофилов на amino-, гидроксид-, алкокси- и другие группы широко использовалась в промышленном органическом синтезе на протяжении многих десятилетий. Но сегодня эти методы, ставшие уже традиционными, не удовлетворяют требованиям современных экологических стандартов качества, что и побудило сформировать международную программу по созданию бесхлорных химических процессов и продуктов [1].

Первый основополагающий обзор по S_N^H реакциям появился в отечественной литературе более 25 лет назад [2] (это был и первый в мировой литературе обзор). К сожалению, книга «Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen» [3], вышедшая в США в 1994 г., мало доступна в России. В этой связи нам представлялось целесообразным хотя бы кратко познакомить химиков, работающих в области химии ароматических веществ с основными представлениями теории и практики S_N^H процессов, часть из которых уже нашла индустриальное использование.

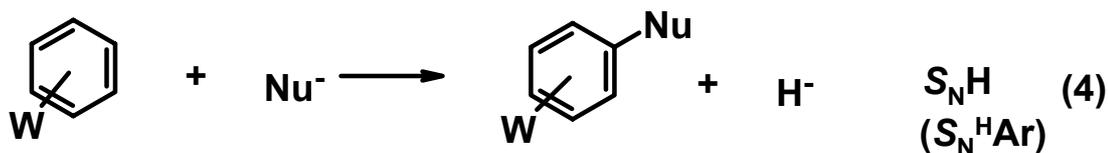
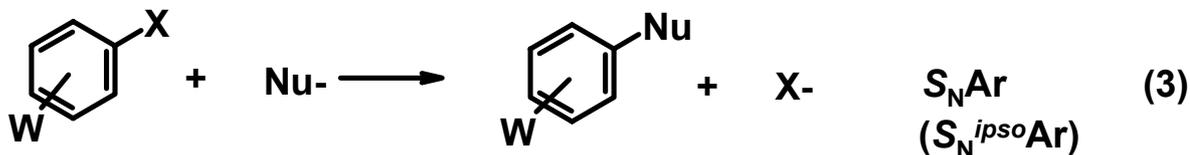
Ароматические соединения составляют около одной трети всех органических соединений. Трудно переоценить их роль в производстве и разработке новых материалов, полимеров, красителей, лекарственных пре-

паратов, средств защиты растений, взрывчатых веществ, пищевых добавок и др.

Основными приемами функционализации ароматического сырья являются реакции электрофильного (S_EAr) и нуклеофильного (S_NAr) замещения, причем подавляющее число реакций S_EAr относится к замещению атома водорода, а случаи так называемого *ipso*-замещения, т.е. вытеснения неводородных частиц (например, $COOR$, NO_2 , NR_2 и др.), гораздо более редки.



Напротив, ещё сравнительно недавно наиболее распространенным видом нуклеофильного ароматического замещения были реакции *ipso*-замещения ($S_N^{ipso}Ar$), а замещение водорода (S_N^HAr) встречалось много реже.



W – электроноакцепторная группа

X – уходящая группа

Если строго следовать логике ингольдовской классификации, то S_NAr следовало обозначать символом $S_N^{ipso}Ar$, а превращения S_EAr как S_E^HAr . В современной литературе используются чаще всего символы S_EAr , S_NAr , S_E^{ipso} , S_N^H . В последних двух случаях символ Ar опускается, поскольку эти типы реакций являются, главным образом, привилегией ароматических веществ.

Библиографический анализ показывает, что исторически в учебной литературе сложилось вполне определенная диспропорция в описании реакций электрофильного замещения с одной стороны и нуклеофильного - с другой. Если первым посвящены солидные разделы, касающиеся их синтетических возможностей, ориентационных эффектов, механизмов и т.п., то вторые, как правило, освещаются весьма скупо. Несравненно меньше и монографической литературы по превращениям S_NAr в сравнении с S_EAr , хотя это не поддается объяснению, поскольку в облике сегодняшней химической технологии оба типа превращений занимают, пожалуй, равноценное место [4].

Особого внимания заслуживает интерпретация реакций S_N^H . Они часто либо вообще не рассматривались в учебниках, либо в сочетании с высказываниями вроде «...реакции нуклеофильного замещения водорода в бензольном ядре маловероятны...». В отсутствие общей концепции эти превращения фигурировали в журнальных статьях как «необычные», «неожиданные» явления.

В данной статье нам хотелось бы показать, что S_N^H превращения не есть нечто экзотическое или неожиданное, напротив, они являются одним из фундаментальных свойств аренов (гетероаренов). К настоящему моменту накоплен громадный материал, показывающий их широчайшие синтетические возможности, позволяющие в мягких условиях создавать связи

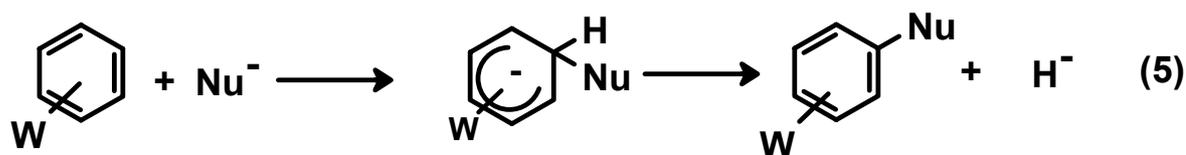
$S_{\text{аром.}}^{\text{H}}-\text{C}$, $S_{\text{аром.}}^{\text{H}}-\text{Hal}$, $S_{\text{аром.}}^{\text{H}}-\text{N}$, $S_{\text{аром.}}^{\text{H}}-\text{O}$, $S_{\text{аром.}}^{\text{H}}-\text{P}$, $S_{\text{аром.}}^{\text{H}}-\text{S}$. Некоторые из S_{N}^{H} реакций давно вошли в промышленный арсенал (синтез нитрофенола, ализарина, 2-аминопиридина), другие находятся в авангарде самых современных промышленных методов [5].

Высокие требования к экологической чистоте производств обусловили перспективу индустриального использования рассматриваемых реакций. Действительно, для того чтобы осуществить процесс по типу $S_{\text{N}}^{\text{H ipso}} \text{Ar}$, необходимо сначала ввести в ароматическое ядро такие группы как Cl, NO_2 , SO_3H и др. лишь для того, чтобы затем удалить их и ломать голову над утилизацией отходов. При S_{N}^{H} реакциях не требуется предварительной функционализации π -дефицитного ароматического (гетероароматического) соединения, а уходящей группой является формально гидрид-ион. Реально это означает в большой группе превращений удаление из реакционной массы воды, что вряд ли требует комментариев.

Существует три основных типа реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода, отличающиеся по механизму реакции: $S_{\text{N}}^{\text{H}}(\text{AE})$, $S_{\text{N}}^{\text{H}}(\text{EA})$ и $S_{\text{N}}^{\text{H}}(\text{ANRORC})$. В настоящей статье рассматривается лишь первый тип реакций.

$S_{\text{N}}^{\text{H}}(\text{AE})$ РЕАКЦИИ

Этот тип превращений является наиболее распространенным. Аббревиатура $S_{\text{N}}^{\text{H}}(\text{AE})$ означает: нуклеофильное замещение водорода по механизму «присоединение-отщепление» («Addition-Elimination») и характеризуется общим признаком - двухстадийным механизмом с образованием вначале промежуточного σ^{H} -аддукта в результате присоединения нуклеофила к π -дефицитному арену (гетероарену) с последующим отщеплением водорода формально в виде гидрид-иона (схема 5).

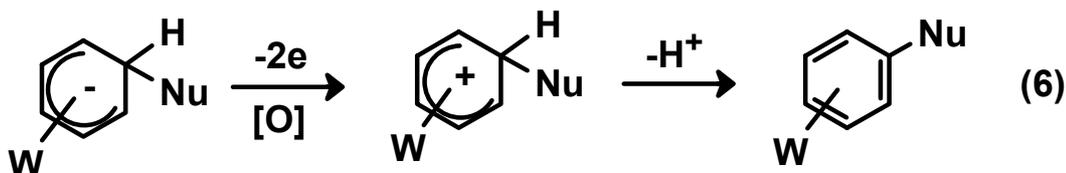


Как видно из схем 3 и 4, $S_N^H(\text{AE})$ реакции имеют признаки сходства с реакциями $S_N^{\text{ipso}}\text{Ar}$. В то же время, есть и существенные черты различия. σ^H -Аддукты в своей массе являются более устойчивыми, чем их σ^X -аналоги, так называемые «комплексы Мейзенгеймера».

Главная причина, обуславливающая повышенную стабильность σ^H -аддуктов, - в природе уходящей группы. В отличие от «хорошо» уходящих, легко сольватирующихся в виде анионов X^- (схема 3) групп, таких как NaI , CN , NO_2 , SO_3H и т.п., гидрид-ион не склонен к сольватации, его не удалось зарегистрировать как кинетически независимую частицу в растворах. Существование водорода в форме H^+ или H^\bullet термодинамически гораздо более благоприятно, чем в форме H^- . Поэтому σ^H -аддукты почти всегда ароматизируются не непосредственно, а путем либо окислительных процессов, либо так называемой аутоароматизации.

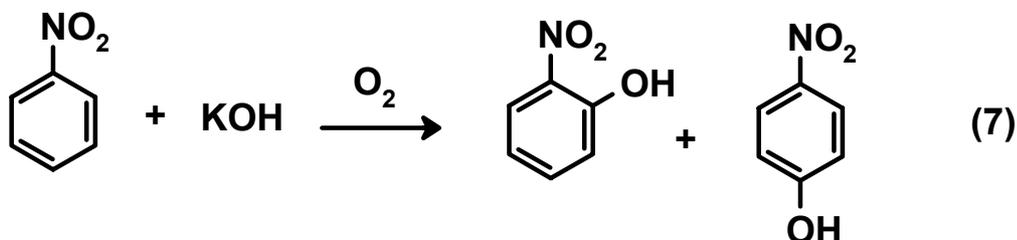
Окислительная ароматизация представляет собой разновидность реакций $S_N^H(\text{AE})$, в которых стадия элиминирования протекает как редокс-процесс. В этом смысле данную разновидность реакций можно обозначить как $S_N^H(\text{AO})$ - нуклеофильное замещение водорода по схеме присоединение (Addition) - окисление (Oxydation). При этом σ^H -аддукт теряет два электрона и протон (или один электрон и атом водорода), что суммарно эквивалентно отрыву гидрид-иона.

Упрощенно схема окислительной ароматизации может выглядеть как:



Таким образом, окислитель изменяет состояние гидридно-активного водорода, который в конечном счете элиминируется как протон: $\text{H}^- = 2e + \text{H}^+$.

Применение кислорода воздуха в качестве окислителя - хорошо известный прием проведения S_N^H реакций - может быть проиллюстрирован предложенным более ста лет назад синтезом нитрофенолов (схема 7).



Большое число разнообразных ароматических и гетероароматических соединений было успешно функционализировано путем прямого нуклеофильного аминирования, галогенирования, гидроксирования, алкилирования, цианирования, арилирования, тиолирования, фосфорилирования и других реакций S_N^H с применением окислителей. В качестве последних используются как неорганические: галогены, гипогалогениты, перманганат калия, сера, кислород, катионы металлов и т.д., так и органические реагенты: катионы триарилметила, тропилия, хиноны и их производные, N-бромсукцинимид, гетероциклические катионы и другие. Возможно и электрохимическое окисление интермедиатов.

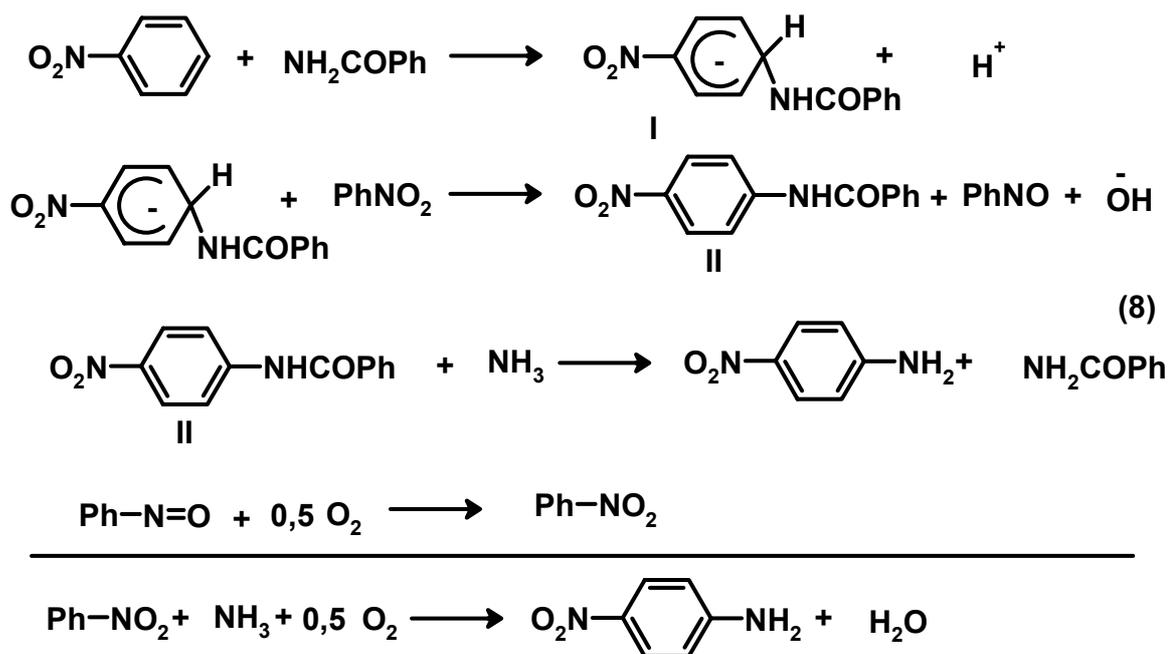
В отсутствие окислителя его роль может выполнять исходный π -дефицитный арен (гетероарен), который может осуществить дегидрирование σ^H -аддукта и превратить его в конечный продукт. При этом исходное вещество претерпевает различной степени восстановление и дает побоч-

ный продукт. Такой тип дегидрирования назван [6] «спонтанной» ароматизацией.

Блестящим, можно сказать, образцовым примером безотходной S_N^H технологии является синтез 4-нитроанилина из нитробензола и бензамида, в котором сочетаются спонтанная ароматизация с одновременным участием кислорода воздуха [5].

Образовавшийся на первой стадии σ^H -аддукт I претерпевает спонтанное окисление исходным нитробензолом до продукта II замещения водорода в нитробензоле остатком бензамида. При этом нитробензол восстанавливается до нитрозобензола. Затем проводят аммонолиз соединения II, при котором образуется целевой 4-нитроанилин и бензамид, возвращаемый в начало процесса. Что касается нитрозобензола, то он окисляется кислородом воздуха до нитробензола. Сложение уравнений (8) приводит к тому, что фактически 4-нитроанилин образуется из нитробензола, аммиака и кислорода воздуха. Побочный продукт - вода.

Окислитель играет в ряде случаев решающую роль. Обратимость стадии присоединения может приводить к образованию σ^H -аддукта в исчезающе малой стационарной концентрации, и тогда выход к конечному продукту возможен только при содействии окислителя.



Используя окислитель, необходимо иметь в виду, что процесс окисления может затронуть нуклеофил, однако чаще всего это не является препятствием для осуществления S_N^H реакций. Не вдаваясь в детали, можно констатировать, что применение оксиданта часто ведет к высоким, близким к количественным выходам. Блестящим примером может служить аминирование азинов жидким аммиаком в присутствии перманганата калия [3].

Чрезвычайно важно иметь в виду, что в реакциях S_N^{ipso} Ar всегда в качестве кинетически контролируемого промежуточного продукта регистрируются σ^H -аддукты, т.е. первоначально идет атака на углеродные атомы, несущие водород, но не X. Это создает возможность получения продуктов S_N^H , при использовании окислителя, с сохранением в субстрате легко уходящих групп. Группировки X могут быть вовлечены в дальнейшую функционализацию арена (гетероарена).

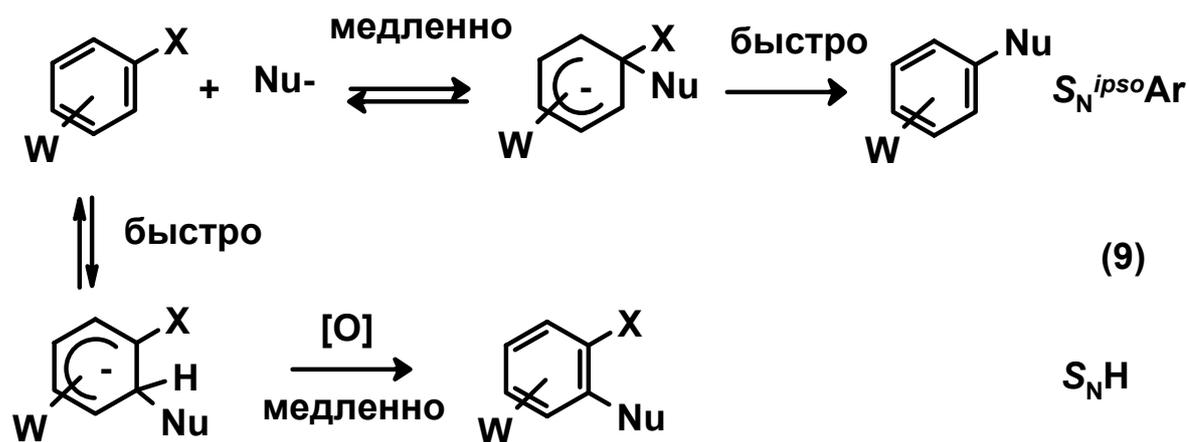
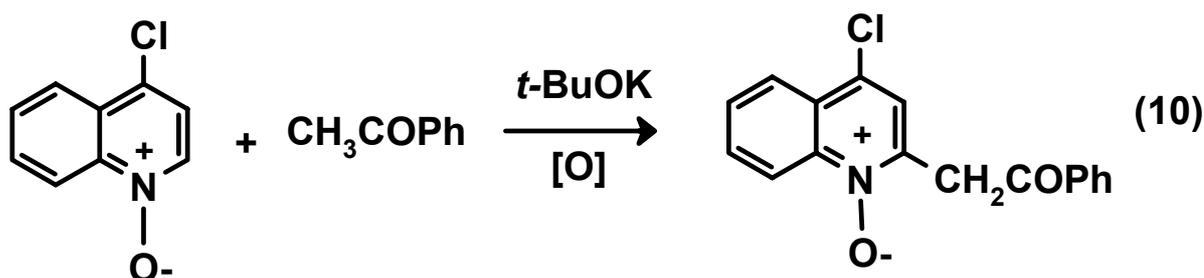
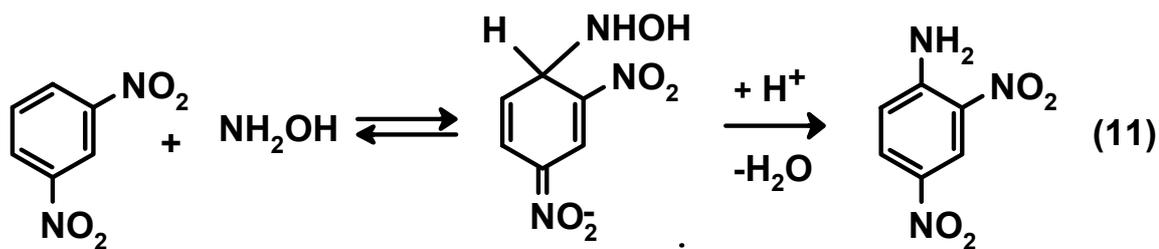


Схема (10) иллюстрирует взаимодействие 4-хлор-N-оксида хинолина с анионом ацетофенона с сохранением хлора, имеющего в продукте реакции высокую склонность к нуклеофильному замещению.

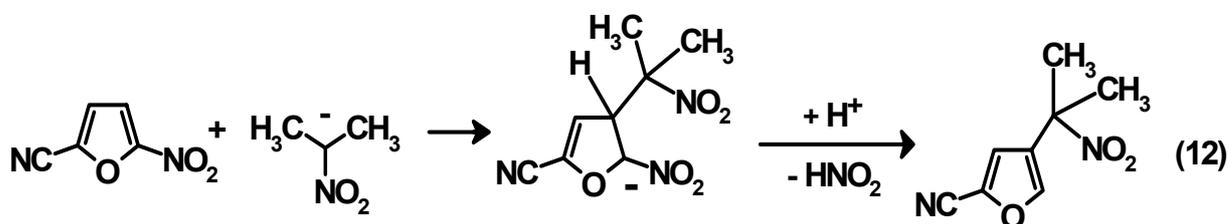


Аутоароматизация. В процессах аутоароматизации ключевую роль играет присутствие вспомогательной группы. Если промежуточный S_N^H аддукт содержит вспомогательную нуклеофугную группу А (схема 16), то перераспределение электронной плотности в σ^H -аддукте происходит таким путем, при котором группа А может отщепиться в виде аниона, и это делает возможным отрыв водорода в форме протона. Давно известным примером реакции S_N^H с аутоароматизацией является аминирование динитробензола гидроксиламином (схема 11).



При разном взаимном положении замещаемого атома водорода и вспомогательной группы А возможны несколько вариантов его ароматизации.

Если группа А расположена в ароматическом ядре в *орто*-положении к атакуемому углеродному атому, то такие реакции рассматриваются как кине-замещения. Пример *кине-замещения* - реакция 2-нитро-5-цианофурана с карбанионом 2-нитропропана (12). Здесь водород замещается в положении 3 фуранового кольца, при этом нитрогруппа покидает положение 2.



К *кине-замещениям* следует отнести и реакции N-оксидов и их производных с нуклеофилами, при которых в стадии ароматизации N-оксидная, N-алкоксидная и N-ацилоксидная функции играют роль вспомогательных групп А при элиминировании водорода из интермедиата. Так протекает, к примеру, реакция Райссера:

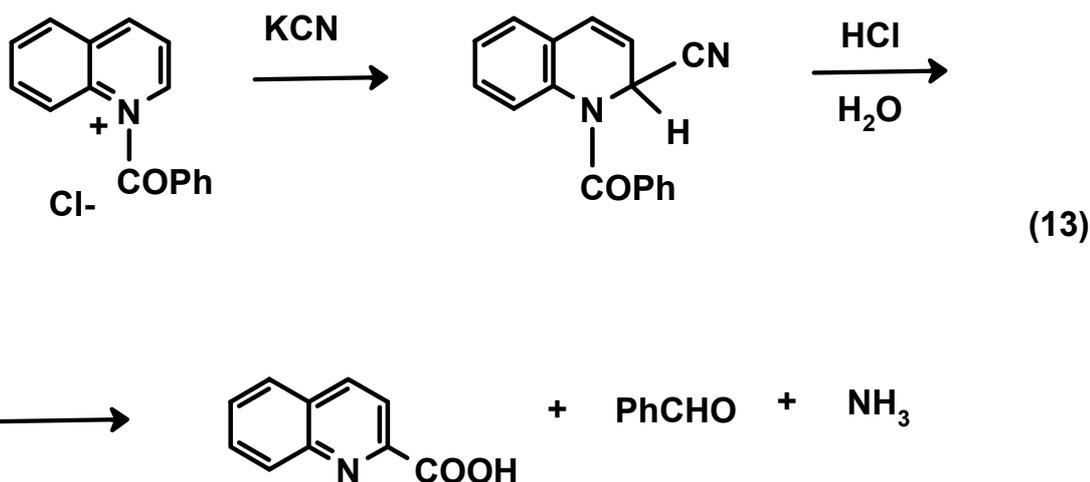
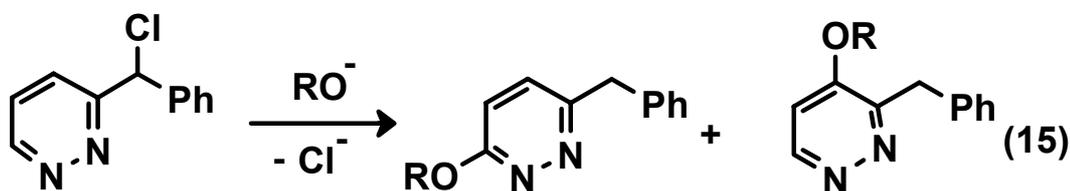


Схема (13) показывает, что помимо целевой карбоновой кислоты образуется альдегид, сам по себе представляющий интерес (кстати, реакция Райссерта используется иногда для получения именно альдегидов).

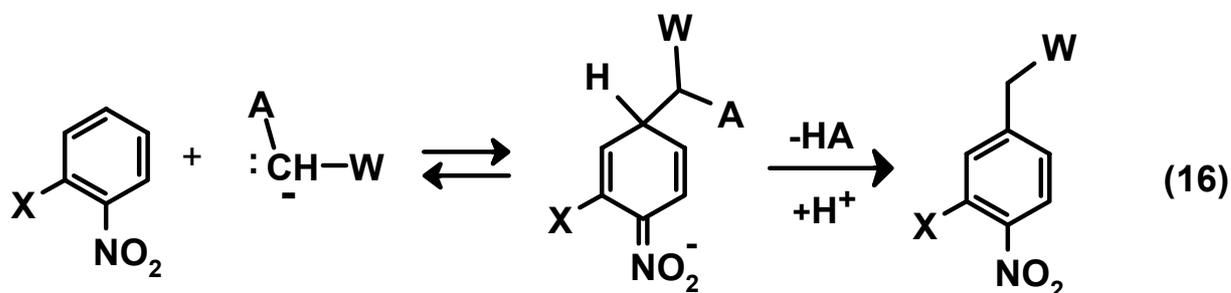
Когда место нуклеофильной атаки и группу А разделяют в ядре один или более атомов, говорят о теле-замещениях. Ниже дается пример такой реакции с участием 8-бром-1,7-нафтиридина. Методом ЯМР доказано, что реакция протекает через образование σ^H -аддукта, который ароматизируется с помощью теле-расположенного атома брома, по-видимому, посредством 1,4-элиминирования HBr.

Теле-замещения зарегистрированы для аренов, которые содержат вспомогательную группу не в ядре, а в боковой цепи.



Особый и хорошо изученный тип [7] аутоароматизации представляет собой так называемое викариозное нуклеофильное замещение, при котором вспомогательная (vicarious) группа (чаще всего галоген) содержится не в субстрате, а в реагенте, при углеродном атоме, являющемся реакцион-

ным центром С-нуклеофила. В результате атаки карбаниона на арен в σ^H -аддукте возникает структурная ситуация (16), делающая возможным β -элиминирование НА (как правило, HHal).



A - вспомогательная нуклеофугная группировка (Cl, CN, OAr, SAr)

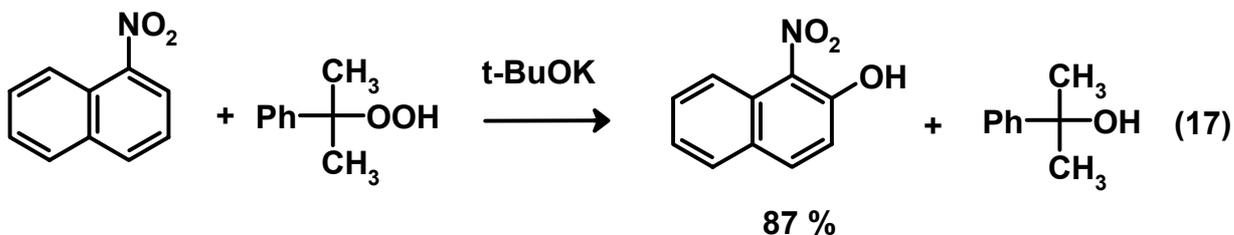
X - нуклеофугная группа (Hal, CN, SO₃H, NO₂ и т.п.)

W - электроноакцепторный остаток (SO₂Ph, SPh, CN)

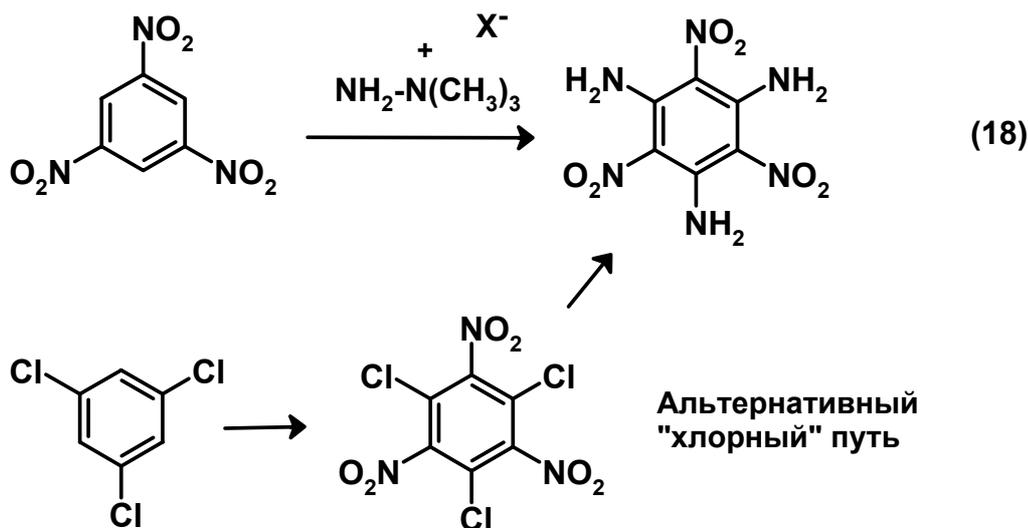
Строго говоря, все рассмотренные случаи аутоароматизации (схемы 11-16) являются «викариозным», т.е. опосредованным, нуклеофильным замещением водорода, поскольку отщепление водородной частицы становится возможным с помощью других атомов или групп, находящихся в структуре σ^H -аддукта и способных к анионной стабилизации. Это касается и *кине*-, и *теле*-замещений, и реакций N-окисей, и иных подобных превращений. Однако термин «викариозные замещения» закрепился в литературе за реакциями типа (16).

Викариозные нуклеофильные замещения дают весьма широкие синтетические возможности. Они используются не только в ряду нитроаренов, но и в рядах гетероароматических соединений, π -комплексов аренов, небензоидных систем и др. Примерами викариозных S_N^H реакций, представляющих серьезный промышленный интерес, могут быть взаимодействия нитроаренов с относительно стабильными и доступными перекисями третбутила и кумила. Это метод является общим и простым приёмом синтеза

нитрофенолов и нитронафтолов, он может быть легко применён при работе с большими количествами реагентов [7]. Существенно, что фенолы получают, минуя предварительное введение в нитроарен сульфогруппы или галогена, а реакции протекают в мягких условиях.



Образующиеся в качестве побочных продуктов спирты могут быть легко отделены и утилизированы.



В качестве еще одного из ярких примеров использования концепции S_N^H реакций можно привести промышленный синтез триаминотринитробензола путем прямого аминирования тринитробензола 1,1,1-триметилгидразиний гидросульфатом в качестве викариозного агента. Этот метод успешно конкурирует и вытесняет экологически непривлекательный «хлорный» процесс с участием 1,3,5-трихлорбензола (схема 18).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы рассмотрели основы современных представлений о реакциях S_N^H . Еще сравнительно недавно они ассоциировались с реакцией Чичибабина, гидроксированием нитробензола, синтезом ализарина, т.е. процессами, протекающими в жестких условиях, что естественно, если учесть высокоэнергетическую природу вытесняемой H^- частицы. Ситуация не стимулировала химиков к поискам в данной области. Сегодня картина полностью изменилась. Современные данные по механизму реакций дают четкое представление о том, что гидрид-ион должен быть удален непрямыми путями. Это знание, безусловно, способствовало созданию разнообразных и удобных синтетических методов с использованием S_N^H процессов, прогрессу в данной области.

Рассмотренные выше примеры и стремительный рост публикаций по указанной теме не оставляют сомнений, что S_N^H реакции - это «...одна из наиболее интересных, успешно развивающихся областей органической химии» [6], имеющих перспективу создания экологически приемлемых технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юфим С.С. "ПВХ - баллон с хлором", М., Изд. "Два мира", 1998, с.26.
2. О.Н. Чупахин, И.Я. Постовский, Успехи химии, 1976, т.45, с.908
3. Chupakhin O.N., Charushin V.N., van der Plas H.C. «Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen». San Diego, N.Y., Academic Press 1994. 367 p.
4. Горелик М.В., Эфрос Л.С. «Основы химии и технологии ароматических соединений» Химия, М. 1992. 640 с.
5. Stern M.K., Baskin K.J., US Patent 5 117063 (1992).
6. Terrier F. «Nucleophilic Aromatic Displacement». Weinheim, VCH. 1991. 375 p.
7. Макоша М. Изв. РАН Сер. хим. 1996. № 3. С. 531-544.

РЕАКЦИИ СН-КИСЛОТ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Г.В.Крышталь, Г.М.Жданкина, А.А.Шестопапов, И.В.Астахова,
Г.В.Евдокимова, Н.А.Шинкова, С.С.Юфит, С.Г.Злотин

*Институт органической химии им.Н.Д.Зелинского РАН,
e-mail: zlotin@ioc.ac.ru*

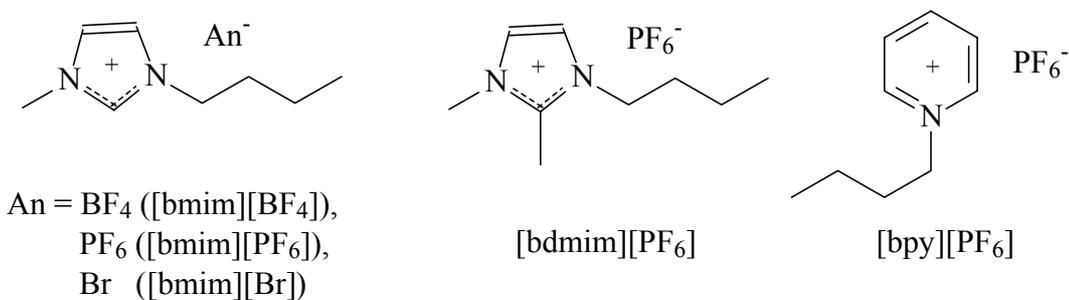
К числу веществ, загрязняющих окружающую среду, относятся органические растворители, попадающие в атмосферу и затем в водные резервуары вследствие их летучести и неконтролируемых выбросов. Многие растворители токсичны и оказывают неблагоприятное воздействие на биосферу. В ряде случаев использование молекулярных растворителей не обеспечивает требуемой селективности химических процессов.

В последние годы во многих странах активизируются исследования, направленные на использование в химии и химической технологии альтернативных типов растворителей. Важное место в структуре этих исследований занимают жидкие при нормальных условиях соли неорганических и органических кислот с объемными органическими основаниями (так называемые "ионные жидкости"). Так, если в 1999 году ионным жидкостям было посвящено 58 статей и патентов, то в 2000 году число публикаций составило 134, в 2001 г. – 350, в 2002 г. – более 550 [1]. Ионные жидкости, как правило, стабильны, не летучи, не горючи, хорошо растворяют многие неорганические, органические, металлоорганические соединения, газы, могут быть регенерированы и использованы повторно [2]. Они рассматриваются в настоящее время как возможные растворители и катализаторы для химических [3,4], биохимических[5] и электрохимических[6] процессов, в том числе выделения редких и рассеянных элементов [7], получения наноматериалов [8], мембранных[9] и ряда других технологий [10].

Широкие и еще не изученные возможности открывает использование ионных жидкостей в качестве реакционных сред в процессах тонкого органического синтеза. Путем подбора подходящей комбинации катиона и аниона можно в широких пределах регулировать свойства ионных растворителей: полярность, растворяющую способность, нуклеофильные и электрофильные свойства, и тем самым влиять на направление, глубину и селективность реакций [1].

Высокая полярность [11] и комплексообразующая способность [12] ионных жидкостей использованы нами для проведения жидкофазных химических реакций, в том числе процессов, сопровождающихся формированием связи углерод – углерод и расщеплением связи углерод – галоген. Промотируемые основаниями реакции СН-кислот с электрофилами широко используются в органическом синтезе для получения сложных полифункциональных молекул, в том числе биологически активных веществ [13]. Перспективным представляется использование ионных жидкостей как среды для разрушения токсичных органических соединений (полихлорированных углеводородов, диоксинов, пестицидов и т.д.). Низкая летучесть и возможность многократного использования растворителя в таких процессах сводит к минимуму опасность загрязнения окружающей среды.

Схема 1. Изученные ионные жидкости



Реакции СН-кислот и полихлорированных органических соединений изучены нами в ионных жидкостях ряда имидазола и пиридина. Адаптация ионного растворителя к исследуемой реакции достигалась путем вариации аниона (Схема 1).

Нами разработан новый подход к проведению реакций алкилирования СН-кислот, основанный на использовании в качестве реакционной среды ионных жидкостей. Малоновый (1) и циануксусный эфиры (2) взаимодействуют с алкил, бензил и пренилгалогенидами (3) в ионной жидкости в присутствии гидроксидов и карбонатов щелочных металлов, давая продукты С-алкилирования (4),(5) с выходами 53-80%. При использовании избытка алкилирующего агента образуются продукты двойного алкилирования (6),(7) (Схема 2) [14].

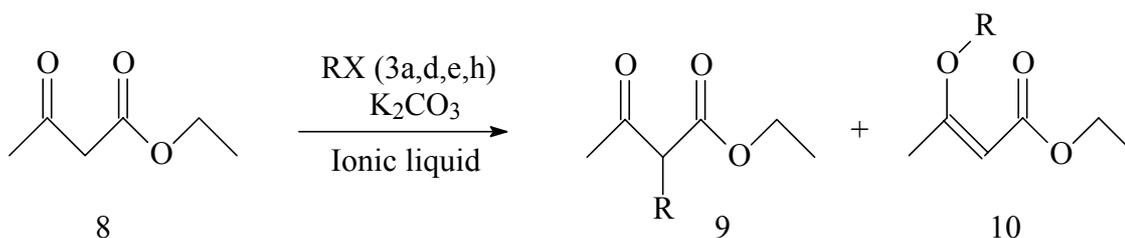
Амбидентный анион ацетоуксусного эфира проявляет двойственную реакционную способность в условиях реакции, образуя наряду с продуктами С-алкилирования (9) соответствующие виниловые эфиры (10). Соотношение продуктов О- и С-алкилирования в целом выше, чем в молекулярных органических растворителях. Продемонстрирована возможность управления регионаправленностью реакции путем изменения структуры ионной жидкости и алкилирующего агента (Схема 3). При этом доля продуктов О-алкилирования (10) увеличивается при переходе от солей 1,3-диалкилимидазолия к солям 1,2,3-триалкилимидазолия, что, возможно, объясняется отсутствием в последних подвижного атома водорода в положении 2 имидазольного цикла, способного образовывать водородные связи с атомом кислорода амбидентного аниона. Использование [bmim][BF₄] как катализатора межфазного переноса в системе К₂СО₃/бензол также сопровождается повышением выхода продуктов О-алкилирования по сравнению с аналогичными опытами, включающими использование солей тетраалкиламмония.

Схема 2. Промотируемое основаниями алкилирование малонового (1) и циануксусного (2) эфиров в ионных жидкостях

№	R	R ¹	Hal	Основа- ние	Ионная жидкость	Время, ч	Темп., °C	Выход, %
4a	CO ₂ Et	Bu ⁿ	Br	K ₂ CO ₃	[bmim] [PF ₆]	12	90	80
4b	-"	Pr ⁱ	Br	K ₂ CO ₃	-"	20	90	54
4c	-"	C ₅ H ₉ ^c	Br	K ₂ CO ₃	-"	15	120	57
4d	-"	C ₅ H ₁₁ ⁱ	Br	K ₂ CO ₃	-"	15	120	70
4e	-"	PhCH ₂	Cl	K ₂ CO ₃	-"	5	120	72
4g	-"	(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂	Cl	K ₂ CO ₃	-"	5	90	53
4h	-"	Ger ^a	Cl	LiOH/ H ₂ O	-"	2	20	62
5a	CN	Bu ⁿ	Br	K ₂ CO ₃	[bmim] [BF ₄]	18	60	76
5f	-"	CH ₂ =CHCH ₂	Br	K ₂ CO ₃	-"	12	15	82
5g	-"	(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂	Br	LiOH/ H ₂ O	-"	10	15	53
5h	-"	Ger ^a	Cl	LiOH/ H ₂ O	[bmim] [PF ₆]	3	35	54
6e	CO ₂ Et	PhCH ₂	Cl	K ₂ CO ₃	-"	7	120	64
7f	CN	CH ₂ =CHCH ₂	Br	LiOH/ H ₂ O	[bmim] [BF ₄]	24	20	80
7g	-"	(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂	Br	LiOH/ H ₂ O	-"	5	20	60

^a Ger = (CH₃)₂C=CH(CH₂)₂C(CH₃)=CHCH₂

Схема 3. Промотируемое K₂CO₃ алкилирование ацетоуксусного эфира (8) в ионных жидкостях



Соед.	R	Hal	Ионная жидкость	Время, ч	Темп., °С	Выход 9+10, %	Соотношение 9/10
9a+10a	Bu ⁿ	Br	[bmim][PF ₆]	12	120	51	88/12 (>99/1 ^a)
9d+10d	C ₅ H ₁₁ ⁱ	Br	"-"	12	120	75	60/40 (>99/1 ^a)
"-	"-	"-	[bmim][BF ₄](cat) / толуол	12	110	45	67/33
"-	"-	"-	[bpy][BF ₄]	12	110	48	71/29
"-	"-	"-	[bdmim][PF ₆]	12	110	47	50/50
9e+10e	PhCH ₂	Cl	[bmim][PF ₆]	12	120	52	80/20
"-	"-	"-	[bmim][BF ₄]/ толуол	12	120	53	71/29 (>99/1 ^{a,b})
"-	"-	"-	[bpy][BF ₄]	12	120	53	80/20
"-	"-	"-	[bdmim][PF ₆]	8	120	51	54/46
9h+10h	Ger ^c	"-	[bmim][BF ₄]	6	90	56	77/23

^a Соотношение продуктов алкилирования в системе EtONa/EtOH.

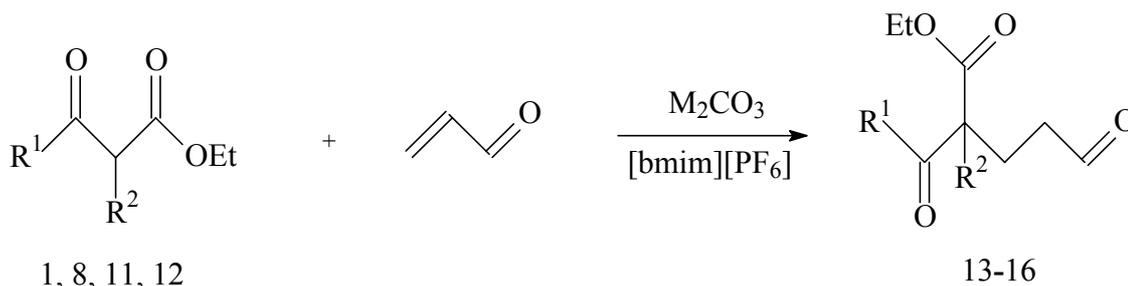
^b Соотношение продуктов алкилирования в системе K₂CO₃/бензол/TEBAC.

^c Ger = (CH₃)₂C=CH(CH₂)₂C(CH₃)=CHCH₂

Показано, что СН-кислоты взаимодействуют с α,β-непредельными альдегидами (акролеин, кротоновый альдегид, цитраль) в ионной жидкости [bmim][PF₆]. Реакции диэтилмалоната (1), этилацетоацетата (8) и их 2-(3',7'-диметил-2',6'-октадиен)ильных (геранильных) производных (11), (12) с акролеином в ионной жидкости [bmim][PF₆] приводят к образованию с умеренными выходами альдегидокислот (13)-(16) (Схема 4). Повышению выхода продуктов способствует использование "мягкого" депротонирующего агента Na₂CO₃ и облучение реакционной массы ультразвуком (УЗ).

В отличие от акролеина, кротоновый альдегид не взаимодействует с малоновым (1) и ацетоуксусным эфирами (8) и их 2-геранильными производными (11), (12) в среде [bmim][PF₆] под действием Na₂CO₃. Продукты 1,4- присоединения (17)-(20) получены при проведении реакции в системе [bmim][PF₆]/K₂CO₃ в условиях УЗ-облучения, либо в системе PhH/K₂CO₃/[bmim][Br] (Схема 5). Аддукт 19 спонтанно превращается в циклогексенон (19a), если процесс ведут в [bmim][PF₆], но может быть выделен в системе PhH/K₂CO₃/[bmim][Br](cat).

Схема 4. Реакции СН-кислот с акролеином в [bmim][PF₆]



Соед.	R ¹	R ²	M	Темп, °С	Время, ч	УЗ	Выход 13-16, ^a %	Возврат [bmim][PF ₆], %
13	OEt	H	K	40	2	+	46(50)	98
13	OEt	H	Na	40	4	-	^b	98
13	OEt	H	Na	40	4	+	58(50)	98,5
14	OEt	Ger	K	20	5	-	55	-
15	Me	H	Na	20	4	-	37(47)	97,5
15	Me	H	Na	40	2	+	55(47)	98,5
16	Me	Ger	K	40	2	+	53	99
16	Me	Ger	Na	40	6	+	72 (61 ^d)	98

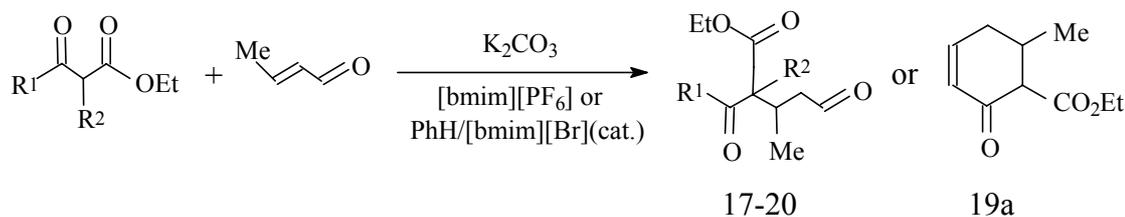
^a В скобках приведены выходы **1-4** в системе Na₂CO₃/PhH/ТЕВАС (кат.) [15].

^b Из реакционной массы выделены только продукты полимеризации акролеина.

^c Реакция проводилась в PhH в присутствии [bmim][Br] (кат.).

^d Выход, приведенный в работе [16].

Схема 5. Реакции СН-кислот с кротоновым альдегидом в [bmim][PF₆] и в системе PhH/[bmim][Br](кат.).^a



Соед.	R ¹	R ²	Темп, °С	Время, ч	УЗ	Выход 17-20, ^b %	Возврат [bmim][PF ₆], %
17 ^c	OEt	H	40	6	-	59(60)	-
17 ^c	OEt	H	40	2	+	59(60)	-
18	OEt	Ger	20	20	-	41	98,5
18	OEt	Ger	40	7	+	54	99
19 ^c	Me	H	40	3	-	65(48)	-

19a	Me	H	40	2	+	55(10 ^d)	98
20	Me	Ger	40	6	+	56	98

^a Реакции проводились в [bmim][PF₆], если не указано иное.

^b В скобках приведены выходы в системе Na₂CO₃/PhH/TEBAC(кат.) [15].

^c Реакции проводились в PhH в присутствии [bmim][Br] (кат.).

^d Выход **7a**, приведенный в работах [17,18].

Взаимодействие эфиров малоновой, ацетоуксусной и циануксусной кислот (1), (2), (8) с 3,7-диметил-2,6-октадиеналем (цитралем), β-углеродный атом которого связан с двумя объемными заместителями, в [bmim][PF₆] приводит, независимо от природы СН-кислоты, к получению продуктов 1,2-присоединения (21)-(23) (Схема 6).

Разработанные методы применены на ключевых стадиях синтеза 2-замещенных производных 5,9-диметилдека-4,8-диеновой кислоты 26 и 27. Соединение 26 ("цигерол") используется для лечения гнойных и ожоговых ран, соединение 27 ("метапрогерол") способствует заживлению рубца при инфаркте миокарда. Суммарный выход целевых веществ превысил выход, достигаемый традиционными методами (Схема 7).

Схема 6. Реакции СН-кислот с 3,7-диметил-2,6-октадиеналем (цитралем)

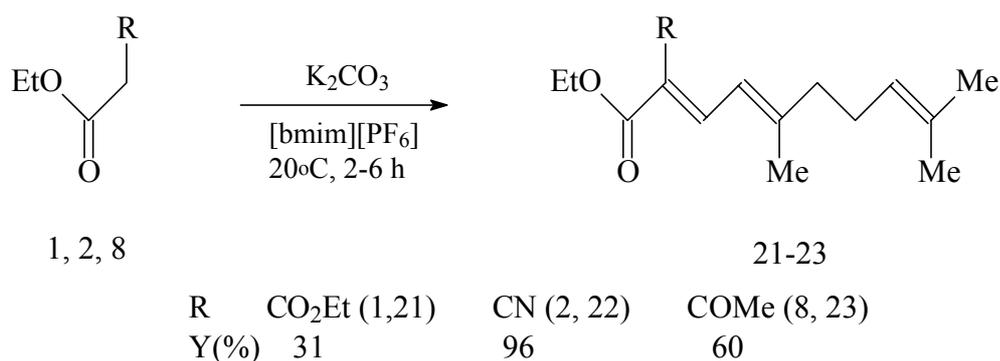
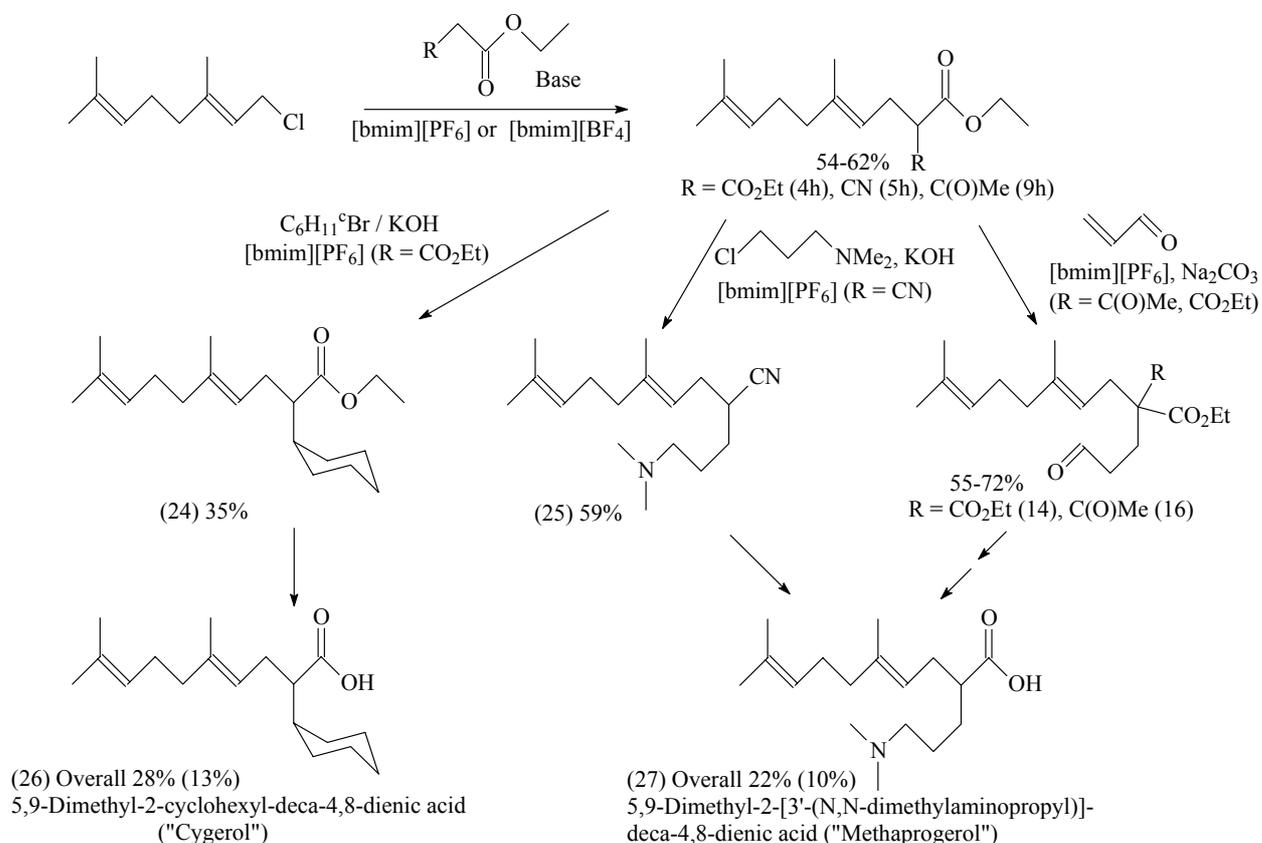
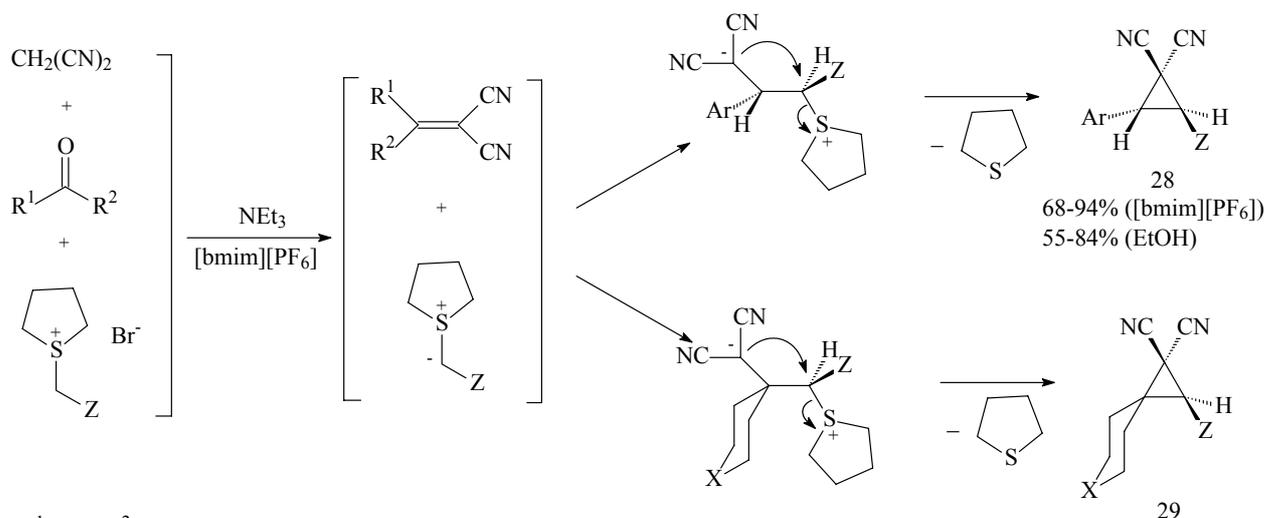


Схема 7. Синтез лекарственных препаратов изопреноидного ряда на основе реакций алкилирования СН-кислот в ионных жидкостях



Ионные жидкости успешно использованы как растворители в многокомпонентной реакции солей тетраметилсульфония, содержащих активную метиленовую группу, с карбонильными соединениями и динитрилом малоновой кислоты. Реакция является удобным одностадийным методом синтеза функционализированных циклопропанов, в том числе обладающих фунгицидными свойствами. Проведение реакции в [bmim][PF₆] позволило поднять выход целевых соединений до 68-94% по сравнению с 55-84% в этаноле. Вероятно, ионная среда облегчает протекание лимитирующей стадии 1,3-элиминирования (E_{1,3}) тетрагидропиона и способствует увеличению выхода циклопропанов (Схема 8) [19].

Схема 8. Синтез 1,1-дицианоциклопропанов из малондинитрила, карбонильных соединений и солей тетраметиленсульфония в ионной жидкости [bmim][PF₆]



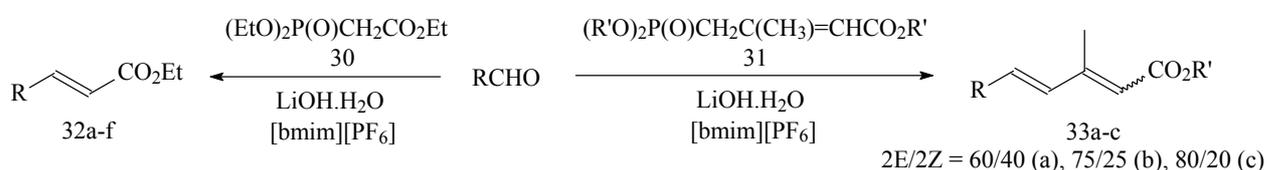
R¹ = H, R² = 4-H₃COC₆H₄, 2-FC₆H₄, 3,4-F₂C₆H₃, 2,3,4-(H₃CO)₃C₆H₂, CH(CH₃)₂;
 R₁, R₂ = -(CH₂)₂CH(C₄H₉^b)(CH₂)₂-, -(CH₂)₂N(COOC₄H₉^b)(CH₂)₂-, -(CH₂)₂O(CH₂)₂-;
 X = CH(C₄H₉^b), N(COOC₄H₉^b), O;
 Z = PhCO, Ad¹CO

Наряду с производными малоновой кислоты и их аналогами, роль СН-кислот в реакциях с электрофилами могут играть метиленактивные фосфоновые эфиры. Нами разработан удобный метод олефинирования альдегидов активированными диалкилфосфонатами (30), (31) в ионной жидкости [bmim][PF₆] (Схема 9). На основе реакции получены α,β-непредельные эфиры (32a-f) и диеновые эфиры (33), в том числе эфир (33a) - эффективное стерилизующее средство для борьбы с клещами (Tetranychidae), гидропрен (33b) и метопрен (33c) - аналоги ювенильных гормонов насекомых [20]. По выходам продуктов и региоселективности реакции в ионной жидкости сопоставимы с соответствующими превращениями в условиях межфазного катализа, но выгодно отличаются от них возможностью многократного использования растворителя.

Как известно, соли имидазолия способны повышать активность катализаторов на основе переходных металлов. Нами начато изучение процессов катализируемого переходными металлами гидродехлорирования полихлорароматических соединений в среде ионных жидкостей ряда имидазола. Показано, что гидродегалогенирование ди- и

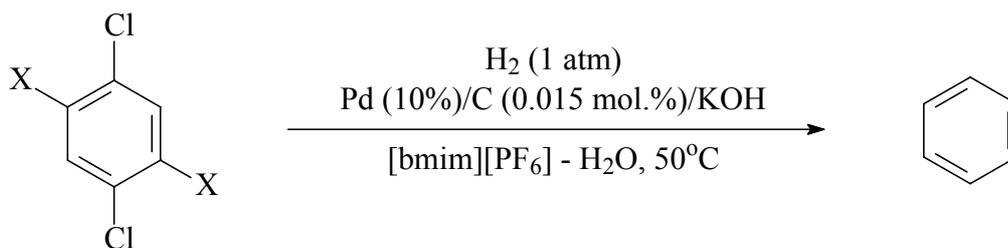
тетрахлорбензолов до бензола под действием водорода в присутствии 10% Pd/C протекает в системе [bmim][PF₆] - вода в 2-3 раза быстрее, чем в спиртах или системе вода - неполярный органический растворитель (Схема 10) (Схема 11) Обнаруженный эффект может быть использован для разработки эффективных процессов обезвреживания токсичных полихлорированных органических соединений (полихлорбифенилы, пестициды, диоксины и ряд других) [12].

Схема 9. Олефинирование альдегидов активированными диалкилфосфонатами в ионной жидкости [bmim][PF₆]



Соед.	R	R'	Время, ч	Выход, %	Цикл, №	Возврат [bmim][PF ₆], %
32a	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₂ H ₅	2	70	1	89
32b	Ph	C ₂ H ₅	4	78	1	92
32b	Ph	C ₂ H ₅	4	81	2	91
32c	(E) PhCH=CH	C ₂ H ₅	6	71	3	93
32d	C ₃ H ₅ ^c	C ₂ H ₅	2	68	4	94
32e	2-Pyridyl	C ₂ H ₅	3	74	5	93
32f	(H ₃ C) ₂ C=CH(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)CH ₂	C ₂ H ₅	7	65	6	92
33a	(H ₃ C) ₂ CHCH ₂	C ₂ H ₅	6	48	1	91
33b	(H ₃ C) ₂ CH(CH ₂) ₃ CH(CH ₃)CH ₂	C ₂ H ₅	10	75	2	93
33c	(H ₃ C) ₂ C(OCH ₃)(CH ₂) ₃ CH(CH ₃)CH ₂	C ₃ H ₇ ¹	10	81	1	90

Схема 10. Катализируемое Pd гидродегалогенирование полихлорбензолов в [bmim][HSO₄]



X	Время полного гидродегалогенирования		
	[bmim][PF ₆] - H ₂ O	Pr ¹ OH	Гексан - H ₂ O
H	0.5	1.0	1.5
Cl	1.5	2.0	4.0

Схема 11. Гидродегалогенирование 1,2,3,4-тетрахлорбензола до бензола под действием водорода в различных растворителях.

	Катализатор	Растворитель	Температура реакции С°	Выход (%)			
				Трихлор-бензол	1,2,4,5-Тетрахлор-бензол	п-дихлор-бензол	о-дихлор-бензол
1	10%Pd/C	гексан	50	32.5	16.6	9	29.8
2	1,25% Fe ₆₀ Pd ₄₀	гексан	50	10	85	0.42	3.16
3	10%Pd/C	[bmim][PF ₆]	50	53.24	5	18.62	26.62

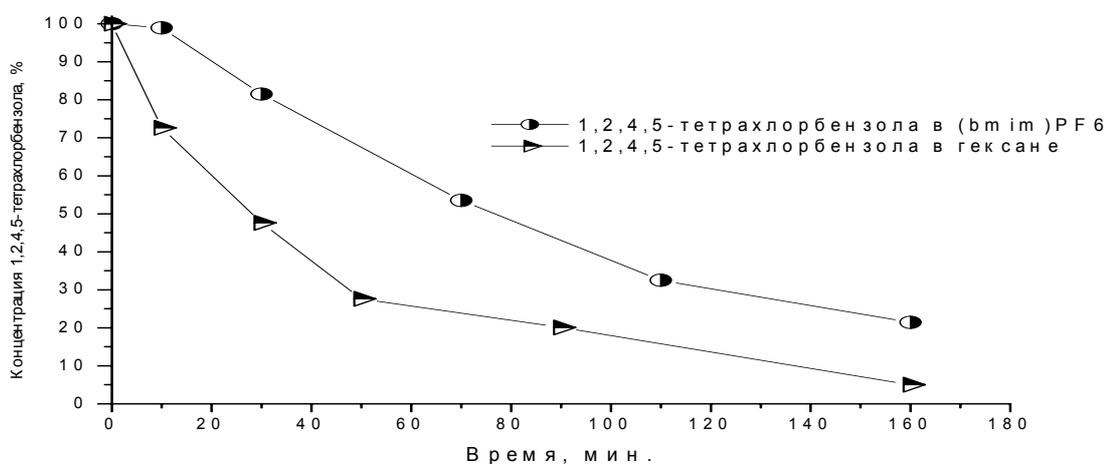
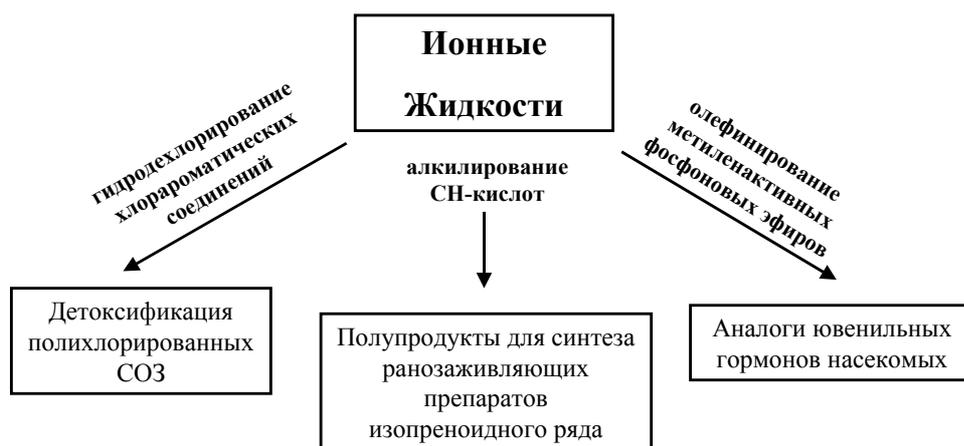


Схема 12. Гидродегалогенирование 1,4-дихлорбензола до бензола под действием водорода в присутствии катализатора 10% Pd/C в ионных жидкостях.

<p>Гидродехлорирование 1,4-дихлорбензола в [bmim][BF₄] при варьировании температуры реакции. (°С)</p>	<p>Гидродехлорирование 1,4-дихлорбензола в bmim][PF₆] при варьировании температуры реакции. (°С)</p>
<p>[bmim][BF₄] - N-метил-N-бутил-имидазолий тетрафторборат</p>	<p>bmim][PF₆] - N-метил-N-бутил-имидазолий гексафторфосфат</p>

Таким образом, нами изучены прототируемые основаниями реакции СН-кислот и процессы гидродехлорирования хлорароматических соединений в среде ионных жидкостей. Разработанные методы применены для получения биологически активных веществ медицинского и сельскохозяйственного назначения, в процессах разложения токсичных полихлорированных веществ. Полученные результаты свидетельствуют о широких возможностях, открываемых использованием ионных жидкостей в жидкофазных химических реакциях. С большой вероятностью можно прогнозировать получение в ближайшем будущем новых фундаментальных результатов и разработку новых технологических процессов с использованием этих необычных растворителей и катализаторов.



Литература

1. "Ionic liquids in Synthesis" Ed. by P.Wasserscheid and T.Welton, Wiley-VCH, 2003, 1-363.
2. T.Welton, *Chem.Rev.* 1999, 99, 2071-2083.
3. H.Olivier-Bourbigou, L.Magna, *J.Mol.Catal. A: Chemical* 2002, 182-183, 419-437.
4. D.Zhao, M.Wu, Y.Kou, E.Min. *Catalysis Today* 2002, 74, 157-189.
5. U.Kragl, M.Eckstein, N.Kaftzik, *Current Opinion in Biotechnology*, 2002, 13, 565-571.
6. A.Noda, M.A.B.H.Susan, K.Kudo, S.Mitsushima, K.Hayamizu, M.Watanabe, *J.Phys.Chem. B* 2003, 107, 4024-4033.
7. D.A.Costa, W.H.Smith, W.J.Warren, "Plutonium chemistry in room temperature ionic liquids", *Abstract Pap., Am.Chem.Soc. 221st meeting*, 2001, IEC-059.
8. P.Wang, S.M.Zakeeruddin, P.Comte, I.Exnar, M.Grätzel, *J.Am.Chem.Soc.* 2003, 125, 1166-1167.
9. L.C.Branco, J.G.Crespo, C.A.M.Afonso, *Chem.Eur.J.* 2002, 8 (17), 3865-3871.
10. M.Freemantle, *Science Technology* 2000, 78 (20), 37-50.
11. S.N.V.K.Aki, J.F.Brennecke, A.Samanta, *Chem.Commun.* 2001, 413-414.
12. R.R.Deshmukh, R.Rajagopal, K.V.Srinivasan, *Chem.Commun.* 2001, 1544-1545.
13. Г.В.Крыштал, Э.П.Серебряков, *Изв.Акад.наук, Сер. химич.*, 1995, 1867-1885 [*Russ. Chem. Bull.*, 1995, 44, 1785-1804 (Engl. Transl.)].
14. G.V.Kryshtal, G.M.Zhdankina, S.G.Zlotin, *Mendeleev Commun.* 2002, 57-59.
15. G.V.Kryshtal, V.V.Kulganek, V.F.Kucherov, L.A.Yanovskaya, *Synthesis*, 1979, 107-109.
16. В.В.Кульганек, Г.В.Крыштал, Л.А.Яновская, *Изв.Акад.наук, Сер. химич*, 1980, № 9, 2161-2164 // *Chem. Abstracts* 1981, 94, 83576g.
17. E.D.Bergmann, R.Pappert, V.Ginsburg, in *Organic Reactions*, 10, Wiley & Sons, New York, 1959, 179-555.
18. S.M.Mukherjee, B.K.Bhattacharyya, *J.Indian Chem.Soc.* 1946, 23, 451.
19. A.A.Shestopalov, S.G.Zlotin, A.M.Shestopalov, L.A.Rodinovskaya, "Three-component condensation of sulfonium salts, carbonyl compounds and malononitrile. Investigation of this reaction in ionic liquid", 2nd International Conference on Multi Component Reactions, Combinatorial and Related Chemistry", Genova, April 14-16, 2003.
20. G.V.Kryshtal, G.M.Zhdankina, S.G.Zlotin, *Mendeleev Commun.* 2002, 176-178.
21. S.S.Yufit, S.G.Zlotin "Destruction of persistent organic pollutants. Chemical alternatives", *Hazardous Halo-Aromatic Pollutants: Detoxification and Analysis, Proceedings of the International Workshop, Venice, 12-14 May 2002*, 30-36.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная

Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН

По словам Ж.-И.Кусто, земной шар напоминает «одинокую несущийся в космическом пространстве автомобиль без выхлопной трубы». Мы сбрасываем отходы в ту же среду, в которой живем. Человек уже начинает ощущать отрицательные стороны своей бурной и во многом бесконтрольной деятельности. В XXI веке стратегическое значение имеют исследования, направленные на широкое использование каталитических экологически чистых технологий, сводящих до минимума объемы промышленных отходов или устраняющих причины их образования вовсе. «Зеленая химия» как новая концепция придает особое значение проблеме устранения отходов.

Современное энергообеспечение, создавая условия существования цивилизованного человечества, является основным источником загрязнения окружающей среды, в первую очередь, атмосферы. Высокая доля таких относительно экологически “чистых” энергоресурсов, как газ и нефть, в современном мировом энергопотреблении не соответствует их доле в мировых запасах органических топлив, где наиболее распространенным видом является уголь. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется проблемам перестройки структуры энергопотребления и производства химических веществ, в первую очередь, моторных топлив, перехода от газового и нефтяного к угольному или другим, нетрадиционным видам сырья. Следует отметить, что переход к углю как к химическому и энергетическому сырью приведет к очень резкому увеличению нагрузки на экосистему, поскольку при его переработке образуется значительно большее количество токсичных

отходов. Утилизация и уничтожение токсичных соединений требует различных сложных технологических подходов, среди которых наиболее перспективными является каталитические технологии.

Каталитические технологии пронизывают почти все отрасли химического производства, они в большой мере определяют повседневную жизнь современного общества и будущее нашей цивилизации. Направляющим ориентиром в развитии экологического катализа в значительной степени являются глобальная политика и национальные программы по экологии. Так, экологические законодательные документы, действующие в США, Европе и других развитых странах, а также Киотский протокол, ограничивающий выбросы CO_2 в атмосферу, переориентировали катализ на разработку технологий получения высококачественных бензиновых и дизельных топлив, не содержащих серы и ароматических углеводородов, и высокоэффективных способов удаления оксидов азота и серы из газовых выбросов ТЭС и автомобильного транспорта [1]. В России, обладающей высоким научно-техническим потенциалом, в ведущих научных центрах проводятся фундаментальные исследования по разработке эффективных каталитических систем и новых технологий на их основе для обезвреживания токсичных соединений, а также по созданию экологически чистых безотходных процессов.

В настоящее время для обезвреживания выбросов тепловых электростанций разработан и применяется способ селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота аммиаком [2]. Однако технология СКВ с использованием высокотоксичного реагента - аммиака - с экологической точки зрения не безупречна, поскольку помимо его хранения и транспортировки необходимы высоконадежные методы дозирования, точного контроля и последующего дожигания. Метод гомогенной некаталитической очистки от оксидов азота восстановлением

аммиаком по сравнению с каталитическим методом содержит еще большие ограничения, так как требует равномерного распределения введенного аммиака в зоне горения с температурой 1000°C, что на практике обеспечить весьма сложно, и это не позволяет достичь высокой эффективности процесса. Такие же недостатки имеет карбамидный метод восстановления оксидов азота, в котором содержится дополнительная стадия, связанная с использованием большого количества оборотной воды и нейтрализацией сточных вод.

В связи с этим в России, как и во всем мире, интенсивно ведутся разработки безаммиачных методов обезвреживания NO_x с использованием катализаторов, не содержащих благородных металлов. Наиболее перспективным методом является процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота с использованием в качестве восстановителя углеводородов.

Процессы десульфуризации более сложны, чем денитрификации, в связи с тем, что для очистки газовых выбросов от оксидов серы используются в основном абсорбционные или «мокрые» методы. Они требуют значительного количества оборотной воды и тем самым усложняют технологию очистки.

В соответствии с законодательными требованиями, предъявляемыми к ТЭС, установки денитрификации и десульфуризации отходящих газов являются их неотъемлемой частью, однако последовательное удаление оксидов серы и азота является весьма энергоемким, а иногда даже технологически неосуществимым. Поэтому наиболее перспективным методом очистки дымовых газов, разработка которого осуществляется в России и других странах, является совмещенная очистка от оксидов азота и серы с получением минеральных удобрений.

В развитых странах борьба с загрязнителями окружающей среды обеспечивается законодательными актами и значительными

капиталовложениями в каталитические и другие технологии очистки газовых выбросов энергетики, промышленных предприятий и транспорта. Стоимость катализаторов газоочистки в настоящее время составляет 33% от всех выпускаемых катализаторов, что составляет около 10 млрд.\$ [3].

На первом месте по стоимости стоят катализаторы очистки выхлопных газов бензиновых двигателей на основе благородных металлов. Преимущество этих катализаторов, нанесенных на различные носители, в том, что они проявляют высокую активность в сильно окислительных условиях и при больших объемных скоростях газового потока. Целью дальнейших исследований по развитию этих систем является расширение температурного интервала проявления их максимальной активности, что может быть достигнуто путем введения различных промоторов, применением комбинаций их с переходными металлами, либо подбором соответствующего носителя.

Катионзамещенные цеолиты являются перспективными катализаторами для проведения селективного восстановления оксидов азота углеводородами, включая метан. Пути совершенствования цеолитсодержащих катализаторов применительно к реакциям селективного каталитического восстановления (СКВ) NO_x состоят в разработке новых образцов, проявляющих активность при низких температурах, и стабилизации их структуры с целью предотвращения гидротермической дезактивации.

Большое количество работ посвящено исследованию каталитических свойств оксидов металлов, как массивных, так и нанесенных. Одним из перспективных направлений экологического катализа является скрининг свойств существующих катализаторов, в том числе промышленных, и создание на их основе сложных каталитических систем для процессов, в которых они ранее не использовались. Повышенный интерес вызывают многокомпонентные и особенно многофазные катализаторы, в том числе и

на основе перовскитов, обладающие набором требуемых физико-химических свойств. При использовании многокомпонентных каталитических систем возможна реализация принципа разделения сложной реакции на стадии, каждая из которых ускоряется своим катализатором, что дает существенное увеличение селективности процесса. Каталитические системы, представляющие собой механические смеси, в некоторых случаях проявляют синергетические свойства, за счет чего значительно увеличивается их активность [4].

Ряд катализаторов на основе благородных металлов используется для проведения комплексной очистки выхлопных газов автотранспорта, при которой одновременно протекают реакции восстановления оксидов азота и окисления СО и углеводородов, так называемые трехмаршрутные (TWC^{*}) катализаторы. Однако способность этих катализаторов проявлять высокую активность в стехиометрических смесях, отвечающих составу выхлопов карбюраторных двигателей, ограничивает их применение в системах очистки в избытке кислорода, особенно для дизельных двигателей. В связи с этим приоритет имеют исследования, направленные на разработку катализаторов, менее чувствительных к изменениям состава очищаемого газа. Весьма перспективными в этом отношении являются каталитические системы, содержащие в качестве активных компонентов переходные металлы, проявляющие различные степени окисления, а также «аккумулирующий кислород» компонент, например, CeO_2 , способный обратимо выделять/приобретать O_2 в зависимости от состава газовой смеси, что существенно расширяет границы их применения (см. схему 1).

В последнее время для увеличения эффективности очистки выхлопов дизельных двигателей в состав катализатора дополнительно вводят компонент, который является «резервуаром» для NO_x . В окислительной среде NO на катализаторе окисляется до NO_2 , который затем поглощается

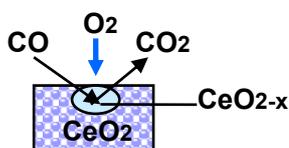
* TWC- three ways catalyst

BaO, с последующим разложением в восстановительной среде образовавшегося нитрата бария до молекулярного азота и BaO (схема 1).

Схема 1. Новые подходы к ТВС автомобильного транспорта

Основные катализаторы нейтрализации CO, C_xH_y, NO_x на основе благородных металлов (Pt, Pd, Rh, Ir)

CeO₂ – оксид, аккумулирующий O₂

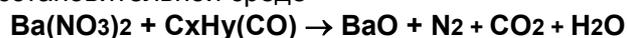


BaO – «резервуар» для NO_x

В окислительной среде NO на Pt/BaO/Al₂O₃ окисляется до NO₂, который затем поглощается BaO:



В восстановительной среде



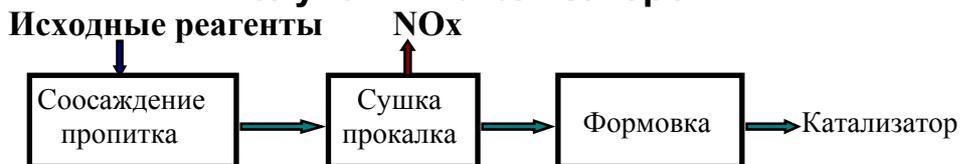
Проблема очистки от NO_x газовых выбросов дизельных двигателей, в которых сгорание производится на «бедных» смесях, содержащих значительный избыток кислорода по сравнению с количеством, требуемым согласно стехиометрии реакции C_nH_m + O₂, не решена, так как в таких смесях оксиды азота обычно окисляются, а не восстанавливаются. Кроме того, в реальных условиях составной частью выхлопных газов являются пары воды, оксиды серы и некоторые другие примеси, например, полиароматические углеводороды, сажа, отрицательное воздействие которых на активность и селективность необходимо учитывать при разработке катализаторов для удаления NO_x.

Столбчатые или пилярированные глины на основе оксида циркония обеспечивают хорошую газодинамику, обладают термостойкостью и устойчивостью по отношению к действию воды и SO₂, благодаря низкой

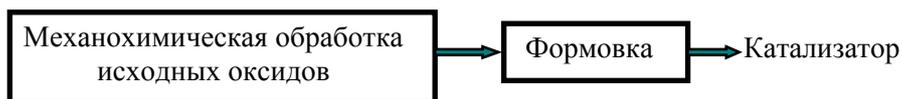
кислотности они менее подвержены спеканию, чем обычные глины и цеолиты. Катализаторы на основе столбчатых глин, разработкой и исследованием которых интенсивно занимаются в нашей стране в последние годы, относятся к катализаторам нового поколения и рассматриваются как перспективные в процессах $deNO_x$, особенно для очистки выхлопов дизельных двигателей.

При создании эффективных катализаторов проводятся исследования по разработке новых экологически совершенных способов и технологий их получения. Например, механохимический метод получения катализаторов позволяет исключить стадии сушки и прокали, при которых выделяются оксиды азота, образующиеся при разложении используемых на стадии пропитки нитратов (см. схему 2). Применение механохимического способа дает возможность получать катализаторы различного состава с новыми уникальными свойствами, превосходящими аналогичные промышленные катализаторы, получаемые на основе традиционных способов пропитки и соосаждения. С использованием этого метода получены эффективные катализаторы обезвреживания CO, органических примесей и NO_x .

Схема 2. Основные стадии промышленной технологии получения катализаторов



Новая технология получения катализаторов механохимическим методом



Механохимический метод получения катализаторов представляется весьма перспективным, поскольку он экологически чистый, позволяет быстро развернуть промышленное производство катализаторов любого

заданного состава, и, следовательно, в короткие сроки создать промышленные технологии детоксикации газовых выбросов.

Катализаторы нового поколения получают на основе нанотехнологий различными методами, такими как криохимия, плазмохимия, алкоксотехнология, синтез в условиях сверхкритического состояния растворителей и др. Испытания этих катализаторов в окислительно-восстановительных реакциях экологического катализа с участием оксидов азота, углерода, серы и других токсичных соединений свидетельствуют о больших возможностях этих направлений в решении актуальных проблем защиты окружающей среды. Так, Cu-Co-содержащие катализаторы, полученные в России с использованием нанотехнологий, по активности в 2-2,5 раза превосходят такие же образцы, полученные традиционными методами пропитки и соосаждения (табл.1).

Таблица 1. Температура 100% конверсии CO в реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ при 10000 ч^{-1}

№ п/п	Катализатор и способ его приготовления	Температура 100% конверсии CO, °C
1.	Cu-Co /Al ₂ O ₃ (криохимический метод)	90
2.	Cu-Co/Y-Ce-Zr (в сверхкритической воде)	100
3.	Cu-Co/Y-Ce-Zr (традиционный метод пропитки)	250

Другой путь снижения техногенной нагрузки на окружающую среду связан с разработкой альтернативных экологически совершенных технологий получения тепла и различных химических продуктов.

В качестве примера можно привести новые, разработанные в России процессы: способ получения тепла путем каталитического беспламенного сжигания топлив и метод уничтожения различных токсичных соединений в режиме их каталитического беспламенного сжигания. Разработанный метод беспламенного сжигания топлив (метана, пропана, бутана, керосина и др.) на блочных катализаторах со структурой перовскитов обеспечивает

практически полное отсутствие NO_x и CO в продуктах сгорания. Этот процесс является альтернативой факельному сжиганию топлив, характеризующемуся значительными выбросами токсичных компонентов.

Для беспламенного сжигания топлив отработаны методы синтеза высокодисперсных активных компонентов из доступного сырья, и на их основе получены блочные катализаторы сотовой структуры различной геометрической формы, имеющие высокую каталитическую активность, прочность, термостабильность и стойкость к "термоударам". Эти катализаторы на основе перовскитов могут найти применение и в процессах очистки промышленных газовых выбросов от различных токсичных органических соединений. Они обладают химической устойчивостью по отношению к действию паров плавиковой и соляной кислот, обеспечивают высокую стабильность процессов, что делает возможным их применение для дожигания выбросов фтор- и хлорсодержащих органических соединений при уничтожении фреонов, решении проблемы выбросов диоксинов.

Таким образом, беспламенное сжигание топлив является весьма перспективным и позволяет рассматривать его как альтернативный, экологически чистый метод получения тепловой энергии при сжигании углеводородного топлива, для обезвреживания выбросов промышленности, автомобильного транспорта, а также на полигонах по уничтожению накопленных сверхтоксичных органических соединений.

Проблему загрязнения окружающей среды выхлопными газами автотранспорта, помимо описанных выше каталитических методов, пытаются решить другими способами, включая совершенствование конструкции двигателя автомобиля, дополнительную подачу воздуха для более полного сгорания топлива. Все эти способы приводят лишь к уменьшению содержания вредных веществ в выхлопах, но не устраняют их полностью.

В качестве перспективного источника энергии для замены двигателей внутреннего сгорания в автомобилях в настоящее время рассматриваются топливные элементы, принцип действия которых основан на реакции окисления водорода на мембранном катализаторе с получением электрической энергии. Однако проблема хранения водорода на борту автомобиля затрудняет создание таких транспортных средств. В связи с этим разработана система, совмещающая топливный элемент с каталитическим преобразователем, в котором углеводородное топливо (бензин, метанол и др.) превращается в газ, обогащённый водородом. Поэтому в настоящее время в России проводятся исследования в области создания нового типа автомобиля, работающего на водородном топливном элементе. Первые созданные опытные образцы обладают хорошими экологическими показателями. Вполне возможно, что в ближайшем будущем автомобили будут выбрасывать не ядовитые газы, а только воздух и водяной пар.

В 2000г на выставке в Брюсселе фирма Крайслер представила модель пятиместного автомобиля НЭКАР 5, работающую на метаноле. Эта разработка сочетает в себе такие качества, как дальность действия двигателя внутреннего сгорания, небольшой расход топлива, низкий уровень шума и безопасный для окружающей среды выхлоп. Пока такие автомобили по своей стоимости не способны конкурировать с традиционными. Однако, учитывая их значительные экологические преимущества, они в будущем станут основным видом транспорта.

Таким образом, можно выделить следующие основные направления развития работ в области экологического катализа:

- комбинаторный катализ, включая скрининг свойств существующих катализаторов, с целью использования их для решения экологических проблем;

- разработка новых методов синтеза высокоэффективных катализаторов, включая наноматериалы, в том числе на основе экологически более совершенных технологий;
- разработка процессов совместной десульфуризации и денитрации газовых выбросов с получением минеральных удобрений, облегчающих фиксацию атмосферного азота;
- создание альтернативных методов сжигания топлив в режиме их беспламенного глубокого каталитического окисления и одновременного уничтожения токсичных соединений;
- создание двигателей нового поколения, обеспечивающих экологически чистый выхлоп.

В заключение следует особо подчеркнуть, что задачу сохранения окружающей среды необходимо рассматривать в комплексе с экономической, энергетической и демографической проблемами [5, 6]. Так, нищета 3/4 населения Земли – одна из основных причин роста нагрузки на окружающую среду и глобальных экологических проблем. Сегодня в мире 1/5 часть населения Земли использует 85% планетарных благ и ресурсов; 3/4 населения Земли живут в условиях нищеты; 1,3 млрд человек живут в условиях абсолютной нищеты; 120 млн человек не имеют работы; 1 млрд человек неграмотны; почти 2 млрд человек не пользуются электричеством; 1,5 млрд человек не имеет доступа к безопасным источникам питьевой воды. В России сырьевые ресурсы используются неэффективно: энергетические затраты на единицу продукции в среднем превышают показатели многих развитых стран в 2,5–3 раза. На территории России 16 критических в экологическом плане регионов, которые в совокупности занимают около 15% площади нашего государства.

Такое положение в мире тормозит прогресс в области наукоемких технологий, в том числе экологического катализа, и ведет к неуклонному росту объема токсичных выбросов в окружающую среду. Но Россия пока

сохраняет высокий уровень образовательного и интеллектуального потенциала специалистов-практиков и ученых-исследователей, работающих в сфере природно-ресурсного комплекса. Однако этот потенциал, лишенный средств к существованию, может рассеяться, и тогда бесконтрольное варварское потребление природных ресурсов приведет к появлению непоправимых «экологических язв» на поверхности нашей прекрасной планеты, сделав ее непригодной для продолжения жизни.

Литература

1. *О.В.Крылов. Катализ на пороге XXI века. Некоторые прогнозы. Российский химический журнал. 2000, т.44, №4, с.53.*
2. *Ю.С.Ходаков. Оксиды азота и теплоэнергетика. Проблемы и решения. М.:ООО «ЭСТ-М», 2001, 432 с.*
3. *Л.М. Кустов, О.В. Крылов. Катализ на рубеже тысячелетий: достижения прошлого и взгляд в будущее. Российский химический журнал. 2000, т.44, №2, с.3.*
4. *Л.С.Глебов, А.Г.Закирова, В.Ф.Третьяков, Т.Н.Бурдейная, Г.С. Аконова. Состояние исследований в области каталитических превращений NO_x в N_2 . Нефтехимия, 2002, т. 42, № 3, с.163.*
5. *Российский статистический ежегодник. 2000, №8, с.26*
6. *Вопросы статистики. 2000, № 10, с. 23.*

РАЗРАБОТКА В РОССИИ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ В ИЗБЫТКЕ КИСЛОРОДА

В.А. Садыков¹, В.В. Лунин², А. Я. Розовский³, В.А. Матышак⁴, Дж. Росс⁵

¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

³ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

⁴ *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия.*

⁵ *Университет Лимерика, Лимерик, Ирландия*

Исследования, направленные на создание новых катализаторов и каталитических процессов для удаления оксидов азота из отходящих газов автотранспорта и промышленных предприятий, имеют большое значение для защиты окружающей среды. Это существенная составная часть работ в области «зеленой химии» во всем мире, включая Россию. Важно, чтобы разрабатываемые процессы могли заменить дорогостоящий и экологически небезопасный процесс селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота аммиаком. Для выбросов с большим избытком кислорода (отходящие газы дизельных двигателей, ТЭЦ и др.), привлекательной альтернативой может быть процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами (СКВ-УВ), независимо открытый Ивамото [1,2] и Хелдом [3,4]. Известны сотни публикаций и патентов по данной проблеме, в том числе ряд обзоров [5-11]. В настоящей статье представлены результаты совместных работ в данном направлении, проводимых с начала 90 годов XX века коллективом ученых ряда ведущих научных организаций России в области катализа.

Детальные, в том числе *in situ*, исследования механизма реакций с использованием в качестве восстановителей как парафинов, так и олефинов показали (12-21), что системы, содержащие катионы переходных металлов, позволяют обеспечить высокую эффективность удаления

оксидов азота при больших нагрузках в реальных условиях выбросов. Ключевыми интермедиатами являются прочносвязанные нитрит-нитратные комплексы, локализованные на координационно-ненасыщенных центрах поверхности. Комбинация некоторых катионов переходных металлов с платиной или серебром позволяет обеспечить сопряжение между стадиями активации оксидов азота и углеводородов. При этом обеспечивается эффективное образование нитроорганических соединений - интермедиатов, содержащих азот, углерод и кислород. Превращение этих интермедиатов с участием кислотных центров поверхности влияет на селективность образования нежелательного побочного продукта – закиси азота. Эти результаты [22] позволили сформулировать основные требования к свойствам активных центров, включая их пространственное распределение на носителе. В данном обзоре будут в основном рассмотрены подходы к целенаправленному синтезу практических катализаторов с учетом требований к активным центрам.

Большое внимание следует уделить активным компонентам на основе катион-замещенных цеолитов со структурой типа ZSM-5 и нанесенным на Al_2O_3 катионам переходных металлов – меди и кобальта [12-26]. При этом выясняется роль кластерирования катионов переходных металлов – Cu и Co на таких носителях, кислотности носителей, а также подходы к стабилизации цеолита и кластеров в его структуре в гидротермальных условиях путем введения щелочноземельных катионов [27-28].

Поиск новых систем, обладающих стабильностью в условиях реальных выбросов, содержащих воду и диоксид серы, позволил остановиться на системах, содержащих катионы циркония, как наиболее перспективных для создания практических катализаторов. Такие системы включают в себя мезопористые катализаторы на основе частично стабилизированного ZrO_2 [29-38], ультрамикropористые глины,

пилларированные наночастицами ZrO_2 [36-49], и комплексные каркасные фосфаты циркония, с нанесенными или внедренными в каркас катионами переходных металлов [50-52].

Для этих перспективных систем разработаны процедуры нанесения наноструктурированных активных компонентов, состоящих из катионов переходных металлов (их кластеров) с фиксированными на них кластерами металлов платиновой группы. Оптимальные катализаторы были сформованы в виде блоков сотовой структуры или нанесены на различные блочные носители. В реальных условиях, при нагрузках до 100 тыс. ч⁻¹, при использовании в качестве восстановителей пропана, пропилена или декана, эти катализаторы обеспечивают удаление до 80% оксидов азота без заметного образования закиси азота и без потери активности во времени. Эти катализаторы защищены рядом Российских патентов [27,28,37,48,49].

Экспериментальные процедуры и методы исследования образцов детально описаны в оригинальных работах [12-44,50-54].

2. Результаты и обсуждение

2.1. Природа активных центров

2.1.1. Носители. Понятие активного центра в данном обзоре означает координационно-ненасыщенный катион - Льюисовский кислотный центр, на котором стабилизируются реакционно-способные формы реагентов (кислород, нитрит-нитратные комплексы), и который сам способен активировать молекулу углеводорода.

Носители – ZrO_2 и $\gamma-Al_2O_3$ - способны обеспечивать достаточно высокие уровни конверсии оксидов азота при их селективном восстановлении углеводородами в высокотемпературной области (Рис. 1), в том числе в присутствии воды в реакционной смеси. Для оксидноциркониевой системы вода оказывает даже положительное

влияние (Рис. 2). Поэтому представляет несомненный интерес природа активных центров для этих систем.

Для обоих оксидов показано, что активация углеводов протекает без участия нитрит-нитратных групп, по всей видимости, на льюисовских кислотных центрах – координационно-ненасыщенных катионах алюминия и циркония [12, 24, 29]. Именно сложность активации углеводов на подобных центрах объясняет необходимость высоких температур для проявления заметной каталитической активности этих оксидов. Для Al_2O_3 наиболее вероятными центрами являются тетракоординированные катионы алюминия, проявляющие наибольшую кислотность. Такие катионы характерны для граней (100) и (111) Al_2O_3 со шпинельной структурой [55]. Кроме того, подобные низкокоординированные центры могут возникать и на других гранях, вследствие наличия дефектов. Активированные углеводородные фрагменты взаимодействуют с нитрит-нитратными группами, образуя органические нитропроизводные [22]. Высокая термическая стабильность бидентатных нитратных комплексов (температура максимума десорбции $\sim 500^\circ C$) позволяет сохранять достаточно высокие покрытия поверхности этими ключевыми интермедиатами при температурах, когда активация углеводов протекает достаточно легко. Торможение окисления углеводов в присутствии оксида азота в смеси с кислородом для этих систем [24, 29] подтверждает, что нитратные комплексы также стабилизируются на координационно-ненасыщенных катионах поверхности.

Для высокодисперсных образцов ZrO_2 концентрация и свойства активных центров поверхности - координационно-ненасыщенных катионов Zr^{4+} - могут быть изменены за счет введения модифицирующих низкозарядных катионов [30-34], изменения природы фазы (моноклинная, тетрагональная или кубическая) или размеров частиц [29, 41, 42]. В первую очередь изменение свойств координационно-ненасыщенных центров

поверхности ZrO_2 отражается на формах стабилизации нитрит-нитратных комплексов и прочности их связи. Так, для наноразмерных частиц ZrO_2 , фиксированных в межслоевом пространстве столбчатых глин, наблюдаются преимущественно относительно слабосвязанные нитритные комплексы (температура десорбции с выделением $NO_2 \sim 380^\circ C$). Это связано с высокой степенью гидроксильирования наночастиц ZrO_2 , что ведет к увеличению степени координационной насыщенности доступных для адсорбции катионов циркония [41,42].

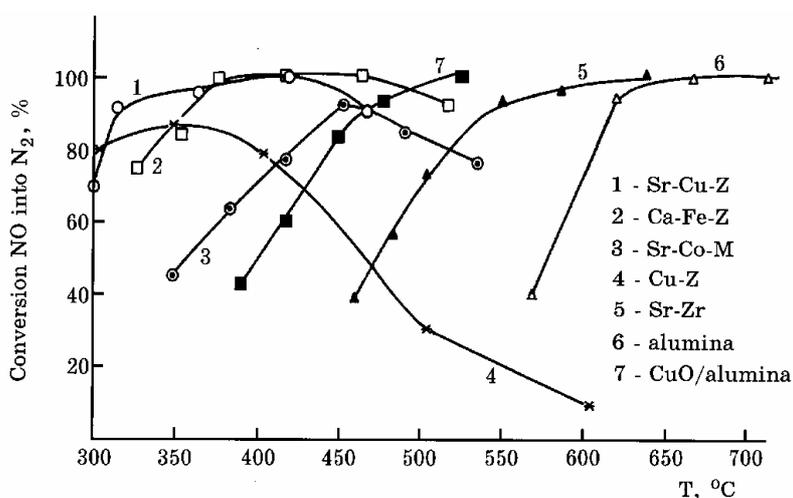


Рис. 1. Типичные температурные зависимости конверсии NO_x в N_2 при их СКВ пропаном для катализаторов разного состава. Z- ZSM-5, М –морденит. Состав реакционной смеси $-0.1\% NO + 0.1\% C_3H_8 + 1\% O_2$ в He.

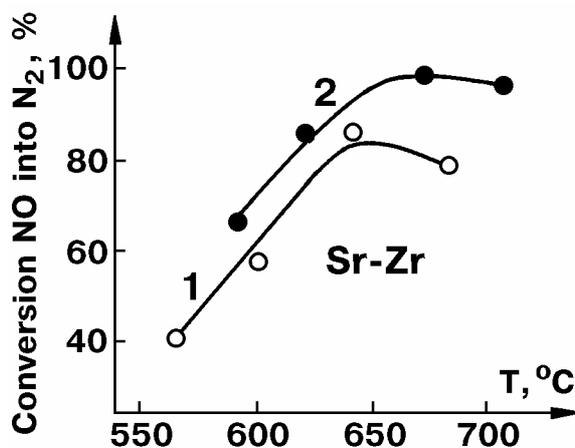


Рис. 2. Влияние добавления воды в реакционную смесь на степень превращения оксидов азота в N_2 в процессе СКВ пропаном на частично стабилизированном кальцием (5 ат. %) ZrO_2 . 1- стандартная реакционная смесь ($0.1\% NO + 0.1\% C_3H_8 + 1\% O_2$ в He), 2 –то же с добавлением 3% H_2O .

В то же время, для массивных дисперсных образцов ZrO_2 (размер частиц не менее сотен ангстрем) доминируют такие формы адсорбции оксидов азота, как нитратные комплексы [22, 29, 53]. Для тетрагональной фазы ZrO_2 в основном наблюдаются моодентатные комплексы, распадающиеся в области температур $\sim 500^\circ C$ с выделением NO и кислорода. Для моноклинной фазы с большей степенью координационной ненасыщенности поверхностных катионов циркония обнаружено присутствие мостиковых нитратных комплексов, распадающихся с выделением диоксида азота при температурах ниже на $\approx 50^\circ C$ [22, 29].

Введение легирующих катионов (щелочноземельных металлов - Ca , Sr и Ba , а также катионов Al) позволило стабилизировать фазу тетрагонального ZrO_2 и удельную поверхность образцов, а также изменять концентрацию координационно-ненасыщенных центров и их свойства [30-32, 35]. В большинстве случаев оптимальное количество промотора, приводящее к высокой плотности координационно-ненасыщенных центров поверхности, не превышает нескольких атомных процентов. При относительно большом (более 10%) содержании катионов алюминия происходит частичное блокирование поверхности частиц ZrO_2 сегрегированными оксидно-алюминиевыми кластерами [35]. В случае катионов кальция и стронция увеличение их содержания приводит к реконструкции поверхностного слоя частично, стабилизированного ZrO_2 , в структуру типа перовскита. Это сопровождается падением поверхностной концентрации как Бренстедовских, так и Льюисовских кислотных центров [30-32]. Снижается активность в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота пропаном, особенно при высоких температурах (Табл. 1). В то же время, для более крупных катионов бария такая реконструкция энергетически невыгодна [30], поэтому активность растет с увеличением содержания данного катиона (Табл. 1).

Для частично стабилизированного ZrO_2 значительную роль играет также релаксация координационных полиэдров в структуре флюорита при введении допирующих катионов, отличающихся по размерам от катиона циркония. Это отражается в средней прочности связи цирконий-кислород и, следовательно, в прочности связи и реакционной способности ключевых интермедиатов – нитрит-нитратных комплексов. Так, в [16] показано, что в ряду $Sr < Ca < Ba$ для образцов ZrO_2 с малым (5%) содержанием допирующего щелочноземельного катиона, чем выше заряд на координационно-ненасыщенном катионе циркония (оцененный по величине константы

Таблица 1. Кинетические параметры реакции селективного восстановления NO_x пропаном в избытке кислорода [30].

Кинетические параметры	Содержание щелочноземельного катиона (ат.%)									
	Ca				Sr			Ba		
	1.5	5	10	25	2	5	10	5	10	25
E_a , ккал/моль	34	16	13.0	9.0	28	30	20	20	22	18
$K \times 10^3$, 450 C	1.3	3.0	2.9	3.6	2.4	3.4	1.56	1.18	2.5	3.9
$K \times 10^3$, 550 C	20	12	9	6	21	40	10	5	15	17

$$[K] = \text{см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}. W = KC_{NO}. [C_{NO}] = \text{молекул}/\text{см}^3.$$

триплетного расщепления спектра ЭПР нитроксильного радикала ТЕМПО), тем выше термическая стабильность (температура максимума пика термодесорбции) нитратных комплексов. Как следует из данных Табл.1, в этом же ряду снижается и удельная каталитическая активность при 450°C . По всей видимости, прочность связи нитратных комплексов с поверхностью зависит не только от эффективного заряда катиона циркония, но и от прочности связи с ним кислорода поверхности, входящего в состав таких комплексов. Для оценки прочности связи кислорода поверхности рассматриваемых трудно восстанавливаемых оксидов сложно использовать такие традиционные методы, как ТПД кислорода и ТПВ водородом. В то же время, метод масс-спектропии вторичных ионов позволяет оценить

относительную прочность связи кислород – катионы по соотношениям интенсивностей ионных токов, соответствующих фрагментам Me^+ и MeO^+ . (Табл. 2). Указанные параметры не позволяют сопоставлять свойства систем качественно разного химического состава. Однако, они отражают относительное изменение энергетических характеристик кислорода поверхности при варьировании содержания промотора [30].

Таблица 2. Относительная интенсивность ионных токов как мера прочности связи Me-O (Zr-O).

Отношение (R) или его логарифм (logR) ионных токов	Содержание щелочноземельного катиона (ат.%)								
	Ca			Sr			Ba		
	5	10	25	2	5	10	5	10	25
$R(ZrO^+/Zr^+)$	0.87	0.80	0.67	0.72	0.72	0.72	0.61	0.65	0.80
$\log R(MeO^+/Me^+)$	-2.1	-2.8	-3.2	-1.7	-0.65	-2.2	-1.4	-1.5	-1.7

В общем случае энергия связи Zr-O зависит от двух факторов, влияющих на длину связи: (i) изменение координационного числа; (ii) деформация координационного полиэдра без изменения координационного числа. В последнем случае чем меньше длина связи, тем больше ее прочность. Только для системы Ba-ZrO₂ энергия связи Zr-O увеличивается с содержанием MeO. В этом случае более массивный катион Ba расталкивает окружающие его анионы, уменьшая их расстояние до катионов Zr и увеличивая прочность связи Zr-O. Для системы Ca-PSZ происходит, наоборот, стягивание анионов кислорода вокруг относительно малого катиона Ca, что увеличивает расстояние Zr-O в соседних полиэдрах и снижает прочность соответствующей связи. Промежуточная ситуация реализуется для образцов, стабилизированных Sr.

Сопоставление данных двух таблиц позволяет объяснить наблюдаемые кинетические закономерности. Так, для Ca-ZrO₂ реконструкция поверхностного слоя протекает легче всего [30]. Поэтому увеличение содержания кальция сопровождается уменьшением энергии связи Zr-O на поверхности, что должно приводить к снижению прочности связи нитратов. С увеличением содержания промотора снижается энергия активации реакции, а низкотемпературная активность растет. Таким образом, для данной системы в области относительно низких температур энергетика связи Zr-O более важна для катализа, чем число координационно-ненасыщенных катионов поверхности, падающее с ростом содержания Ca. В то же время, высокотемпературная активность снижается с ростом содержания Ca, вследствие уменьшения покрытия поверхности ключевыми интермедиатами – нитратными комплексами. Другая тенденция наблюдается для системы Ba-PSZ, где реконструкция поверхностного слоя отсутствует. В этом случае энергия активации реакции практически постоянна, и скорость реакции увеличивается с ростом содержания Ba. Данный результат коррелирует с увеличением числа поверхностных кислородных вакансий. Более сложное поведение наблюдается для Sr-PSZ: с увеличением содержания Sr активность сначала растет, затем падает. Эти особенности согласуются с промежуточной тенденцией к реконструкции поверхностного слоя для исследуемой системы.

Процесс активации углеводородов на рассматриваемых оксидах вряд ли лимитирует процесс СКВ оксидов азота, по крайней мере, при относительно малых нагрузках. Наиболее очевидно этот вывод следует из сопоставления рядов удельных активностей катализаторов в реакции селективного восстановления оксидов азота и полного окисления (рис. 3 и 4). При близких удельных скоростях полного окисления бутана активность Al₂O₃ и оксидов циркония в реакциях СКВ существенно различается. Не

исключено, что для этих систем общая скорость процесса может лимитироваться стадией образования нитрит-нитратных комплексов, а скорость этой стадии существенно зависит от природы координационно-ненасыщенных центров поверхности и их концентрации [29, 33].

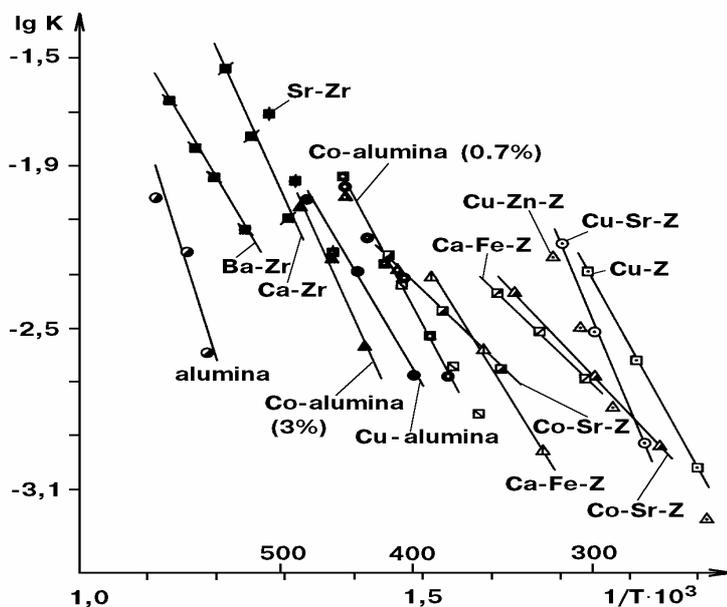


Рис. 3. Температурные зависимости эффективных констант первого порядка для реакции СКВ оксидов азота пропаном для катализаторов разного типа. . Обозначения и состав стандартной реакционной смеси как на рис. 1-2.

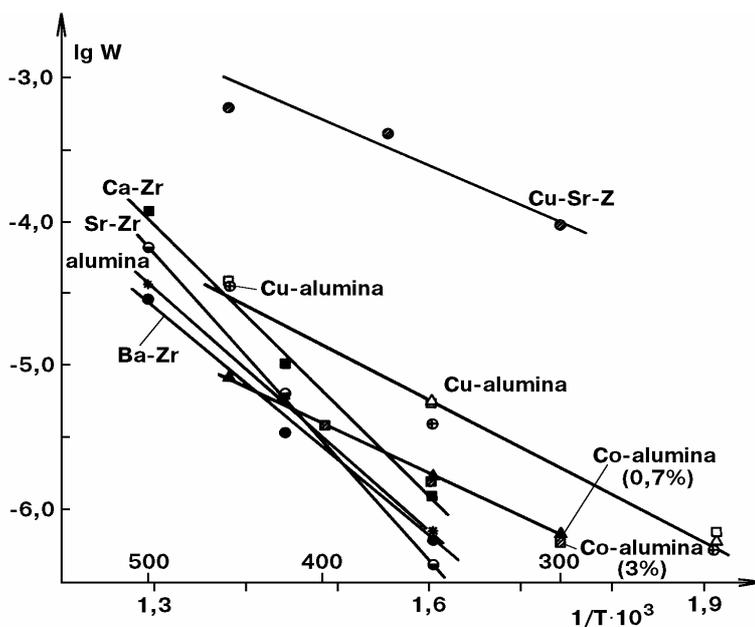


Рис. 4. Температурная зависимость удельной скорости реакции полного окисления бутана ($\text{см}^3/\text{м}^2\text{мин}$) в проточно-циркуляционной установке (смесь 0.2% в воздухе) для разных типов катализаторов.

2.1.2. Кластерирование катионов переходных металлов и реальная структура активного компонента на носителе

Для катионов переходных металлов на носителях – Al_2O_3 и ZrO_2 [29,33,35, 38-40], а также введенных в катионзамещенные цеолиты [15,23,24,28], область эффективной работы в реакциях селективного восстановления оксидов углеводородами смещается к низким температурам (рис. 1, 3-5). Это явление определено связано с увеличением скорости активации углеводородов (рис. 4) по более эффективному окислительному маршруту с образованием радикалов или продуктов селективного окисления с участием кислорода, локализованного на катионах переходных металлов [15,19,22,23,29,33]. С другой стороны, более эффективное низкотемпературное селективное восстановление оксидов азота углеводородами на промотированных катионами переходных металлов носителях коррелирует с меньшей прочностью связи и, следовательно, большей реакционной способностью нитрит-нитратных комплексов [12, 15, 22, 33]. Несомненно, что для данных систем активным центром является катион переходного металла. Реакционная способность локализованных на нем реагентов зависит от характера ближайшего окружения такого катиона, определяемого свойствами носителя и степенью кластерирования катионов на данном носителе.

Как правило, для Al_2O_3 , в сравнении с катионами на других указанных выше типах носителей, катионы переходных металлов проявляют заметную активность при более высоких температурах. При этом достигаются более высокие степени конверсии NO_x . Увеличение содержания катионов Cu и Ni на Al_2O_3 приводит к смещению максимума активности в область низких температур [29, 33, 38, 40]. Увеличение содержания катионов переходных металлов на поверхности приводит к росту степени кластерирования данных систем, вплоть до образования наночастиц дисперсных оксидов.

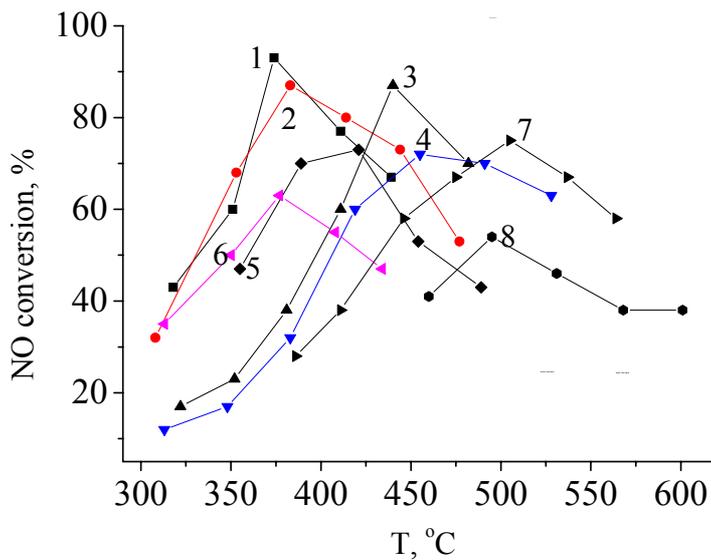


Рис. 5. Температурная зависимость конверсии NO в N₂ на образцах CuO/Al₂O₃-ZrO₂ (кривые 1-6) и CuO/Al₂O₃ (кривые 7-8). Содержание Cu 1 вес. % (кривые 7-8); 2 вес.% (кривые 1-4, 6) и 4% (кривые 5). Объемная скорость GHSV – 13000/ч (кривые 5 и 8) и 4000/ч во всех других случаях. Содержание Al₂O₃ в ZrO₂ (вес. %): 1-1, 2- 5, 3-6 -10.

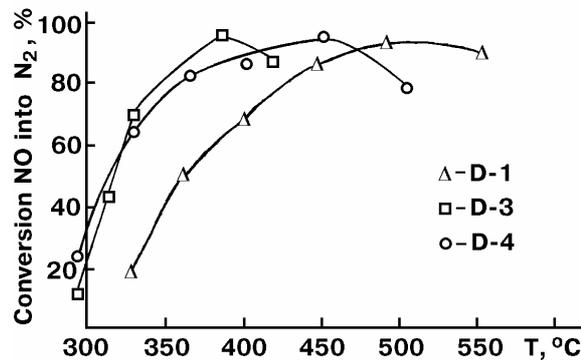


Рис. 6. Влияние содержания Cu в катализаторе Sr-Cu-ZSM-5 на конверсию оксидов азота в СКВ пропаном при стандартном составе реакционной смеси. Содержание меди (вес. %): 1 (D-1), 2 (D-3) и 5 (D-4).

Связанное с этим увеличение скорости нецелевой реакции глубокого окисления (сжигания) углеводородов приводит к падению содержания восстановителя в слое катализатора. Массивные оксиды переходных металлов - хорошие катализаторы реакций глубокого окисления - практически не ведут реакции СКВ оксидов азота углеводородами (см. обзоры 1-9). Однако, повышение содержания катионов Со на поверхности

Al_2O_3 , даже в области малых концентраций [34], приводит к снижению удельной скорости реакции СКВ оксидов азота (рис. 3) при сохранении того же уровня удельной скорости глубокого окисления (рис. 4). Такие же явления наблюдались в случае катионов кобальта и для некоторых образцов цеолитов ZSM-5 [34]. Очевидно, все эти особенности связаны со спецификой структуры кластеров катионов переходных металлов на поверхности различных носителей, зависящей как от природы катиона, так и от структуры поверхности носителя.

Проблемы кластерирования катионов переходных металлов на поверхности носителей на основе Al_2O_3 и ZrO_2 изучали на примерах оксидномедной, оксидноникелевой и оксиднокобальтовой систем.

Детальное исследование *оксидномедной системы на Al_2O_3 и ZrO_2* с использованием методов ТЕМ, РФЭС, ЭСДО, ЭПР, ИКС адсорбированной молекулы - теста СО, позволило выделить несколько типов центров на поверхности оксидных носителей [53, 54]: изолированные катионы меди (Cu^{2+}); двумерные кластерные образования, локализованные на наиболее развитых гранях Al_2O_3 типа (110); трехмерные кластеры со структурой типа NaCl, локализованные на слабо представленных гранях Al_2O_3 типа (100), его неоднородностях типа поверхностных ступенек, а также на наиболее развитых гранях типа (111) кубического ZrO_2 . Концентрация изолированных катионов очень мала (не более нескольких процентов от монослоя) и быстро падает с ростом содержания активного компонента. Данные центры могут представлять собой катионы меди (Cu^{2+}), внедренные в катионные вакансии на поверхности носителя. В соответствии с данными ЭПР [54], они имеют координацию типа плоского квадрата или искаженного октаэдра. На поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катионы меди присутствуют обычно в виде плоских двумерных кластеров, которые покрывают основную часть поверхности шпинельного носителя, представленную в основном гранями типа (110). Как следует из строения

данных граней, катионы Cu^{2+} , входящие в состав таких кластеров, координированы 4 атомами кислорода носителя в плоскости поверхности, одним атомом кислорода в подповерхностной позиции и одним прочносвязанным мостиковым кислородом в надповерхностной позиции. В результате такие катионы меди координационно насыщены и не способны удерживать СО даже при температуре жидкого азота. Только термовакуумная обработка или высокотемпературное восстановление в СО приводят к удалению такого кислорода с образованием координационно - ненасыщенных катионов меди (1+), способных удерживать СО даже при комнатной температуре. Сходная локальная структура кластеров, согласно данным EXAFS [15], имеет место и для Cu-ZSM-5 с высокими степенями обмена. Есть и существенное различие. Для медь-замещенных цеолитов весь кислород в экваториальных позициях кластеров является вне решеточным. Он может быть относительно легко удален путем восстановления H_2 с образованием металлической Cu, хотя это происходит труднее, чем восстановление изолированных катионов или трехмерных оксидных кластеров. Оксидномедные кластеры на поверхности Al_2O_3 содержат катионы меди, внедренные в катионные вакансии носителя, и относительное содержание вне решеточного кислорода существенно меньше. В принципе, это означает большую стабильность степени окисления (1+) для последнего случая, и большую среднюю прочность связи кислорода в координационной сфере Cu. Даже для вне решеточного мостикового кислорода энергия связи на ~ 70 кДж/моль больше в случае кластеров на Al_2O_3 [15,54]. Симбатно с прочностью связи Cu - O изменяется и термическая стабильность локализованных на таких кластерах мостиковых нитратных комплексов: при одинаковых скоростях нагрева для Cu-ZSM-5 температура максимума десорбции $\sim 400^\circ\text{C}$, а для $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 480^\circ\text{C}$ [15, 16].

Наиболее интересными структурами на поверхности оксидных носителей являются трехмерные кластеры катионов меди, представляющие собой предшественников фазы оксида меди. Характерной особенностью таких структур является легкая потеря кислорода при вакуумной тренировке или под воздействием СО даже при температуре жидкого азота [53, 54]. Для Al_2O_3 концентрация таких кластеров невелика, и общее число входящих в них центров не превышает нескольких процентов монослоя. В то же время, для массивных флюоритоподобных (ZrO_2) носителей основная часть катионов меди находится в составе таких кластеров. Легкость их восстановления в первую очередь определяется метастабильной структурой (вероятно, типа NaCl), что позволяет образовываться связям Cu - Cu при удалении кислорода, облегчая его отрыв. Легкость восстановления таких структур коррелирует с меньшей прочностью связи с ними нитратных комплексов, десорбирующихся при температурах $\sim 380^\circ C$ [54].

Для катионов меди, нанесенных на ZSM-5 [15, 23, 28], Al_2O_3 или ZrO_2 [33, 34, 35, 48, 49], среднетемпературная ($\sim 350^\circ C$) каталитическая активность в реакции СКВ NO_x пропаном возрастает с увеличением содержания активного компонента (рис. 6) до появления фазы оксида меди (содержание не более 5 вес. % меди). В данной реакции важны как центры стабилизации нитратных комплексов, так и центры активации углеводородов. В медьзамещенных цеолитах обе функции выполняют плоские кластеры [15]. В оксидной медноалюминиевой системе возможно разделение функций между кластерами разного типа: двумерные кластеры стабилизируют нитратные комплексы, трехмерные, имеющие высокую степень координационной ненасыщенности даже в присутствии кислорода в газовой фазе, и содержащие слабосвязанный кислород, преимущественно активируют углеводороды. Поскольку концентрация кластеров обоих типов растет с ростом концентрации активного компонента, наблюдается и

рост удельной каталитической активности в реакции СКВ оксидов азота пропаном. Меньшая прочность связи кислорода с трехмерными оксидномедными кластерами явно коррелирует с более низкими температурами эффективной работы катионов меди на поверхности ZrO_2 (температура максимальной конверсии оксидов азота $\sim 300-350^\circ\text{C}$) по сравнению с оксидной медноалюминиевой системой (температура максимальной конверсии $\sim 500-600^\circ\text{C}$, в зависимости от состава реакционной смеси, рис. 7). В этом отношении система Cu-ZrO_2 близка по своей эффективности к системе Cu-ZSM-5 [33, 35]. В то же время, удельная каталитическая активность катионов меди на оксидноалюминиевом носителе как в реакции СКВ оксидов азота (рис. 3), так и в реакциях полного окисления углеводородов молекулярным кислородом (рис. 4) значительно уступает активности катионов меди в цеолитах (см. также [15, 33]). Учитывая близкие энергии активации обеих реакций для катионов меди на разных носителях (рис. 3 и 4), можно полагать, что различие в эффективности в основном определяется существенно большей долей координационно-ненасыщенных катионов меди для малых кластеров в каналах цеолита в сравнении с протяженными эпитаксиальными двумерными кластерами на поверхности Al_2O_3 .

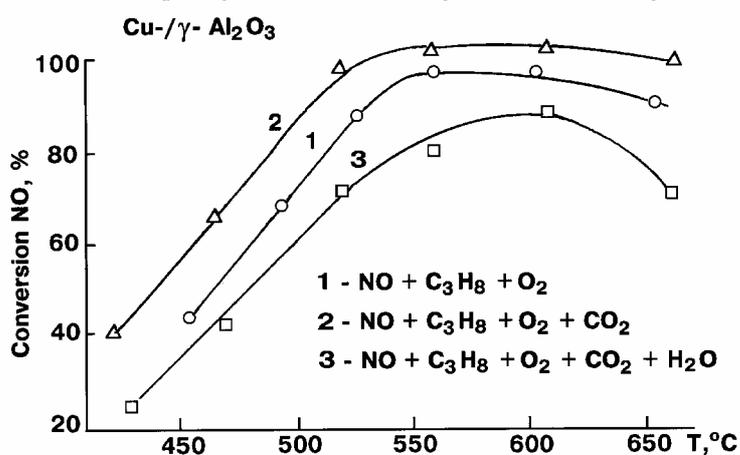


Рис. 7. Влияние добавления CO_2 (10 %) и воды (3%) к стандартной реакционной смеси на степень конверсии оксидов азота в процессе СКВ.

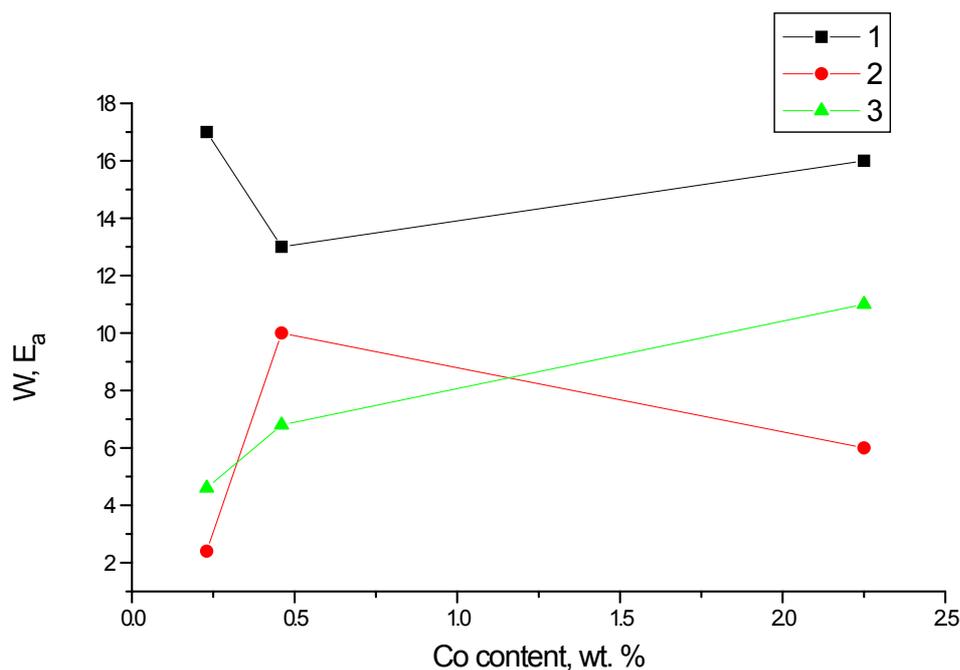


Рис. 8. E_a (ккал/моль)-1; удельная скорость СКВ NO метаном при 210 С ($[W]= 10^{11}$ молекул NO/м²с) -2, и 400 С ($[W]= 10^{13}$ молекул NO/м²с) -3, в зависимости от содержания Co в Co-ZSM-5.

Специфической особенностью катионов меди, фиксированных на поверхности наноразмерных столбиков ZrO_2 в столбчатых глинах [38-41, 44], является их внедрение внутрь таких наночастиц, что обусловлено рыхлой структурой последних. В результате тенденция к образованию трехмерных оксидномедных кластеров выражена существенно слабее, чем для массивных флюоритоподобных систем, что отражается в существенно большей средней прочности связи кислорода и его меньшей реакционной способности по отношению к активации углеводородов. Большая координационная насыщенность катионов меди приводит также к доминированию адсорбции оксидов азота в виде нитритных комплексов, легко десорбирующихся до 250°C [41]. Низкое покрытие поверхности этими ключевыми интермедиатами при более высоких температурах, когда скорость активации пропана становится заметной, приводит к подавлению маршрута СКВ. В результате при одном и том же содержании меди

активность ее катионов на поверхности массивного ZrO_2 в реакции СКВ NO_x пропаном существенно превосходит активность катионов меди, внедренных в наночастицы ZrO_2 в столбчатых глинах.

Влияние природы носителя на каталитические свойства катионов меди в реакции СКВ оксидов азота пропиленом в избытке кислорода проявляется аналогичным образом [29].

Для катионов кобальта в цеолите ZSM-5 удельная каталитическая активность в реакции СКВ оксидов азота пропаном [15, 34] и метаном [15] в области температур $\sim 400^\circ C$ растет с ростом содержания Со (см., например, рис. 8). По данным EXAFS [15], наиболее вероятной структурой оксиднокобальтовых кластеров в цеолитах с относительно невысоким модулем $Si/Al \sim 17$ при содержании катионов кобальта до 2 вес. % являются цепочки тетраэдрически координированных катионов кобальта. В этом случае доля краевых координационно-ненасыщенных катионов кобальта, на которых могут локализоваться нитрит-нитратные комплексы, достаточно велика и слабо снижается с ростом его содержания. Однако, при более низких температурах ($210^\circ C$) удельная каталитическая активность в реакции СКВ NO_x метаном снижается при содержании активного компонента ниже 0,5 вес. % (рис. 8). С повышением содержания Со доля более прочно связанных и менее реакционноспособных мостиковых и бидентатных нитратных комплексов растет, а доля более реакционноспособных монодентатных нитратных комплексов снижается [22]. При большем цеолитном модуле ~ 25 избыточная агрегация катионов кобальта в образцах с его повышенным содержанием приводит к снижению удельной активности в реакции СКВ NO_x пропаном при всех температурах [34].

Для катионов кобальта на оксидноалюминиевом носителе повышение концентрации Со от 0,7 до 3% приводило к существенному снижению удельной каталитической активности в реакции СКВ NO_x

пропаном (рис. 3) при практически постоянной скорости активации углеводородов в присутствии молекулярного кислорода (рис. 4). Это позволяет исключить такую тривиальную причину снижения активности в целевой реакции, как доминирование маршрута полного окисления углеводорода молекулярным кислородом. Сходные закономерности наблюдались в [56]. Авторы [56] на основании дополнительных данных о координации катионов кобальта, полученных с помощью ЭСДО, выдвинули предположение, что активность в селективном восстановлении оксидов азота определяется только октакоординированными в условиях контакта с окружающей средой катионами кобальта. Поверхностные кластеры CoO катализируют полное окисление углеводородов, а тетракоординированные катионы внедрены в подповерхностный слой и неактивны. Тем не менее, такое предположение явно не объясняет снижения скорости окисления углеводородов при увеличении концентрации Co , и, следовательно, размеров кластеров CoO . Кроме того, авторы [56] наблюдали увеличение активности и селективности расходования пропилена на восстановление оксидов азота после высокотемпературного (800°C) прокаливания образцов, когда, по их данным, происходит увеличение концентрации тетракоординированных катионов кобальта. Более вероятно, что активность в полном окислении углеводорода молекулярным кислородом обусловлена малыми кластерами тетра- и октакоординированных катионов на гранях типа (111) и (100), соответственно, которые образуются уже при самых малых концентрациях активного компонента. Подтверждением служит тот факт, что прочность связи кислорода с такими кластерами минимальна по сравнению со всеми другими типами структур катионов кобальта на носителе. При объяснении падения активности в СКВ с ростом степени покрытия поверхности катионами кобальта следует принять во внимание специфику механизма реакции СКВ на оксиднокобальтовых системах, когда в присутствии

оксида азота в реакционной смеси углеводород активируется непосредственно на нитрит – нитратных комплексах [15]. Поскольку изолированные катионы могут координировать нитритные и монодентатные нитратные комплексы, можно полагать, что каталитическая активность в реакции СКВ NO_x пропаном на оксидной алюмокобальтовой системе определяется такими промежуточными прочносвязанными соединениями. Ситуация различна для катионов кобальта на Al_2O_3 и ZSM-5, в последнем случае в близкой области температур активность в реакции восстановления оксидов азота пропаном определяется бидентатными нитратными комплексами [15, 22]. Различие в природе наиболее активных форм прочносвязанных промежуточных комплексов для этих двух типов носителей определяется, в первую очередь, увеличением прочности связи $\text{Co} - \text{O}$ для оксидной кобальт - алюминиевой системы, вследствие преимущественного координирования катионов анионами носителя. В результате бидентатные нитратные комплексы, локализованные на эпитаксиальных шпинельных кластерах CoO , становятся прочносвязанными и малореакционноспособными в области температур ниже 500°C . В то же время, возрастание прочности связи нитритных и монодентатных нитратных комплексов делает их достаточно стабильными при рассматриваемых температурах реакции. Это предположение согласуется с результатами [56], подтвердившими устойчивость в условиях реакции нитрит - нитратных комплексов, стабилизированных на катионах кобальта.

Таким образом, различие природы активных центров реакции СКВ для нанесенных на Al_2O_3 оксидномедных (кластеры двух типов) и оксиднокобальтовых (в основном изолированные тетракоординированные катионы кобальта) систем определяется как различием прочности связи металл - кислород, так и различием механизма реакции. Большую роль играет также влияние матрицы на прочность связи кислорода с катионами

меди и кобальта, и, следовательно, на прочность связи и реакционную способность нитрит - нитратных комплексов.

Для катионов никеля на поверхности ZrO_2 подробные исследования, проведенные в [29, 38, 40], показали, что в реакциях СКВ оксидов азота пропиленом наиболее активны и селективны изолированные катионы никеля, по всей видимости, внедренные в поверхностные вакансии носителя. Вследствие достаточно высокой прочности связи кислорода с такими катионами, максимум скорости восстановления смещен в область высоких ($400^\circ C$) температур. Кластеризованные октакоординированные катионы-предшественники фазы оксида никеля способны вести катализ при более низких температурах за счет более высокой реакционной способности связанного с ними кислорода. Однако, максимум конверсии CO в этом случае ниже вследствие интенсивного сжигания пропилена.

2.2. Регулирование свойств катализаторов селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода, содержащих катионы переходных металлов, путем введения промотирующих добавок.

2.2.1. Оксидные добавки

Перспективность такого подхода показана в первых работах японских исследователей [57]: добавление катионов щелочноземельных и редкоземельных металлов в цеолиты, содержащие катионы переходных металлов, позволило существенно расширить интервал рабочих температур и повысить селективность использования углеводорода. Предполагалось, что это происходит в основном за счет простого подавления маршрута полного окисления углеводородов молекулярным кислородом [57, 58]. Однако, такие эффекты могут достигаться также и за счет стабилизации интермедиатов маршрута СКВ, включая нитрит-нитратные комплексы и продукты их восстановительного превращения,

содержащие атомы N и С. Этот подход практически не исследован в известных работах.

Положительный эффект применения промоторов также связан с подавлением деалюминирования цеолита в присутствии паров воды при повышенных температурах. Известно, что деалюминирование ведет к потере активности за счет дестабилизации катионов переходных металлов и сегрегации их с образованием частиц оксидов. В этом случае существенную роль играет уменьшение концентрации протонов, связанных с брэнстедовскими кислотными центрами, которые и ответственны за деалюминирование [58], что особенно важно для медь-замещенных цеолитов. Для кобальт-замещенных цеолитов проблема деалюминирования менее существенна, поскольку сами катионы кобальта резко увеличивают гидротермальную стабильность цеолита ZSM-5 [59]. Тем не менее, и для кобальтзамещенных цеолитов дополнительное введение катионов лантана [60] повышало гидротермальную стабильность и активность.

При разработке любых реальных катализаторов на основе катионзамещенных цеолитов необходимо учитывать влияние связующего, используемого либо при нанесении цеолитов на керамические или металлические блоки из суспензии, либо при экструзии массивных образцов в виде гранул или блоков. В качестве такой связки наиболее часто использовался пептизированный в кислых растворах гидроксид алюминия. Однако использование такой связки для цеолитсодержащих катализаторов приводит к их дезактивации вследствие миграции катионов алюминия в каналы цеолита и нейтрализации брэнстедовских кислотных центров или образования льюисовских центров [61]. Очевидно, этот фактор и является одной из причин существенного снижения активности блочных катализаторов на основе медьзамещенных цеолитов по сравнению с порошком цеолита. Понятно, что при подборе и введении

промоторов в катализаторы СКВ оксидов азота на основе катионзамещенных цеолитов необходимо учитывать подобные эффекты.

Исходя из определяющей роли нитрит - нитратных комплексов в маршруте реакции СКВ - НС, было выдвинуто предположение о возможности их стабилизации на поверхности при повышенных температурах за счет введения катионов щелочноземельных металлов, а также цинка, что позволит обеспечить их высокую активность при больших нагрузках. Действительно, эти предположения оправдались для всех трех типов катионов переходных металлов. Сопоставление данных по ТПД оксидов азота [12, 15, 24, 25] показало, что введение катионов щелочноземельных металлов практически не меняет положение термодесорбционного пика, соответствующего разложению нитратных комплексов, однако в несколько раз увеличивает покрытие ими поверхности. Это может указывать либо на то, что прочность связи нитратных комплексов с катионами переходных металлов и промоторов близки, либо на то, что нитратные комплексы на этих двух типах центров находятся в равновесии друг с другом, по крайней мере, при повышенных температурах.

В отсутствие оксида азота в газовой фазе скорость окисления углеводорода молекулярным кислородом практически не изменилась при введении таких промотирующих добавок, как Sr и Zn, что указывает на отсутствие блокирования катионов переходных металлов промотирующими катионами, равно как и на отсутствие существенного изменения прочности связи кислорода с активными центрами. Эти результаты опровергают предположение [57] о простом подавлении маршрута полного окисления.

Для понимания природы влияния промоторов весьма важно то обстоятельство, что в низкотемпературной области (200-300°C) для Cu- и Co-замещенных цеолитов при введении основных катионов наблюдается

некоторое повышение эффективной энергии активации реакции СКВ и снижение активности (Рис. 3).

Активность немодифицированных образцов в этой области температур в существенной мере зависит также от нитритных комплексов, стабилизированных на изолированных катионах переходных металлов и ведущих процесс СКВ с меньшей энергией активации [15]. Можно полагать, что введение промотора способствует образованию бидентатных или мостиковых нитратов, стабилизированных на двух типах катионов. Сопоставление данных ТПД для Cu-ZSM-5 и Co-ZSM-5 [12, 15, 24, 25, 57, 63] показывает, что введение катиона Sr на самом деле приводит к уменьшению низкотемпературного плеча на высокотемпературном пике выделения NO_x . Такое изменение может быть вызвано снижением покрытия поверхности нитритными комплексами, связанными с изолированными катионами Cu и Co.

Рассмотренный механизм влияния модифицирующих катионов на активность и селективность цеолитов, содержащих катионы переходных металлов, явно не единственный. Во-первых, сами катионы промоторов способны стабилизировать на себе моно- или бидентатные нитрит - нитратные комплексы, которые могут быть ответственны за каталитическую активность в той или иной области температур. Например, когда катионы железа были введены в решетку Fe-ZSM-5 в процессе гидротермального синтеза, судя по ТПД спектру [12, 25], прочные формы адсорбции оксидов азота представлены только нитритными комплексами, разлагающимися с выделением NO_2 . Введение Ca не приводит к появлению бидентатных нитратных комплексов, стабилизированных на паре разнотипных катионов. Поэтому можно полагать, что для данной системы расширение интервала рабочих температур связано, в первую очередь, с появлением реакционноспособных при более высоких

температурах нитритных комплексов, адсорбированных на катионах кальция.

Другой механизм действия промотора реализуется в случае введения Sr в Cu-ZSM-5. Наблюдается появление активности данной системы в реакции СКВ NO_x метаном [25]. Низкая стационарная селективность расходования CH_4 на восстановление NO_x для непромотированного образца Cu-ZSM-5 объясняется, в первую очередь, неспособностью катионов меди в плоскоквадратной координации удерживать в аксиальных позициях нитрометан и продукты его последующего превращения - нитрилы и изоцианаты, обеспечивающие реализацию маршрута селективного восстановления оксидов азота [22, 23]. Введение основных катионов стронция, более способных к удерживанию анионов CN^- и NCO^- , чем катионы меди, в данном случае и обеспечивает их относительную стабилизацию, необходимую для протекания их последующего взаимодействия со слабосвязанными компонентами реакционной смеси или гидролиза, т.е. реализации маршрута спаривания атомов азота.

2.2.2. Добавка благородных металлов

Для катионов Cu и Co на поверхности мезопористых носителей на основе частично стабилизированного ZrO_2 исследовано влияние добавок Ag на активность в реакции СКВ NO_x пропаном, пропиленом и деканом [33, 38, 40]. Существенный эффект обнаружен только в тех случаях, когда метод приготовления обеспечивал сильное взаимодействие металлического и оксидного компонента, т.е. образование смешанных кластеров. Такое взаимодействие способствует снижению прочности связи кислорода и нитрит - нитратных комплексов, что повышает их реакционную способность. В этом случае для всех трех реакций уровень активности при умеренных (250-350°C) температурах приближался к активности наиболее эффективных Cu-содержащих систем: Cu-ZSM-5, Cu-

сульфатированный ZrO_2 , Cu-цеолит бета. При СКВ NO_x пропиленом и деканом поверхность нанесенных оксидномедных систем в значительной степени зауглерожена. Введение Ag повышает окислительную способность поверхности и препятствует зауглероживанию.

Влияние добавок Pt на активность катионов меди в СКВ оксидов азота теми же тремя восстановителями изучено на примере систем на основе глин, пилларированных ZrO_2 [41]. Для данного смешанного активного компонента и выбранного метода его нанесения (последовательное нанесение сначала катионов меди, затем Pt) было показано, что кластеры Pt преимущественно фиксируются на катионах меди, частично экранируя их. Сильное взаимодействие между металлическим и оксидным компонентом приводит к изменению состояния Pt, делая ее более окисленной. Фиксация катионов меди на наночастицах ZrO_2 (столбиках) способствует ослаблению взаимодействия Pt со столбиками, предотвращая ее внедрение в объем наночастиц. Взаимодействие между Pt и катионами меди влияет на ее способность активировать углеводороды, поэтому снижается скорость окисления пропана молекулярным кислородом при его малой концентрации в смесях без оксида азота. Однако, смешанные кластеры Pt+ CuO_x намного менее чувствительны к негативному влиянию O_2 и NO на скорость окисления пропана в сравнении с чистыми компонентами. Увеличение степени окисления Pt снижает прочность связи нитрозиллов и способствует их окислению в реакционноспособные нитритные комплексы, мигрирующие на соседние катионы Cu^{2+} и Zr^{4+} . Активация УВ на атомах Pt с последующим взаимодействием активированных углеводородных фрагментов с нитрит-нитратными комплексами, локализованными на катионах меди на границе с кластерами Pt, является причиной повышенной низкотемпературной активности комбинированного активного компонента, локализованного на наночастицах ZrO_2 в столбчатых глинах.

Использование комбинированного активного компонента в столбчатых глинах при дополнительном модифицировании столбиков ZrO_2 катионами Ce и Fe [41, 48, 49] позволило обеспечить высокую степень СКВ NO_x деканом (рис. 9). Существенно, что высокая эффективность сохраняется в реальных смесях в присутствии воды и диоксида серы.

Однако пропилен – более эффективный восстановитель: конверсия оксидов азота выше в более широком температурном интервале и при повышенных нагрузках (рис. 10). Комбинированный активный компонент в смесях, содержащих высокие концентрации O_2 и H_2O , обеспечивает высокую (90-95%) селективность образования N_2 при минимальной (5-10%) селективности образования нежелательного побочного продукта – N_2O . В то же время, в сухих смесях, содержащих небольшой избыток O_2 (1-2%), селективность по N_2O достигала 30%.

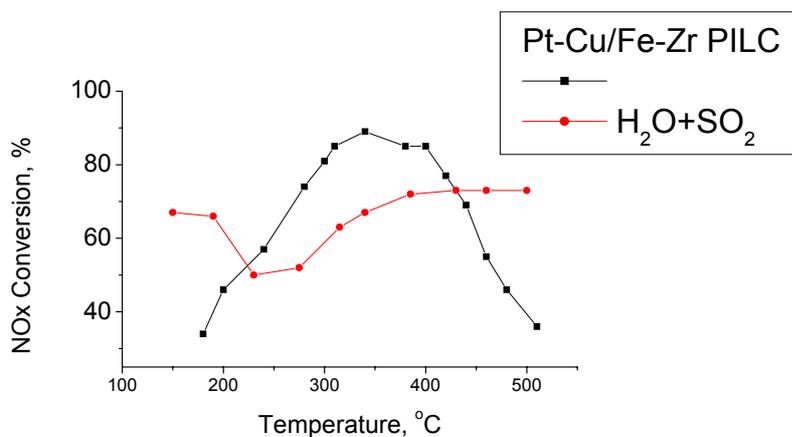


Рис. 9. Температурная зависимость степени превращения NO_x на катализаторе на основе пилларированной ZrO_2 монтмориллонитовой глине (Fe-Zr PILC) со смешанным (Pt-Cu) активным компонентом в СКВ NO деканом (0.15% NO и 0.05% декана в воздухе), в том числе с добавлением в смесь 3 % воды и 0.03% SO_2 .

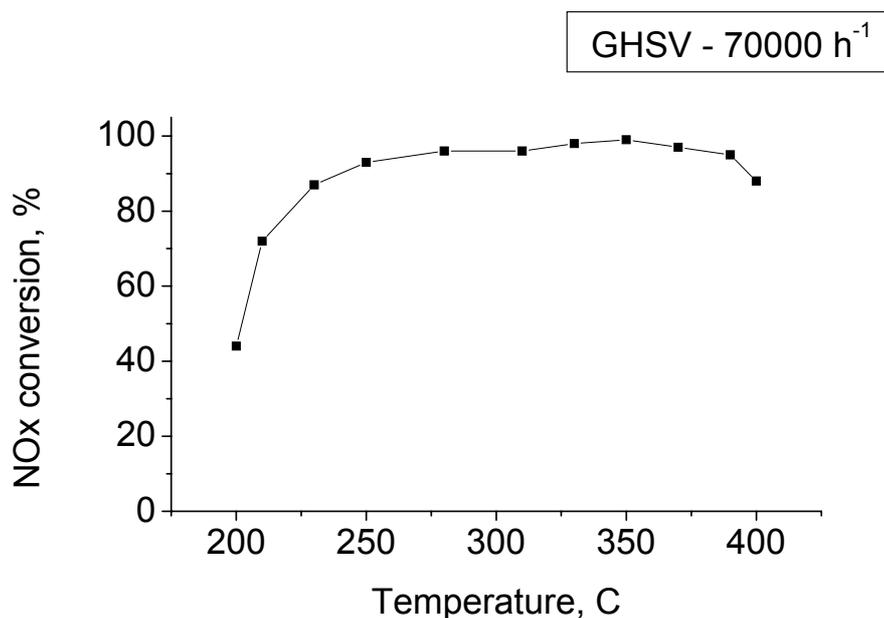


Рис. 10. Температурная зависимость степени превращения превращения NO_x на катализаторе на основе пилларированной ZrO_2 монтмориллонитовой глине (Fe-Zr PILC) со смешанным (Pt-Cu) активным компонентом в СКВ NO пропиленом. Состав смеси 0.15% NO, 0.14% C_3H_6 , 1% O_2 , 3 % воды и 0.03% SO_2 , объемная скорость подачи 70000/ч.

2.2.3. Комбинирование слоев катализаторов разных типов

Поскольку катализаторы на основе Pt и столбчатых глин активны в низкотемпературной области, а катализаторы на основе массивного ZrO_2 - в высокотемпературной, перспективным оказалось комбинирование этих типов катализаторов в расположенных последовательно слоях [48]. При размещении в лобовом слое более высокотемпературного катализатора для реакции СКВ NO_x пропиленом в избытке O_2 температурная область эффективного удаления NO_x существенно расширилась (рис. 11).

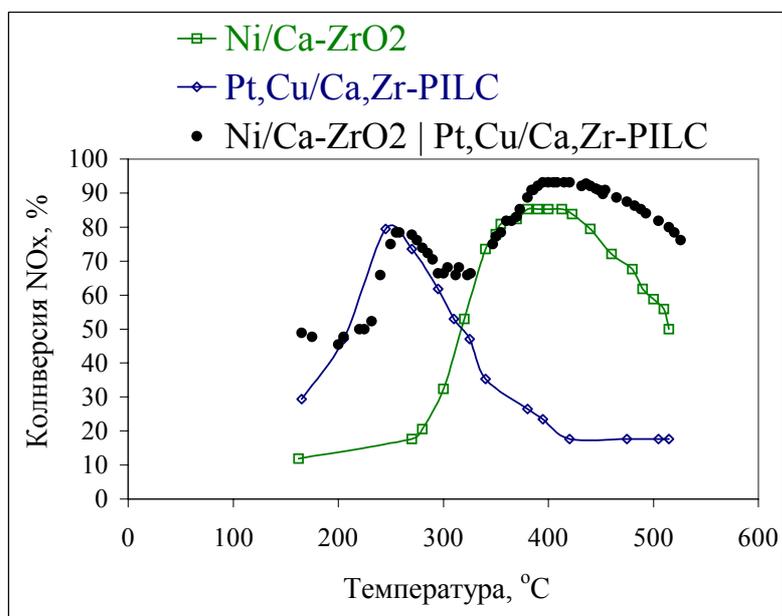


Рис. 11. Влияние комбинирования активных компонентов двух типов в каталитическом слое на конверсию оксидов азота в процессе СКВ пропиленом в избытке O_2 (29). Состав реакционной смеси 0.2% NO + 0.2% C_3H_6 + 2.5% O_2 , объемная скорость 9000 $ч^{-1}$.

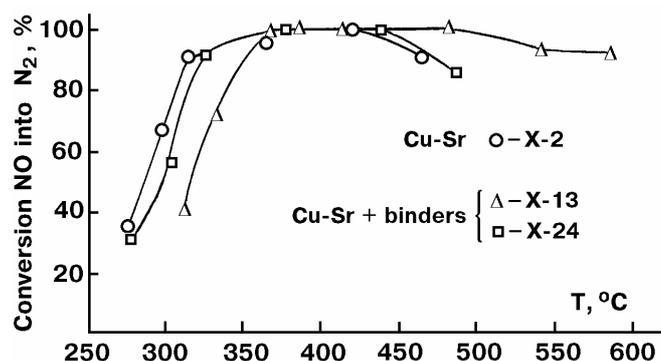


Рис. 12. Влияние связующего на активность модифицированного Sr катализатора Cu-ZSM-5 в СКВ NO_x пропаном. Стандартный состав реакционной смеси, нагрузка 4000/час.

2.2.4. Влияние связующего

Для промотированных образцов катион - замещенных цеолитов было подобрано связующее на основе алюмосиликатов [27, 28], позволяющее сформовать гранулы и массивные блоки при сохранении высокой производительности (Рис. 12). Отличительный признак таких систем - высокая конверсия NO_x при больших нагрузках в реальных смесях, содержащих высокие концентрации H_2O и SO_2 , типичных ядов для данной реакции (рис. 13). Степень конверсии NO_x не зависит от нагрузки для катализаторов, испытанных в виде фракции в зернистом слое, что, скорее

всего, связано с выравниванием профиля концентрации восстановителя - пропана по слою, приводящим к более эффективному восстановлению оксидов азота.

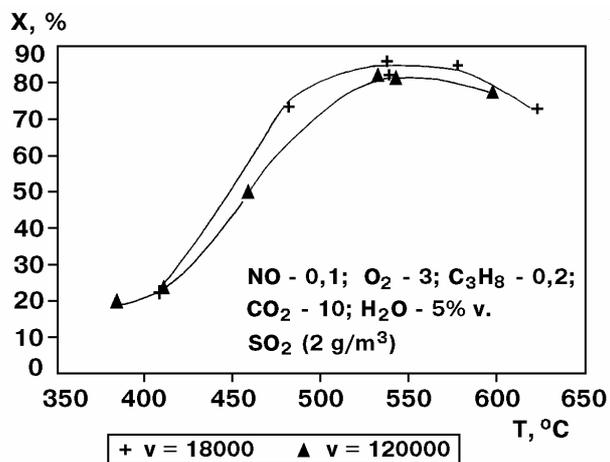


Рис. 13. Влияние нагрузки на конверсию NO_x при СКВ пропаном в избытке O_2 при близких к реальному составу реакционной смеси. Модифицированный Sr катализатор Cu-ZSM-5 сформован в виде блоков со связующим и испытан в виде фракции 0.5-1 мм.

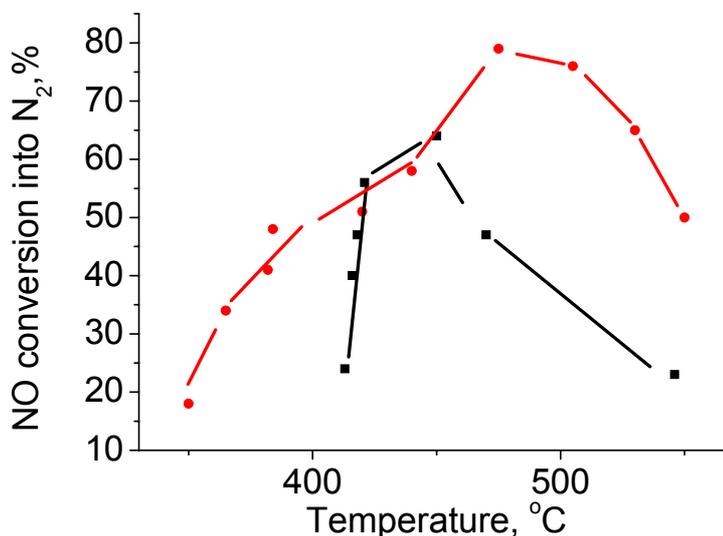


Рис. 14. Влияние Pd на эффективность работы блочных катализаторов на основе Со-замещенного цеолита ZSM-5. Испытание в виде фракции, состав реакционной смеси 0.02% NO, 0.4 % CH_4 , 16% O_2 , 2% H_2 , объемная скорость 12000/ч.

Высокая скорость активации пропана обеспечивается достаточно высоким (2-5 вес. %) содержанием активного компонента и сильным

кластерированием катионов меди. Активация менее реакционноспособного метана на нитратных комплексах, связанных с катионами кобальта, в смесях, содержащих воду, протекает недостаточно быстро (Рис. 14). Для повышения активности этой реакции в низкотемпературной области был использован прием введения небольших добавок Pd, способствующего эффективной активации метана. Это привело к расширению температурной области эффективной работы катализатора.

Цеолитсодержащие компоненты на основе системы Cu –Sr/ZSM-5 были нанесены на тонкостенные блоки из окисленной и термостабилизированной алюминиевой фольги и дополнительно промотированы Pd [63]. Испытания таких блоков в дизельном нейтрализаторе городского автобуса «Икарус» вместе с блочными катализаторами, предназначенными для удаления жидких частиц дыма, CO и углеводородов, оказались успешными: в течение, по крайней мере, 4 месяцев достигался уровень удаления оксидов азота не менее 50%.

Была разработана процедура нанесения систем на основе столбчатых глин и каркасных фосфатов циркония, содержащих катионы меди и промотированных Pt, на кордиеритовые тонкостенные блоки с плотностью 400 ячеек на квадратный дюйм. Для этого использовались суспензии активного компонента со связующим на основе гидроксида алюминия или оксинитрата циркония [49, 51]. Как следует из рис. 15 и 16, в СКВ NO_x деканом в избытке O₂, даже в смесях с большим содержанием воды, на микроблоках, испытанных в проточном реакторе, достигаются конверсии оксидов азота и декана, сопоставимые с лучшими результатами на нанесенных Pt катализаторах, разработанных корпорацией Мазда Мотор [64, 65]. В указанных катализаторах используется комбинация Pt, Rh и Ir, введенных в цеолит H-ZSM-5, который наносится на кордиеритовые блоки. При введении в качестве добавки CeO₂ конверсия оксидов азота

достигает 70% при испытании в режиме FTP. Однако старение катализатора в жестких условиях приводило к снижению показателей, по всей видимости, вследствие термодинамической нестабильности структуры цеолита. В то же время, для разработанных нами катализаторов такие явления не были отмечены.

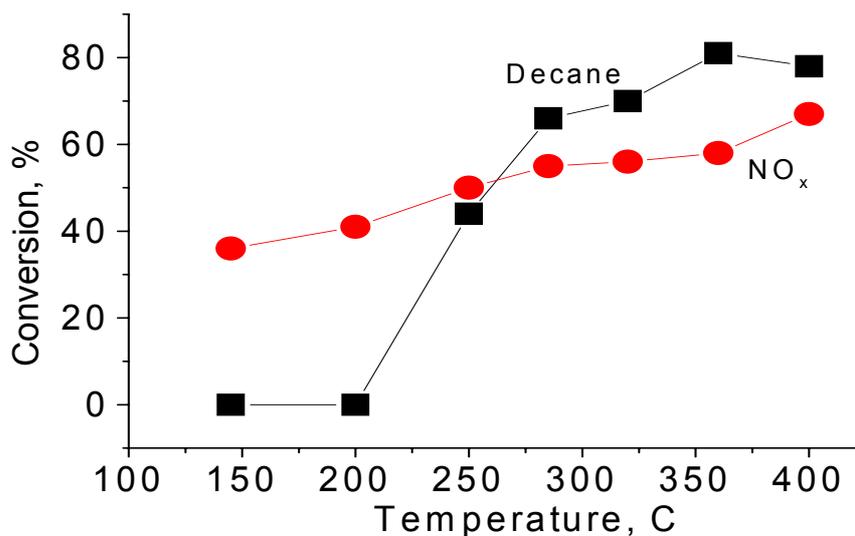


Рис. 15. Температурные зависимости конверсии декана и оксидов азота на микроблочном катализаторе (Pt-Cu/Zr PILC/кордиерит, связующее на основе алюмосиликатов) в СКВ оксидов азота деканом. Состав смеси: 0.05% декана, 0.1% NO, 10% H₂O и 10 % O₂ в гелии. Объемная скорость 25000/ч

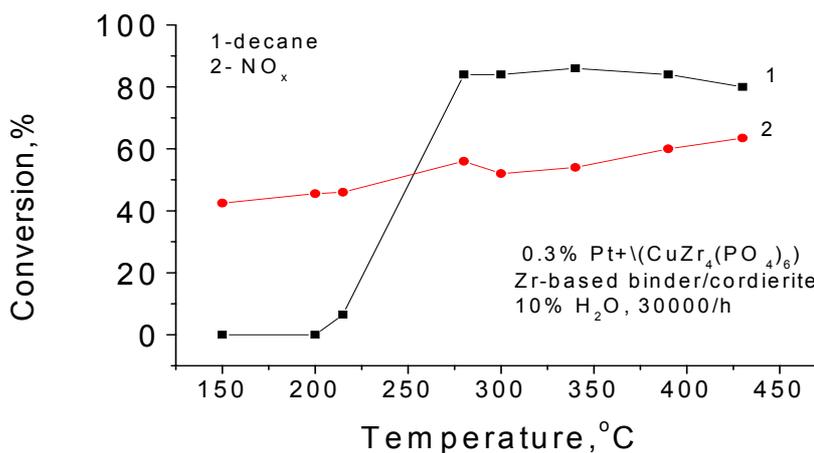


Рис. 16. Температурные зависимости конверсии декана и оксидов азота на микроблочном катализаторе Pt+ Cu-цирконий фосфат/кордиерит (связка на основе ZrO₂) в СКВ оксидов азота деканом. Состав смеси: 0.05% декана, 0.1% NO, 10% H₂O и 10 % O₂ в He. Объемная скорость 30000/ч

Заключение

Установление основных характеристик механизма реакции СКВ оксидов азота углеводородами в избытке кислорода позволило подойти к решению проблемы дизайна катализаторов данных процессов. Основными требованиями к активному компоненту являются сочетание двух функций: (i) обеспечение достаточной прочности связи ключевых интермедиатов, нитрит – нитратных комплексов, с активными центрами поверхности (следовательно, достаточно высоких покрытий в условиях реального катализа), (ii) высокой скорости активации углеводородов на таких центрах и эффективного взаимодействия активированных фрагментов с нитрит - нитратными комплексами. Регулирование свойств центров достигается путем изменения их химической природы (тип катиона переходного металла на поверхности носителя), ближайшего координационного окружения (определяется свойствами носителя или оксидной матрицы, а также степенью кластерирования катионов на носителе). Эффективными оказываются подходы, когда функции стабилизации нитрит - нитратных комплексов и активации углеводорода разделены между оксидными и металлическими составляющими наноструктурированного активного компонента. Применение этих критериев к активным компонентам на основе катионов Cu, Co, Ni и Fe, в том числе промотированных Ag или Pt, фиксированных на таких носителях, как высококремнистые цеолиты, частично стабилизированный ZrO_2 , пилларированные ZrO_2 природные глины, позволило создать системы, обладающие высокой активностью и селективностью в целевых реакциях при составах отходящих газов, близких к реальным. Для их практического использования разработаны методы нанесения этих активных компонентов на блочные носители сотовой структуры или формовки в виде блоков с использованием различных связующих. Данные катализаторы защищены патентами РФ.

Благодарность

Эта работа частично поддерживалась Минпромэнерго СССР, РАО ЕЭС РФ, РФФИ, ИНТАС (97-11720), Интеграционным проектом Президиума РАН 8.17. Авторы обзора искренне благодарны всем сотрудникам, принявшим участие в выполнении экспериментальных исследований и написании оригинальных статей и патентов.

Литература

1. M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu-u, N. Mizuno. *Shokubai (Catalyst)*, 1990, v. 32, p. 430-433.
2. M.Iwamoto. *Proc. Meeting of Catalyt. Technol. for Removal of Nitrogen Monoxide, Tokyo, 1990, p. 1*
3. W.Held, A.Koenig, *Ger. Offen., DE 3 642 018 (1987)*.
4. W.Held., A.Koenig, T.Richter, L.Puppe. *SAE Paper 900496 (1990)*.
5. M.Iwamoto, N.Mizuno; H.Yahiro. *In: New Frontiers in Catalysis (Proc. 10th Int. Congr. Catalysis), Akademiai Kiado, Budapest, 1993, part. B, p. 1285*.
6. M. Iwamoto. *In: Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994. (Proc. 10th Int. Zeolite Conf.), J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, and H. Holderich, Eds. p. 1395-1410*.
7. M.Iwamoto. *Catal. Today*, 1996, v. 29, No 1-4, p. 29-35.
8. M.D. Amiridis, T.Zhang, R.J.Farrauto. *Appl. Catal. B:Environ.* 1996, v. 10, p. 203-227.
9. G.Centi, S.Perathoner. *Appl. Catal. A*, 1995, v. 132, p. 179-259.
10. A.P.Walker. 1995, v. 26, p. 107-128.
11. R.Burch. *Catal. Today*, 1997, v. 35, p. 27-36.
12. V.A Sadykov, S.L.Baron, V.A.Matyshak at al. *Catal. Lett.* 1996. V. 37. P. 157.
13. V.A.Matyshak, S.L.Baron, A.A.Ukharskii, at al. *Kinetics and Catalysis.* 1996. V. 37. P. 549.
14. V.A.Sadykov, E.A.Paukshtis, S.A.Beloshapkin, at al. *Proc. 8th Int. Symp. on Heterog. Catalysis. Varna. 1996. V.1. P. 347*.
15. V.A.Sadykov, S.A.Beloshapkin, E.A.Paukshtis, at al. *Pol. J. Environ. Stud.* 1997. V. 1. P. 21.

16. V.A.Sadykov, S.A.Beloshapkin, E.A.Paukshtis, at al. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1998. V. 64. P. 185.
17. V.A.Sadykov, A.Ya.Rozovskii, V.V.Lunin, at al. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1999. V. 66. P. 337.
18. S.A.Beloshapkin, V.A.Matyshak, E.A.Paukshtis, at al.. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1999. V. 66. P. 297.
19. V.A.Matyshak, A.A.Ukharskii, A.N.Ilyichev, V.A.Sadykov, V.N.Korchak. *Kinetics and Catalysis.* 1999. V.40. P. 116.
20. S.A.Beloshapkin, E.A.Paukshtis, V.A.Sadykov. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2000, V. 158. P. 355.
21. V.A.Matyshak, A.N.Ilyichev, A.A.Ukharsky, V.N.Korchak. *J. Catal.* 1997. V. 171. P. 245.
22. В.А.Садыков, В.В.Луниин, В.А.Матышак, и др. *Кинетика и катализ.* 44 (2003) 412-435.
23. С.А.Белошапкин. *Дисс. ...канд. наук. Институт катализа СО РАН им. Г. К. Борескова, Новосибирск, 2000.*
24. V.A.Sadykov, A.Ya.Rozovskii, V.V.Lunin, V.A.Matyshak *U.S.-Russia Workshop on Environmental Catalysis. Wilmington, Delaware, 1994. P. 20.*
25. V.A.Sadykov, G.M.Alikina, R.V.Bunina, at al. In: *Environmental Catalysis for a better World and Life (Proc. 1st World Congress on Envir. Catal., Pisa, Italy, 1995; G. Centy, C. Cristiani, P. Forzatti, S. Perathoner, Eds.), Societa' Chimica Italiana, Roma, Italy. P. 315.*
26. V.A.Sadykov, G.M.Alikina, S.L.Baron, at al. *Abstr. 11th Intern. Congr. Catal., Baltimore, USA. 1996. Po-202.*
27. V.N.Romannikov, G.M.Alikina, V.A.Sadykov, at al.. *Catalyst for the process of the nitrogen oxides abatement in the exhausts and method of its preparation. Patent RU No 2072897 (1994).*
28. V.A.Sadykov, R.V.Bunina, G.M.Alikina, at al.. *Method of purification of the exhausts from the nitrogen oxides. Patent RU No 2088316 (1995).*
29. Г.А.Конин *Дисс. ...канд. наук. Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, 2001.*
30. V.A.Sadykov, A.S.Ivanova, V.P.Ivanov, at al., *Mater. Res. Soc. Symp. Ser., v. 454 (Advanced Catalytic Materials), 1997, p. 199-204.*
31. A.S.Ivanova, G.M.Alikina, L.P.Solovyova, at al. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1996, Vol. 59, No 1, p. 125-134 ()

32. A.N.Kharlanov, N.A.Zubareva, E.V.Lunina, at al. *Vestnik MGU, Ser. 2, Khimia*, 1998, v. 39, No 1, p. 29-32.
33. V.A.Sadykov, R.V.Bunina, G.M.Alikina, at al. *J.Catal.* 2001. V.199. P. 131.
34. O.V.Metelkina, V.V.Lunin, V.A.Sadykov, at al. *Neftekhimia*. 2000. V. 40. P. 108
35. O.V.Metelkina, V.V.Lunin, V.A.Sadykov, at al. *Catal. Lett.* 2002. V. 78. P. 111.
36. G.A.Konin, A.N.I'ichev, V.A.Matyshak, at al. *Europacat-V, September, 2001, Limerick, Ireland. Abstracts Book 2. 21-O-10.*
37. A.S.Ivanova, G.M.Alikina, V.A.Sadykov, V.V.Lunin, A.Ya.Rozovskii, Yu.S.Khodakov. *Catalyst of the reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons and method of its preparation. Patent RU No 2043146 (1992).*
38. G.A.Konin, A.N.I'ichev, V.A.Matyshak, at al. *Topics in Catalysis*. 2001. V. 17. No 1-4. P. 193.
39. V.A.Sadykov, R.V.Bunina, G.M.Alikina, at al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **581**, 435-440 (2000).
40. G.A.Konin, A.N.I'ichev, V.A.Matyshak, at al. *Proc. CAPOC-5. Brussels, 2000. V. 2. P. 97.*
41. V.A.Sadykov, T.G.Kuznetsova, V.P.Doronin, at al. *Chemistry for Sustainable Development 2003*, **11**, 249-262.
42. V.A.Sadykov, T.G.Kuznetsova, V.P.Doronin, at al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002, V. 703, p. 529.
43. V.B.Fenelonov, A.Yu.Derevyankin, V.A.Sadykov. *Microporous Mesoporous Materials*, 2001, v. 47, p. 359-368.
44. V.A.Sadykov, T.G.Kuznetsova, V.P.Doronin, at al. *Proc. X APAM Topical Seminar and III Conference "Materials of Siberia", "Nanoscience and Technology", June 2-6, 2003, Novosibirsk, Russia, p. 208-209.*
45. V.A.Sadykov, T.G.Kuznetsova, G.M.Alikina, at al. *Europacat-V, September, 2001. Limerick, Ireland, Abstracts Book 3. 7-O-03.*
46. T.G.Kuznetsova, V.A.Sadykov, E.A.Paukshtis, at al. *VI Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions", October 1-5, 2002, Moscow, Russia, v. 2, p. 197-198.*
47. V.A.Sadykov, V.P.Doronin, T.P.Sorokina, at al. *In Abstracts, Russian –Dutch Workshop "Catalysis for Sustainable Development", June 22-25, 2002, Novosibirsk, Russia, P. 235-236.*
48. Т.Г.Кузнецова, В.А.Садыков, Т.П. Сорокина, В.П.Доронин, Г.М.Аликина, Р.В.Бунина, А.С.Иванова, В.А.Матышак, Г.А.Конин, А.Я.Розовский, Т.Н.Бурдейная,

- В.Ф.Третьяков, Джулиан Росс. Катализатор, носитель катализатора, способ их приготовления (варианты) и способ очистки отходящих газов от оксидов азота (варианты). Патент РФ No 2194573 от 17.09.01.*
49. *Т.Г.Кузнецова, В.А.Садыков, Т.П. Сорокина, В.П.Доронин, Г.М.Аликина, Р.В.Бунина, А.С.Иванова, В.А.Матышак, Г.А.Конин, А.Я.Розовский, Т.Н.Бурдейная, В.Ф.Третьяков, Джулиан Росс. Катализатор, носитель катализатора, способ их приготовления (варианты) и способ очистки отходящих газов от оксидов азота (варианты). Патент РФ No 2199389 от 17.09.01.*
 50. *V.A.Sadykov, S.P.Pavlova, M.V.Chaikina, et al. Chemistry for Sustainable Development, 2002, v. 10, p. 227-235*
 51. *S.N.Pavlova, V.A.Sadykov, G.V.Zabolotnaya, et al.. Abstr. 3rd Intern. Conf. Inorganic Materials, Konstanz, Germany, 7-10 September 2002, P 179.*
 52. *V.V.Kriventsov, D.I.Kochubey, V.A.Sadykov, S.N.Pavlova, G.V.Zabolotnaya. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 470 (2001), 1-2, pp. 336-340.*
 53. *V.A.Sadykov, R.V.Bunina, G.M.Alikina, et al. J. Catal. 2001, **200**, 117-130.*
 54. *S.F.Tikhov, V.A.Sadykov, G.N.Kryukova, et al. J.Catalysis, 1992, v.134, pp.506-524.*
 55. *H.Knozinger, P.Ratnasamy. Catal. Rev. –Sci. Eng. 17(1978) 31.*
 56. *J.Y.Yan, M.C.Kung, W.M.H.Sachtler, H.H.Kung. Co/Al₂O₃ Lean NO_x Reduction Catalyst. J.Catal. 1997, v. 172, N1, p. 178-186*
 57. *Y.Teraoka, H.Ogawa, H.Furukawa, S.Kagawa. Catal. Lett., 1992, 12, 361*
 58. *R.A.Grinsted, H.-W.Jen, C.N.Montreuil, M.J.Rokosz, M. Shelef. Zeolites, 1993, v. 13, No 8, p. 602 -606.*
 59. *J.N.Armor, Th.S.Farris. Appl. Catal. B: Environ. 1994, v. 4, No 1, p. L11- L17.*
 60. *P.Budi, R.F.Howe. Catal. Today 1997, v. 38, No 2, p. 175-180*
 61. *A.Martin, H.Berndt, U.Lohse, U.Wolf. J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1993, v. 89, No 8, p. 1277-1282.*
 62. *A.Yu.Stakheev, C.W.Lee, S.J.Park, P.J.Chong. Appl. Catal. B: Environ. 1996, v. 9, p. 65-76.*
 63. *S.F.Tikhov, G.V.Chernykh, V.A.Sadykov, A.N.Salanov, G.M.Alikina, S.V.Tsybulya, V.F.Lysov. Catal. Today 53, 639-646 (1999).*
 64. *A.Takami, T.Takemoto, H.Iwakuni, K.Yamada, M.Shigetsu, K.Komatsu. Catal. Today. **35**, 75 (1997).*
 65. *A.Takami, T.Takemoto, H.Iwakuni, F.Saito, K.Komatsu. SAE Trans. Section 4 No. 950 746, 521 (1995).*

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РЕАГЕНТНЫХ И ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ПАВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

В.Г. Систер

*ОАО «Московский комитет по науке и технологиям»
Московский государственный университет инженерной экологии*

Сохранение гидросферы при непрерывном увеличении водопотребления и загрязнения водоемов промышленными и бытовыми отходами является одной из насущных экологических задач современности.

Уже сейчас в мире используется 13% речного стока. В результате во многих регионах России наблюдается недостаток пресной воды. Безвозвратное водопотребление в бассейнах рек Кубани, Дона, Урала, Терека и других превысило экологически безопасный уровень. Однако наибольший ущерб гидросфере наносится антропогенными загрязнениями.

На очистных сооружениях ряда предприятий добывающей, металлообрабатывающей, пищевой промышленности и объектов муниципального пользования широко применяются электрокоагуляционный и реагентный методы для очистки сточных вод от антропогенных загрязнений, таких как жиры, масляные эмульсии, соли тяжелых металлов.

Стоки, содержащие тяжелые металлы, сопутствуют таким производствам, как цеха по гальваническим и гальванопластическим покрытиям, предприятия химической, перерабатывающей промышленности, депо по ремонту локомотивов и вагонов, автомойки и т.д. Тяжелые металлы – свинец, ртуть, цинк, медь, кадмий, попавшие в водоемы, через пищевые цепи накапливаются в организмах животных и рыб, которые погибают в результате отравления или отравляют людей,

использующих их в пищу. Известны случаи отравления ртутью, которая попала в организм людей вместе с рыбой.

Остро актуальна для городов проблема очистки сточных вод сферы услуг (стирка и «влажная» чистка) от детергентов (синтетических моющих средств).

Год от года увеличивающиеся масштабы использования нефти и нефтепродуктов в промышленности и на транспорте делают все более актуальной проблему очистки сточных вод, загрязненных нефтепродуктами. Нефтяная пленка приводит к нарушению газо- и влагообмена между атмосферой и гидросферой, в результате чего осложняются процессы фотосинтеза и выделения кислорода, осуществляемого фитопланктоном, гибнет оплодотворенная икра, наблюдаются другие тяжелые экологические последствия.

Возрастающие требования к качеству очищаемого стока, стремление снизить затраты времени на процесс очистки приводят к необходимости интенсификации реагентных и электрокоагуляционных методов. Такая интенсификация может быть обеспечена применением ультразвука.

Ультразвуковое воздействие существенно повышает эффект очистки сточных вод, что может стать причиной уменьшения эксплуатационных и капитальных затрат при внедрении на уже имеющихся и проектируемых очистных сооружениях.

На лабораторной установке были изучены различные аспекты влияния ультразвукового воздействия на очистку путем электрокоагуляции модельных и реальных стоков, содержащих неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ).

Было изучено влияние ультразвука на изменение параметров анодного тока, напряжения; на процессы образования и гашения пены;

процессы образования и уплотнения гидроксидного осадка; на изменение температуры и pH исследуемых растворов.

На реальных стоках предприятия стирки и «влажной» чистки «Аякс» в экспериментах (с использованием различного ассортимента изделий) выявлено снижение концентрации НПAB, взвешенных веществ и других показателей под воздействием ультразвука при электрокоагуляционной очистке.

Так, при обработке в течение 5 мин снижение концентрации НПAB под влиянием ультразвука составило от 5 до 30% в зависимости от исходного содержания НПAB и значения токовой нагрузки, при обработке в течение 7,5 мин - от 0 до 15% по сравнению с контрольными образцами.

Наибольшая разность в величине прозрачности между исследуемым и контрольным образцом наблюдалась при обработке в течение 7,5 мин (40 см к 12,5 см), а по величине мутности - при обработке в течение 5 мин (55 мг/л к 195 мг/л).

Цветность исследуемого образца при обработке в течение 5 и более минут не отличается от цветности дистиллированной воды, в то время как для контрольного образца цветность по разбавлению составила 3:1 для 5 мин обработки, и 2:1 для обработки в течение 7,5 мин.

При различных плотностях анодного тока (0,03 - 0,1 А/см²) показано воздействие ультразвука на эффективность электрокоагуляционной очистки от НПAB, а также определены оптимальные параметры токовой нагрузки и времени обработки реального стока.

Увеличение эффективности очистки под действием ультразвука при обработке в течение 5 минут с токовой нагрузкой 0,1 А/см² составило 6 - 10% (с 76% до 85% для экспериментов, проводимых в течение 1-х и 3-х суток с момента отбора проб, и с 85% до 91% для экспериментов, проводимых в течение 5-ти суток с момента отбора проб). Снижение

токовой нагрузки до $0,03 \text{ А/см}^2$ дало увеличение степени очистки под воздействием ультразвука на 16 - 30% (с 63% до 93% для пятиминутной обработки стока с концентрацией НПАВ 1400 мг/л; с 69% до 85% для пятиминутной обработки стока с концентрацией НПАВ 550 мг/л). Таким образом, оптимальная анодная плотность тока составила $0,03 \text{ А/см}^2$, а максимальный эффект очистки стока с начальной концентрацией НПАВ 1400 мг/л наблюдался при времени обработки 7,5 мин и составил 96% (в отличие от 82% очистки для контрольного образца), а при начальной концентрации 550 мг/л - 88% (в отличие от 79% очистки для контрольного образца).

Кроме того, было изучено ультразвуковое воздействие на процессы электрокоагуляционной очистки сточных вод от тяжелых металлов.

Ультразвуковое воздействие на процессы электрокоагуляционной очистки сточных вод от тяжелых металлов во всех случаях (кадмий, цинк, медь, хром (VI)) приводит к заметному ускорению очистки вод по сравнению с контрольной (без ультразвука) серией образцов. Для растворов, содержащих один тяжелый металл, скорость очистки в зависимости от плотности тока увеличивалась 50-100%. Для случая, когда раствор содержал несколько видов тяжелых металлов, скорость очистки увеличивалась на 30%.

Наиболее заметный эффект от воздействия ультразвука наблюдается в случае очистки вод от тяжелых металлов, входящих в состав анионов (хром (VI)), в этом случае, как и для электрокоагуляционной очистки вод от красителей, наблюдается увеличение эффективности УЗ воздействия с увеличением плотности тока, протекающего через ячейку.

В связи с низким значением ПДК для кадмия (1 мкг/л) и сравнительно низкой скоростью электрокоагуляционной очистки стоков (даже в УЗ поле) в случае с кадмием необходимо использовать

двухступенчатую последовательную электрокоагуляционную очистку вод с дополнительной флотационной реагентной обработкой (коагулянт-флокулянт, например, АКФК).

По результатам лабораторных экспериментов разработаны конструкции и выбраны основные параметры технологических режимов очистки стоков от тяжелых металлов, вместе с тем необходимы дополнительные исследования по влиянию ультразвукового воздействия на процессы электрокоагуляционной очистки от тяжелых металлов на имеющихся пилотных установках.

При изучении закономерностей влияния ультразвука на процесс очистки сточных вод от нефтепродуктов было установлено:

1. Во всех рассмотренных технологических схемах обнаружено заметное ускорение процессов водоочистки при использовании ультразвуковых колебаний. УЗ обработка позволяет ускорить процессы обработки в 3-4 раза.

2. Эксперименты показали, что наиболее эффективной является технологическая схема, основанная на совместном использовании флокулянта-коагулянта типа АКФК и ультразвукового воздействия. Эффективность такой обработки в 1,5-2 раза выше, чем при использовании коагулянта типа «Аурат».

3. Использование для электрокоагуляционной очистки водного потока коагулянта, предварительно обработанного ультразвуком, заметно более эффективно, чем обработка потока, проводимая АКФК непосредственно после его приготовления.

4. Ультразвуковая обработка воды во флотационной камере должна проводиться при интенсивностях, близких к порогу кавитации, т.е. при частоте 10-25 кГц.

5. Для достижения эффективной УЗ обработки по всему объему флотатора следует совмещать обработку с помощью излучающих систем с

развитой поверхностью типа магнестрикционных волноводов (МТС) и гидродинамических излучателей. При этом для достижения уровня, соответствующего наиболее эффективным режимам воздействия, во флотационных камерах диаметром 2,5 м необходимо использовать не менее 4 излучателей типа МТС.

6. Проведенные эксперименты указывают на необходимость одновременного использования двух типов ультразвуковой обработки: а) в режиме развитой кавитации в проточных аппаратах для предварительной обработки растворов АКФК перед их введением в сточные воды; б) всего объема жидкости непосредственно во флотационной камере при интенсивностях, примерно соответствующих порогу кавитации.

7. Для доочистки воды от фенолов и сульфидов можно использовать облучение ультрафиолетовыми ксеноновыми лампами, работающими в импульсном режиме, время обработки воды составляет 5-10 секунд.

8. Предварительные данные позволяют считать, что альтернативная схема обработки, которая включает в себя озонирование всего объема обрабатываемых сточных вод, является менее эффективной, чем облучение ультрафиолетом в импульсном режиме.

Таким образом, проведенные эксперименты показали возможность и перспективность использования акустических методов для очистки сточных вод от таких загрязнений, как ПАВ, тяжелые металлы и нефтепродукты.

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ЛИГНИНА

К.Г.Боголицын, А.М.Айзенштадт, Т.Э.Скребец, Д.С.Косяков

Архангельский государственный технологический университет

Лигнин (от лат. lignum - дерево, древесина) по своему распространению на земном шаре занимает второе место среди органических веществ после целлюлозы. Впервые лигнин обнаружили в растениях семейства папоротниковых. Его появление связывают с выходом растений на сушу и возникшей в связи с этим необходимостью обеспечения механической прочности стеблей и стволов. Еще в 1831 г. Фрейденберг [1,2] высказал предположение, что лигнин играет роль наполнителя, пронизывающего стенки растительных клеток, и в этом отношении его можно сравнить с цементом в армированном бетоне. Работы последних лет свидетельствуют о том, что функции лигнина в растительном организме, вероятно, более многообразны.

В настоящее время очевидно, что термин «лигнин» вряд ли может быть использован для обозначения индивидуального химического соединения, а скорее относится к группе структурно родственных полимерных веществ. Общим признаком лигнинных веществ является то, что они не растворяются при обработке древесины концентрированной серной (72%-ной) или соляной (41%-ной) кислотой. Также можно считать установленным факт, что лигнинные вещества различных растений построены из кислородсодержащих производных фенилпропана с различной степенью метоксилирования ароматических ядер.

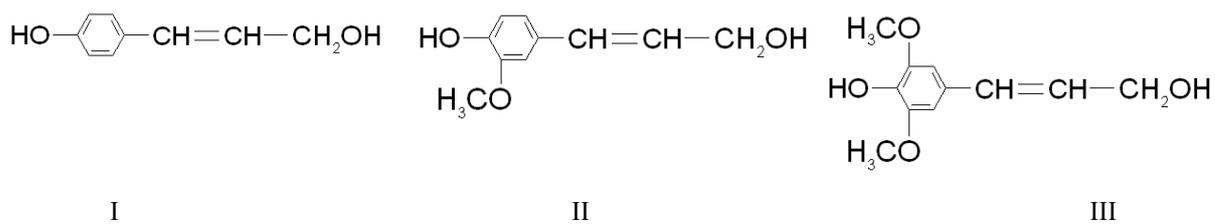
Лигнин - характерный химический и морфологический компонент тканей высших растений, таких, как птеридофиты и сперматофиты (голосеменные и покрытосеменные). Его присутствие типично для тканей, проводящих жидкости (например, для ксилемы) и придающих механическую прочность. У низших растений (водоросли, грибы) и мхов

прочность. У низших растений (водоросли, грибы) и мхов лигнин обнаружен в очень незначительных количествах.

Количество лигнина в древесине довольно сильно варьируется, например, для хвойных пород оно составляет 25-30%, лиственных - 19-23%. Содержание лигнина определяется не только породой, но и многими другими факторами: климатической зоной произрастания, характером почвы, возрастом дерева. Кроме того, его содержание различно в разных частях дерева. Так, большая доля лигнина характерна для самой нижней, вершинной и внутренней частей ствола, для ветвей хвойных деревьев, коры и сжатой древесины. Рассмотрение структурной организации древесины на клеточном уровне показало, что основная масса лигнина сосредоточена в веществе срединной пластинки, и примерно 25% - в клеточной стенке, причем лигнины, локализованные в этих двух местоположениях растительной ткани, значительно различаются по своим химическим и полимерным свойствам.

При практическом применении древесины лигнин чаще всего используется вместе с ней. Только в процессах химической переработки древесины, связанных с получением целлюлозы и бумаги, лигнин удаляют в измененной и деградированной форме (процесс делигнификации). Этот лигнин является существенным потенциальным источником углерода для химических и энергетических целей.

Лигнификация клеточных стенок древесины. Образование макромолекул лигнина в растении (лигнификация) представляет собой систему сложных биологических, биохимических и химических процессов. Многочисленные исследования подтвердили, что предшественниками всех лигнинов - первичными структурными звеньями - являются п-гидроксикоричные спирты: п-кумаровый (I), конифериловый (II) и синаповый (III):



Биосинтез лигнина (рис. 1) начинается с образования глюкозы при фотосинтезе. Она превращается в шикимовую кислоту — важнейшее промежуточное соединение в так называемом пути шикимовой кислоты. Конечные соединения на этом пути - две ароматические аминокислоты, L-фенилаланин и L-тирозин, получающиеся восстановительным аминированием через префеновую кислоту. В свою очередь, эти аминокислоты служат исходными веществами («аминокислотная совокупность») для ферментативного синтеза фенолпропаноидных соединений (путь коричной кислоты), который приводит через активированные производные коричной кислоты к трем коричневым спиртам, а также к некоторым компонентам экстрактивных веществ, таким, как флавоноиды и стильбены. Образование полимерных молекул лигнина из мономерных предшественников (монолигнолов) протекает через стадию ферментативной дигидрационной полимеризации *p*-гидроксикоричных спиртов с появлением резонансно стабилизированных феноксильных радикалов и их случайного сочетания (полимеризация типа «end wise») с получением дилигнолов (димерных структур), олиголигнолов, а в конечном итоге - полилигнола (лигнина) - разветвленного полимера. В процессе полимеризации, кроме реакций сочетания радикалов, протекают и ионные реакции с участием промежуточных хинонметидов. Учитывая все вышеизложенное, можно

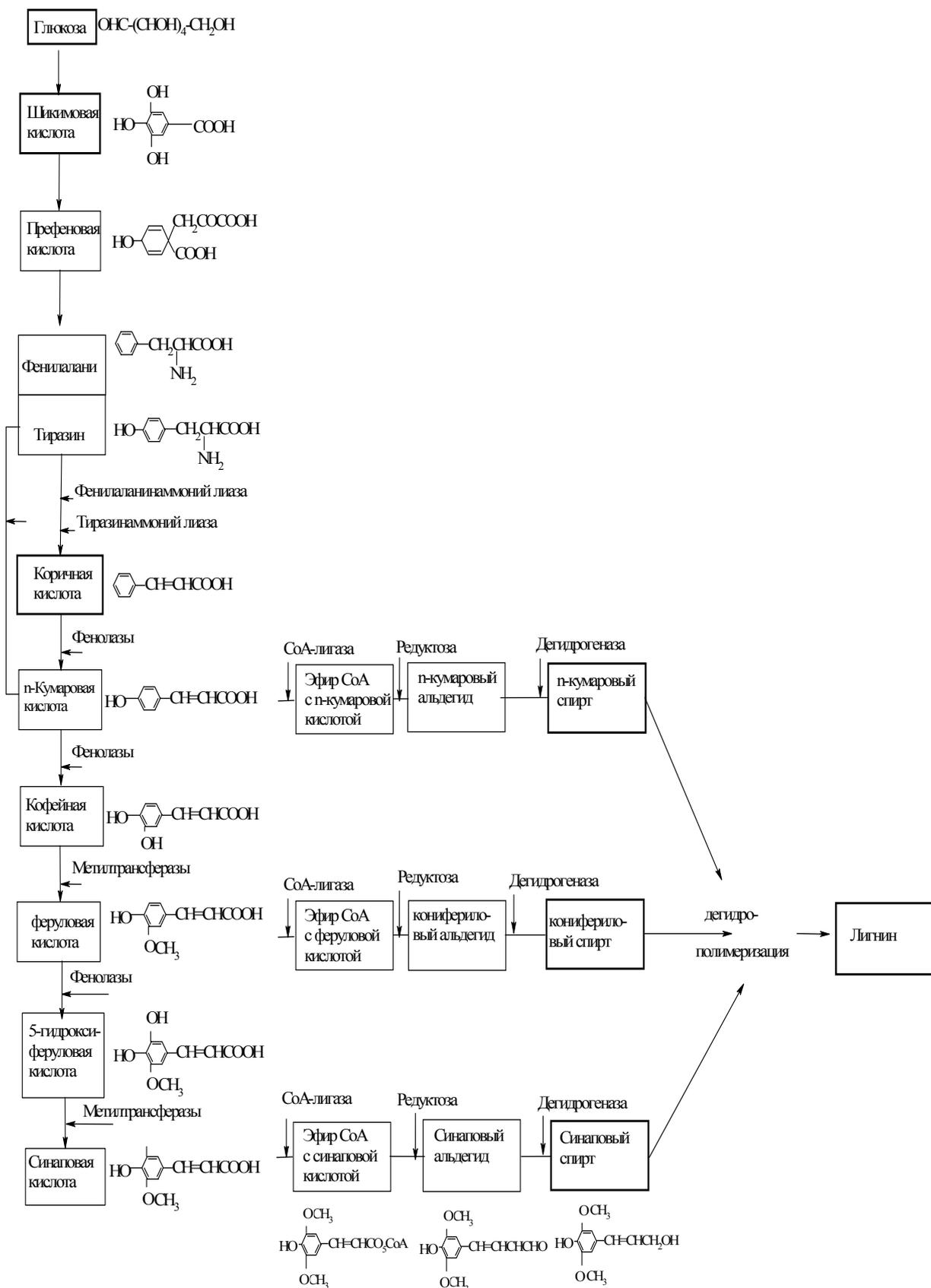


Рис.1. Биогенетическая связь растительных фенольных соединений [2].

заклучить, что макромолекулы лигнина образуются не по генетически предопределенному регулярному процессу, а в результате случайного сочетания лигнолов с получением нелинейного полимера. Следовательно, строение конечного продукта полимеризации определяется главным образом реакционной способностью и частотой участия в полимеризации структурных звеньев. Многообразие связей, возникающих между отдельными структурными элементами при формировании лигнина, приводит к образованию полимера с нерегулярным строением, так называемой макромолекулы лигнина.

Характерной особенностью лигнина как полимера является разнотипность микроструктурных элементов, из которых состоит макромолекула, причем гетерогенность и хаос на различных уровнях структурной организации лигнинного полимера генетически предопределяется структурой мономерного феноксильного радикала, способного существовать в различных мезомерных формах. В то же время, несмотря на нерегулярную химическую структуру и хаотическую разветвленность цепей, лигнин характеризуется определенным внутренним порядком, о чем свидетельствует выполнимость фундаментального для полимерных систем принципа масштабной инвариантности. Это обусловлено процессами динамической самоорганизации, протекающими в ходе биосинтеза лигнина и приводящими к хаотически разветвленной фрактальной структуре хвойных лигнинов и звездообразной топологической структуре лиственных лигнинов [3,4].

Из существующих схем, наиболее полно отражающих современные сведения о строении лигнина, а также объясняющих его основные свойства и реакции, следует указать на схему строения фрагментов макромолекулы лигнина, предложенную Фрейденбергом (рис.2). Она

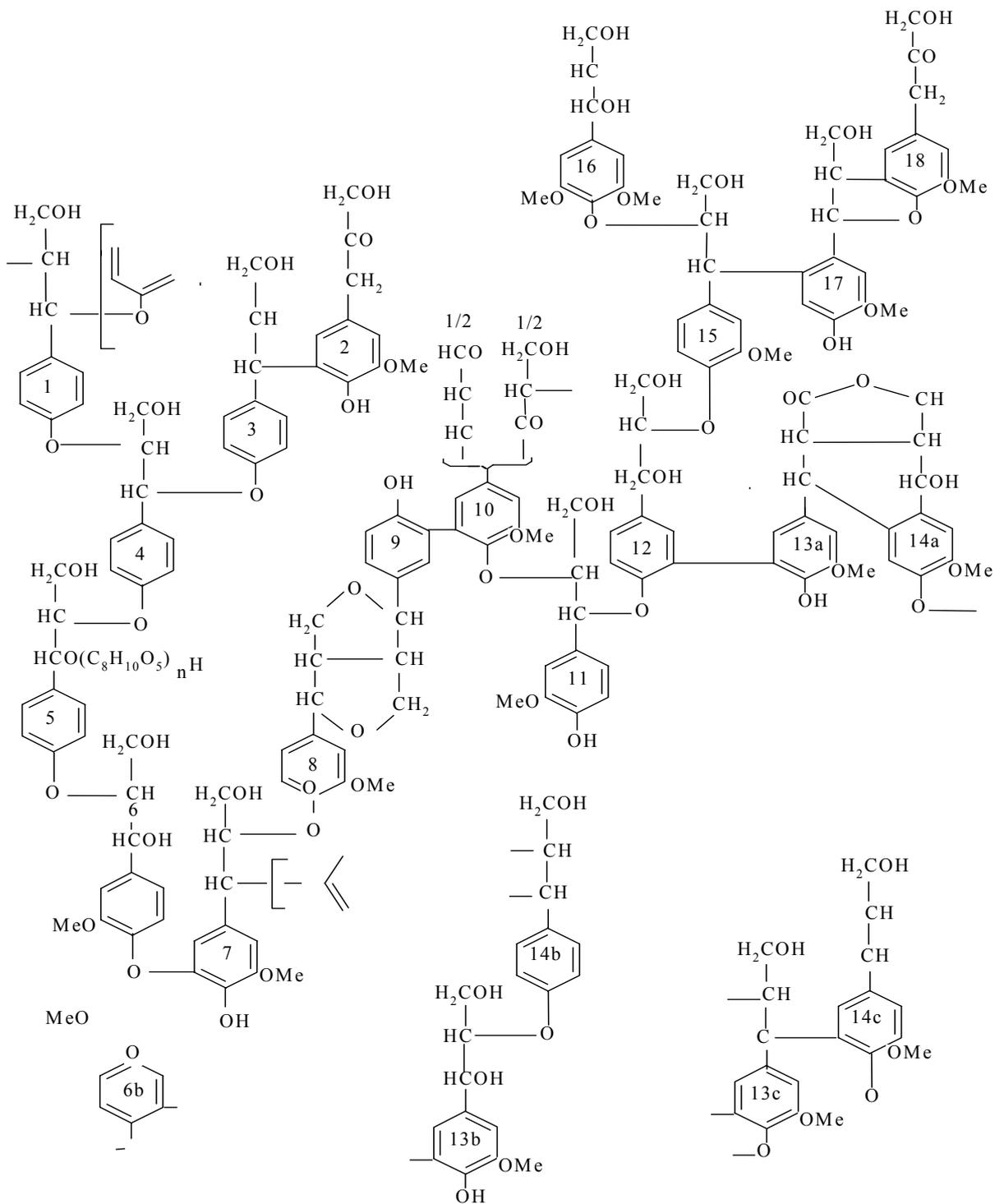


Рис.2а. Схема фрагментов макромолекулы лигнина хвойной древесины [1].

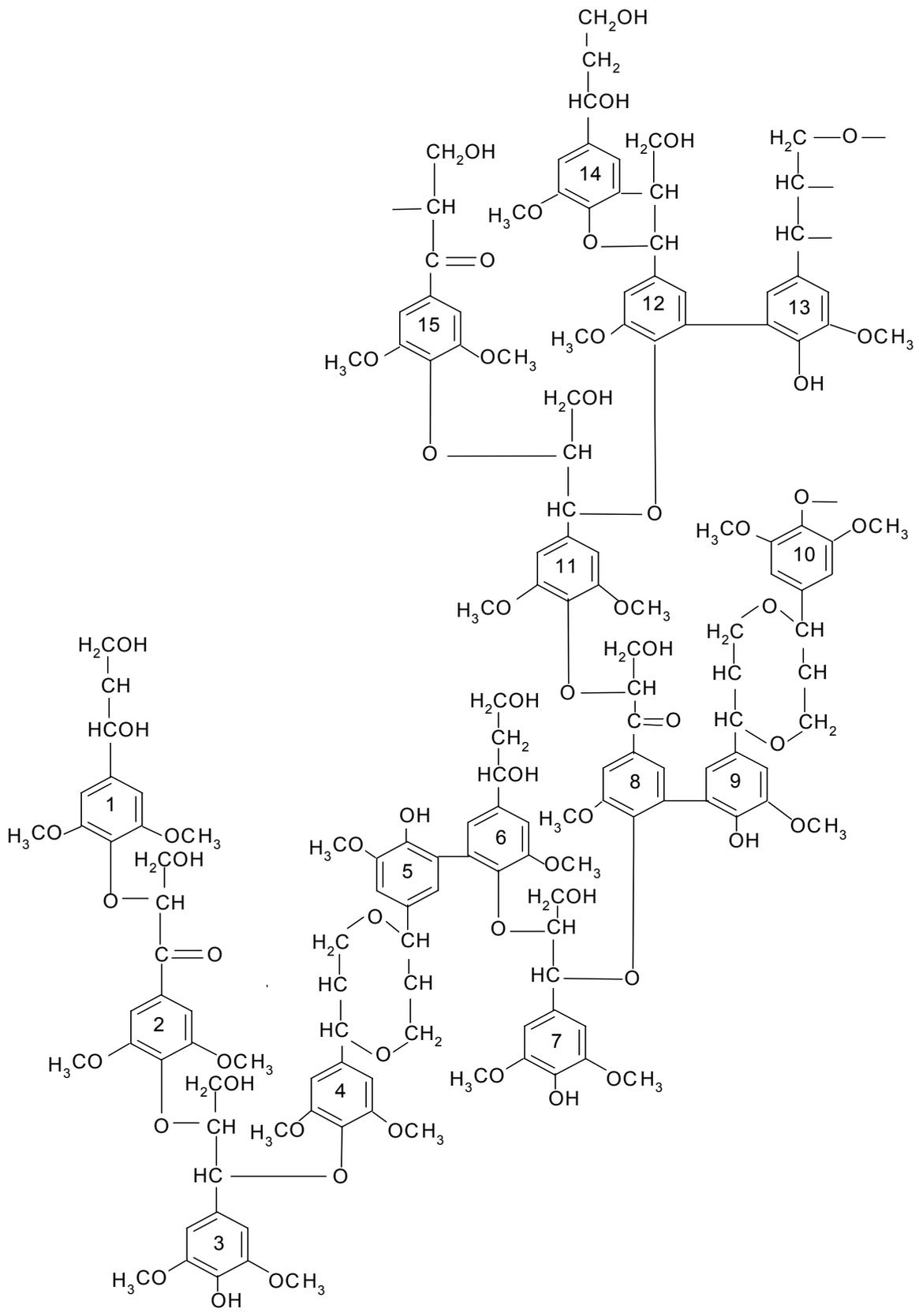


Рис.26. Схема фрагментов макромолекулы лигнина лиственной древесины [1].

составлена с учетом современных данных по количественному составу различных группировок и структур в лигнине, результатов экспериментов с модельными веществами и лигнином механического размола, а также исследований по биосинтезу лигнина. Эта схема не является структурной формулой лигнина, и ее нельзя рассматривать как окончательную. В таких небольших фрагментах макромолекулы невозможно точно воспроизвести все структурные элементы лигнина и типы связей между ними. Тем не менее, эта схема учитывает наиболее важные сведения о структуре лигнина, имеющиеся в настоящее время, и согласуется с основными свойствами природного лигнина.

Кисотно-основные и окислительно-восстановительные свойства лигнина. Определяющее влияние на процессы биосинтеза лигнина, а также на реакционную способность его в процессе делигнификации древесины, оказывает способность структурных фрагментов лигнина к кислотной ионизации. Поэтому в последние годы наблюдается возрождение интереса к изучению кислотности фенольных структур и влиянию на нее внешних факторов, таких как температура, природа растворителя, ультрафиолетовое облучение и т.д.

Различными авторами и научными коллективами как в России, так и за рубежом проводились обширные исследования кислотно-основных свойств структурных единиц лигнина в водных растворах на примере близких к ним по строению низкомолекулярных фенолов [5-11]. В зависимости от свойств заместителей в ароматическом ядре величины pK_a таких соединений лежат в диапазоне 7,4 – 10,5 ед. при строгом соблюдении уравнения Гаммета.

Известно, что фенольные гидроксильные группы, как и фенолят-анионы, способны к специфической сольватации молекулами растворителя за счет образования достаточно прочных водородных связей, что проявля-

ется в УФ и ИК спектрах. В связи с этим мощным средством управления кислотностью фенольных соединений является изменение состава растворителя. В наибольшей мере это проявляется в смесях воды с диполярными апротонными растворителями, находящими широчайшее применение в химии древесины. В настоящее время разработаны методы определения термодинамических констант кислотной ионизации фенолов в неводных средах и их сопоставления путем выбора в качестве стандартного состояния бесконечно разбавленного раствора в данном растворителе и использования шкал кислотности, основанных на определении параметра p_{aH^+} [12]. В работе [13] показано, что при переходе от воды к ДМФ или ДМСО кислотность модельных соединений лигнина снижается на 5-7 порядков, причем зависимость величины pK_a от мольной доли органического соразтворителя линейна. Привлечение данных по растворимости фенолов позволило разделить наблюдаемый брутто-эффект сольватации на отдельные составляющие для нейтральной формы фенола и соответствующего аниона и, на этой основе, доказать, что определяющим фактором влияния апротонного растворителя на кислотность фрагментов лигнина является энергетическая дестабилизация фенолят-аниона при переносе его в среду с незначительной электронодонорной способностью.

Вследствие разнообразия структурных фрагментов, значительно различающихся по кислотности, макромолекула лигнина в целом не может иметь определенного истинного значения pK_a . В связи с этим, характеристика кислотно-основных свойств лигнина как полимера, кроме изучения функционального состава макромолекул и предсказания кислотности соответствующих структурных единиц на основании данных, полученных для модельных соединений в конкретном растворителе, должна основываться на учете качественного различия между лигнином и низкомолекулярными фенолами. Оно заключается в формировании сетки водородных связей ме-

жду отдельными фрагментами макромолекулы, в том числе с участием кислых групп, а также в наличии тесно связанных с данным обстоятельством конформационных факторов, способных воздействовать на доступность реакционных центров полимера. Так, авторы [14,15] указывают на возможность существования в макромолекуле лигнина некой микрзоны, недоступной для проникновения растворителя и различных реагентов. Ионизация кислотных групп, находящихся в гидрофобном ядре молекулы, будет происходить при более высоких значениях рН, чем при титровании, когда эта группа полностью доступна действию щелочи, из-за понижения в этой внутренней зоне диэлектрической проницаемости. Экспериментальным доказательством серьезного влияния водородных связей на кислотность лигнинов являются данные о резком изменении pK_a при введении в систему небольших количеств реагентов, способствующих разрыву H-сетки и используемых для денатурации белков (например, мочевины, метилцеллозольв) [16]. Другим важным фактором, влияющим на кислотность макромолекулы, являются ее полиэлектролитные свойства. Если полиион заряжен отрицательно, его электростатическое поле препятствует проникновению вглубь макромолекулы ионов основания, в результате чего экспериментально определяемые величины pK_a оказываются завышенными. Ошибка определения констант кислотности быстро растет с увеличением молекулярной массы, достигая для высокомолекулярных образцов 2 единиц. Этот эффект сопровождается также увеличением диффузности кривых титрования.

Штрейсом [17] предложен метод определения средних значений pK_a лигнинов, заключающийся в их спектрофотометрическом титровании относительно нейтрального раствора. В качестве среднего или «смешанного» значения pK_a принимается величина рН в точке на кривой титрования, соответствующей 50%-ной степени ионизации фенольных гидроксильных

групп. Средние величины pK_a лигнинов, определенные этим методом в работе [18], оказались весьма большими и составляют 11,0 для щелочного лигнина и 10,9 для щелочного сульфатного лигнина. В принципе, проводя измерения оптической плотности при нескольких длинах волн, с большей или меньшей степенью достоверности возможно оценить величины средних констант ионизации как минимум двух групп фенольных гидроксильных групп, значительно отличающихся по кислотности. Данный подход использован авторами работы [19] для характеристики кислотности фракций лигнина Бьеркмана. Полученные результаты демонстрируют на первый взгляд неожиданный эффект заметного снижения величины pK_a с ростом молекулярной массы, т.е. приближения кислотности наиболее крупных макромолекул к кислотности мономерных фенолов.

Объяснить данный факт можно, предположив, что влияние водородных связей может быть и противоположно направленным по сравнению с электростатическим фактором. Это означает, что в исследованных образцах в водородную связь преимущественно вовлекается основная форма кислотной группы (ионная), что приводит к затруднению присоединения к ней протона и, соответственно, снижению величины pK_a .

В соответствии с определением Кассиди и Куна [20], лигнины можно отнести к классу редокс-полимеров, содержащих функциональные группы, способные к обратимому окислительно-восстановительному взаимодействию (редокс-система фенол-хинон). Для определения редокс-состояния лигнинных структур используют преимущественно химические [21] и физико-химические методы. Особое место среди них занимает косвенная оксидметрия, основанная на изучении взаимодействия изучаемых препаратов с обратимыми окислительно-восстановительными системами (ОВС), например, гексацианоферратом (II, III) калия [22-27].

Основной физико-химический параметр редокс-состояния лигнина – «эффективный» потенциал – является функцией строения органического субстрата и критерием его реакционной способности в реакциях окисления-восстановления [28]. Этот вывод сделан на основе изучения реакционной способности модельных соединений структурного звена лигнина. Значения «эффективного» потенциала, определенные для диоксанлигнина и лигнина Бьеркмана [29] свидетельствуют о влиянии породы древесины, способа выделения препарата и его макромолекулярных свойств.

«Эффективный потенциал» (E_0^*) для препаратов лигнина рассчитывали по уравнению, применяемому для расчета E_0^* модельных соединений [28], основанному на данных о псевдо-равновесии между ОВС, исследуемым субстратом (ArOH) и начальными продуктами его окисления, в качестве которых выступают ароксониевые катионы (ArO^+):

$$E_0' = E_0 + \frac{2.3 * R * T}{n * F} \lg \frac{[Ox]_p^2 * \gamma_{Ox}^2 * [ArOH]}{[Red]_p^2 * \gamma_{Red}^2 * [ArO^+] * [H^+]}$$

где: E_0 – стандартный потенциал ОВС, В;

$[Ox]_p$ – концентрация окисленной формы ОВС в момент равновесия, моль/л;

$[Red]_p$ – концентрация восстановленной формы ОВС в момент равновесия, моль/л;

γ_{Ox} , γ_{Red} – коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм ОВС.

Поскольку активным центром в реакциях окисления-восстановления лигнина является ионизированный растворителем фенольный гидроксил, то очевидна связь между кислотно-основными, окислительно-восстановительными и макромолекулярными свойствами этого полимера [19,29,30]. Для близких к природному препаратов лигнина отмечается снижение с увеличением молекулярной массы не только величины pK , но и реакционной способности в реакциях окисления-восстановления [19], (увеличение «эффективного» потенциала): при молекулярной массе (M_w)

ниже 8000 для диоксанлигнина и лигнина Бьеркмана $E_0^* = 21,0 \ln M_w + 662$ (мВ); при $M_w > 8000$ для диоксанлигнина $E_0^* = 21,3 \ln M_w + 679$ (мВ), для лигнина Бьеркмана $E_0^* = 32,6 \ln M_w + 54$. Доля фенольных гидроксильных групп, участвующих в окислительно-восстановительных взаимодействиях, также уменьшается с ростом молекулярной массы препарата.

Структура природного лигнина. Вопрос о структуре природного лигнина (протолигнина) имеет принципиальное значение и, с одной стороны, тесно связан с пониманием места и роли лигнина в структуре растительной ткани, а с другой - определяет подход к оценке характера его превращений в технологических процессах. Вместе с тем дать однозначный ответ на этот вопрос не просто, так как извлечь основную массу лигнина из растительной ткани традиционно применяемыми при исследовании полимеров химическими и физическими методами в неизменном виде невозможно в силу его высокой лабильности.

В настоящее время существует две концепции о структуре и молекулярной массе протолигнина, мы назовем их концепциями трехмерной сетки и твердого раствора [23].

Концепция трехмерной сетки. Предположение о трехмерной структуре протолигнина впервые высказал Фрейденберг, а фундаментально концепцию разработал Горинг. В ее основе лежит представление о лигнине как сетчатом полимере, который в растительной ткани находится в виде золь- и гель-фракций. Первая сравнительно низкомолекулярна и растворима в органических растворителях. Это «нативный лигнин» Браунса, доля которого в лигнине древесины около 10%. Основную массу лигнина составляет гель-фракция, которая образует бесконечную трехмерную сетку, пронизывающую всю растительную ткань. Отсюда следует, что молекулярная масса выделенных лигнинов, изменяющаяся от нескольких сотен до сотен тысяч и даже миллионов, характеризует молекулярную массу только

фрагментов трехмерной бесконечной сетки. С точки зрения этой концепции представление о молекулярной массе природного лигнина не имеет смысла.

Концепция твердого раствора. Данная концепция находит все большее признание, она предполагает рассмотрение древесного вещества как твердого раствора, в котором основные компоненты древесины - целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин - связаны водородными связями, а последние два компонента - и ковалентными. Главным типом связи между компонентами древесного вещества является водородная связь. Она образует бесконечную сетку, связывающую в единое целое целлюлозный каркас и лигноуглеводную матрицу клеточных стенок, а также посредством межклеточного вещества обеспечивает формирование структуры растительной ткани. Все это согласуется с подходом к процессам лигнификации и образования структуры древесной матрицы с позиций физической химии полимеров [31]: древесина является трехкомпонентной системой природных полимеров (лигнин - гемицеллюлозы - целлюлоза), состояние которой описывается конкретными значениями термодинамических параметров, характеризующими степень ее устойчивости [32]. Корректность данного вывода подтверждают установленные факты существования в древесине прочного лигноуглеводного комплекса, а также наличия областей термодинамической совместимости: в системе лигнин-гемицеллюлоза с содержанием лигнина в композиции $0 \div 11,2$ % и $84,3 \div 100$ %, в системе гемицеллюлоза-целлюлоза при соотношении компонентов 1:1, и полное отсутствие таковых в системе целлюлоза – лигнин [33,34].

Безусловно, факторами, определяющими значение термодинамических параметров состояния растительных редокс-полимеров, особенно на молекулярном и надмолекулярном уровнях их структурной организации, являются наличие определенных типов функциональных групп и структур,

соотношение окисленной и восстановленной форм, способность образовывать химические связи. В процессе биогенеза происходит не только структурная, но и функциональная трансформация компонентов, составляющих композицию древесного вещества. На ранних стадиях биологического формирования дерева (ранняя древесина) лигнинные предшественники представляют собой фенольные соединения небольшой молекулярной массы, их содержание по сравнению с углеводной составляющей невелико. Они играют активную физиологическую роль в растительном организме, участвуя в клеточном обмене веществ, окислительно-восстановительных и биосинтетических процессах. Механизм образования растительных фенольных соединений и химическая природа компонентов, по-видимому, определяют термодинамическую совместимость в системе фенольное соединение — углевод и образование достаточно прочных химических связей лигнина с гемицеллюлозами. В конце своего формирования лигно-углеводная матрица представляет собой жесткую композицию из двух взаимопроникающих сеток: лигнина и гемицеллюлоз (твердый раствор лигнина в гемицеллюлозах). Разрушить такую сетку, скрепленную водородными и химическими связями, и получить гемицеллюлозы и лигнин в их чистом виде практически невозможно [35].

При отмирании живых клеток в процессе одревеснения (лигнификации) окислительные и дегидрогенизационные процессы начинают резко преобладать над восстановительными. Продукты окисления полифенолов отлагаются в виде хинонных форм, являющихся катализаторами биологических процессов. Образование фенол-хиноидной окислительно-восстановительной системы лигнинных компонентов и приводит к термодинамической неравновесности в древесной матрице, термодинамической несовместимости лигнина и целлюлозы и, как результат, к появлению гетерогенности. Образующиеся при этом зачатки доменов лигнина стремятся

принять сферическую форму. При дальнейшем формировании лигноуглеводной матрицы они представляют собой макромолекулярные рыхлые образования с внедренными внутрь глобулы лигнина гемицеллюлозными фрагментами (твердый раствор гемицеллюлоз в лигнине), что соответствует области их термодинамической совместимости. За счет остаточного содержания фенольных структур домены лигнина водородными связями соединены с окружающей углеводной матрицей. Следовательно, лигнин в таком твердом растворе по своей функциональной природе и полимолекулярным свойствам отличается от лигнина, находящегося в жесткой композиции сеток, и более подвижен по отношению к углеводной матрице при внешних воздействиях на древесину.

Элементарные фибриллы (волокна) целлюлозы образуются в присутствии гемицеллюлоз. Ввиду ограниченной совместимости данных полисахаридов, по мере накопления и роста молекул целлюлозы происходит расслаивание бинарной системы гемицеллюлозы - целлюлоза с образованием элементарных фибрилл, окруженных гелем гемицеллюлоз. Благодаря линейной структуре молекул целлюлозы, наличию гидроксильных групп и поперечной сшивке целлюлозных макромолекул водородными связями элементарные фибриллы образуют кристаллическую структуру. Одновременно с данными процессами на поверхности фибрилл за счет диффузии родственных по химической природе молекул гемицеллюлоз происходит формирование термодинамически неустойчивого переходного слоя, состоящего из гемицеллюлоз и целлюлозы в равных соотношениях. При этом отмечается строгая ориентация молекул гемицеллюлоз вдоль целлюлозных фибрилл. В ряде случаев диффузия происходит настолько глубоко, что гемицеллюлозы препятствуют сближению молекул целлюлозы и в ее структуре появляются аморфные области. Процессы диффузии близких по природе, но термодинамически несовместимых полимеров в их смесях доста-

точно хорошо изучены. Часто благодаря этим процессам определенные полимерные композиции обладают хорошими механическими показателями, которые из-за термодинамической несовместимости компонентов, казалось бы, получить невозможно.

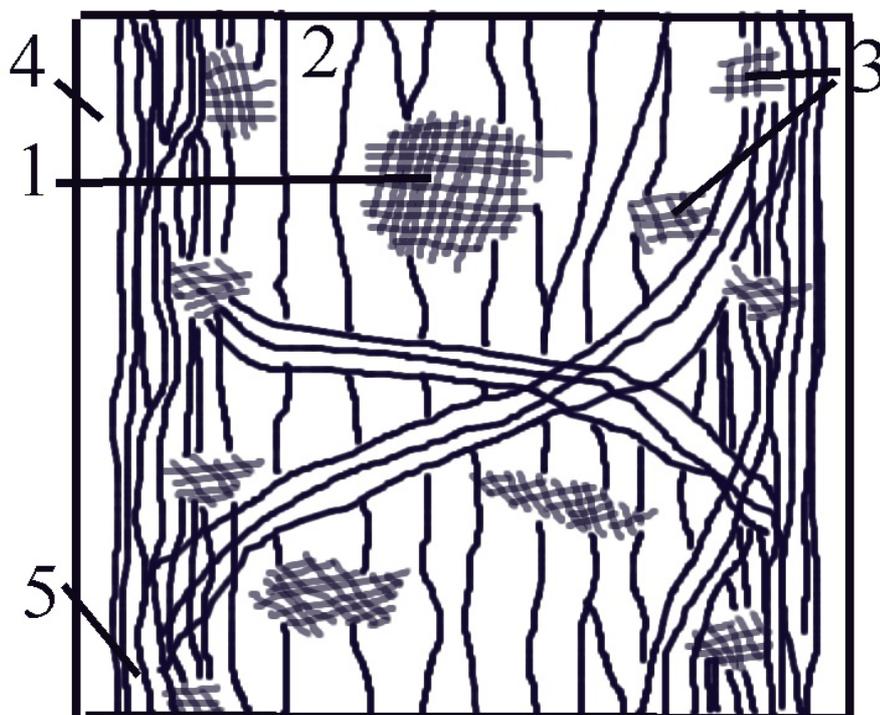


Рис.3. Модель строения древесной матрицы [35]: 1 - твердый раствор гемицеллюлоз в лигнине; 2 - гемицеллюлозы; 3 - твердый раствор лигнина в гемицеллюлозах; 4 - микрофибриллы целлюлозы; 5 - переходный слой гемицеллюлозы - целлюлоза.

Таким образом, лигноуглеводная матрица является суперпозицией взаимопроникающих сеток (рис.3), образованных водородными, углерод-углеродными, эфирными связями лигнина и лигно - углеводными связями. Термодинамически несовместимые целлюлоза и лигнин образуют микрогетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы при этом играют роль совместителей за счет образования переходного слоя на поверхности элементарных фибрилл целлюлозы и наличия ограниченной термодинамической совместимости с лигнином. Дополнительную прочность придают композиции механические зацепления сегментов макромолекул лигнина и гемицеллюлоз как между собой, так и с целлюлозой.

Вывод о термодинамической неравновесности древесины и возможности расширения областей несовместимости ее компонентов за счет химического и физического воздействия на лигноуглеводную матрицу очень важен. Он определил приоритетное направление в создании экологически безопасных способов переработки растительного сырья с получением целевых продуктов с заранее заданными потребительскими свойствами.

Заключение. Лигнин является одним из наиболее распространенных биополимеров и представляет собой сложную смесь макромолекул с различным набором микроструктурных элементов. Для разработки экологически безопасных технологий необходимо глубокое изучение процессов биосинтеза лигнина в растениях и его превращений в ходе химической переработки растительного сырья. Кроме того, необходимо иметь данные о структурной организации макромолекул лигнина, его состоянии в клеточной стенке высших растений, влиянии макромолекулярных факторов и окружающей среды на реакционную способность полимера, прежде всего, в кислотно-основных и окислительно-восстановительных взаимодействиях. Отмеченные в статье специфические химические и полимерные свойства природного и технического лигнина обуславливают его особую роль в химической переработке древесины, прежде всего в процессах получения бумаги, а также в использовании технических лигнинов — крупнотоннажных отходов предприятий химико-лесного комплекса — в строительной, резинотехнической, горнодобывающей и других отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Поиски путей применения лигнина еще далеки от завершения и, несомненно, будут продолжаться. Основная роль здесь отводится исследованиям, направленным на глубокое изучение природы лигнина и его свойств.

Литература.

1. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины: Пер. с англ. под ред. В.М. Никитина. М.: Лесная промышленность, 1975, 632с.
2. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции): Пер. с англ. под ред. А.А.Леонovichа. М.: Лесная промышленность, 1988, 512с.
3. Карманов А.П., Боголицын К.Г., Монаков Ю.Б., Лунин В.В. Дегидрополимеризация монолигнолов и самоорганизованная критичность//Журнал физической химии. – 2003. – Т.77. - №12. – С.2277-2282.
4. Карманов А.П., Монаков Ю.Б. Лигнин. Структурная организация и фрактальные свойства// Успехи химии. – 2003. – Т.72. - №8. – С.797-819.
5. Мелькис А.А., Закис Г.Ф., Мекша М.Н. Кислотно-основное титрование окси- и кетокарбоновых кислот и фенолов, родственных лигнину и его окисленным производным // Химия древесины. – 1983. - №1. - с. 106 - 112.
6. Справочник химика. Т. 3. – Л.: Химия, 1964. – 1005 с.
7. Штрейс Г.Б., Никитин В.М. Спектрофотометрический метод определения рК щелочного и щелочного сульфатного лигнинов и их модельных соединений // Журн. прикл. химии. – 1967. - т. 40. - №8. - с. 1814 - 1819.
8. Nordstrom C.G., Lindberg J.J. Thermodynamic ionization constants of phenolic acids related to cinnamic acid and lignin // Suomen. Kem. – 1965. - t. 38. - № 12. - s. 3291-3295.
9. Ермакова М.И., Кирюшина М.Ф., Зарубин М.Я. Сравнение ОН-кислотности родственных лигнину фенолов в воде, спиртах и водно-спиртовых смесях // Химия древесины. – 1984. - №5. - с. 23 - 29.
10. Gorbova N.S., Kosyakov D.S., Bogolitsyn K.G. The protolytic properties of lignin model compounds in mixed solvent DMSO – water / «Advances in lignocellulosics chemistry towards high quality processes and products»: abstracts of Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, France, 2000, 3 – 6 September, p. 339 – 342.
11. Боголицын К.Г., Линдберг И. Оценка ОН-кислотности модельных соединений структурного звена лигнина методом производной УФ-спектроскопии// Химия древесины. – 1986. - №4. – С.56-60.
12. Горбова Н.С., Боголицын К.Г., Косяков Д.С. Разработка потенциометрического метода для определения констант ионизации модельных соединений лигнина в ДМСО и его смесях с водой / Изв. Вузов // Лесной журнал. – 2000, № 4, с. 111 – 116.
13. Bogolitsyn K.G., Gorbova N.S., Kosyakov D.S. Acid-Base Properties of Phenols Related to Lignin in the Water-Aprotic Solvent System // Russian Journal of Physical Chemistry, vol. 77, No. 4, 2003. pp. 590-594
14. Чуйко Г.В., Чупка Э.И., Оболенская А.В., Никитин В.М. Исследование кинетики процесса поглощения щелочи диоксанлигнином // Химия древесины. - 1971. - №10. - с. 133 - 136.
15. Чупка Э.И., Оболенская А.В., Никитин В.М. Влияние внутренней структуры лигнина на некоторые его свойства // Химия древесины. - 1970. - №5. - с. 53 - 58.
16. Чуйко Г.В., Чупка Э.И., Оболенская А.В., Никитин В.М. О влиянии физических факторов на определение кислых групп в лигнине // Химия древесин. - 1971. - №10. - с. 133 - 136.
17. Штрейс Г.Б., Никитин В.М. Спектрофотометрический метод определения значения рК щелочного и щелочного сульфатного лигнинов и их модельных соединений // Журн. прикл. химии. – 1967. - №8. - с. 1814 - 1819.

18. Штрейс Г. Б. Исследование изменения кислых свойств лигнина при щелочных варках. Дисс. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. - Л. - 1968. - 162 с.
19. Самылова О.А., Айзеништадт А.М., Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Горбова Н.С. Кислотно-основные свойства лигнина Бьеркмана//Изв.вузов/Лесной журнал. – 2003. - №6 - (в печати).
20. Кассиди Г.Дж., Кун К.А. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры): Пер. с англ./Под ред. В.А.Корпачева. – Л. – 1967. – 270с.
21. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.
22. Боголицын К.Г., Крунчак В.Г. Теория и практика применения оксрeдметрии в химии древесины//Химия древесины. – 1989. - №6. – С.3-21.
23. Боголицын К.Г., Резников В.М. Химия сульфитных методов делигнификации древесины. М.: Экология, 1994, 288с.
24. Айзеништадт А.М., Боголицын К.Г., Полторацкий Г.М., Крунчак М.М. Термодинамическая характеристика обратимой окислительно-восстановительной системы ферри-ферроцианида калия// Журнал прикладной химии. – 1984. - №10. – С.2247-2249.
25. Боголицын К.Г., Айзеништадт А.М., Полторацкий Г.М., Крунчак В.Г. Устойчивость цианокомплексов железа II и III в водных растворах// Журнал прикладной химии. – 1987. - №9. – С.1965-1969.
26. Боголицын К.Г., Айзеништадт А.М., Полторацкий Г.М., Хабаров Ю.Г. Оценка степени восстановления окислителя в системе феррицианид-ферроцианид калия//Изв.вузов Лесной журнал. – 1987. - №5. – С.2138-2141.
27. Боголицын К.Г., Айзеништадт А.М., Полторацкий Г.М., Крунчак В.Г. Роль кислорода в процессах самовосстановления цианокомплексов железа (III)//Журнал прикладной химии. – 1987. - №10. – С.2199-2203.
28. Айзеништадт А.М., Богданов М.В., Боголицын К.Г. Реакционная способность модельных соединений структурного звена лигнина//Изв. Вузов Лесной журнал. – 1998. - №2. – С.83-89.
29. Айзеништадт А.М., Богданов М.В., Боголицын К.Г., Косяков Д.С., Кривоногова О.Е. Оценка реакционной способности препаратов лигнина//Изв. вузов Лесной журнал. – 2000. - №5-6. – С.145-151.
30. Самылова О.А., Айзеништадт А.М., Боголицын К.Г., Богданов М.В., Чухчин Д.Г., Морозова Ю.Г. Эффективный потенциал хвойных малоизмененных препаратов лигнина//Изв. Вузов Лесной журнал. – 2002. – №6. – С.98-107.
31. Боголицын К.Г. Разработка научных основ экологически безопасных технологий комплексной химической переработки древесного сырья. - Изв. Вузов Лесной журнал, 1998, № 2-3, с. 40-52.
32. Скребец Т.Э., Боголицын К.Г., Гурьев А.Ю. Термодинамическая совместимость компонентов древесины (обзор) // Химия древесины. – 1992. - №4-5. – С.3-11.
33. Гурьев А.Ю., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Study of thermodynamic miscibility of lignin-hemicellulose system by water vapor static sorption method //Химия древесины. – 1993. - №4. – С.3-5.
34. Гурьев А.Ю., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Thermodynamic miscibility in lignin-cellulose and hemicellulose-cellulose systems // Химия древесины. – 1994. - №1. – С.3-5
35. Гурьев А.Ю., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Wood cell wall as a natural polymer composition // Химия древесины. – 1994. - №1. – С.6-7.

МЕТОДЫ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ В ПОЛУЧЕНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов

*Институт химии и химической технологии СО РАН
Красноярский государственный университет*

Древесная биомасса является постоянно возобновляемым органическим сырьем для получения ценных химических продуктов. Наиболее крупнотоннажный процесс химической переработки древесины – это получение целлюлозы. Актуальные направления исследований в этой области связаны с разработкой новых процессов делигнификации древесины, обеспечивающих повышение выхода и качества целлюлозы, а также экологическую безопасность ее производства.

Важной задачей является расширение сырьевой базы производства целлюлозы за счет вовлечения в химическую переработку древесных отходов и малоценных пород древесины. К последним относится береза, которая принадлежит к основным лесообразующим породам деревьев в России. Особенности химического состава древесины березы, связанные с высокой плотностью и наличием большого количества гемицеллюлоз, ограничивают ее использование в традиционных технологиях производства целлюлозы.

В настоящее время разрабатываются принципиально новые, безопасные для окружающей среды технологии получения целлюлозы, основанные на методах делигнификации органическими растворителями (сольволизная делигнификация) и окислительной делигнификации древесины кислородом в среде едкого натра или соды (кислородно-щелочная и кислородно-содовая делигнификация). Процессы делигнификации древесины экологически чистыми реагентами - молекулярным кислородом или пероксидом водорода - отличаются такими

преимуществами, как отсутствие дурно пахнущих серосодержащих газовых выбросов, низкая токсичность сточных вод, повышенная белизна целлюлозы. Последнее позволяет исключить стадию отбелки целлюлозы экологически опасными соединениями хлора.

При использовании сольволизной делигнификации водно-органическими или органическими растворителями, в качестве которых применяют уксусную и муравьиную кислоты, спирты, фенолы, достигается полная утилизация других компонентов древесины [1-3]. Щелоки сольволизной обработки древесины содержат продукты деструкции лигнина и гемицеллюлоз, представленные фенолами, низкомолекулярными кислотами и нейтральными соединениями. Некоторые из этих веществ возвращаются в технологический цикл в качестве делигнифицирующих агентов, оставшуюся часть можно перерабатываться в ценные химические продукты.

Для интенсификации процессов сольволизной делигнификации предложено использовать различные катализаторы и окислительные реагенты (например, пероксид водорода). Изучены различные условия проведения процесса делигнификации древесины осины и пихты уксусной кислотой в присутствии H_2O_2 и добавок H_2SO_4 в качестве катализатора [4-6]. Установлено, что для этих видов древесины оптимальны следующие условия делигнификации, позволяющие получить целлюлозный продукт с приемлемым выходом и высоким содержанием целлюлозы: температура 120-130°C и продолжительность 2-3 часа. Показатели процесса делигнификации могут быть улучшены путем подбора оптимального соотношения уксусной кислоты и пероксида водорода, благоприятствующего образованию перуксусной кислоты. Эта кислота способствует глубокому окислению лигнина и повышает степень делигнификации древесины [7].

Наиболее значительное промотирующее влияние добавок катализаторов (H_2SO_4 , TiO_2 , Na_2MoO_4) в процессе делигнификации древесины наблюдалось при высоком гидромодуле (20:1), когда диффузионные ограничения являются минимальными [8, 9].

Имеются сведения о получении целлюлозы из древесины березы при делигнификации смесью этанола, сернистого натрия и щелочи [10], концентрированной уксусной кислоты и H_2SO_4 [11], а также о делигнификации в водно-спиртовой среде смесей березовой древесины и древесины других пород деревьев [12,14].

Некоторые методы каталитической органосольвентной делигнификации позволяют получить химически чистую целлюлозу с очень низким содержанием остаточного лигнина, что открывает возможность замены кондиционного древесного и хлопкового сырья на более дешевые древесные отходы при получении микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). МКЦ находит широкое применение в качестве биологически активной добавки, наполнителя и стабилизатора лекарственных препаратов, для концентрирования микробных суспензий, очистки и выделения целлюлаз. В косметической и парфюмерной промышленности она используется как добавка в кремы и гели, в пищевой промышленности – для изготовления диетических продуктов со сниженной калорийностью, диспергирования мороженого, кремов, паст, соусов и майонезов. Особые области применения МКЦ – производство катализаторов и сорбентов, водно-латексных эмульсий и красок, модификация полимерных покрытий [15].

Применяемые технологии производства МКЦ из древесины основаны на использовании традиционных методов получения целлюлозы и последующих стадиях ее механического размола, кислотной или щелочной гидролизной обработки, фильтрации, промывки и сушки. Используемые технологии являются многостадийными и энергоемкими, а

применение соединений серы, хлора и минеральных кислот в качестве реагентов делает производство экологически опасным.

Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей процесса окислительной каталитической делигнификации березовых опилок экологически безопасным реагентом – пероксидом водорода в среде разбавленной уксусной кислоты и разработка на этой основе новых методов получения целлюлозы и МКЦ, обеспечивающих повышение качества целлюлозного продукта и экологическую безопасность производства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовали опилки древесины березы средней стволовой части (фракция 2 – 5 мм). Состав используемой древесины (в % от веса абсолютно сухой древесины): целлюлоза – 41,3; лигнин – 19,9; гемицеллюлозы – 30,3; экстрактивные вещества – 6,8. Опилки предварительно высушивали при температуре 105°C до достижения постоянного веса.

Для делигнификации древесины березы использовали смесь растворов уксусной кислоты с концентрацией 30% и пероксида водорода с концентрацией 35% при различном мольном отношении H_2O_2/CH_3COOH . В качестве катализаторов применяли серную кислоту и суспензию TiO_2 . Процесс делигнификации проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 200 см³ в интервале температур 120 – 140°C и продолжительности 1 – 3 часа при вариации гидромодуля от 7,5:1 до 15:1.

Сольволизную обработку волокнистого продукта осуществляли смесью уксусной кислоты и пероксида водорода без катализатора по методике, аналогичной используемой при изучении процесса делигнификации древесины.

Анализ полученного волокнистого продукта на содержание целлюлозы и лигнина проводили по стандартным методикам. Содержание целлюлозы в древесине определяли методом Кюршнера [16], общее количество лигнина в древесине – сернокислотным методом в модификации Комарова [16], среднюю степень полимеризации (СП) целлюлозы – по ГОСТ 9105-74 путем измерения вязкости разбавленных медно-аммиачных растворов целлюлозы.

Сведения о надмолекулярной структуре целлюлозы получены методами рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4) и ИК спектроскопии (Вектор 22, Брукер).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Делигнификация в присутствии сернокислотного катализатора.

С целью подбора оптимальных условий процесса окислительной делигнификации березовой древесины в водном растворе уксусной кислоты и пероксида водорода было изучено влияние добавок сернокислотного катализатора, температуры, продолжительности и гидромодуля процесса, соотношения уксусной кислоты и пероксида водорода в реакционной смеси на выход целлюлозного продукта и содержание в нем целлюлозы и лигнина.

Влияние сернокислотного катализатора. Ранее было установлено, что оптимальная концентрация сернокислотного катализатора при сольволизной делигнификации древесины пихты составляет 2% вес. [6]. Данную концентрацию H_2SO_4 использовали и при изучении закономерностей окислительной делигнификации березовой древесины в среде уксусной кислоты.

Как следует из представленных в таблице 1 данных, сернокислотный катализатор снижает количество остаточного лигнина в древесине березы в процессе ее делигнификации при 120°C и различном отношении

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$. Однако в присутствии H_2SO_4 уменьшается выход целлюлозного продукта.

Таблица 1

Влияние сернокислотного катализатора на выход и состав целлюлозного продукта, полученного делигнификацией древесины березы смесью уксусной кислоты и пероксида водорода при температуре 120°C и продолжительности 2 часа

Выход и состав волокнистого продукта*	Тип катализатора			
	Отсутствует		H_2SO_4 , 2% от массы а.с.д.**	
	Мольное отношение $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$			
	0,3	0,5	0,3	0,5
Выход, % от массы а.с.д.	73,1/74,5	67,2/69,8	52,1/53,4	48,3/49,8
Состав, % от массы а.с. целлюлозного продукта:				
целлюлоза	53,5/52,2	57,7/56,8	73,8/73,4	77,9/76,2
лигнин	4,5/4,7	2,9/3,4	1,5/1,8	0,4/0,7

* - числитель – гидромодуль 15:1, знаменатель – гидромодуль 10:1.

** а.с.д. - абсолютно сухая древесина

С ростом мольного отношения $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ от 0,3 до 0,5 содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте снижается от 1,8-1,5 % до 0,7-0,4 %.

Влияние температуры делигнификации. В таблице 2 представлены данные по влиянию температуры и продолжительности процесса делигнификации древесины березы на выход целлюлозного продукта и содержание в нем целлюлозы и лигнина.

При температуре делигнификации 120°C и гидромодуле 15:1 выход целлюлозного продукта за 2 часа составляет 52,1%. Он содержит 73,8% целлюлозы и 1,5% лигнина. С увеличением температуры до 140°C выход целлюлозного продукта за то же время снижается до 47,8%. Максимальное содержание целлюлозы в твердом продукте (88,2%) обнаружено после делигнификации при 140°C в течение трех часов. Остаточный лигнин в этом образце практически отсутствует.

Таблица 2

Влияние температуры делигнификации древесины березы на выход и состав целлюлозного продукта (отношение H_2O_2/CH_3COOH 0,3, содержание H_2SO_4 2% от массы а.с.д.)

Выход и состав волокнистого продукта*	Условия делигнификации					
	120°C		130°C		140°C	
	2 ч	3 ч	2 ч	3 ч	2 ч	3 ч
Выход, % от массы а.с.д.	52,1/53,4	49,2/49,7	51,5/52,3	46,2/47,3	47,8/48,6	46,8/46,9
Состав, % от массы а.с. целлюлозного продукта:						
целлюлоза	73,8/73,4	80,2/78,4	77,5/77,4	81,3/80,9	83,9/82,9	88,2/81,7
лигнин	1,5/1,8	0,7/1,4	1,1/1,3	0,4/0,9	0,1/0,7	0/1,9

* - числитель – гидромодуль 15:1, знаменатель – гидромодуль 10:1.

При гидромодуле 10:1 максимальное содержание целлюлозы в волокнистом продукте (83,9 %) и минимальное лигнина (0,7%) обнаружено после делигнификации древесины при 140°C в течение 2-х часов. Однако увеличение продолжительности делигнификации в этих условиях от 2-х до 3-х часов приводит к возрастанию содержания лигнина в продукте до 1,9%. Возможной причиной этого является усиление процессов конденсации при низких гидромодулях и повышенных температурах, что приводит к образованию т.н. «псевдолигнина». Подобное явление было обнаружено при делигнификации древесины березы в варочном растворе 90% и 80% уксусной кислоты при гидромодуле 5:1 [17].

Таким образом, оптимальная температура делигнификации древесины березы смесью уксусной кислоты и пероксида водорода, обеспечивающая получение целлюлозного продукта с малым содержанием лигнина и приемлемым выходом, составляет 120-130°C.

Влияние гидромодуля. На рис. 1 представлены данные по влиянию гидромодуля процесса делигнификации древесины березы на выход и

состав целлюлозного продукта. Аналогичные закономерности наблюдались при делигнификации березовой древесины при температуре 130°C.

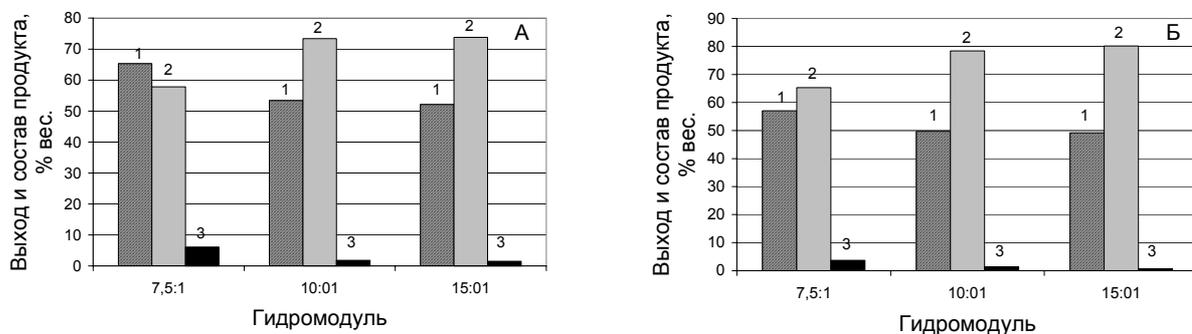


Рис. 1. Влияние гидромодуля на выход и состав целлюлозного продукта, полученного из березовой древесины при 120°C, отношении H_2O_2/CH_3COOH 0,3, содержании H_2SO_4 2% вес. и продолжительности делигнификации 2 ч (А) и 3 ч (Б):

1 – выход продукта, 2 – содержание целлюлозы, 3 – содержание лигнина

Как следует из полученных данных, гидромодуль процесса является важным параметром, позволяющим регулировать как выход волокнистого продукта, так и содержание в нем целлюлозы и лигнина. При гидромодулях 10:1 и 15:1 образуется целлюлозный продукт с низким содержанием остаточного лигнина.

Уменьшение величины гидромодуля до 7,5:1 повышает выход целлюлозного продукта до (55,4–62,7%) и содержание в нем остаточного лигнина (2,7–5,7%). Вероятной причиной этого является затруднение диффузии продуктов окисления лигнина из древесины в раствор при пониженном содержании жидкой фазы. В результате низкомолекулярные продукты окислительной фрагментации лигнина в кислой среде конденсируются в нерастворимые вещества [18]. Кроме того, диффузионные ограничения доставки окисляющего реагента в межклеточное пространство древесины замедляют процесс окисления лигнина.

Влияние отношения H_2O_2/CH_3COOH . Остаточное содержание лигнина в целлюлозном продукте является минимальным при

использовании делигнифицирующего раствора с мольным отношением $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$, равным 0,5 (рис. 2). Однако при повышенной концентрации пероксида водорода наблюдается значительное снижение выхода целлюлозного продукта.

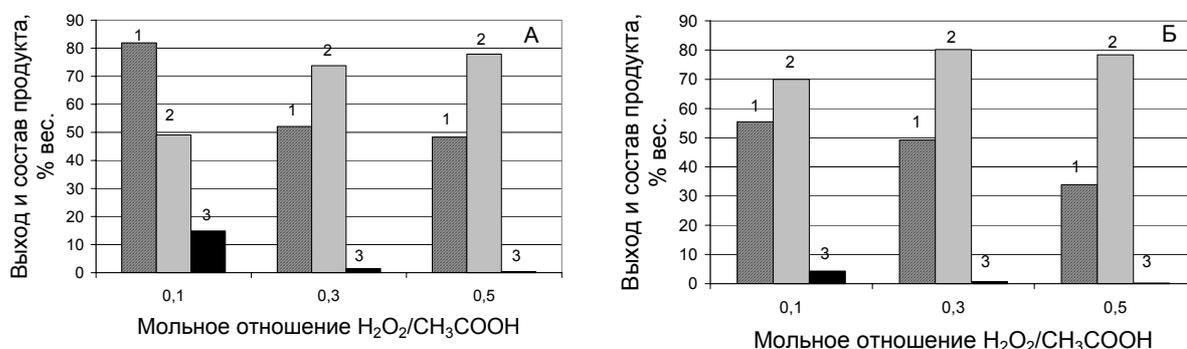


Рис. 2. Влияние отношения $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ на выход и состав целлюлозного продукта, полученного из березовой древесины при 120°C , гидромодуле 15:1, содержании H_2SO_4 2% вес. и продолжительности делигнификации 2 ч (А) и 3 ч (Б):

1 – выход продукта, 2 – содержание целлюлозы, 3 – содержание лигнина

Объясняется это тем, что с увеличением мольного отношения $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ увеличивается концентрация гидропероксид-анионов (HO_2^-), которые способствуют интенсивной окислительной деструкции лигнина в кислой среде [19] и при этом окисляют аморфную часть целлюлозы.

Использование реакционной смеси с отношением $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH} = 0,1$ не позволяет получить волокнистый продукт с низким содержанием лигнина при температуре 120°C и 130°C и продолжительности делигнификации два часа. Увеличение продолжительности процесса делигнификации до 3-х часов снижает содержание остаточного лигнина до 4,3 % - 3,2 % и повышает содержание целлюлозы в твердом продукте до 70,0 – 71,7 %.

Таким образом, использование делигнифицирующих растворов с мольным отношением $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH} = 0,3-0,5$ позволяет получить химически чистую целлюлозу. Однако при этом интенсифицируются

радикальные реакции окислительной деструкции целлюлозы, снижающие выход целлюлозного продукта.

Делигнификация в присутствии TiO_2

Суспендированный в смеси H_2O_2/CH_3COOH катализатор TiO_2 значительно снижает содержание остаточного лигнина в процессе делигнификации березовой древесины при температурах 120-130°C. В его присутствии характер влияния на выход и состав целлюлозного продукта таких параметров процесса делигнификации, как температура, продолжительность, отношение H_2O_2/CH_3COOH , гидромодуль в целом аналогичен наблюдаемому для сернокислотного катализатора.

Преимуществом катализатора TiO_2 по сравнению с H_2SO_4 является его более высокая делигнифицирующая активность, что позволяет снизить его концентрацию в реакционной смеси. Другие технологические преимущества этого катализатора связаны с отсутствием коррозионной активности и экологического ущерба при его применении.

Таблица 3

Данные о влиянии природы катализатора и продолжительности процесса делигнификации древесины березы на выход и состав целлюлозного продукта (температура 120°C, отношение H_2O_2/CH_3COOH 0,3)

Параметры	TiO_2 (0,5% вес.)		H_2SO_4 (2% вес.)	
	2 ч	3 ч	2 ч	3 ч
Выход целлюлозного продукта, % вес. на а.с.д.	79,9/81,3	50,5/62,8	52,1	49,2
Состав продукта, % вес. на массу продукта:				
целлюлоза	50,8/49,4	79,2/66,9	73,8	80,2
лигнин	8,8/9,2	< 0,04/1,8	1,5	0,7
Степень делигнификации	64,7/62,4	> 99,9/94,4	96,1	98,3

Примечание: в числителе – гидромодуль 15:1, в знаменателе – гидромодуль 10:1

Оптимальное содержание катализатора TiO_2 в делигнифицирующей смеси составляет 0,5% вес. Дальнейший рост не приводит к снижению остаточного лигнина в целлюлозном продукте. Показатели процессов делигнификации древесины березы в присутствии катализаторов TiO_2 и H_2SO_4 сопоставлены в табл. 3.

Известно [20], что в кислой среде протекают реакции гидролитической деструкции лигнина, преимущественно по α -эфирным связям его структурных фрагментов (рис. 3).

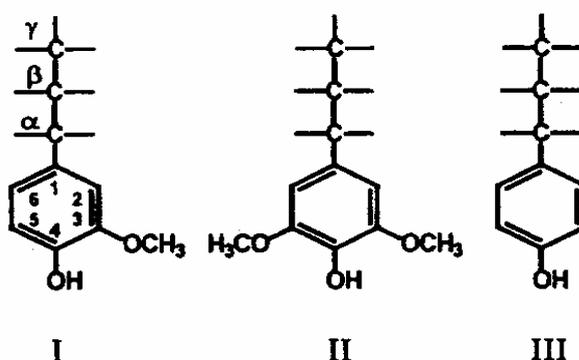
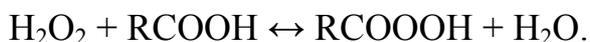


Рис. 3. Структурные фрагменты лигнина

Гидролиз α -алкиларилэфирной связи в кислой среде осуществляется по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$. При этом параллельно протекает реакция α - β -элиминирования с образованием енолового эфира. Скорость обеих реакций резко возрастает с увеличением концентрации катионов водорода. Реакция элиминирования обеспечивает накопление в лигнине реакционно-способных двойных связей, при окислении которых происходит его фрагментация по β -эфирным связям.

В водных растворах пероксида водорода в присутствии органических и некоторых минеральных кислот образуется электрофильный окислитель - надкислота:



Пероксид водорода и надкислота распадаются с образованием свободных радикалов при повышении температуры, а также в присутствии соединений переходных металлов. Причем в реакциях фрагментации лигнина гидрокси-радикал $\text{HO}\cdot$ намного активнее перокси-радикалов [21].

В кислой среде также возможно образование гидрокси-катиона HO^+ , который инициирует реакции окислительной деструкции ароматического кольца, элиминирования пропановой цепи и разрыва β -арил-эфирных связей [20].

Таким образом, окислительная деполимеризация лигнина в кислой среде протекает как по радикальному, так и по электрофильному механизму. В зависимости от условий проведения процесса делигнификации (температура, концентрация H_2O_2 , природа катализатора) может преобладать тот или иной механизм.

При взаимодействии лигнина с пероксидом водорода происходит окисление не только боковых цепей, но и ароматического кольца с образованием одноосновных и двухосновных органических кислот. Наличие этих кислот может усиливать делигнифицирующую активность смеси $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ в процессе получения целлюлозы из древесины.

При сопоставлении данных по делигнифицирующей активности катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 можно сделать некоторые выводы о роли гетеролитических и гомолитических механизмов окислительной деструкции лигнина в среде уксусная кислота - пероксид водорода. Гетеролитический механизм, по-видимому, вносит существенный вклад в присутствии сернокислотного катализатора, ускоряющего гидролитический распад α -алкиларильных связей. Гомолитический механизм, очевидно, преобладает в случае катализатора TiO_2 , который способен инициировать образование активных гидроксильных радикалов $\text{OH}\cdot$ из пероксида водорода. Сопоставление активности катализаторов H_2SO_4 и TiO_2 в процессе делигнификации древесины березы (табл. 3)

позволяет предположить, что в среде $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ маршрут гомолитического окисления лигнина более эффективен по сравнению с гетеролитическим.

Сольволиз целлюлозного продукта

Метод каталитической окислительной делигнификации в среде уксусной кислоты был использован в разработке процесса получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) из березовых опилок. В промышленности МКЦ производят гидролитической обработкой в



Рис. 4. Схема получения МКЦ из древесных опилок

присутствии минеральных кислот различных видов целлюлозного сырья: сульфатной, натронной и вискозной целлюлозы, хлопкового волокна.

Разработанный процесс включает стадию получения целлюлозного продукта окислительной делигнификацией березовых опилок в уксусной кислоте, содержащей 0,5% вес. TiO_2 или 2% вес. H_2SO_4 , и стадию его сольволиза смесью CH_3COOH/H_2O_2 при оптимизированных условиях процесса (рис. 4).

Таблица 4

Данные о выходе МКЦ и степени ее полимеризации (СП) при различных условиях делигнификации березовых опилок и сольволиза целлюлозного продукта

Параметры						Выход МКЦ**	СП МКЦ
Стадия делигнификации			Стадия сольволиза				
Температура, °С	ГМ*	Продолжительность, час	Температура, °С	ГМ	Продолжительность, час		
120	15:1	2	120	10:1	1,5	$\frac{73,1}{22,7}$	188
120	15:1	2,5	120	10:1	2,0	$\frac{73,7}{31,6}$	94
120	15:1	3,0	120	10:1	1,5	$\frac{67,4}{22,4}$	146
130	10:1	3,0	120	15:1	2,0	$\frac{70,4}{24,1}$	150
130	12:1	2,0	120	15:1	2,0	$\frac{58,7}{26,1}$	140
130	12:1	3,0	120	15:1	2,0	$\frac{69,7}{19,7}$	177
130	12:1	2,0	130	15:1	2,0	$\frac{64,4}{25,4}$	125
130	15:1	2,0	120	15:1	1,0	$\frac{73,4}{26,6}$	226
130	15:1	2,0	120	15:1	2,0	$\frac{68,4}{23,8}$	167

Примечание: * в числителе - выход МКЦ на а.с. волокнистый продукт, в знаменателе - выход МКЦ на а.с. древесину,

** -гидромодуль.

На стадии сольволизной обработки растворяется аморфная часть целлюлозы, что позволяет получить химически чистую целлюлозу с высокой степенью кристалличности.

Таблица 4 демонстрирует влияние условий осуществления стадий делигнификации древесных опилок и сольволиза целлюлозного продукта на выход МКЦ и степень ее полимеризации.

Из представленных на рис. 5 дифрактограмм следует, что кристаллическая ячейка образца МКЦ, полученного из древесины березы, идентична кристаллической моноклинной решетке целлюлозы I. Данный вывод подтверждает анализ ИК спектров МКЦ.

Рассчитанный из рентгенографических данных индекс кристалличности образца МКЦ из опилок березы равен 0,67. Эта величина близка к значениям индексов кристалличности МКЦ, полученных из промышленной сульфатной (0,65) и сульфитной (0,67) целлюлоз, а также промышленной МКЦ Avicel PH 102 (0,64).

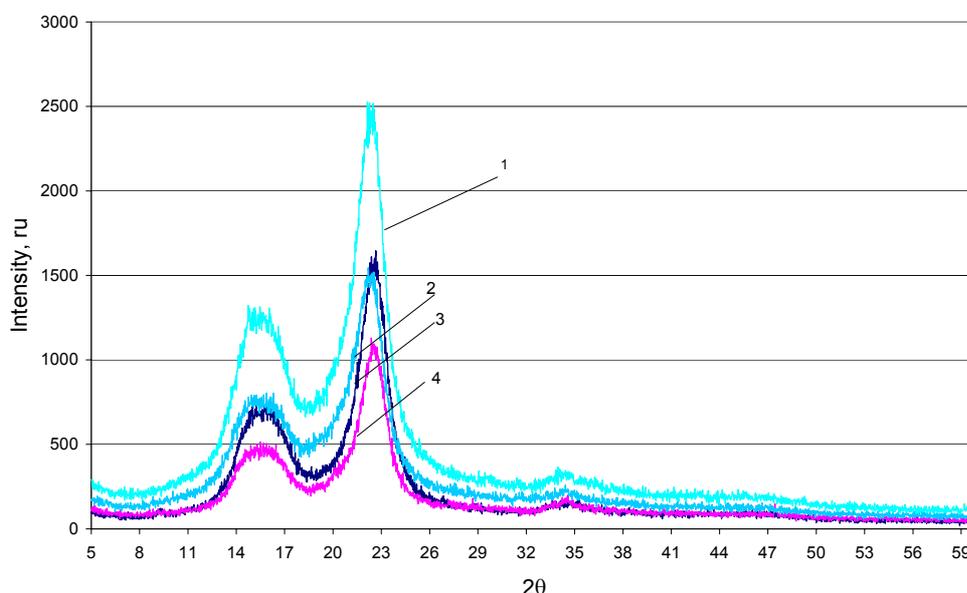


Рис. 5. Дифрактограммы МКЦ, полученных из опилок березы (1), лиственницы (2), осины (3), пихты (4)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены сведения о влиянии условий каталитической делигнификации древесины березы в среде уксусная кислота/пероксид водорода (температура, продолжительность, состав реакционной среды, природа катализатора) на выход и состав целлюлозного продукта.

Установлено, что оптимальная температура делигнификации находится в интервале 120-130°C, при этом достигается достаточно высокий выход целлюлозного продукта (до 52,5% вес.) с низким содержанием остаточного лигнина (до 1,1% вес.). При более низких температурах значительно увеличивается содержание остаточного лигнина в волокнистом продукте, а при 140°C снижается его выход.

Катализаторы H_2SO_4 и TiO_2 интенсифицируют делигнификацию древесины березы, снижая содержание лигнина в целлюлозном продукте и продолжительность процесса. Максимальный выход продукта с минимальным содержанием лигнина получен при концентрации сернокислотного катализатора 2% вес. и катализатора TiO_2 0,5% вес. Сопоставление активности этих катализаторов свидетельствует в пользу того, что маршрут гомолитического окисления лигнина в присутствии TiO_2 более эффективен, чем инициируемый H_2SO_4 гетеролитический маршрут окислительного расщепления лигнина.

С повышением концентрации катализаторов происходит снижение выхода волокнистого продукта в результате усиления радикальных процессов деструкции целлюлозы. Аналогичный эффект наблюдается и при повышении концентрации пероксида водорода в реакционной смеси. Оптимальное отношение $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$, обеспечивающее при температурах 120-130°C достаточно высокий выход целлюлозного продукта и содержание остаточного лигнина на уровне 1,1-1,5% вес., составляет 0,3.

Разработан новый органосольвентный метод получения целлюлозы из древесных отходов (опилки), превосходящий традиционные технологии по показателям эффективности и экологической безопасности.

Данный метод был адаптирован для получения МКЦ из березовых опилок. Предложенный процесс основан на интеграции стадий каталитической делигнификации древесины березы смесью уксусная кислота/пероксид водорода при 120-130°C и мягкого сольволиза полученного целлюлозного продукта в аналогичных условиях, но в отсутствие катализатора. Его преимущество по сравнению с традиционными технологиями получения МКЦ из древесины обусловлены меньшим числом технологических стадий, более высоким качеством продукта и отсутствием таких экологически опасных реагентов, как соединения серы и хлора, минеральные кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поздняков Г.И., Иоффе И.И., Вишневецкая С.С. Сольволизная варка – технология будущего // *Бумажная промышленность*. 1987. №6. С.18-19.
2. Иоффе Л.О., Иванов Ю.С. и др. Новая технология получения целлюлозы позволит решить экологические проблемы // *Бумажная промышленность*. 1990. №11. С.20-22.
3. Кузнецов Б.Н., Ефремов А.А., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Кротова И.В., Первышина Г.Г. Изучение органосольвентной варки целлюлозы в присутствии различных катализаторов // *Химия растительного сырья*. 1999. №2. С.85-90.
4. Danilov V.G., Kuznetsova S.A., Kudryashov A.V., Yatsenkova O.V. and Nikitina T.G. Aspen and silver-fir wood delignification in the presence of hydrogen peroxide and catalysts// *Proc. Forth Int. Symp "Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers"*. - Krasnoyarsk .- May 30-June 3 2000.- P.185-194.
5. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N. Wood pulping in organic solvents in the presence of oxidizing reagents and catalysts// *Proc. Sixth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. – September 3- September 6. -2000.- Bordeaux France .- P. 421-425.*
6. Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Kuznetsov B.N., Yatsenkova O.V., Alexandrova N.B., Shambasov V.K. and Pavlenko N.I. Environmentally Friendly Catalytic Production of Cellulose by Abies Wood Delignification in "Acetic Acid – Hydrogen Peroxide – Water" Media// *Chemistry for Sustainable Development* . 2003.-11.-P. 141-147

-
7. B.N. Kuznetsov, S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov, I.A. Kozlov, V.E. Taraban'ko, N.M. Ivanchenko, N.B. Alexandrova *New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass*// *Catalysis Today*, 75 (2002), PP. 211-217.
 8. S.A. Kusnetsova, B.G. Danilov, N.B. Alexandrova, O.V. Yatsenkova, B.N. Kuznetsov, Yu.A. Fat'yanova: *Abies sawdust delignification by CH₃COOH/H₂O₂ mixture in the presence of TiO₂ catalyst.*- *Proceedings of Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp "Towards molecular-level understanding of wood, pulp and paper"* August 26-29, 2002 Turku/Abo, Finland, P. 281-284.
 9. B.N. Kuznetsov, V.G. Danilov, S.A. Kuznetsova, O.V. Yatsenkova, N.M. Ivanchenko, *Some regularities of wood delignification by CH₃COOH/H₂O₂ in the presence of TiO₂ and Molybdenium catalysts*, *Book of Abstracts Russian-American Seminar "Advances in the Understanding and Application of Catalysts"*, Novosibirsk, 2003, p. 177-181.
 10. Kordsachia O., Reipschlager B., Patt R. *ASAM pulping of birch wood and chlorine free pulp bleaching* // *Pap. ja puu*. 1990. 72. № 1. P. 44-50.
 11. Sano Y., Maeda H., Sakashita Y. *Pulping of wood at atmospheric pressure. I. Pulping of hardwoods with aqueous acetic acid containing a small amount of organic sulfonic acid* // *J. Jap. Wood Res. Soc.* 1989. 35. № 11. P. 991 – 995.
 12. Karl W. *Repap's Alcell process* // *Paper*. 1991. V.215, № 1. P.46-47.
 13. *Acell can offer a Green solution* // *Pulp. and Pap. Int.* 1991. V.33, № 4. P. 53, 56, 57.
 14. Harrison A. *Repap produces high-quality pulp at Newcastle with Alcell process* // *Pulp and Pap.* 1991. V.65. № 2 P. 116-119.
 15. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. *Микрокристаллическая целлюлоза*// *Химия древесины*, № 6, с. 3-21
 16. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким А.Г., Аким Э.Л., Коссович Н.Л., Емельянова И.З., *Практические работы по химии древесины и целлюлозы*. М.: Экология.- 1991.- 319 с.
 17. Патент РФ № 2181807. *Способ получения целлюлозного полуфабриката* / Данилов В.Г., Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Яценкова О.В. 27.04.2002 Бюл. №12
 18. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. *Химия древесины и целлюлозы*. М.: Лесная промышленность, 1978. –368с.
 19. Демин В.А., Шерешовец В.В., Монаков Ю.Б. *Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами*. // *Успехи химии* 1999.68. (11), С. 1029-1050.
 20. Фенгел Д., Вегенер Г.. *Древесина. Химия, ультраструктура, реакции*. М.: Лесная промышленность, 1988, 512 с.
 21. Резников В.М. *Преобразования лигнина при окислении пероксидом водорода и молекулярным кислородом*// *Химия древесины*, 1991, № 2, С. 3-11.

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В КОНТЕКСТЕ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ

И.В. Перминова, Д.М.Жилин

Химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова

Среди безопасных веществ, перспективных с точки зрения зеленой химии, особого внимания заслуживают соединения природного происхождения, в частности, гуминовые вещества (ГВ). Образование ГВ (гумификация) представляет собой второй по масштабности после фотосинтеза процесс трансформации органического вещества в окружающей среде, в который вовлекается около 20 Гт углерода в год [1].

В настоящее время во всем мире наблюдается повышенный интерес к ГВ, совершенствуются технологии производства, расширяется сырьевая база, в которую вовлекаются все новые виды углей, торфов, сланцев, пелоидов. Наибольшее распространение гуминовые препараты получили в растениеводстве как безопасная с точки зрения окружающей среды альтернатива удобрениям и, в ряде случаев, пестицидам.

Многочисленными исследованиями установлено стимулирующее действие гуминовых соединений на рост и развитие растений, повышение их устойчивости к неблагоприятным факторам окружающей среды. При систематическом использовании препаратов улучшается почвенная структура, буферные и ионообменные свойства почвы, активизируется деятельность почвенных микроорганизмов, минеральные элементы переводятся в доступную для растений форму. Особого внимания заслуживают адаптогенные свойства гуминовых веществ, обусловленные их способностью связывать радионуклиды, ионы тяжелых металлов, разрушать пестициды по истечении срока их действия, облегчать и ускорять процесс детоксикации культурных растений. Гуминовые препараты повышают способность растений противостоять болезням,

засухе, переувлажнению, переносить повышенные дозы солей азота в почве. Гуминовые препараты позволяют сократить расход минеральных удобрений без ущерба для урожая путем повышения усваивания питательных веществ. Они также дают возможность значительно уменьшить количество применяемых пестицидов, сохраняя эффективность их действия, что чрезвычайно важно как в экономическом, так и экологическом аспектах.

Гуминовые препараты привлекают внимание специалистов не только в растениеводстве, но и в других областях, таких как животноводство, медицина, рекультивация загрязненных сред и др. Следует отметить, однако, что гуминовые препараты, поступающие на рынок, существенно различаются по своим свойствам в зависимости от вида сырья, способа производства препарата и формы готового продукта. Поэтому расширение областей применения ГВ ограничивается в настоящее время недостатком теоретических исследований, посвященных проблемам количественного описания структуры и свойств ГВ и механизмам их действия. Поэтому решение указанной проблемы – одна из актуальных задач современной науки.

Что такое гуминовые вещества?

Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды [2]. ГВ представляют собой макрокомпоненту органического вещества почвенных и водных экосистем, а также твердых горючих ископаемых. Общепринятая классификация ГВ [3, 4] основана на различии в растворимости в кислотах и щелочах. Согласно этой классификации, ГВ подразделяют на три составляющие:

гумин – неизвлекаемый остаток, нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах; гуминовые кислоты (ГК) – фракция ГВ, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах (при $pH < 2$); фульвокислоты (ФК) – фракция ГВ, растворимая и в щелочах, и в кислотах. В качестве обобщающего названия, обозначающего как гуминовые, так и фульвокислоты, применяют термин "гумусовые кислоты". Гумусовые кислоты являются наиболее подвижной и реакционноспособной компонентой ГВ, активно участвующей в химических процессах в экосистемах [1, 3, 4].

История изучения ГВ насчитывает уже более двухсот лет. Впервые эти вещества были выделены из торфа и описаны немецким химиком Ахардом в 1786 году [5]. Немецкой школе исследователей принадлежит разработка первых схем выделения и классификации ГВ [3]. Ими же был введен и сам термин – гуминовые вещества (Huminstoffe), произведенный от латинского "humus", что в переводе на русский язык означает "земля" или "почва". В исследование химических свойств ГВ наиболее весомый вклад был внесен в середине прошлого столетия шведским химиком Я.Берцелиусом и его учениками.

В двадцатом веке значительный вклад в исследование ГВ внесли российские и советские ученые. Всемирно известными стали имена М.А.Кононовой, Л.А.Христовой, Л.Н.Александровой, Т.А.Кухаренко, Д.С.Орлова и других. Однако в отличие от европейской традиции, в нашей стране исследование ГВ осуществлялось преимущественно в рамках почвоведения и химии горючих ископаемых. К числу немногих исключений относятся работы Г.М.Варшал – крупнейшего специалиста в области форм миграции ФК и металлов в природных водах, защитившей в 1994 г докторскую диссертацию по этой теме [6]. Справедливости ради стоит отметить, что в это время и в других странах интерес химиков к данному объекту резко упал. Основной причиной явился тот факт, что к началу двадцатого столетия было достоверно установлено: ГВ

представляют собой объекты стохастического характера, сложность строения которых хорошо иллюстрирует модель структурного фрагмента гумусовых кислот почв, опубликованная в 1970 году Кляйнхемпелем [7] (рис. 1).

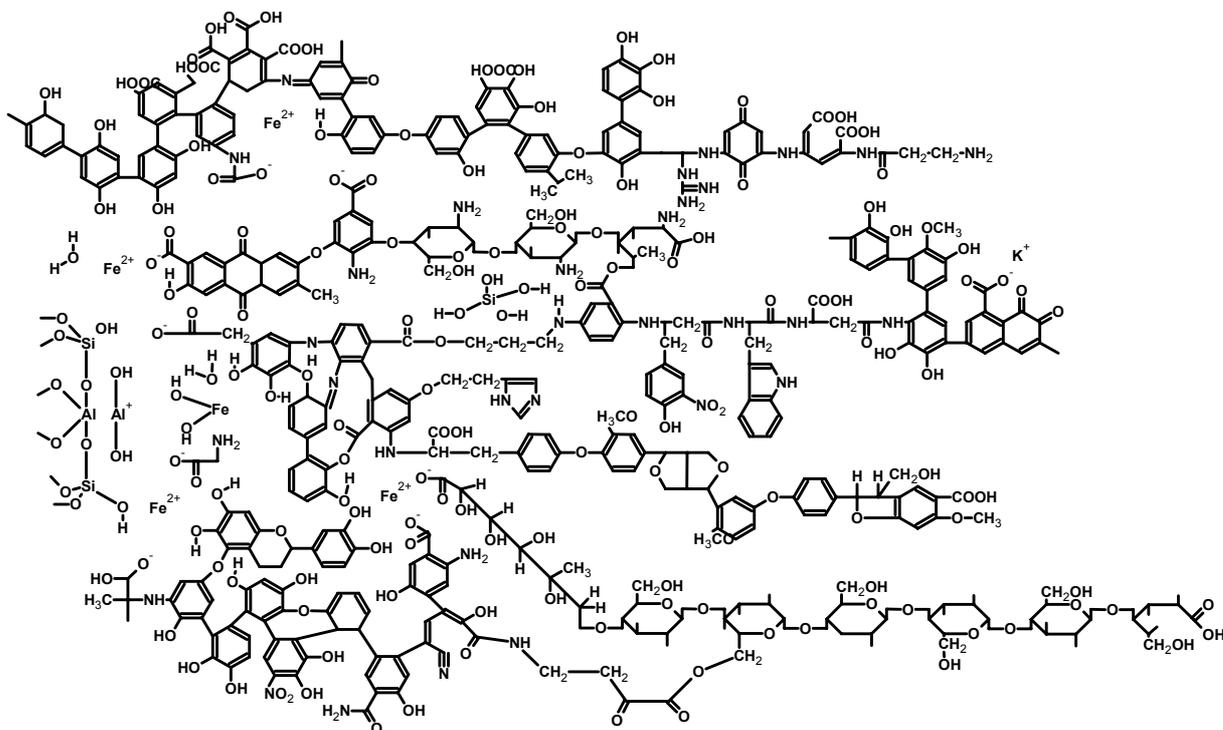


Рис. 1. Гипотетический структурный фрагмент гумусовых кислот почв [7].

Стохастический характер ГВ является следствием специфики процесса их образования, который, в отличие от биохимического синтеза живого вещества, не имеет генетического кода. Синтез ГВ происходит по принципу естественного отбора наиболее устойчивых к биоразложению структур, время жизни которых в окружающей среде исчисляется сотнями и тысячами лет [2, 4]. Как следствие, к фундаментальным свойствам гуминовых веществ относятся нестехиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперсность. Тем самым для них понятие молекулы

трансформируется в молекулярный ансамбль, каждый параметр которого описывается распределением. Поэтому к ним неприменим и традиционный способ численного описания строения органических соединений, характеризующий количество атомов в молекуле, число и типы связей между ними.

Приведенная выше модель структурного фрагмента ГВ хорошо объясняет нежелание химиков погружаться в этот "молекулярный хаос". Однако по мере исследования состава и строения ГВ было установлено, что наблюдаемый хаос только кажущийся. Так, диапазон вариаций граничных значений атомных отношений основных конституционных элементов – С, Н, О и N не столь уж широк. При этом он довольно закономерно изменяется в соответствии с источником происхождения ГВ: максимальное содержание кислорода и, следовательно, кислородсодержащих функциональных групп наблюдается в ГВ вод; оно снижается в ряду: воды – почвы – торф – уголь. В этом же ряду нарастает содержание ароматического углерода [2, 4].

Кроме того, для ГВ из различных источников происхождения характерен единый принцип строения: наличие каркасной части, т.е. ароматического углеродного скелета, замещенного алкильными и другими функциональными группами, среди которых преобладают карбоксильные, гидроксильные и метоксильные; и периферической части, обогащенной полисахаридными и полипептидными фрагментами. По этой причине ГВ занимают одну из самых высоких ступенек в иерархии сложности строения природных органических соединений, превосходя нефти, лигнины и угли.

Для решения проблемы количественного описания структуры и свойств ГВ нами был предложен подход, основанный на следующем положении: *строение полидисперсных соединений нестехиометрического состава можно охарактеризовать набором параметров, включающих в*

себя атомные отношения конституционных элементов и их распределение между основными структурными фрагментами [8].

На основании проведенных исследований нами были определены дескрипторы состава ГВ, обладающие максимальной дискриминирующей способностью по классификационным признакам “источник происхождения” и “фракционный состав” и удовлетворяющих критериям фундаментальности, воспроизводимости и специфичности.

В силу сложности строения, уникально широк спектр взаимодействий, в которые могут вступать ГВ и, в особенности, их наиболее реакционно-способная часть – гумусовые кислоты. Наличие таких групп, как карбоксильная, гидроксильная, карбонильная в сочетании с присутствием ароматических структур обеспечивает способность гумусовых кислот вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах. Так, гумусовые кислоты хорошо связывают воду, способны к ионному обмену, образуют комплексы с металлами и аддукты с различными классами органических соединений.

Обладая указанными свойствами, ГВ выполняют целый набор важных биосферных функций. К их числу относятся структурообразующая роль в почве [9, 10], накопление питательных элементов и микроэлементов в доступной для растений форме [11], регулирование геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах [4, 12-14]. К концу двадцатого века, одной из основных проблем которого является химическое загрязнение окружающей среды, добавилась еще и протекторная функция. Под протекторным действием гумусовых кислот подразумевают их способность связывать в прочные комплексы как ионы металлов, так и органические экотоксиканты в загрязненных водных и почвенных средах [4]. Экологические последствия такого связывания – изменение форм существования экотоксикантов и их миграционной

способности [15], уменьшение биодоступности [16, 17] и токсичности [18]. Последнее обстоятельство весьма важно и связано с тем, что максимальной активностью обладает свободная форма токсиканта. Связанное вещество свою токсичность теряет. На этом основании гумусовые кислоты рассматривают как природные детоксиканты.

Таким образом, создание моделей биогеохимических циклов загрязняющих веществ, прогностические оценки их опасности, скорости накопления и времени жизни в окружающей среде невозможны без учета их взаимодействия с гумусовыми кислотами, которое коренным образом меняет как химическое, так и токсикологическое поведение экотоксикантов. Это обусловило настоятельную потребность в получении количественных характеристик взаимодействия гумусовых кислот с различными экотоксикантами.

Химики, вооруженные новейшими инструментальными методами исследования, с энтузиазмом восприняли новый социальный заказ. Только за 1999 год в Chemical Abstracts отрецензировано более 1200 статей, в которых так или иначе рассматриваются проблемы изучения строения и свойств гумусовых кислот. В результате на сегодняшний день накоплен колоссальный экспериментальный материал. Особо следует отметить тот факт, что наряду с теоретическими изысканиями растет количество исследований, посвященных поиску новых областей применения ГВ.

Источники и получение гуминовых веществ

Существующие основные источники гуминовых веществ можно расположить в следующий ряд в порядке увеличения содержания в них ГВ: морские воды (до 1 мг/л), речные воды (до 20 мг/л), болотные воды (до 300 мг/л), почвы (1-12%), торфа (до 40%), бурые угли (до 85%) [4]. Наибольшее количество извлекаемых ГВ (до 85%), представленных фракциями гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК), содержится в буром

угле леонардите [19], поэтому последний широко используется для их получения [19-21]. Дополнительными фактами, способствующим использованию леонардита, являются, с одной стороны, присутствие его пластов в большинстве месторождений бурых углей [19], а, с другой стороны, низкая теплотворная способность леонардита, вследствие чего он обычно поступает в отвалы. Таким образом, основным источником гуминовых веществ являются отходы добычи бурого угля, что соответствует основным принципам «зеленой химии». Запасы бурого угля в мире при этом превышают 1 трлн. т. [22].

Второй источник ГВ – сапропель. Только в России запасы сапропеля оцениваются величиной 225 млрд. м³. Они, однако, содержат гораздо больше минеральных примесей, чем леонардит, и существенно более разнообразны по химическому составу, и поэтому требуют более сложных технологий переработки. С другой стороны, как сырье для местного производства они могут оказаться полезными. Тем более, что в них нередко уже содержатся различные микроэлементы, которые необходимы в качестве удобрений и кормовых добавок. При этом добыча сапропеля часто позволяет очистить заиливающиеся озера [23], что может благоприятно сказаться на их функционировании.

И, наконец, третий источник ГВ – торф. Его мировые запасы превышают 500 млрд. т [24]. Поскольку при торфяных разработках нарушаются естественные болотные ландшафты, выполняющие важнейшие функции по поддержанию экологического равновесия, добыча торфа в мире признана нецелесообразной. Однако в России разработка торфа активно ведется, а в ряде экономически депрессивных регионов этот вид хозяйственной деятельности является единственным источником существования населения. В основном торф идет на топливо и местные удобрения, поэтому перенаправление потоков торфа на производство ГВ позволило бы более рационально использовать этот уникальный

природный ресурс. Несмотря на то, что с точки зрения «зеленой химии» в целом торф нельзя рекомендовать как источник ГВ, в краткосрочной перспективе такое использование торфа можно признать приемлемым.

Основным методом выделения ГВ является щелочная экстракция растворами аммиака или гидроксидов калия или натрия [25]. При определенных условиях возможно проводить полную экстракцию ГВ с получением слабощелочного раствора. Указанный метод является практически безотходным, что привело к его широкому распространению как в российском, так и зарубежном производствах. Альтернативный способ подразумевает механическое измельчение смеси леонардита с поташом, в результате чего получается твердый растворимый в воде препарат ГК [19].

Области применения гуминовых веществ

В настоящее время существует несколько областей применения ГВ, список которых приводится ниже.

- ❖ Способность ГВ связывать ионы металлов и органические соединения позволяет использовать их:
 - в качестве лигандов при производстве микроудобрений, кормовых и пищевых добавок, содержащих микроэлементы;
 - в качестве энтеросорбентов, применяемых в ветеринарии (препараты «Гумадапт», «ЭСТ-1») и медицине (препарат «Гумивит»);
 - в качестве детоксифицирующих агентов на загрязненных территориях [26, 27].
- ❖ Поверхностно-активные свойства ГВ делают их пригодными для использования:
 - в качестве компонентов буровых растворов (препараты «Полигум-К», «Полигум-К1»);

- в качестве компонентов крахмальных шлихтующих композиций в целях снижения концентрации крахмала и повышения эффективности шлихтования хлопчатобумажных тканей;
 - в виде добавок к растворам йода, используемым в качестве альтернативы цианистым растворителям при кучном выщелачивании тонкодисперсного золотосодержащего сырья;
 - для удаления ароматических углеводов нефти из загрязненных водоносных горизонтов [28].
- ❖ Взаимодействие ГВ с минеральными частицами грунта с образованием органо-минеральных комплексов обуславливает их использование в качестве структурообразователей и мелиорантов почв.
- ❖ Биологическая активность ГВ позволяет использовать их в качестве:
- стимуляторов роста растений (препараты «Лигногумат», «Гумат», «Гумак» и др.);
 - неспецифических адаптогенов и биогенных стимуляторов в медицине (препараты «Гумизоль», «Триактив»).

Наиболее широкое распространение ГВ получили в растениеводстве, где они используются как стимуляторы роста растений или микроудобрения. В настоящее время в России официально зарегистрированы препараты «Гидрогумат», «Оксигумат», «Гумоксин-ж» и «Гумат натрия», рекомендованные к применению в качестве регуляторов роста и веществ, способствующих повышению устойчивости к заболеваниям (преимущественно грибкового происхождения) и адаптации к неблагоприятным воздействиям погоды. В отличие от аналогичных синтетических регуляторов роста, действие гуминовых препаратов не ограничивается влиянием на обмен веществ растений. При систематическом использовании препаратов улучшается структура почвы, ее буферные и ионообменные свойства, активизируется деятельность почвенных микроорганизмов.

Большой интерес в последнее время уделяется также производству органо-минеральных микроудобрений на основе ГВ, представляющих собой гуматы калия и/или натрия с добавкой необходимых микроэлементов, таких как Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Co и B в хелатной форме. Примерами таких препаратов являются «Гумат+7» и «Гумат-Универсал». Использование подобных препаратов особенно актуально на карбонатных почвах, где, несмотря на высокие валовые концентрации микроэлементов, содержание их в доступной для растений форме невелико. Обычно для этих целей используют микроудобрения на основе различных синтетических лигандов: ЭДТА (этилендиаминтетраацетата), ДТПА (диэтилентриаминпентаацетата), ЭДДГА (этилендиаминди(о-гидроксифенилуксусной) кислоты) [29, 30]. Несмотря на высокую эффективность удобрений на основе синтетических лигандов, их производство и использование имеет ряд негативных последствий для окружающей среды. Так, при промышленном синтезе этих лигандов используют монохлоруксусную кислоту и этилендиамин, которые получают из хлорированных углеводов. Все эти вещества представляют значительную опасность для человека и для окружающей среды в целом. Кроме того, регулярное внесение синтетических лигандов в качестве удобрений приводит к их накоплению в почве, что неблагоприятно сказывается на ее свойствах. Таким образом, создание и использование удобрений на основе гуминовых препаратов вместо синтетических является безопасной с точки зрения окружающей среды альтернативой.

Другим перспективным направлением использования ГВ является рекультивация загрязненных сред. Как уже говорилось выше, спектр взаимодействий, в которые могут вступать ГВ, уникально широк. Наличие таких групп, как карбоксильная, гидроксильная, карбонильная в сочетании с присутствием ароматических структур обеспечивает способность

гумусовых кислот вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах. Кроме того, ГВ способны к ионному обмену, образуют комплексы с металлами и аддукты с различными классами органических соединений. Связывание токсикантов приводит к снижению концентрации их свободной формы и, как следствие, уменьшению токсичности. Поэтому ГВ выступают в качестве природных детоксицирующих веществ, что делает их перспективными препаратами для рекультивации территорий, загрязненных органическими веществами [31], в том числе полиядерными ароматическими углеводородами [28] и нефтепродуктами [32, 33], а также тяжелыми металлами [34, 35]. За рубежом разработаны и используются твердые сорбенты на основе гуминовых веществ, предназначенные для очистки природных и грунтовых вод [27].

Наряду со связывающими, ГВ обладают выраженными поверхностно-активными свойствами, что позволяет использовать их как агенты, увеличивающие растворимость гидрофобных органических веществ, включая нефтепродукты. Поэтому ГВ могут быть использованы как основа для растворов, предназначенных для промывания водоносных горизонтов, загрязненных ароматическими органическими веществами. В отличие от синтетических ПАВ, обычно используемых для этих целей, при получении ГВ не используются токсичные вещества. Кроме того, гуминовые препараты не являются ксенобиотиками, т.е. их использование не наносит ущерба окружающей среде.

Остальные области применения ГВ, включая медицину, пока не получили столь широко распространения. В значительной мере это вызвано гетерогенностью структуры ГВ, обеспечивающей, с одной стороны, чрезвычайно широкий спектр их свойств, а, с другой – неспецифичность действия. Например, для рекультивации сред,

загрязненных гидрофобными органическими соединениями, предпочтительно использовать ГВ, обладающие повышенным сродством по отношению к указанным загрязняющим веществам, т.е. ГВ должны характеризоваться выраженными гидрофобными свойствами. При создании микроудобрений на гуминовой основе принципиальным свойством ГВ, напротив, является их высокая растворимость и обогащенность функциональными группами. Таким образом, для повышения эффективности применения гуминовых препаратов в конкретной области и расширения спектра их применения актуальной проблемой является направленная модификация ГВ, позволяющая получать препараты с заданными свойствами.

Химическая модификация гуминовых веществ как перспективный путь расширения их практического применения

Одним из возможных способов получения гуминовых препаратов с заданными свойствами является их химическая модификация. К настоящему времени нами было исследовано два вида модификации ГВ, краткое описание которых приводится ниже.

Сульфирование гуминовых веществ с целью повышения растворимости их комплексов с металлами

Как уже говорилось выше, одним из наиболее перспективных направлений использования ГВ является применение микроудобрений на их основе. Однако растворимость получаемых комплексов ГВ с металлами ниже, чем у синтетических аналогов, что в значительной степени затрудняет их практическое использование. Поэтому актуальной задачей является поиск путей увеличения растворимости как непосредственно гуминовых препаратов, так и их комплексов с металлами.

Для решения этой проблемы нами был предложен способ модификации гуминовых препаратов, основанный на введении дополнительных SO_3H групп в структуру ГВ с целью увеличения их

растворимости и комплексообразующей способности. В качестве сульфлирующих агентов использовали серную и хлорсульфоновую кислоты.

Как показали проведенные эксперименты, сульфирование ГВ приводило к повышению растворимости получаемых препаратов [36]. Наряду с этим, модифицированные препараты характеризовались увеличением содержания в них металлсвязывающих центров. Количество последних (исследовали связывание ГВ с Fe^{3+}) возросло с 1-2 до 2-4 ммоль/г ГВ. Таким образом, нами было показано, что сульфирование – перспективный путь модификации ГВ с целью повышения растворимости комплексов с металлами.

Кислотный гидролиз гуминовых веществ

Для строения ГВ характерно наличие двух строительных блоков, принципиально различающихся по своей химической природе, и традиционно определяемых в терминах “ароматический каркас” и “углеводно-пептидная периферия” [4]. Такая дифференциация основывается на результатах гидролитического расщепления ГВ, достоверно свидетельствующих о существовании в их составе “негидролизуемой” (каркас) и “гидролизуемой” (периферия) части. В зависимости от преобладания гидрофобного ароматического каркаса или гидрофильной периферии, будет существенным образом изменяться реакционная способность ГВ. Поэтому для создания гуминовых препаратов направленного действия представляется интересным провести разделение ГВ на каркасную и периферическую части.

С этой целью нами был проведен гидролиз ряда препаратов ГК и охарактеризованы его продукты. Гидролиз проводили в относительно мягких условиях (0,2М HCl; T=110°C; 20 часов), чтобы отщепить только периферийные углеводные фрагменты, не изменяя при этом

ароматический каркас. Анализ продуктов гидролиза показал, что содержание углерода в модифицированных ГК, обогащенных каркасными фрагментами, выше, чем в исходных ГК, а соотношения Н/С и О/С значительно ниже. Таким образом, нами было показано, что в процессе гидролиза от ГК отщеплялись алифатические фрагменты, содержащие кислородные заместители [37].

Для характеристики реакционной способности исходных препаратов ГК и продуктов их гидролиза определяли константы их связывания с пиреном – представителем загрязняющих веществ класса полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ). Определение констант связывания проводили с использованием метода тушения флуоресценции.

Результаты экспериментов показали, что для гидролизованных препаратов ГК, обогащенных каркасными фрагментами, наблюдается возрастание константы связывания с пиреном. Величины констант связывания в среднем на 20% превышали таковые для исходных препаратов ГК. Полученные результаты могут служить подтверждением того, что обогащенность молекул ГФК ароматическими фрагментами служит основополагающим фактором в проявляемом ими сродстве к ПАУ.

Приведенные в данной статье материалы, безусловно, не охватывают в полном объеме накопленный банк данных по существующим способам и перспективам использования ГВ. Публикации последних лет содержат большое количество оригинальных предложений по возможным новым областям применения гуминовых препаратов. Это свидетельствует о возрастающей значимости этих уникальных веществ, которые не только играют большую роль во всех биосферных процессах, но и создают в окружающей среде оптимальные условия для существования и развития жизни.

Литература

1. Hedges J.I., J.M. Oades // *Org. Geochem.*, 1997, 27, pp. 319-361.
2. Орлов Д.С. // Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. Изд-во МГУ, М., 1990, 325с.
3. Stevenson F.J. // *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions.* John Wiley & Sons, New York, 1982, 443p.
4. Орлов Д.С. // Химия почв. М., Изд-во МГУ, 1992, 259с.
5. Ahard F. // *Grell's Chem. Ann.*, 1786, 2, p.391.
6. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. // Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. В сб. "Гуминовые вещества в биосфере", М., Наука, 1993, с.97-116.
7. Kleinhempel D. // *Albrecht-Thaer-Archiv.*, 1970, 14(1), pp.3-14.
8. Перминова И.В. // Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дисс. на соиск. уч. ст. д.х.н., 2000, Москва.
9. Martin J.P. and Waksman S.A. // *Soil Sci.*, 1941, 52, pp.381-394.
10. Chaney K. and Swift R.S. // *J. Soil Sci.*, 1984, 35, pp.223-230.
11. Tate R.L. // *Adv. Microbial. Ecol.*, 1980, 4, pp.169-201.
12. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Сироткина И.С. и др. // *Гидрохим. материалы*, 1973, 59, с.143-151.
13. Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С. и др. // *Геохимия*, 1979, 4, с.598-607.
14. Линник П.Н., Набиванец Б.И. // *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах.* Л., Гидрометеоиздат, 1986, 268с.
15. Варшал Г.М., Буачидзе Н.С. // *Ж. Аналит. Химии*, 1983, 38(12), с.2155-2167.
16. Landrum P.F, Sheila R.N, Eadie B.J, Herche L.R. // *Environ. Toxicol. Chem.*, 1987, 6, pp.11-20.
17. Black M.C. and McCarthy J.F. // *Environ. Toxicol. Chem.*, 1988, 7, pp.593-600.
18. Bollag, J.-M. and K. Mayers // *Sci. Total Environ.*, 1992, 117/118, pp.357-366.
19. *Biopolymers, Lignin, Humic Substances and Coal* // Hofrichter M., Steinbuechel (Eds.), Wiley-VCH, 2001, 523p.
20. *Conversion and Utilization of Waste Materials (Applied Energy Technology Series)* // M.R. Knan (ed.), Taylor & Francis, June 1996, 286p.
21. Левинский Б.В. // *Все о гуматах.* Иркутск, 2000.
22. Thomas L. // *Coal Geology*, John Wiley & Sons, 2002, 396p.
23. Власов Б.П., Гигевич Г.С., Карташевич З.К., Прыткова М.Я. // *Мероприятия по восстановлению экосистемы озера: мероприятия на озере.* В кн.: *Восстановление экосистем малых озер.* С.-Петербург, Наука, 1991.
24. Марков В.Д., Олунин А.С., Осипенкова Л.А., Скобеева Е.И., Хорошев П.И. // *Мировые запасы торфа.* М., Недра, 1988.
25. *Humic Substances and their Role in the Environment* // Frimmel F.H., Christman R.F (Eds.), John Wiley & Sons, 1988.
26. Schwartz D.L. // *Solid waste and emergency response (5102G)*, EPA 542-N-99-002. 31, 1, 1999.
27. Sanjay H.G., Srivastava K.C., Walia D.S. // *Mixed Waste Remediation Using HUMASORB-CSTM – an Adsorbent to Remove Organic and Inorganic Contaminants.* ARCTECH, Inc., 1997.
28. Lesage S., Novakowski K.S., Brown S., Millar K. // *J. Environ. Sci. Health A*, 2001, 36(8), pp. 1515-1533.
29. Havlin J.L., Tisdale S.L., Nelson W.L., Beaton J.D. // *Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management (6th Edition)*, Prentice Hall, 499p., 1998.
30. Goos R.J., Johnson B. // *Agr. J.*, 2000, 92, pp.1135-1139.

31. Fukushima M., Tatsumi K.// *Analyt. Sci.*, 2001, 17, pp. i821-i823.
32. Molson J.W., Frind E.O., Van Stempvoort D.R., Lesage S. J.// *Contam. Hydrol.*, 2001, 54, pp. 277-305.
33. Салем К.М., Перминова И.В., Гречищева Н.Ю., Мурыгина В.П., Мещеряков С.В.//В сб.: *Экология и промышленность России*, 2003, с. 19-21.
34. Ильин В.Б.// *Тяжелые металлы в системе «почва-растение»*. Новосибирск, Наука, 1991.
35. Sawada A., Tanaka S., Fukushima M., Tatsumi K. J.//*Hazard. Mater.*, 2003 (B96), pp. 145-154.
36. Youdov M.V., Perminova I.V., Pankova A.P., Zhilin D.M., Gantman M.//In: *Abstracts of NATO Advanced Research Workshop: "Use of humates to remediate polluted environments: from theory to practice"*, September 23-29, 2002. Zvenigorod, Russia. pp. 34-35.
37. Youdov M.V., Kovalenko A.N., Perminova I.V., Petrosyan V.S.//In: *Abstract Book of the 2-nd International Congress: "Biotechnology: State of the Art and Prospects of Development"*. Nov. 10-14, 2003. Moscow, Russia.

УТИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫЕ БИФЕНИЛЫ (ПХБ)

Е.С. Бродский¹, Г.В. Евдокимова², С.Г. Злотин², Н.А. Ключев¹,
Д.П. Самсонов³, Н.А. Шинкова², С.С. Юфит²

1 Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН,
Москва

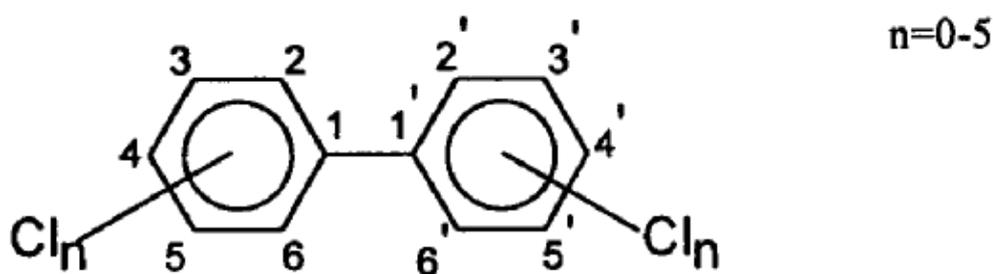
2 Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

3 Научно-производственное объединение "Тайфун", Обнинск

Введение

Стокгольмская конвенция об уничтожении стойких органических загрязнителей (СОЗ) требует полного уничтожения двенадцати СОЗ, в число которых входят и полихлорированные бифенилы (ПХБ). Россия подписала эту конвенцию в мае 2002 года. ПХБ используются в качестве основных компонентов в некоторых трансформаторных маслах, в маслах для конденсаторов, в качестве гидравлических жидкостей (в России не используют) и др. ПХБ получают прямым хлорированием бифенила, вследствие чего промышленные смеси могут содержать более 200 возможных изомеров и конгенов (гомологов) ПХБ.

Общая формула ПХБ



Свойства промышленных смесей ПХБ

Промышленные ПХБ — прозрачные, вязкие жидкости, бесцветные или имеющие желтоватый оттенок. Физико-химические свойства коммерческих ПХБ определяются составом входящих в них компонентов, а также содержанием хлора.

Препараты ПХБ известны под различными торговыми названиями: Арохлор (США), Фенохлор (Франция), Хлофен (Германия), Канехлор (Япония), Фенхлор (Италия), Совол (СССР, Россия) и др. В США смеси ПХБ выпускают под названием Арохлор с цифровой маркировкой, например, Арохлор 1254 или Арохлор 1248, где цифра 12 указывает число углеродных атомов в бифениле, а последние две цифры обычно соответствуют процентному содержанию хлора в продукте.

В СССР для промышленных целей использовали различные смеси ПХБ, в том числе:

Трихлордифенил (смесь 85% Совола и 15% α -нитронафталина).

Совол (смесь тетра- и пентахлорбифенилов).

Совтол (смесь Совола и трихлорбензола). Варианты Совтол-1 (смесь 75% Совола и 25% трихлорбензола), Совтол-2 (64% Совола и 36% трихлорбензола), Совтол-10 (90% Совола и 10% трихлорбензола).

Нитросовтол (смесь 92,5% Совола и 17,5% α -нитронафталина).

Гексол (смесь пентахлорбифенила с гексахлорбутадиеном).

Свойства некоторых масел описаны в справочниках [1, 2].

Совол пластификаторный - бесцветная жидкость, очищенная смесь полихлоридов бифенила. Вязкость по Освальду-Пинкевичу при 65°C $cst = 25-35$ сст. Плотность при 60°C = 1,47-1,51 г/см³. Температура вспышки не ниже 190°C, застывания не выше 9°C. Содержание летучих веществ (за 6 ч при 100°C) не более 0,2%. Механические примеси отсутствуют. Кислотное число не выше 0,03 мг КОН на 1 г совола.

Совол электроизоляционный - прозрачная бесцветная или слабо-желтая жидкость без механических примесей. Специально очищенный продукт, средний состав которого соответствует пентахлорбифенилу. Вязкость по Освальду-Пинкевичу при 65°C = 35 сст. Плотность при 60°C = 1,455-1,515 г/см³. Температура вспышки не ниже 200°C, застывания не выше 6°C. Кислотное число не выше 0,015 мг КОН на 1 г совола. Содержание подвижного хлора не более 0,1%. Диэлектрическая проницаемость не менее 4,8 при 20°C и 4,1 при 90°C.

Совтол-10 - прозрачная, бесцветная жидкость, без механических примесей и воды, смесь очищенных пентахлорбифенила (совол электроизоляционный) и трихлорбензола. Вязкость кинематическая при 65°C = 14 сст. Кислотное число 0,02 мг КОН на 1 г.

Инвентаризация запасов ПХБ в России [3]

Наибольшее количество электрохимического оборудования, содержащего ПХБ (20%), эксплуатируется в энергосистемах России. Приблизительно столько же (18%) - на предприятиях машино- и приборостроения. 14% - на предприятиях черной и цветной металлургии, 10% в пищевой промышленности, 9% в химической промышленности и т.д.

В субъектах Российской Федерации ПХБ-содержащее оборудование используется более, чем на 1000 предприятиях. В эксплуатации и в резерве находятся 200 тысяч трансформаторов и конденсаторов, в которых содержится более 18 тысяч тонн ПХБ-содержащих масел (Совол и Совтол). По различным оценкам, всего в России сосредоточено несколько десятков тысяч или даже сотен тысяч тонн ПХБ.

Опасность ПХБ

Включение ПХБ в список Стокгольмской конвенции по уничтожению СОЗ связано с высокой токсичностью ПХБ, их стабильностью и склонностью к биоконцентрированию в живых организмах [4].

ПХБ оказывают острое воздействие на водные организмы при концентрации выше 1 мкг/л. Рыбы гибнут при концентрации 5 мкг/л Арохлора-1254. ЛД₅₀ для крыс варьируют от 4,0 до 11,3 г/кг. Пары Соведа в концентрации 10 мг/л вызывают гибель белых крыс после 3-часовой экспозиции. Общая токсичность смесей ПХБ связана как с суммарным воздействием молекул ПХБ, так и с особой токсичностью некоторых из них. Все планарные и моно-*орто*-замещенные конгенеры ПХБ, подобно латерально замещенным дибензодиоксинам и фуранам, взаимодействуют с Ah-рецепторами в клетке, что приводит к сильнейшим поражениям у всех аэробных организмов. По этому признаку все конгенеры ПХБ делят на три группы: умеренно токсичные, молекулы которых не способны принять плоскую конфигурацию; высоко токсичные: а) не имеющие заместителя в орто-положении (не-орто) и б) имеющие только один атом хлора в орто-положении (моно-орто). В таблице представлены коэффициенты (факторы) токсичности, отнесенные к токсичности 2,3,7,8-тетрахлордибензо-парадиоксина (ТХДД), как наиболее токсичного вещества, токсичность которого принята за 1.

Таблица 1. Международные коэффициенты токсичности конгенов ПХБ

Номенклатура ИЮПАК (номер)	Структура конгенера	Коэффициент токсичности WHO-TEF (1997)
Группа конгенов ПХБ, не имеющих заместителя в <i>орто</i> -положении		
ПХБ 77	3,3',4,4'-ТХБ	0.0001

ПХБ 81	3,4,4',5-ГХБ	0.0001
ПХБ 126	3,3',4,4'-ПеХБ	0.1
ПХБ 169	3,3',4,4',5,5'-ГкХБ	0.01
Группа моно-орто-замещенных конгенов ПХБ		
ПХБ 105	2,3,3',4,4'-ПеХБ	0.0001
ПХБ 114	2,3,4,4',5-ПеХБ	0.0005
ПХБ 118	2,3',4,4',5-ПеХБ	0.0001
ПХБ 123	2',3,4,4',5-ПеХБ	0.0001
ПХБ 156	2,3,3',4,4',5-ГкХБ	0.0005
ПХБ 157	2,3,3',4,4',5'-ГкХБ	0.0005
ПХБ 167	2,3',4,4',5,5'-ГкХБ	0.00001
ПХБ 189	2,3,3',4,4',5,5'-ГпХБ	0.0001

Помимо высоко токсичных конгенов ПХБ, в технических смесях содержатся в опасных количествах и полихлорированные дибензо-пара-диоксины (ПХДД) и фураны (ПХДФ).

Токсичность трансформаторных масел достигает десятков тысяч токсических эквивалентов (нг WHO-TEQ/г) (см. Таблицу 3), что представляет огромную угрозу для окружающей среды и здоровья населения при попадании таких масел в окружающую среду. Загрязнение окружающей среды происходит как при испарении масел при их использовании и хранении, так и при разливах в результате небрежного хранения и аварий.

Характеристики трансформаторных масел, произведенных в России

Большая часть электротехнических масел, содержащих ПХБ, хранится или находится в работающих устройствах уже несколько десятилетий. В НПО "Тайфун" подробно исследовали три образца таких масел. Образцы М1 и М2 представляют собой трансформаторные масла типа "Совтол-10". Первый из них произведен в 1979 году, а второй

загружен в трансформатор в 1976 году. Образец М3 взят из мощного конденсатора, находящегося в нерабочем состоянии, год выпуска неизвестен, однако сроки работы таких конденсаторов составляют около 20 лет. Полученные данные представлены в Таблицах 2 - 4. Представленные образцы являются типичными для российских (и стран СНГ) запасов диэлектрических (электротехнических) масел, как хранящихся на складах, так и находящихся в электротехнической аппаратуре.

Токсичность масел довольно велика. Так, масло М1 только за счет присутствия *ди-орто*-конгенов ПХБ 77, 126 и 169 имеет токсичность 12,5 мкг WHO-TEQ/г и, кроме того, еще 7,2 мкг WHO-TEQ/г из-за присутствия моно-орто-конгенов. Общая токсичность масла равна 19,7 мкг WHO-TEQ/г (шкала WHO-TEF учитывает только канцерогенный риск для человека). Однако помимо собственной токсичности, связанной с ПХБ, масла загрязнены полихлорированными дибензо-пара-диоксинами (ПХДД) и полихлорированными дибензофуранами (ПХДФ), обычно называемыми "диоксинами".

В таблице 3 приведены данные о загрязнении масел диоксинами. Основная токсичность связана с ПХДФ. Общая токсичность масел за счет диоксинов/фуранов очень велика и, например, для масла М1 достигает 13,27 г WHO-TEQ/тонну масла. Для сравнения можно сказать, что все выбросы в России за год оценены в приблизительно 10 кг WHO-TEQ/год [5] а выбросы в воздух в Нидерландах составляют около 400 г WHO-TEQ/год. Таким образом, только в трансформаторных маслах типа М1, если считать, что таких масел в России около 20 тыс. тонн, содержится почти 300 (265,4) кг WHO-TEQ диоксинов. Совершенно очевидно, что такие токсичные масла должны быть обезврежены.

Таблица 2. Конгенерный состав ПХБ (концентрации) в трех образцах российских электротехнических масел.

Порядок расположения соответствует их выходу из хроматографической колонки.
Концентрации выражены в мкг ПХБ/г масла.

Конгенер ПХБ	M1	M2	M3	Конгенер ПХБ	M1	M2	M3
#6 [Cl 2]	31	213	5801	#151 [Cl 6]	2222	3026	231
#8 [Cl 2]	381	996	38015	#135 [Cl 6]	2851	3750	120
#19 [Cl 3]	-	-	-	#149 [Cl 6]	15257	18017	1260
#17/#18 [Cl 3]	286	1013	50795	#118 [Cl 5]	45913	39421	4079
#15 [Cl 2]	208	293	9311	#146 [Cl 6]	2571	3083	228
#24/#27 [Cl 3]	-	-	3124	#153 [Cl 6]	30161	30087	1828
#16 [Cl 3]	259	608	34397	#105 [Cl 5]	21173	21277	2176
#26 /25 [Cl 3]	76	258	9727	#141 [Cl 6]	3559	4437	129
#28/31 [Cl 3]	1534	2313	45073	#138 [Cl 6]	41306	40225	2715
#33 [Cl 3]	232	787	26137	#126 [Cl 5]	111	110	-
#22 [Cl 3]	128	615	14610	#187 [Cl 7]	671	984	-
#45 [Cl 4]	112	224	3414	#183 [Cl 7]	720	759	-
#52 [Cl 4]	20843	25967	13600	#128 [Cl 6]	9563	9329	630
#49 [Cl 4]	3421	3519	5442	#167 [Cl 6]	1564	1428	100
#47 [Cl 4]	1829	1575	8640	#174 [Cl 7]	725	1013	-
#44 [Cl 4]	9718	12087	18189	#177 [Cl 7]	842	1207	-
#37 [Cl 3]	140	331	9308	#171 [Cl 7]	658	934	-
#41 [Cl 4]	4808	7055	16864	#156 [Cl 6]	3901	3387	-
#74 [Cl 4]	6869	6553	5858	#201 [Cl 8]	6682	6754	342
#70 [Cl 4]	19859	23075	14106	#157 [Cl 6]	1555	1518	0
#66 [Cl 4]	11609	6784	10591	#180 [Cl 7]	2767	3214	94
#95 [Cl 5]	19383	23354	3227	#170 [Cl 7]	2495	2977	85
#60 [Cl 4]	4275	4670	9222	#169 [Cl 6]	103	128	-
#84 [Cl 5]	4234	8223	1125	#199 [Cl 8]	89	-	-
#101 [Cl 5]	25958	28667	3351	#196/203 [Cl 8]	108	-	-
#99 [Cl 5]	21846	10717	1789	#189 [Cl 7]	76	112	
#97 [Cl 5]	12874	14488	1579	#195 [Cl 8]	-	-	-
#87 [Cl 5]	14553	17482	2097	#207 [Cl 9]	-	-	-
#136 [Cl 6]	2175	2784	200	#194 [Cl 8]	-	-	-
#110 [Cl 5]	35798	29135	4776	#205 [Cl 8]	-	-	-
#77 [Cl 4]	201	318	1524	#206 [Cl 9]	-	-	-
				#209 [Cl 10]	-	-	-

Примечание к таблице 2.

Моно-орто ПХБ 114, 122, 123, 124 определяются с помощью специального анализа. Эти изомеры редко присутствуют в заметных количествах, также как и ПХБ 81, количество которого примерно равно количеству ПХБ 77.

Таблица 3. Содержание полихлорированных дибензо-пара-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) в трех образцах трансформаторного масла. (Токсичность рассчитана по шкале WHO-TEF, 1997)

Конгены ПХДД/ПХДФ	СОВТОЛ М1		СОВТОЛ М2		СОВТОЛ М3	
	ng/g	TEQ ng/g	ng/g	TEQ ng/g	ng/g	TEQ ng/g
2378 TCDD	14.3	14.3	28.7	28.7	2.56	2.56
12378 PeCDD	30.6	30.6	58.3	29.15	0.98	0.49
123478 HxCDD	12.4	1.24	32.2	3.22	0.34	0.034
123678 HxCDD	10.6	1.06	24.4	2.44	0.22	0.022
123789 HxCDD	8.6	0.86	30.4	3.04	0.36	0.036
1234678 HpCDD	8.5	0.085	17.6	0.176	0.20	0.002
OCDD	3.20	0.0032	4.5	0.0045	0.15	0.00015
2378 TCDF	2049	204.9	5392.0	539.2	119.4	11.94
12378 PeCDF	11381	569.05	23497.0	117.485	26.15	1.307
23478 PeCDF	15032	7516	44060.0	22030.0	160.9	80.45
123478 HxCDF	19284	1928.4	48808.0	4880.8	34.8	3.48
123678 HxCDF	5002	500.2	11142.0	1114.2	12.2	1.22
234678 HxCDF	7296	729.6	1119.0	111.9	12.1	1.21
123789 HxCDF	17089	1708.9	39450.0	3945.0	16.6	1.66
1234678 HpCDF	2161	21.61	6133.0	61.33	10.2	0.102
1234789 HpCDF	5667	56.67	14492.0	144.92	5.56	0.0556
OCDF	894	0.0894	2100.0	2.1	4.7	0.0047
Σ TEQ		13283.6		35872.61 4		105.191
Σ TCDF	4119		16565.0		5588.0	
Σ PeCDF	19742		61540.0		801.4	
Σ HxCDF	10414		32037.0		47.4	
Σ HpCDF	7028		11643.0		6.8	
Σ TCDD	32.84		32.8		8.1	
Σ PeCDD	26.75		26.7		2.3	
Σ HxCDD	13.6		30.5		1.2	
Σ HpCDD	6.8		12.6		0.9	

В таблице 4 приведен групповой состав масел, которые были проанализированы на диоксины (табл. 3). Из таблицы 4 следует, что образцы М1 и М2 близки по составу к трансформаторным маслам Арохлор 1254, которые используют главным образом в трансформаторах, а масло М3 содержит более легкие конгены и по составу близко к Арохлору 1242, который используется для заполнения конденсаторов.

Поскольку уничтожение только токсичных конгенов невозможно из-за близких физико-химических свойств у всех хлорированных молекул, входящих в смеси ПХБ, приходится уничтожать всю смесь технических

масел. Кроме того, надо быть убежденным, что диоксины/фураны так же будут уничтожены.

Таблица 4. Групповой состав изученных СОВОЛОВ.
Содержание суммарного хлора в мг/г и в %.

Группа	M1	%	M2	%	M3	%
ΣC1 2	0.76	0.1	2.97	0.5	86.3	20.2
ΣC1 3	2.65	0.5	5.77	1.0	196	45.9
ΣC1 4	87.9	15.6	100	17.7	108	25.3
ΣC1 5	322	57.1	290	51.2	27.0	6.3
ΣC1 6	141	25	155	27.4	9.20	2.2
ΣC1 7	9.44	1.7	11.3	2.0	0.18	0.04
ΣC1 8	0.20	0.04	0.15	0.03	-	
all	564		566		427	

Гидродехлорирование ПХБ в электротехнических (диэлектрических) маслах

Предпринято много усилий для решения проблемы уничтожения СОЗ в разных странах, но единого, пригодного для всех СОЗ метода не существует.

Хорошо проработанным методом уничтожения хлорорганических токсикантов, включая ПХБ, является газофазное химическое восстановление (Gas-Phase Chemical Reduction/GPCR), предлагаемое фирмой ELI Eco Logic International Inc [6]. Система Эколожик работает в Австралии уже несколько лет, и за это время было уничтожено 2,5 тыс тонн СОЗ, в том числе и ПХБ. Восстановление хлорорганических соединений (СОЗ) проводится водородом при температуре 850°C и выше. Важным ее отличием от других методов является использование реакции разложения воды при высоких температурах для генерирования водорода, такой прием приводит к тому, что отпадает необходимость в высушивании уничтожаемых смесей СОЗ или загрязненных СОЗ материалов (почвы, седименты и т.п.). Самым существенным недостатком метода Эколожик является необходимость работы с взрывоопасным водородом при очень высоких температурах.

Еще в 1994 году в группе П. Тундо провели успешные эксперименты по гидродехлорированию (ГДХ) ПХБ [7]

Полученные результаты были подтверждены другими исследователями ГДХ ПХБ. Основной вывод состоял в том, что метод ГДХ ПХБ весьма удобен для уничтожения ПХБ. В этих работах были изучены как селективность реакции, так и кинетика потери хлора в молекулах ПХБ. Метод мультифазного катализа с использованием палладиевого катализатора и Аликвата 336[®] оказался весьма эффективным, однако потребовал дальнейших более подробных исследований.

Имеется несколько подробных обзоров по реакциям ПХБ и методам их ГДХ [8, 9] Довольно подробно были исследованы методы ГДХ ПХБ с различными донорами водорода. Одной из ранних работ в этой области были работы группы В.В. Лунина [10], в которых было показано, что ГДХ может проходить под действием изопропилового спирта, при этом водород отщепляется из второго положения. Впоследствии это наблюдение было подтверждено в экспериментах с мечеными атомами при реакции в жидкой фазе [11]. Однако эти работы мы здесь рассматривать не будем, так как они выходят за рамки нашего исследования ГДХ ПХБ под влиянием водорода.

Изучение кинетики ГДХ

Поскольку технические масла представляют собой смеси различных конгенов ПХБ в различных количествах, то составить полную картину превращений и переходов конгенов очень трудно. Получение отдельных конгенов в чистом виде - также не простая задача и стоят они очень дорого. В результате кинетические измерения проводятся большей частью со смесями.

Работы по кинетике трудно свести вместе, так как они проводились на разных катализаторах и в разных условиях. Однако общая картина во всех случаях совершенно одинакова.

В работе [14] реакцию ГДХ Арохлора 1240 изучали в проточной системе, катализатором служил палладий (0,5%) на угле, а растворителем декагидронафталин. Авторы показали, что при достаточном избытке водорода и соответствующей температуре конверсия Арохлора 1240 достигает 100%. Так, при соотношении $H_2/Cl = 1.95$ и давлении 1 атм. при температуре 483К (210°C) конверсия в 100% достигается при умеренных скоростях. В качестве основного продукта образуется бифенил и, частично, циклогексилбензол. Авторы изучили также влияние щелочных добавок и вопросы, связанные с регенерацией катализатора.

Кинетический анализ ГДХ 2,4,4',6-тетрахлорБФ и 2,3,4,5-тетрахлорБФ на смешанном катализаторе Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ был проведен в работах [15]. Авторы определили все константы скоростей и пришли к выводу, что реакция ГДХ проходит по электрофильному механизму, при этом *орто*-производные расходуются медленнее, чем *мета*- и *пара*-производные.

В работе [16] изучена кинетика последовательного (ГДХ) более тяжелой смеси смеси ПХБ. Авторы указывают, что этот метод может быть использован и для ГДХ других хлорсодержащих органических соединений, например, ДДТ. Реакцию проводят в абсолютном этаноле, в качестве смеси ПХБ был выбран Арохлор 1248, который содержал 48% хлора. В качестве акцептора HCl использовался NaOH, а в качестве катализатора 61% Ni на кизельгуре (торговая марка Girdler G49-A). Реакцию проводили при температурах 60-130°C и давлении водорода до 50 атм. Время проведения реакции около 20 часов. Выход не указывается, судя по приведенным экспериментальным данным, он не ниже 80% при температурах выше 100°C.

С технологической точки зрения, преимуществом предлагаемого метода является использование промышленного никелевого катализатора и дешевой щелочи. Однако, и в этом примере приходится использовать

водород под давлением до 50 атм, что делает процесс взрывоопасным. Важным недостатком является длительность процесса (много часов) и низкая степень конверсии. В этой работе также была показана заметная разница в скоростях отщепления хлора от *орто*- и *мета/пара*-хлор замещенных БФ.

Таким образом, большая часть данных о кинетике ГДХ относятся к реакциям в газовой фазе и в проточных реакторах.

Кинетика ГДХ и гидрирования различных хлор-содержащих соединений, в том числе и линдана, была изучена в водных смесях [12] на катализаторе Pd/Al₂O₃ при комнатной температуре, однако ПХБ в работе не изучали.

Работы по ГДХ, проведенные в ИОХ РАН

В рамках грантов ИНТАС и НАТО (INTAS No. 2000-00710, NATO No. 977159) мы изучили гидродехлорирование ПХБ в электротехнических маслах в различных растворителях на гетерогенных катализаторах в атмосфере водорода при атмосферном давлении и комнатной температуре. Предлагаемый метод утилизации (уничтожения) полихлорированных бифенилов, входящих в состав трансформаторных масел, состоит в гидрировании масла в присутствии акцепторов HCl — щелочных или щелочноземельных гидроксидов. Процесс ведут в атмосфере водорода в присутствии моно- или биметаллических гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов (Pd, Pt) или никелевых композиций. Полное разрушение ПХБ достигается при комнатной температуре в течение 30-120 мин.

Объектами утилизации также могут быть хлорсодержащие пестициды и другие алифатические и ароматические хлорсодержащие соединения.

Экспериментальная часть

Гидродеchlorирование ПХБ-содержащих жидкостей проводили в атмосфере водорода при комнатной температуре, в качестве катализатора использовали 10% Pd/C. Пример: в 10 мл изопропилового спирта растворяли 0,224 г ПХБ (около 0.7 ммоль) и 0,3 г (5,2 ммоль) КОН. В смесь добавляли стандарт для ГЖХ 0,01 мл ундекана и катализатор 10% Pd/C (0.09 г/моль). Анализ проводили на ГЖХ ЛХМ и ГЖ-ХМ Shimadzu GC-MS-QP 5050 А. Для некоторых анализов использовали также GC-MS GC 3400.

Таблица 5. Гидродехлорирование электротехнической жидкости "Трихлордифенил" (аналог "Арохлора 1242") в различных растворителях

№	Растворитель	Время реакции, мин.	Конверсия ПХБ, %	Выход бифенила, %
1	Изооктан	30	30	18.5
		100	100	100
2	Бутанол	170	95	74
		290	100	89
3	Трет-бутанол	130	8	4
		310	30	13
4	Н-бутанол	170	95	74
		290	100	89
5	Н-пропанол	20	65	32
		70	100	96,4
		150	100	100
6	Изопропанол	150	100	72
		330	98	98
7	Этанол (абс)	20	86	60
		60	100	100
8	Этанол (водн.)	30	100	100
		60	100	100
9	Метанол (абс)	10	28	5.5
		30	100	100
10	Метанол водн. (85%)	13	25	10
		38	100	100

Обсуждение результатов

Роль растворителей

Данные, приведенные в таблице (5) показывают, что скорость ГДХ заметно увеличивается при переходе к более полярным спиртам (от

бутанола к метанолу). Добавление воды еще более ускоряет реакцию. Ранее было показано [12, 13], что реакцию ГДХ можно проводить с успехом и в чисто водных растворах. Очевидно, что такие технологии могут заметно снизить стоимость процесса уничтожения ПХБ, однако могут возникнуть трудности с очисткой сточных вод. Может быть, использование ионных жидкостей позволит решить эту проблему. Во всяком случае, использование спиртов гораздо предпочтительнее использования углеводов.

В работе [16] было показано, что "групповая скорость" дехлорирования сильно зависит от количества входящих атомов хлора:

$$k_5 < 1 > k_4 < 0.40 > k_3 < 0.23 > k_2 < 0.36 > k_1 < 0.40 > k$$

Здесь k молекула бифенила, а цифра указывает число атомов хлора в молекуле

Если принять относительную константу скорости при переходе от группы конгенов с пятью атомами хлора к группе тетрахлорзамещенных конгенов за 1, то переход от три-хлорзамещенных к дихлорзамещенным будет почти в четыре раза медленнее (0,23).

Наши данные также показывают, что пента-хлорзамещенные конгены легче отщепляют хлор, чем менее замещенные конгены. Такое распределение скоростей позволяет считать, что наиболее токсичные высокозамещенные конгены ПХБ будут разрушаться в первую очередь, в результате чего даже при неполной конверсии в смеси остаются нетоксичные моно- и дихлорБФ.

Таблица 6. Кинетика изменения концентрации конгенов ПХБ в образце технического "Трихлордифенила" при гидродеchlorировании в токе водорода в щелочных условиях (КОН) при комнатной температуре. Катализатор 10% Pd/C, растворитель — изопропиловый спирт.

Концентрации выражены в относительных массовых %%, поделенных на 1000 (промилле).

Масса	Время удерж., мин.	Время, мин.						
		0	30	90	150	210	270	360
		Бифенил						
154	11.783	3.03/ 6.29	205.93	950.78	1499.94	1837.59	1798.6	1998.9/ 98.69
		Моно-хлорзамещенные конгенеры						
188	13.475	0.83	20.94	102.93	97.54	81.31	54.18	1.12
188	14.458	0.39	12.03	45.06	23.46	12.74	3.47	0.04
188	14.558	0.9/ 0.09	20.53	44.83	18.76	25.19	25.55	0.08/ 0.004
	Сумма моно-ХБ в %%	0.21						0.06
		Ди-хлорзамещенные конгенеры						
222	15.083	9.12	26.34	55.41	81.99	118.96	117.75	2.53
222	15.717	2.18	52.39	34.58	13.08	5.34	1.51	0.09
222	15.975	2.94	20.48	29.32	19.4	12.97	4.31	0.07
222	16.125	57.51/ 5.57	139.98	93.9	4 1.59	17.61	4.02	1.06/ 0.05
222	16.608	1.36						0.12
222			1.89	1.77	0.67			
222	17.083	1.32	49.83	12.54	2.8	0.31		
222					5.18			
222	17.217	33.08	25.26	9.85	1.12		0.52	0.24
	Сумма ди-ХБ в %%	10.28						0.2
		Три-хлорзамещенные конгенеры						
256	16.608	4.59	6.99	7.06	5.99	4.9	1.83	
256	17.142	59.05	70.24	55.41	38.36	28.85	8.86	1.81
256	17.192	29.31	39.3	26.3	15.49	6.39	1.73	
256	17.383	4.64	6.33	3.21	1.25	0.78	0.12	0.13
256	17.592	45.67	57.93	32.79	13.25	5.87	1.38	0.89
256	17.817	2.66	3.8	1.4	0.15			0.04
256	17.892	3.23	11.99	3.65	0.69	0.56	0.25	0.11
256	18.000	9.04	11.18	5.1	1.4	0.68	0.15	0.17
256	18.058	4.76	7.98	2.83	0.56	0.35	0.12	0.13
256	18.208	61.09	86.52	29.65	5.29	2.74	2.24	1.8
256	18.250	238.21/ 23.06	159.34	26.95	15.48	5.61		5.11/ 0.25

256	18.450	68.52	83.52	25.83	6.95	4.49	1.43	1.89
256	18.625	33.27	41.35	12.53	2.87	1.66	0.51	0.89
256	19.392	0.55	2.74	0.42	0.27		0.07	0.1
256	19.575	47.13	23.37	4.39	0.79	1.08	0.32	0.94
256	19.659			0.15	0.16	0.62	0.3	
256	17.916						0.98	0.14
	Сумма три-ХБ в %%	59.23						0.7
		Тетра-хлор замещенные конгенеры						
290	18.463	3.99	5.07	4.62	2.69	2.51	0.8	0.07
290	18.568	1.89	2.24	1.53	0.52	0.43	0.08	0.03
290	18.730	4.42	4.92	2.24	0.43		0.08	0.08
290	18.900	1.63	2.09	1.37	0.4		0.04	0.02
290	18.993	18.03	19.79	11.4	4.29	2.00	0.41	0.42
290	19.097	19.28/ 1.87	19.82	9.45	2.82	1.31	0.32	0.46/ 0.023
290	19.172	24.4	23.79	9.28	2.11	1.12	0.31	0.68
290	19.465	15.46	16.84	7.53	1.83	1	0.26	0.37
290	19.549	10.42	9.43	3.15	0.77	0.55	0.11	0.26
290	19.733	10.61	12.54	2.85	1.39	0.31		0.74
290	19.758	22.84	19.0	5.32	0.11	0.96	0.34	
290	19.946	3.81	3.8	1.25	0.11	0.15	0.04	0.09
290	20.067	1.79	1.83	0.35				
290	20.200	4.78	3.59	0.82				0.87
290	20.295	38.92	29.46	5.61	1.27	0.93	0.26	0.84
290	20.377	30.82	21.84	5.01	1.05	0.8	0.23	
290	20.471	39.43/ 3.82	22.62	4.61	1.13	0.8	0.19	1.12/ 0.055
290	20.675	1.3	0.6	0.05				
				0.04				
290	20.887	31.55	19.38	3.86	0.73	0.66	0.19	0.87
290	22.008	3.93	1.07	0.16				
	Сумма тетра- в %%	28.0						0.34
		Пента-хлорзамещенные конгенеры						
324	20.450	0.29	0.29	0.15	0.02			
324	20.476	1.34	1.5	0.81		0.06	0.02	
324	20.628	0.55	0.53	0.12				
324	20.892	0.15	0.15	0.05				
324	21.023	2.83/ 0.27	2.98	0.99	0.04	0.08	0.02	0.08/ 0.004

324	21.155	2.59	2.25	0.69		0.05		
324	21.574	0.83	0.82	0.21				
324	21.706	1.4	1.07	0.08				
324	21.824	1.26	0.65	0.03				
324	21.964	2.6	1.77	0.29		0.03		0.08
324	22.267	0.33	0.16					
324	22.533	0.16						
324	22.665	3.05/3	1.78	0.28		0.02		0
324	23.429	1.57	0.45	0.04				
324	22.692			0.3				0.06
324	23.425	1.6	0.5					0.01
	Сумма пента-ХБ в %%	1.99						0.011

Примечание. Время удерживания выражено в минутах. Масса 154 соответствует бифенилу, 188 - моно-хлорзамещенным, 222 - ди-хлорзамещенным, 256 - три-хлорзамещенным, 290 - тетра-хлорзамещенным, 324 - пента-хлорзамещенным конгенерам ПХБ.

Таблица 7. Изменение состава электротехнического масла "Трихлордифенил" (аналог "Арохлор 1242") в течение опыта (в %%). Включены только наиболее обильные конгенеры.

	Концентрация, С'		Относительная скорость, V_{rel}	Соотношение скоростей
	0 мин.	360 мин.		
конгенеры			$V_{rel} = C'_0/C'_{360}$	$V_{rel}/180.9$
бифенил	6.29	98.69		
моно-ХБ	0.21	0.06	3.5	0.02
188/14.558	0.09	0.004	22.5	
ди-ХБ	10.28	0.2	5.14	0.03
222/16.125	5.57	0.05	111.4	
три-ХБ	59.23	0.7	84.6	0.47
ПХБ 28/31	23.06	0.25	92.2	
тетра-ХБ	28.0	0.34	82.35	0.46
ПХБ 52	1.87	0.023	81.3	
290/20.471	3.82	0.055	69.45	
пента-ХБ	1.99	0.011	180.9	1

ПХБ 101	0.27	0.004	67.5	0.37
ПХБ 118	0.3	0	высокая	

Накопление бифенила хорошо описывается уравнением первого порядка (см. рис. 1), также как и исчезновение пента-ХБ и тетра-ХБ (рис. 2 и 3).

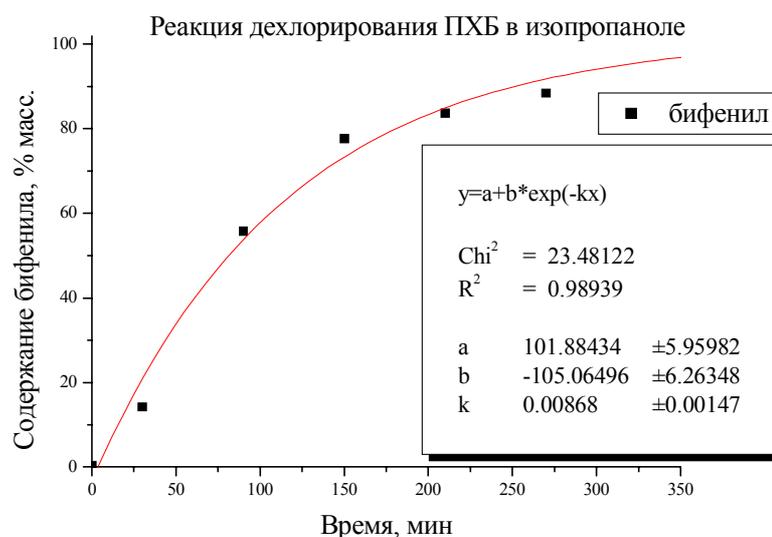


Рис. 1. Накопление бифенила в ходе реакции ГДХ

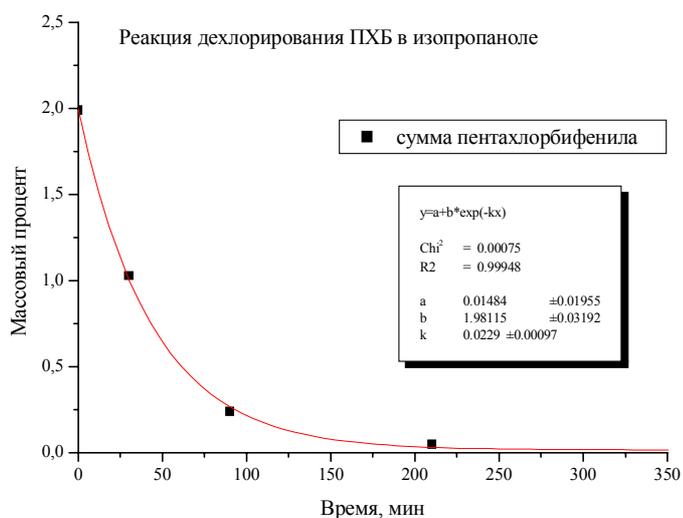


Рис. 2. Расход пентахлорбифенила в ходе реакции ГДХ.

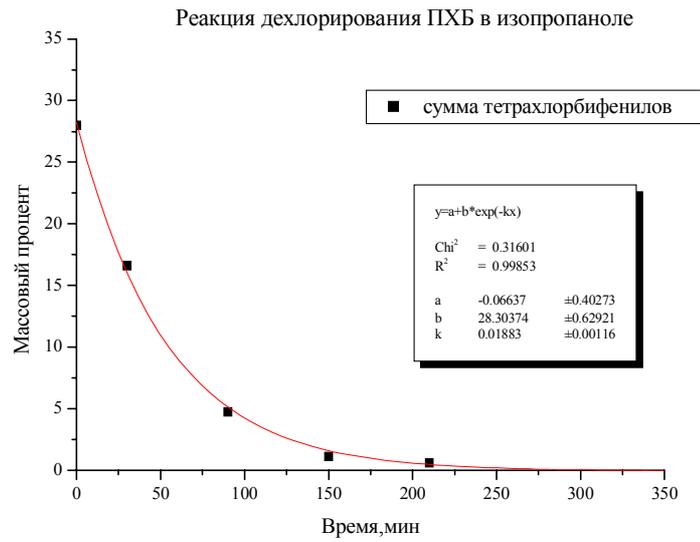


Рис. 3. Расход тетрахлорбифенила в ходе ГДХ

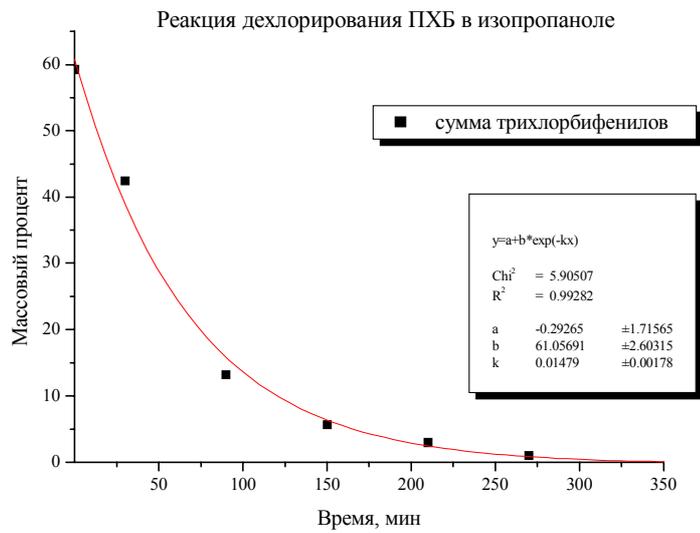


Рис. 4. Расход трихлорбифенила в ходе ГДХ

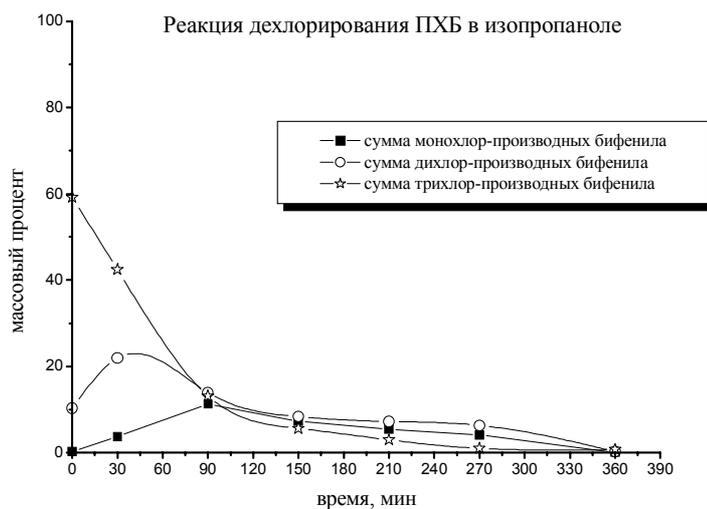


Рис.5. Дехлорирование ПХБ в изопропанолe.

В то же время моно-ХБ и ди-ХБ образуют характерный "горб" на кинетических кривых (около 90 и 30 мин, соответственно). Эти данные подтверждают общий вывод: чем больше атомов хлора в молекуле ПХБ, тем быстрее идет их удаление при ГДХ, а также, очевидно, и при других деструктивных реакциях, связанных с удалением хлора.

Сравнение скорости исчезновения ПХБ 101 (2,2',4,5,5'-ПеХБ) и ПХБ 118 (2,3',4,4',5-ПеХБ) (рис. 6 и 7) показывает, что возможность молекулы принимать ко-планарное (плоское) положение может способствовать связыванию молекулы с гетерогенным катализатором.

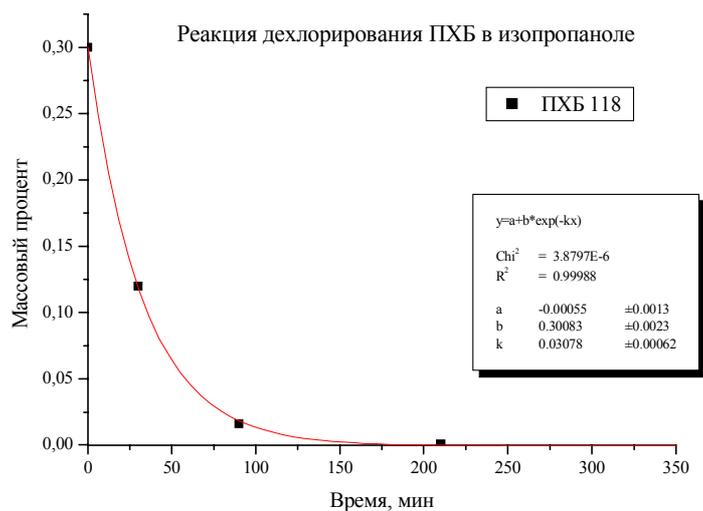


Рис. 6. Определение константы скорости реакции ГДХ конгенера ПХБ 118

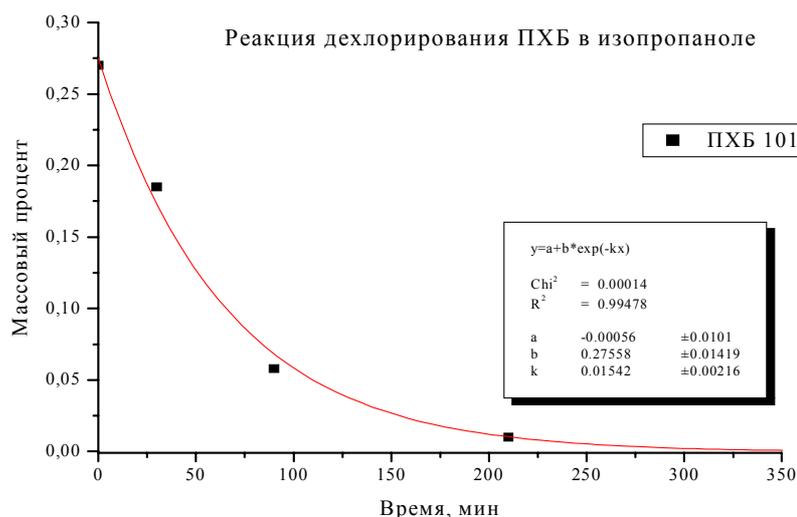


Рис. 7. Определение константы скорости исчезновения ПХБ 101

Так, для приведенных примеров характерно, что ПХБ 118 (токсичный, моно-*орто*-замещенный) реагирует во много раз быстрее, чем ди-*орто*-замещенный ПХБ 101, и это при том, что одна из конформаций ПХБ 101 может быть плоской. Эти вопросы будут изучены более подробно в специальном исследовании.

Заключение

- Показано, что ГДХ на палладиевом катализаторе промышленных электротехнических (диэлектрических) жидкостей, содержащих ПХБ, приводит к полному отщеплению хлора от ПХБ с получением бифенила. Конверсия в 100% достигается за времена 0.5-1.5 часа при комнатной температуре.

- При проведении реакции в спиртах скорость процесса возрастает с уменьшением числа атомов углерода растворителя.

- Жидкофазное ГДХ *орто*-замещенных хлорБФ протекает медленнее, чем ГДХ ПХБ, содержащих атомы хлора в других положениях ароматического кольца, что было ранее показано также в газофазных реакциях.

- Получены кинетические характеристики для отдельных групп хлорБФ и показано, что скорость реакции пропорциональна количеству атомов хлора в молекуле БФ, в результате чего в ходе реакции происходит временное накопление моно- и дихлорБФ.

- Изучен состав российских электротехнических (трансформаторных и конденсаторных) масел и их конгенерный состав. Установлено, что в маслах типа СОВТОЛ 10, кроме токсичных конгенов ПХБ, содержатся в больших количествах токсичные диоксины/фураны, что делает эти масла опасными для окружающей среды и здоровья населения .

- Сделан общий вывод о том, что метод ГДХ на гетерогенных катализаторах может служить основой для разработки малоотходных, "зеленых", технологичных методов уничтожения ПХБ и других хлорсодержащих токсичных соединений.

Литература

1. *Химические товары. Справочник, том II*, Москва, Химия, 1969, с.350. *Вредные вещества в промышленности. Справочник под ред. Лазарева Н.В., Левиной Э.Н., том I, органические вещества. Ленинград, Химия, 1976, с.309, 322.*
2. *Вредные химические вещества. Справочник под ред. Филова В.А., Тиунова Л.А. Санкт-Петербург, Химия, 1994, 688 с.*

3. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. Инф. выпуск №5. ВИНТИ, Москва, 2000.
4. Н.А. Ключев, Е.С. Бродский. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте. Сб. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. №5. ВИНТИ РАН. Москва - 2000.
5. Полихлорированные бифенилы. Сб. №107. Ред. Измеров Н.Ф. ЮНЕП, ЦМП ГКНТ, Москва, 1988.
6. S.Yufit, E. Grosheva, J. Adibi. An effort to inventory dioxin releases to air and dioxin levels in Russia's environment. *Organohalogen Compounds* 2001, 50, 401-406]
7. ELI Eco Logic International Inc.
8. C.A. Marques, M. Selva, P. Tundo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1993) 529. C.A. Marques, M. Selva, P. Tundo. Facile HDH with H₂ and Pd/C catalyst under multiphase conditions. 2. Selectivity and kinetics" *JOC* 1994, 59, 3830-3837.].
9. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. Успехи Химии, 1998, т. 67, №8, с. 788-800. L.N. Zanaevskin, V.A. Aver'yanov. Polychlorobiphenyls: problems of the pollution of the environment and technological neutralization methods. *Russian Chemical Reviews*, 1998, Vol.67, N8, p.713-724.
10. F.J. Urbano, J.M. Marinas Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 173 (2001) 329-345.
11. см. обзор V.V. Lunin, E.S. Lokteva. *Russ. Chem. Bull.* 45 (1996) 1519.
12. Y.Ukisu, T. Miyadera. *J. Mol. Catal. A* 125 (1997) 135. Y.Ukisu, S. Kameoka, T. Miyadera. *Appl. Catal. B* 18 (1998) 273.
13. Ch. Schüth, M. Reinhard. Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water. *Applied Catalysis B: Environmental* 18 (1998) 215-221.
14. Guo-Bin Liu, Takehito Tsukinoki, Tadashige Kanda, Yoshiharu Mitoma, Masashi Tashiro. *Organic reaction in water. Part 2. A new method for dechlorination of chlorobiphenyls using a Raney Ni-Al alloy in dilute aqueous alkaline solution. Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 5991-5994.
15. P. Forni, L. Prati, M. Rossi. Catalytic dehydrohalogenation of polychlorinated biphenyls. Part II: Studies on a continuous process. *Applied Catalysis B: Environmental* 14 (1997) 49-53.
16. F. Murena, E. Schioppa, F. Gioia. Catalytic hydrodechlorination of a PCB dielectric oil. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 4382-4385. F. Murena, E. Schioppa. Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated byphenyls (PCBs). *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 257-267.
17. R.B. LaPierre, L. Guzzi, W. L. Kranich, A.H. Weiss. Hydrodechlorination of polychlorinated biphenyl. *Journal of Catalysis* 52, 230-238 (1978)

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗО-П-ДИОКСИНОВ И ДИБЕНЗОФУРАНОВ В ВОДЕ В СУБКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Шелепчиков А.А., Клюев Н.А., Бродский Е.С., Жильников В.Г.

*Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН
119017, Москва, Ленинский проспект, 33, e-mail kluuv@online.ru*

Одной из основных экологических проблем современности является загрязнение окружающей среды устойчивыми органическими загрязнителями, среди которых наибольшую опасность представляют полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ). Эти ксенобиотики даже в очень малых дозах ($1 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-14}$ г/г или г/мл) вызывают усиление функционирования ферментов монооксигеназной системы печени, ответственной за биотрансформацию сотен соединений, поступающих в организм, и синтез необходимых веществ, что ведет к метаболическому хаосу.

Для решения аналитических задач, связанных с идентификацией и количественным определением суперэкотоксикантов, используются методы хромато-масс-спектрометрии высокого и низкого разрешения [1,2]. Основные источники образования диоксинов и зараженные территории классифицированы и обозначены [3,4]. В каждой развитой стране ежегодно подсчитывается поступление токсичных веществ в экосферу от каждой области промышленности, что позволяет проводить работы по снижению уровня их выброса в окружающую среду [3,5]. Однако до настоящего времени детоксикация локально зараженных территорий остается нерешенной проблемой. Сжигание, используемое для уничтожения многих опасных веществ, в данном случае может проводить к образованию еще большего количества диоксинов [6,7]. Специфика диоксиновой токсичности состоит в том, что серьезную опасность представляют только 2,3,7,8-галогензамещенные конгенеры, остальные, с

учетом концентрации этих веществ, не представляют опасности. Таким образом, для детоксикации достаточно удалить один атом галогена из латеральных положений гетероцикла. В настоящее время ведутся интенсивные поиски микроорганизмов, разрушающих С-Сl связи. Неплохие результаты дает метод щелочного гидролиза в субкритических условиях, который может найти применение при обработке золы (fly ash), образующейся в мусоросжигателях и при других термических процессах [8,9].

Более сложной проблемой является детоксикация почв. Период полураспада диоксинов в почве составляет 10-20 лет [3]. Диоксины обладают крайне низкой истинной растворимостью в воде при обычных температурах: около 20 нг/л для наиболее растворимого 2,3,7,8-ТХДД [10] и 2,3 пг/л для наименее растворимого ОХДД [3]. Это обстоятельство наряду с высокой сорбционной способностью почв требует для извлечения диоксинов и проведения реакции дехлорирования использования органических растворителей, что делает процесс экономически и экологически неприемлемым.

В последнее время внимание ученых в различных странах привлекли процессы, происходящие в водной фазе в субкритических условиях. Показано, что при повышении температуры с 20 до 250°C растворимость некоторых ксенобиотиков, в том числе и диоксинов, возрастает на несколько порядков [12,13], что делает воду перспективным растворителем для извлечения этих соединений из почв с последующим фотолитическим или другим видом дехлорирования [14]. Более выгодным может стать совмещение процессов экстракции и дехлорирования в субкритических условиях. Ранее сообщалось о дехлорировании полихлорированных бифенилов (ПХБ), нанесенных на железный порошок, в водной фазе при 250-300°C [15]. Нами было показано, что вода в субкритических условиях может использоваться для экстракции ПХДД/ПХДФ из почв [13], т.е.

становится возможной десорбция диоксинов с почв и их перенос к поверхности восстановителя. В частности, было найдено, что растворимость ОХДД при 250°C возрастает в 2 млн. раз по сравнению с комнатной температурой. Также была выявлена способность металлического железа вызывать ступенчатое дехлорирование ПХДД [16]. Однако в ходе исследования процесса дехлорирования наименее токсичного из 2,3,7,8-замещенных конгенов – октахлордибензо-п-диоксина (ОХДД) было обнаружено присутствие в системе самого токсичного из диоксинов – 2,3,7,8-ТХДД, что увеличивает общую токсичность (I-TEQ). При этом очевидно, что имело место не накопление 2,3,7,8-ТХДД, а наличие его некоторого "равновесного" количества. Одной из наиболее вероятных причин наблюдаемого явления может быть повышение энергии активации при снижении степени хлорирования. Подобное явление было описано при дехлорировании ПХБ в аналогичных условиях [15,17]. Поэтому для повышения эффективности реакции и преодоления выявленного барьера представлялось целесообразным применение катализаторов.

Для исследований были использованы никель Ренея (Ni-Re) и Аликват 336[®], показавшие высокую эффективность в реакциях межфазного гидродеchlorирования [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли силикагель (размер зерен 0.063-0.200 мм), порошок железа (размер зерен ≈ 0.1 мм), раствор Аликвата 336 в этаноле (10% об/об) и никель Ренея. Все использованные в работе растворители и твердые вещества были проверены на отсутствие ПХДД/ПХДФ. ОХДД и ОХДФ были синтезированы реакцией перхлорирования из незамещенных гомологов [19] и проверены на наличие менее хлорированных конгенов

ПХДД и ПХДФ методом GC-HRMS (газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения).

Аналогом почв служил силикагель. Для нанесения диоксинов на силикагель использовали следующую методику. Навеску (5 г) силикагеля помещали в химический стакан вместимостью 200-250 мл и добавляли ацетон так, чтобы смочить 70-80% поверхности. После этого в стакан помещали смесь ОХДД и ОХДФ и добавляли ацетон до тех пор, пока он не смочит весь силикагель. Затем стакан помещали в ультразвуковую баню на 30 мин. Ацетон испаряли в вытяжном шкафу в течение 3 суток, периодически перемешивая силикагель стеклянной палочкой. Для каждого эксперимента готовили новую порцию. Перед проведением эксперимента к подготовленному силикагелю добавляли 0,5 г железного порошка. Никель Реня вносили в виде водной суспензии общей массой 0,25 г; Аликват 336 – в виде 10% раствора в этаноле (1 мл). После добавления каждого компонента образец тщательно перемешивали. Полученную смесь переносили в патрон экстрактора. Для того, чтобы избежать потерь из-за налипания частиц силикагеля на стенки стакана, их протирали тампоном из кварцевой ваты, который также помещали в патрон экстрактора.

Для проведения экспериментов была изготовлена новая установка для субкритической экстракции при равновесном давлении (рис.1), которая, в отличие от ранее использовавшейся, обеспечивала полную герметичность. Это было достигнуто за счет увеличения площади контакта гаек (4 и 5) и корпуса экстрактора (1), при этом размеры реакционной камеры остались без изменений.

Эксперименты проводили по следующей методике. В нижнюю крышку (2) помещали патрон с образцом (6) и присоединяли колонку (1). Систему заполняли водой

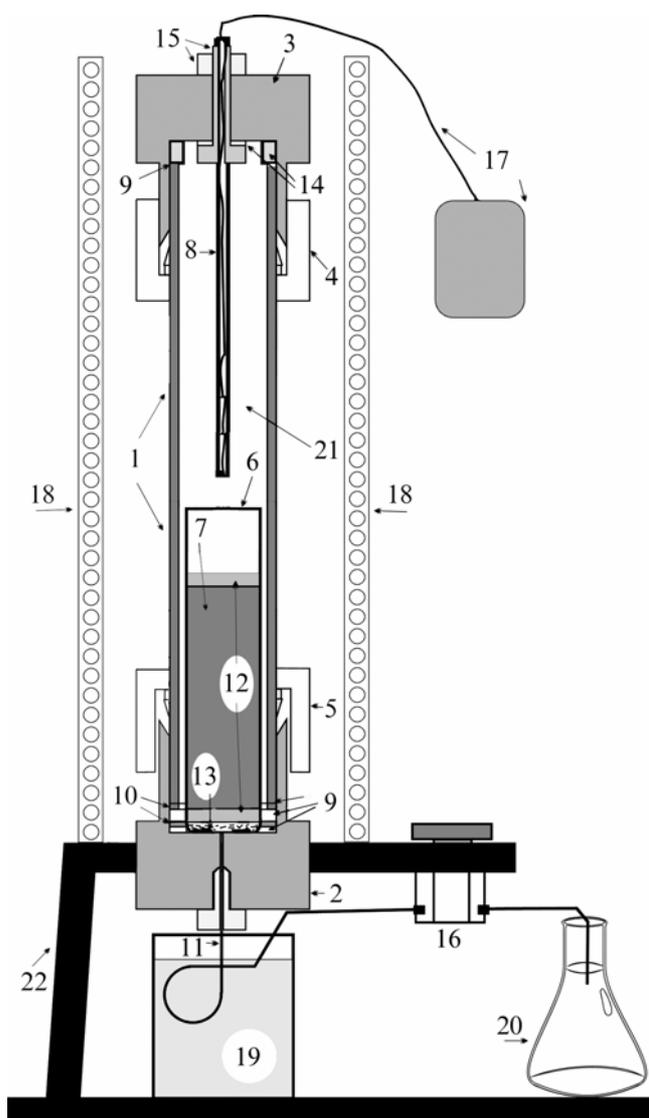


Рис. 1. Установка для субкритической экстракции при равновесном давлении.

Все детали установки, соприкасающиеся с растворителем, кроме прокладок, изготовлены из нержавеющей стали.

- 1 - колонка длиной 25 см, внутренний диаметр 21 мм
- 2 - нижняя крышка
- 3 - верхняя крышка
- 4 - верхняя гайка
- 5 - нижняя гайка
- 6 - патрон для образца
- 7 - образец
- 8 - трубка для термопары
- 9 - тефлоновые прокладки
- 10 - металлические кольца
- 11 - охлаждаемый капилляр
- 12 - фильтры из кварцевого волокна
- 13 - сетка
- 14 - алюминиевые прокладки
- 15 - устройство закрепления и герметизации трубки для термопары
- 16 - кран
- 17 - термопара
- 18 - нагреватель
- 19 - стакан с водой
- 20 - приемник
- 21 - растворитель
- 22 - штатив

(общий объем около 90 см^3) при открытом кране (16), затем закрывали кран и закручивали верхнюю крышку. Систему нагревали за 25-30 мин до 250°C , температуру в интервале $250\text{-}260^\circ\text{C}$ поддерживали в течение 60 мин., после чего открывали кран (16) и сливали водную фракцию со скоростью около 20 мл/мин. К водной фазе добавляли смесь изотопно-меченных внутренних стандартов и экстрагировали тремя порциями (50, 25 и 25 мл) дихлорметана. Извлечение ПХДД и ПХДФ, оставшихся внутри экстрактора, производили толуолом при $160\text{-}170^\circ\text{C}$. Органические экстракты объединяли и очищали с использованием многослойной колонки, угольной колонки и колонки с окисью алюминия, как описано ранее [20]. Анализ проводили на хромато-

масс-спектрометрической системе высокого разрешения Finnigan MAT 95XL. Идентификацию 2,3,7,8-замещенных конгенов производили по временам удерживания, количественные измерения - по соотношениям площадей пиков определяемого конгенера и соответствующего пика стандарта. Для остальных конгенов определяли суммы без проведения идентификации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рис. 2-4. Ранее было найдено, что при обработке водой в субкритических условиях ПХДД и ПХДФ, нанесенных на силикагель, не происходит значимых изменений их количеств или конгенерного состава. Поэтому можно считать, что наблюдаемые изменения вызваны реагентами, вводимыми в систему.

Из полученных результатов видно, что, как при использовании чистого железа, так и при добавлении катализаторов происходит ступенчатое дехлорирование, основными продуктами которого являются нетоксичные конгенеры (рис 3). Добавление никеля Ренея и Аликвата 336 позволяет увеличить скорость дехлорирования исходных соединений и снизить количество в системе низкохлорированных 2,3,7,8-замещенных конгенов ПХДД/ПХДФ, что приводит к снижению общей токсичности смеси (рис. 3). Полученный профиль конгенов позволяет предположить, что добавление катализаторов не приводит к изменению типа реакции, так как альтернативными процессами, протекающими в воде при субкритических условиях, являются реакции, которые можно назвать "гидротермальной деструкцией". Механизм данного процесса в настоящее время не изучен, предположительно это может быть гидролиз или окисление. Установлено только, что деструкцию вызывают вещества, присутствующие в некоторых почвах и донных осадках, и что при этом процессе не происходит образования менее хлорированных конгенов [21].

Во всех исследованных системах дехлорирование преимущественно идет с образованием конгенов, не имеющих четырех латеральных атомов

хлора, т.е. с потерей специфичной диоксиновой токсичности, что демонстрирует рис. 3-4. Исключение составляет только дехлорирование ОХДФ, при котором в начале доминируют продукты апикального замещения.

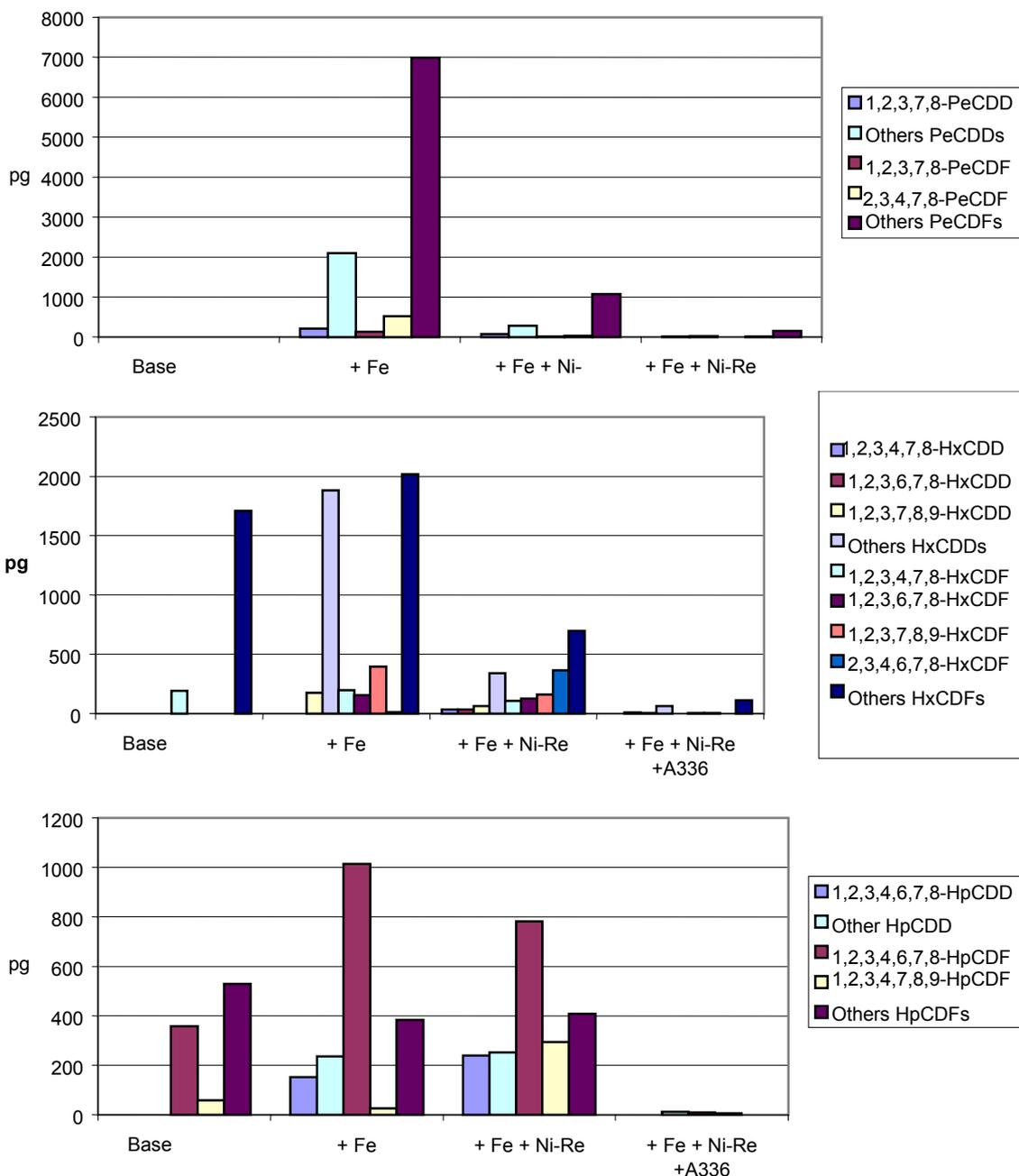


Рис.2. Зависимость содержания ПХДД/ПХДФ от состава реакционной смеси при проведении восстановительного дехлорирования ОХДД и ОХДФ.

Полученные данные подтверждают также предположение о том, что скорость реакции дехлорирования снижается со снижением степени хлорирования. Так, при одновременном использовании никеля Ренея и

Таблица 1. Результаты дехлорирования ОХДД и ОХДФ в водной фазе при 250-260°C и равновесном давлении.

Условия эксперимента Конгенер	Исходная смесь	После субкритической обработки в присутствии:		
		железа	железа и никеля Ренея	железа, никеля Ренея и Аликвата 336
2,3,7,8-TCDD	57,3	18	7,4	0,8
1,2,3,7,8-РсСDD	< п.о. ¹	209	71,7	7,7
1,2,3,4,7,8-НхСDD	< п.о.	< п.о.	34,0	0
1,2,3,6,7,8-НхСDD	< п.о.	< п.о.	34,0	8,5
1,2,3,7,8,9-НхСDD	< п.о.	173	64	4,5
1,2,3,4,6,7,8-НрСDD	< п.о.	153	239	< п.о.
OCDD	14681	2613	739	110
2,3,7,8-TCDF	< п.о.	536	11,8	2,2
1,2,3,7,8-РсСDF	< п.о.	128	10,4	0
2,3,4,7,8-РсСDF	< п.о.	524	29,2	9,0
1,2,3,4,7,8-НхСDF	190	195	106	< п.о.
1,2,3,6,7,8-НхСDF	< п.о.	156	127	5,1
1,2,3,7,8,9-НхСDF	< п.о.	396	159	4,8
2,3,4,6,7,8-НхСDF	< п.о.	11	362	< п.о.
1,2,3,4,6,7,8-НрСDF	358	1014	782	10,0
1,2,3,4,7,8,9-НрСDF	59,8	26	294	5,3
OCDF	79487	6849	1759	< п.о.
Другие TCDD	< п.о.	621	196	32,5
Другие РсСDD	< п.о.	2094	279	22,9
Другие НхСDD	< п.о.	1881	339	62,8
Другие НрСDD	< п.о.	236	253	12,3
Другие TCDF	< п.о.	13746	504	81,8
Другие РсСDF	< п.о.	6985	1076	148
Другие НхСDF	1708	2018	696	111
Другие НрСDF	530	384	409	< п.о.
I-TEQ	175	559	164	11,9
WHO-TEQ	89,9	655	198	15,6

Аликвата 336 наблюдалось практически полное исчезновение исходных ОХДД и ОХДФ, но продукты их дехлорирования, включая наиболее токсичные 2,3,7,8-ТХДД, 1,2,3,7,8-РсХДД и 2,3,4,7,8-РсХДФ, присутствовали в системе. Это отличает наблюдаемый процесс от процессов деградации диоксинов в окружающей среде, при которых наиболее устойчивыми являются высокохлорированные конгенеры. В частности, при фотолизе происходит ступенчатое дехлорирование, но обычно не обнаруживаются конгенеры со степенями хлорирования менее шести. [22]. С

¹ Предел обнаружения (п.о.) около 0,5-5 пг

другой стороны, восстановительное дехлорирование в природной среде может объяснять необычный профиль конгенов в некоторых пробах.

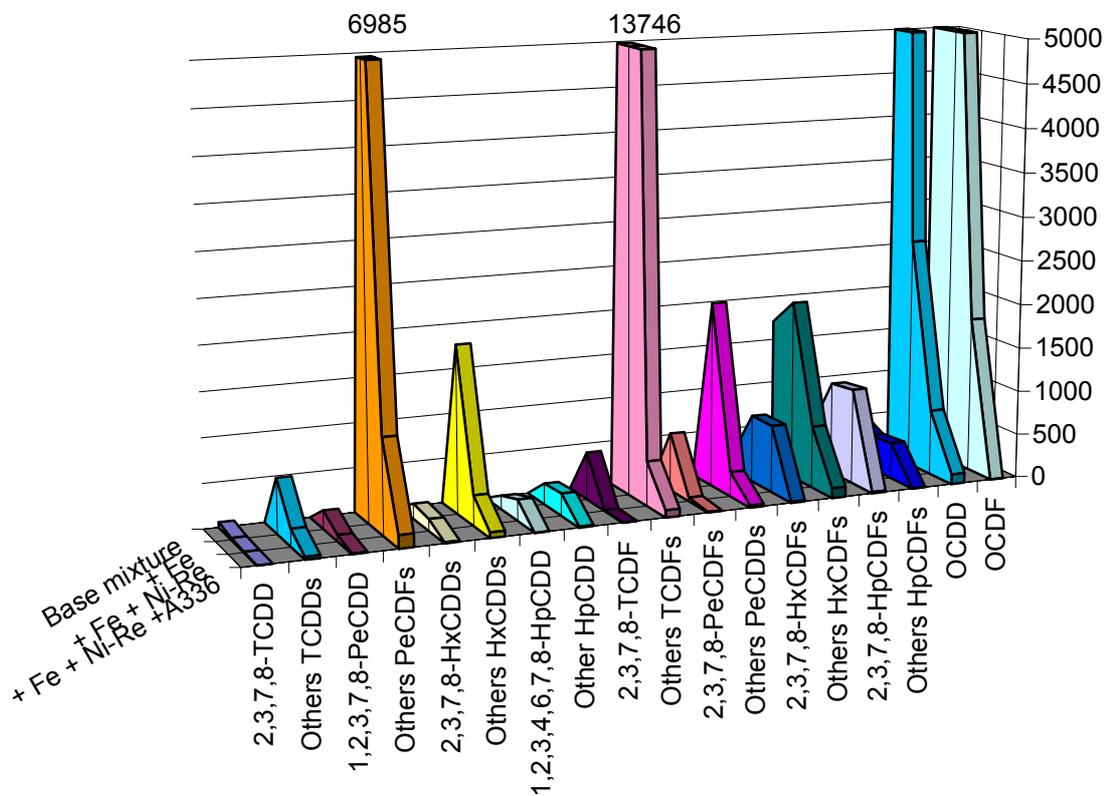


Рис. 3. Изменение количества (пг) 2,3,7,8-замещенных конгенов и суммы других конгенов ПХДД/ПХДФ при проведении реакции восстановительного дехлорирования ОХДД и ОХДФ в субкритической водной фазе.

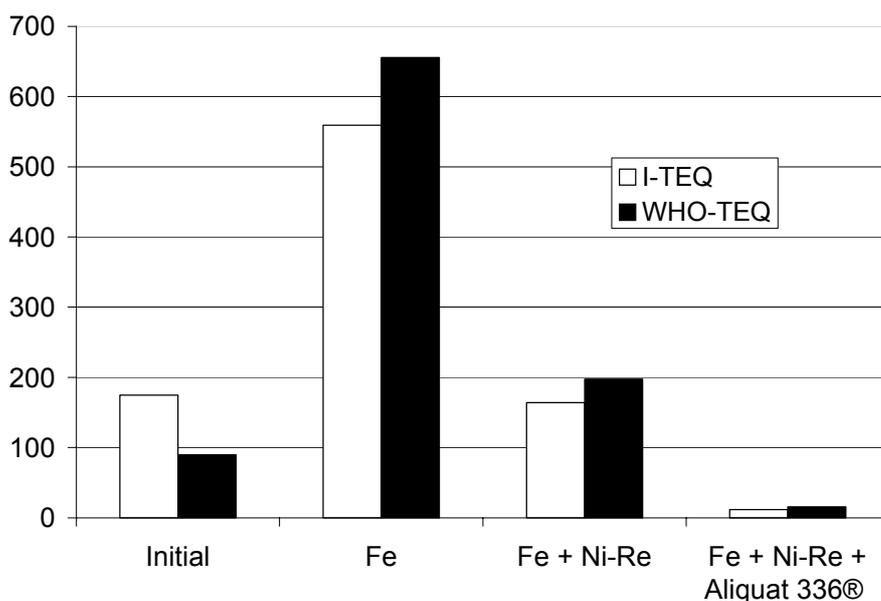


Рис. 4. Изменение общей токсичности (I-TEQ и WHO-TEQ) при проведении реакции дехлорирования ОХДД и ОХДФ в субкритической воде.

Недавно проведенные исследования выявили присутствие ПХДД в местах, удаленных на большие расстояния от известных источников эмиссии. При этом в пробах отсутствовали ПХДФ, что не характерно ни для одного из известных источников образования диоксинов [23,24]. Предполагается, что одним из возможных источников загрязнения таких проб является фотосинтез ОХДД из пентахлорфенола или его производных в окружающей среде [25]. По такому механизму невозможно образование низкохлорированных конгенеров, однако мы можем предположить, что они являются продуктами восстановительного дехлорирования, происходящего в почвах.

Литература

1. Ключев Н.А. (1996) Контроль суперэкоотоксикантов в окружающей среде и источники их появления. *ЖАХ* **51**, № 2, 163-172.
2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З. и Будников Г.К. (1996) Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 319 с.
3. *Toxicological profile for chlorinated dibenzo-p-dioxins* (1997), Research Triangle Institute, 600 p.
4. Harrad S.J. and K.C. Jones (1992) A source inventory and budget for chlorinated dioxins and furans in the United Kingdom environment. *The Science of the Total Environment*, **126**, 89-107.
5. Rappe C. (1996) Sources and environment concentration of dioxin and related compounds. *Pure & Appl. Chem.*, **68(9)** 1781-1789.
6. Tanaka M., Watanabe I., Hiraoka M., Takizawa Y., Masuda Y., Takeshita R. and Yagome K. (1989). Formation and decomposition of dioxins and related compounds in fluidized bed incinerators. *Chemosphere*. **18 (1-6)**, 321-328.
7. Tuppurainen K., Halogen I., Ruokojärvi P., Tarhanen J. and Rauskanen J. (1998) Formation of PCDD and PCDF in municipal waste incinerator and its inhibition mechanisms: a review. *Chemosphere*. **36**, N.7, 1493-1511.
8. Gräbel H.-P. and Hagenmaier H. (1998) Hydrothermal decomposition of PCDD/F. *Organohalogen Compounds*. **36**, 21-26.
9. Windal I., Hawthorne S. and Pauw E. De. (1999) Subcritical water degradation of dioxin. *Organohalogen Compounds*. **40**, 591-594.
10. Marple L., Brunck R. and Throop L., (1986) Water solubility of 2,3,7,8 Tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 180-182.
11. McCrady and Maggard (1993) *Environ. Sci. Technol.* **27**, 343-350.
12. Yang Yu, Berlghazi M., Lagadec A., Miller D. J. and Hawthorne S. B. (1998) Elution of organic solutes from different polarity sorbents using subcritical water. *J. Chromatogr. A*. **810**, 149-159.
13. Soyfer V.S., Shelepchikov A.A., Kluyev N.A. and Rudenko B.A. (1999) Water in subcritical condition – an effective solvent for the extraction of dioxins from soils. *Organohalogen Compounds*. **41**, 425-429.
14. Choudhry G.G. and Webster G.R.B. (1985) Environmental photochemistry of PCDDs Part 1. Kinetics and quantum yields of the photodegradation of 1,2,3,4,7 Penta and

- 1,2,3,4,7,8 Hexachlorodibenzo-p-dioxin in aqueous acetonitrile. *Chemosphere*. **14 (1)**, 9-26.
15. Yak H.K., Wenclawiak B.W., Cheng I.F., Doyle J.G., Wai C.M. (1999) Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by zerovalent iron in subcritical water. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1307-1310.
 16. Kluyev N., Cheleptchikov A., Brodsky E., Soyfer V., Zhilnikov V. (2002) Reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by zerovalent iron in subcritical water. *Chemosphere* **46(9-10)**, 1293-1296.
 17. Yak H.K., Lang Q., Wai C.M. (2000) Relative Resistance of Positional Isomers of Polychlorinated Biphenyls toward Reductive Dechlorination by Zerovalent Iron in Subcritical Water. *Environ. Sci. Technol.* **34(13)**, 2792-2798.
 18. Zinovyev S., Shinkova N., Tundo P. (2002) Multiphase Catalytic Hydrodechlorination of Poly chlorinated Substrates over Raney-Nickel, *Organohalogen Compounds, Summary and Supplements*, 75-77.
 19. Kluyev N.A., Feshin D.B., Brodsky E.S., Kalinkevich G.A., Soyfer V.S. (2003) Screening method of PCBs detection in environment by perchlorination reaction. *Fresenius Environ. Bull.* **12(2)** 148-151.
 20. Cheleptchikov A.A., Kluyev N.A., Soyfer V.S., Feshin D.B., Brodsky E.S. (2002) Optimized manual sample preparation method for dioxin analysis. *Organohalogen Compounds* **55**, 81-84.
 21. Klyuev N.A., Cheleptchikov A.A., Soyfer V.S., Brodskij E.S., Rudenko B.A. (2001) Subcritical Water Remediation Of PCDD/PCDF Contaminated Soil And Sediment *Organohalogen Compounds* **54**, 153-156.
 22. Vollmuth S., Zajc A., Niessner R. Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans during the Photolysis of Pentachlorophenol-Containing Water. *Environ. Sci. Technol.* **28(6)**, 1145-1149.
 23. Ferrario J.B., Byrne C., Cleverly D.H. (2000) 2,3,7,8-Dibenzo-p-dioxins in Mined Clay Products from the United States: Evidence for Possible Natural Origin. *Environ. Sci. Technol.* **34(21)**, 4524-4532.
 24. Gaus C., Brunskill G.J., Connell D.W., Prange J., Müller J.F., Pöpke O., Weber R. (2002) Transformation Processes, Pathways, and Possible Sources of Distinctive Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin Signatures in Sink Environments. *Environ. Sci. Technol.* **36(16)**, 3542-3549.
 25. Baker J.I., Hites R.A. (2000) Is Combustion the Major Source of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans to the Environment? A Mass Balance Investigation. *Environ. Sci. Technol.* **34(14)**, 2879-2886.

ГИДРОГЕНОЛИЗ ХЛОРБЕНЗОЛА И ГЕКСАХЛОРОБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**В.И. Симагина, А.Г. Генцлер, С.В. Цибуля, Г.Н. Крюкова,
И.В.Стойнова, Е.С. Тайбан, О.В. Нецкина, С.В.Кощев**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
Факс: (007) 3832 34 30 56, e-mail: simagina@catalysis.nsk.su*

Каталитическое гидродегалогенирование (гидрогенолиз) в настоящее время признано как наиболее универсальный и перспективный метод переработки и обезвреживания галогенорганических отходов, поскольку позволяет превращать экологически опасные соединения в полезные продукты без выделения токсичных веществ [1]. Однако практическое применение каталитического гидрогенолиза сдерживается проблемой создания достаточно активных и стабильных катализаторов, так как продуктом реакции является коррозионно-активный хлористый водород. Из литературных данных следует, что для повышения стабильности гетерогенных катализаторов в жидкофазном гидродегалогенировании дополнительно используются агенты межфазового переноса [2, 3], добавки соединений щелочных металлов или аммиака [4]. В настоящей работе с целью создания эффективных систем проводили синтез и исследование биметаллических нанесённых катализаторов (в основном палладия, промотированного Pt, Co, Fe) в реакции гидродегалогенирования хлорбензола и гексахлорбензола в присутствии катализаторов межфазового переноса (КМП).

Методика эксперимента

Приготовление катализаторов

Нанесённые биметаллические Pd-Pt катализаторы были приготовлены методом пропитки из растворов исходных компонентов. При приготовлении биметаллических катализаторов изначально готовили

раствор обоих компонентов. После нанесения осуществляли сушку при 130 – 150°C в течение пяти часов. В качестве носителя использовали «Сибунит» - $d = 0,5$ мм, $S_{уд} = 370$ м²/г (по БЭТ), $V_{пор} = 0,4$ см³/г, $V_{микропор} = 0,15$ см³/г, средний размер пор 40 Å. Катализаторы восстанавливали тетрагидроборатом натрия в водно-этанольном растворе при соотношении $M/NaBH_4 = 1:3$ в различных температурных режимах: при комнатной температуре, при 250°C.

Исследование катализаторов

Катализаторы были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгенофазового анализа (РФА).

Электронные микрофотографии катализаторов были сделаны на просвечивающем электронном микроскопе JEM – 2010, при ускоряющем напряжении 200 кВ и разрешении 0,14 нм. Для съемки образцы диспергировали в спирте, затем каплю суспензии помещали на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медных сетках – объектодержателях.

Исследование катализаторов методом РФЭС проводили на электронном спектрометре VG ESCALAB фирмы VG Scientific (Великобритания). Эмиссия электронов из образца производилась с помощью мягкого рентгеновского излучения AlK_{α} , так что средняя длина свободного пробега электронов λ составляла 20-30 Å в зависимости от анализируемой линии. Таким образом, изучаемая толщина поверхности образцов составляла величину порядка 3λ , т.е. 60-90 Å.

Образцы закрепляли на держателе с помощью проводящей вакуумно-устойчивой двусторонней липкой ленты. Перед регистрацией образцы вакуумировали в камере предварительной подготовки до $P = 10^{-7}$ мбар, после чего передвигали в камеру анализатора, где базовый вакуум

составлял не выше 10^{-9} мбар. Основными фоновыми газами являлись CO, CO₂, H₂O.

Идентификацию линий и калибровку РФЭ спектров проводили согласно методикам, описанным в [5, 6] с использованием базы данных NIST X – ray Photoelectron Spectroscopy Database. Количественный анализ химического состава анализируемого слоя рассчитывали из соотношения интенсивностей основных линий входящих элементов с учетом эмпирических факторов атомной чувствительности [5].

Дифрактограммы были сняты дифрактометре URD – 6 (излучение CuK_α $\lambda = 1,5418\text{Å}$) методом сканирования по точкам с шагом $0,05^\circ$ и временем накопления в точке 10 с. Интервал углов сканирования $10 - 90^\circ$ по 2θ . Идентификацию кристаллических фаз проводили с использованием баз данных PCPDF и ICSD.

Параметры решеток определяли по положению пиков. Параметр решетки сплава Pd – Pt определяли по положению наиболее сильного максимума 111. Погрешность определения параметра в данном случае составляла $\pm 0,005 \text{Å}$.

Размер области когерентного рассеяния (ОКР) определяли по полуширине пиков. Размер ОКР сплава Pd – Pt определяли по формуле Шеррера с использованием полуширины дифракционного пика 111.

Условия проведения экспериментов

Газофазное гидродехлорирование тетрахлорметана

Навеску предварительно восстановленного NaBH₄ катализатора помещали в проточный газофазный реактор, сушили в токе азота в течение 20 мин и дополнительно активировали в токе водорода при температуре 250°C в течение 1 часа, объем катализатора 3 мл. Условия проведения эксперимента: атмосферное давление, температура 250°C, скорость подачи водорода 30 мл/мин.

Гидродехлорирование хлорбензола

Навеску катализатора рассчитывали в зависимости от соотношения Me : хлорбензол (1:1000). Борогидрид натрия растворяли в 4 мл воды (из расчета $\text{Me}:\text{NaBH}_4 = 1:3$) и помещали в реактор, где находилась навеска. Восстановленный катализатор отфильтровывали, последовательно промывали водой. К нему добавляли межфазовый агент $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ и 4 мл 50% КОН для связывания образующейся в ходе реакции HCl. Катализатор активировали в токе водорода при постоянном перемешивании в течение 60 минут при атмосферном давлении водорода и комнатной температуре. Далее в систему добавляли раствор хлорбензола и ундекана (как внутренний стандарт) в 11 мл органической фазы, состоящей из 7 мл толуола и 4 мл изопропанола.

Реакцию гидродехлорирования хлорбензола проводили при постоянном давлении водорода 1 атм. и при постоянной температуре 55°C в стеклянном термостатированном статическом реакторе внутреннего перемешивания, снабженном магнитной мешалкой, скорость перемешивания 1200 оборотов в минуту.

Гидродехлорирование гексахлорбензола

Навеску катализатора рассчитывали в зависимости от соотношения Me : гексахлорбензол. Борогидрид натрия растворяли в 4 мл воды (из расчета $\text{Me} : \text{NaBH}_4 = 1:3$) и помещали в реактор, где находилась навеска. Восстановленный катализатор отфильтровывали, последовательно промывали водой. К нему добавляли МФК $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-)$ и 6 мл 50% КОН для связывания образующейся в ходе реакции HCl. Катализатор активировали в токе водорода при постоянном перемешивании в течение 60 минут при атмосферном давлении водорода и комнатной температуре. Далее в систему добавляли раствор хлорбензола и ундекана в 17 мл органической фазы, состоящей из 11 мл толуола и 6 мл изопропанола. Ундекан использовали в качестве внутреннего стандарта.

Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Цвет 500М с пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель – Ar, температурный режим 50-250°C, длина колонки 3 м, диаметр 2,5 мм, заполнена 5% SE-30, нанесенным на Chromaton N-AW.

Расчет активности катализаторов

Общая активность металлов в реакции гидродехлорирования хлорбензола

$$A_1 = \frac{C_{XB}^0 \cdot X_B}{v_{Me} \cdot \Delta t},$$

Общая активность металлов в реакции гидродехлорирования гексахлорбензола

$$A_1 = \frac{6 \cdot C_{ГХБ}^0 \cdot X_B}{v_{Me} \cdot \Delta t},$$

где C_{XB}^0 - исходная концентрация хлорбензола, моль/л;
 $C_{ГХБ}^0$ - исходная концентрация гексахлорбензола, моль/л;
 X_B – доля образовавшегося бензола (степень конверсии);
 v_{Me} – концентрация металла в системе, г атом Me/л;
 Δt – время, мин.

Результаты и обсуждение

Каталитические свойства

Жидкофазное гидродехлорирование хлорбензола и гексахлорбензола

Нанесенные биметаллические катализаторы были исследованы в реакции жидкофазного гидродехлорирования хлорбензола. В таблице 1 приведены данные по каталитической активности образцов биметаллических и монометаллических катализаторов в реакции гидрогенолиза при различных составах активного компонента.

Таблица 1. Зависимость активности (моль/г атом Ме*мин) нанесенных биметаллических катализаторов в реакции ГДХ хлорбензола от состава катализаторов

№	Катализатор	Δt , мин	Ме:(С – Cl)	A_1 , [моль/мин*г-атом Ме]
1	1%Pd/C	80	1:1000	3,5
2	1%Pd ₉₀ Pt ₁₀ /C	80	1:1000	6,3
3	1%Pd ₈₅ Pt ₁₅ /C	80	1:1000	5,2
4	1%Pd ₈₀ Pt ₂₀ /C	80	1:1000	5,4
5	1%Pd ₆₅ Pt ₃₅ /C	80	1:1000	4,0
6	1%Pd ₅₀ Pt ₅₀ /C	80	1:1000	3,4
7	1%Pt/C	80	1:1000	0
8	1%Pd ₅₀ Co ₅₀ /C	80	1:100	1,0
9	1%Pd ₂₀ Co ₈₀ /C	80	1:100	0,9
10	1%Pd ₁₀ Co ₉₀ /C	80	1:100	0,5
11	1%Pd/C(T)	60	1:1000	5,5
12	1%Pd ₉₀ Pt ₁₀ /C(T)	60	1:1000	10,4
13	1%Pd ₈₅ Pt ₁₅ /C(T)	60	1:1000	6,1
14	1%Pd ₈₀ Pt ₂₀ /C(T)	60	1:1000	6,9
15	1%Pd ₆₅ Pt ₃₅ /C(T)	60	1:1000	6,7
16	1%Pd ₅₀ Pt ₅₀ /C(T)	60	1:1000	5,0

Из данных таблицы 1 следует, что нанесенные Pd-Pt катализаторы проявляют значительно большую активность в реакции гидродехлорирования хлорбензола, чем Pd-Co катализаторы, даже при более низких соотношениях нанесенный металл – субстрат. Так, например, активность катализаторов, содержащих одинаковое количество нанесенного палладия, 1%Pd₅₀Pt₅₀/C и 1%Pd₅₀Co₅₀/C, составляет 3,4 моль/мин*г-атом Ме и 1,0 моль/мин*г-атом Ме при соотношениях металл:субстрат 1:1000 и 1:100, соответственно.

Также были выявлены закономерности зависимости активности катализаторов от состава активного компонента и способа приготовления. Катализаторы, содержащие чистые металлы – кобальт и платину,

полностью неактивны в процессе при данных условиях. Для Pd-Pt катализаторов, восстановленных как при комнатной температуре, так и при нагревании до 250°C, наблюдается неаддитивное увеличение активности при введении Pt (таблица 1, №2, 3, 4, 12, 13, 14), причем все образцы катализаторов, восстановленных при нагревании до 250°C, проявляют большую активность, чем соответствующие образцы, восстановленные при комнатной температуре (рис. 1). Например, активность катализатора 1%Pd₉₀Pt₁₀/C увеличивается от 6,3 моль/мин*г-атом Me до 10,4 моль/мин*г-атом Me, в зависимости от температурного режима восстановления.

На рисунке 1 приведены значения активности нанесенных биметаллических Pd-Pt катализаторов в зависимости от процентного содержания палладия и способа приготовления.

Из сравнения данных по активности Pd-Pt катализаторов, восстановленных при комнатной температуре и при нагревании до 250°C, следует, что большей активностью обладают образцы, восстановленные при нагревании. Неаддитивное увеличение активности восстановленных как при комнатной температуре, так и при нагревании катализаторов наблюдается при введении в активный компонент Pt в количестве от 5,7 до 23 атомных %.

Биметаллические катализаторы на основе Pd, содержащие в качестве второго металла Pt, Fe, Ni или Co, были протестированы в реакции жидкофазного гидродеchlorирования более стабильного хлорорганического соединения - гексахлорбензола. В таблице 2 приведены данные по каталитической активности образцов биметаллических и монометаллических катализаторов в реакции гидрогенолиза при различных составах активного компонента.

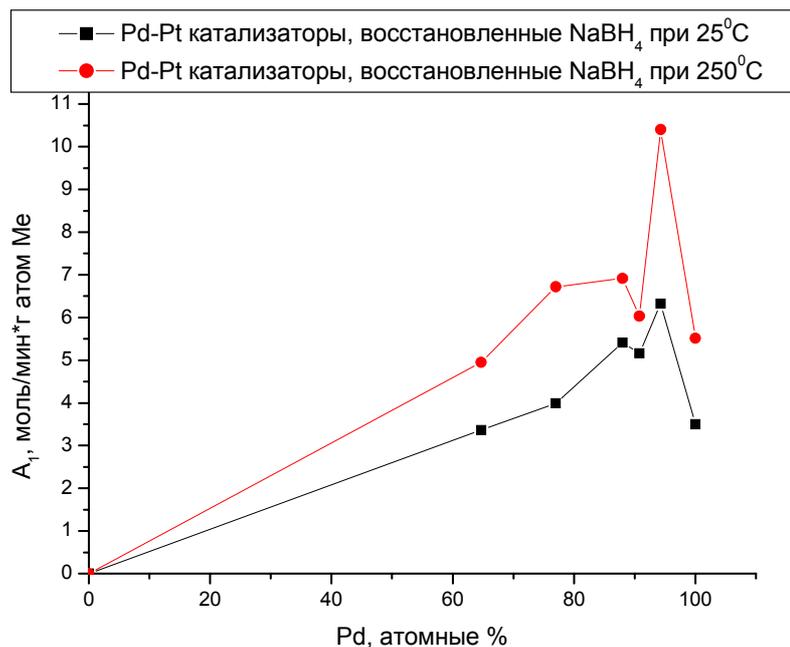


Рис. 1. Активность нанесенных катализаторов в реакции гидродеchlorирования хлорбензола с различным содержанием палладия

Из данных таблицы 2 следует, что нанесенные Pd-Pt катализаторы проявляют наибольшую активность в реакции ГДХ гексахлорбензола при наименьших соотношениях нанесенный металл – субстрат. Так, активность Pd-Pt систем изменяется от 18 до 44 в зависимости от состава активного компонента при соотношении количества нанесенного металла к количеству атомов Cl субстрата 1:500. Активность Pd-Fe катализаторов изменяется от 1 до 2 в зависимости от состава активного компонента при соотношении количества нанесенного металла к количеству атомов Cl субстрата 1:50. Активность Pd-Ni катализаторов составляет 0,04 – 0,5 в зависимости от состава активного компонента при соотношении количества нанесенного металла к количеству атомов Cl субстрата 1:50. Наконец, активность Pd-Co катализаторов изменяется от 1,1 до 1,7 в зависимости от состава активного компонента при соотношении количества нанесенного металла к количеству атомов Cl субстрата 1:50. Также следует отметить, что катализаторы, содержащие чистые металлы –

платину и кобальт, полностью неактивны в реакции ГДХ при данных условиях. На основании данных таблицы можно построить ряд активности нанесенных биметаллических катализаторов в реакции ГДХ гексахлорбензола: Pd-Pt > Pd-Fe ≈ Pd-Co > Pd-Ni.

Таблица 2. Зависимость активности (моль/г атом Me*мин) нанесенных биметаллических катализаторов в реакции ГДХ гексахлорбензола от состава катализаторов

№	Катализатор	Δt, мин	X _Б	Me:(C – Cl)	A ₁ , [моль/мин*г-атом Me]
1	1%Pd/C	90	0,38	1:500	19,8
2	1%Pd ₉₅ Pt ₅ /C	90	0,95	1:500	35,5
3	1%Pd ₉₀ Pt ₁₀ /C	90	1,0	1:500	43,6
4	1%Pd ₈₅ Pt ₁₅ /C	90	0,92	1:500	36,2
5	1%Pd ₅₀ Pt ₅₀ /C	90	0,916	1:500	26,8
6	1%Pd ₁₀ Pt ₉₀ /C	90	0,466	1:500	18,1
7	1%Pt/C	90	0	1:500	0
8	3%Pd ₂₀ Fe ₈₀ /C	120	0,855	1:50	2,2
9	3%Pd ₁₀ Fe ₉₀ /C	120	0,609	1:50	0,98
10	3%Pd ₅ Fe ₉₅ /C	120	0,263	1:50	1,09
11	3%Pd ₂₀ Ni ₈₀ /C	120	0,495	1:50	0,55
12	3%Pd ₁₀ Ni ₉₀ /C	120	0,158	1:50	0,04
13	3%Pd ₅ Ni ₉₅ /C	120	0,109	1:50	0,21
14	3%Pd ₂₀ Co ₈₀ /C	120	1,0	1:50	1,71
15	3%Pd ₁₀ Co ₉₀ /C	120	0,966	1:50	1,79
16	3%Pd ₅ Co ₉₅ /C	120	0,393	1:50	1,11
17	3%Co/C	120	0	1:50	0

Характеристики катализаторов

а. Электронная микроскопия

Для выяснения природы активного центра катализаторов гидрогенолиза проводили реакцию газофазного ГДХ, что позволяло выделить активные промежуточные формы катализатора, которые,

возможно, не могут быть зарегистрированы при изучении образцов, протестированных в жидкофазной реакции, так как быстро распадаются в процессе гидрогенолиза под воздействием реакционной среды, содержащей органические растворители и щелочь.

Приготовленные образцы катализаторов были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. По данным ПЭМ, средний размер нанесенных металлических частиц катализатора 1% Pd₉₀Pt₁₀/C до реакции газофазного ГДХ CCl₄ составляет 35Å, а после реакции 67Å, т.е. в результате реакции происходит увеличение размера нанесенных частиц почти в два раза. Электронные микрофотографии катализатора 1% Pd₉₀Pt₁₀/C приведены на рисунках 2 и 3

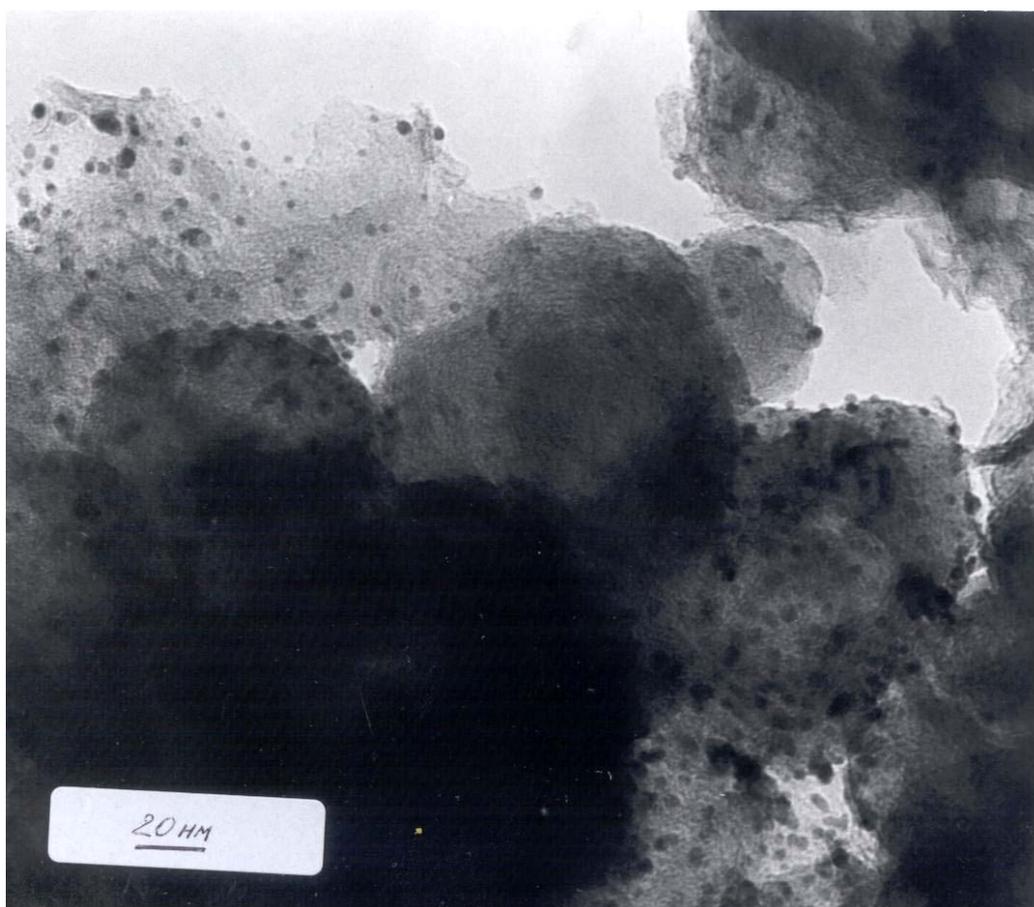


Рис. 2. Исходный катализатор 1% Pd₉₀Pt₁₀/C

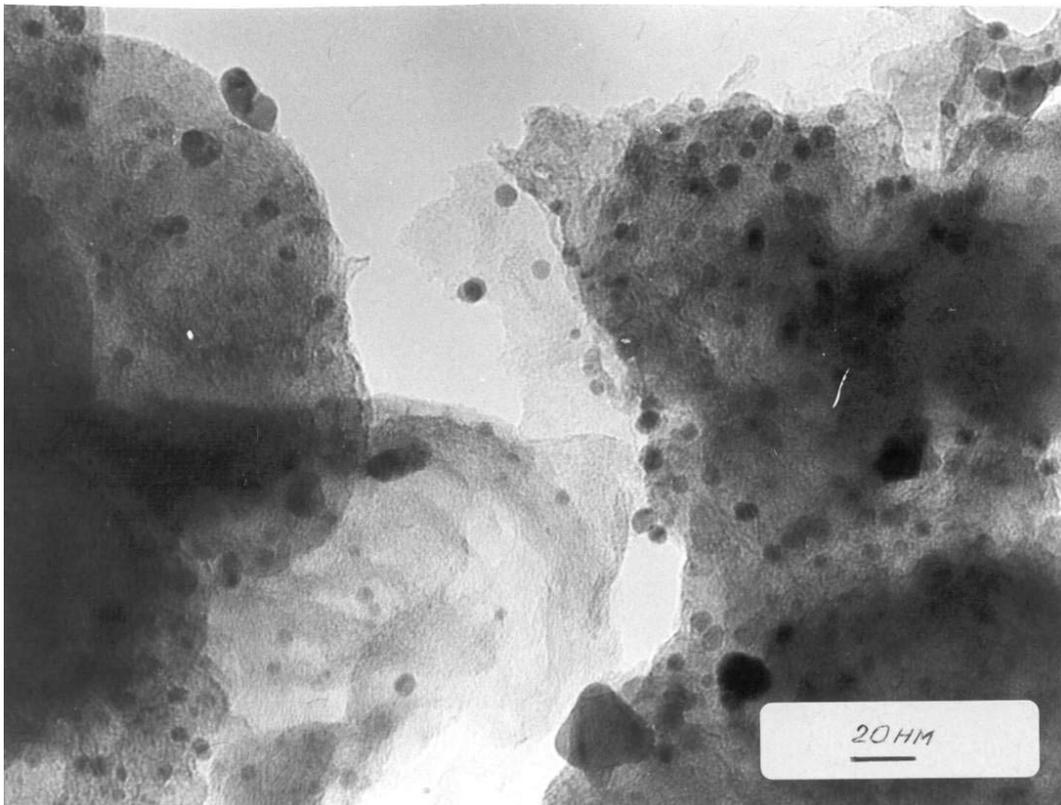


Рис. 3. Катализатор 1% Pd₉₀Pt₁₀/C после реакции газофазного ГДХ CCl₄

b. Рентгенофазовый анализ

Приготовленные образцы катализаторов были исследованы методом рентгенофазового анализа. Данные РФА для исследованных катализаторов представлены в таблице 3. Кроме фаз, внесенных в таблицу, для некоторых образцов наблюдался дифракционный максимум с межплоскостным расстоянием 4,15 Å, который относится к следам не полностью восстановленных предшественников активного компонента катализаторов. Вопросительные знаки в таблице соответствуют не идентифицированным фазам.

Для катализатора 1%Pd₉₀Pt₁₀/C после реакции газофазного гидродехлорирования CCl₄ на дифрактограмме был получен пик, соответствующий межплоскостному расстоянию 3,18 Å, отвечающий фазе NaCl. Аналогичная дифрактограмма была описана авторами работы [4]. Также на этой дифрактограмме с использованием базы данных PCPDF (№

карточки 18-0951) была идентифицирована фаза гидрида Pd нестехиометрического состава PdH_{1-x} с кубической группой симметрии Fm3m, описанная в работе [7].

Таблица 3. Данные РФА для нанесенных Pd – Pt катализаторов гидродеchlorирования

Катализатор	Параметр решетки, Å	Размер ОКР, Å	Фаза
1%Pd ₉₀ Pt ₁₀ (Т) до реакции	3,905	60	Pd – Pt твердый раствор
1%Pd ₉₀ Pt ₁₀ (Т) после г/ф ГДХ CCl ₄	3,996(2)	80	Гидрид NaCl
1%Pd ₉₀ Pt ₁₀ (Т) 30 мин г/ф ГДХ CCl ₄	?	?	Раствор + гидрид ? (двойной пик)
1%Pd ₉₀ Pt ₁₀ (Т)	3,912	70	Pd – Pt раствор
1%Pd ₈₅ Pt ₁₅ (Т)	3,910	75	Pd – Pt раствор
1%Pd ₈₀ Pt ₂₀ (Т)	3,907	50	Pd – Pt раствор
1%Pd ₆₅ Pt ₃₅ (Т)	3,907	90	Pd – Pt раствор
1%Pd ₅₀ Pt ₅₀ (Т)	3,913	120	Pd – Pt раствор
1%Pd (Т)	3,885(5)	-	Pd
1%Pt (Т)	3,923	50	Pt
1%Pd ₅₀ Pt ₅₀	3,938	40	?
1%Pd ₉₀ Pt ₁₀	3,951	55	?
1%Pd ₉₀ Pt ₁₀ (Т) после ж/ф ГДХ ХБ	3,909	60	Pd – Pt твердый раствор

Данные РФА доказывают, что, по-видимому, активным компонентом нанесенных Pd – Pt катализаторов, подвергшихся температурной обработке, являются частицы Pd – Pt твердых растворов. Также было доказано образование объемных фаз гидридов после реакции газофазного гидродеchlorирования CCl₄. Гидридные формы палладия образуются в ходе реакции, но на катализаторах, испытанных в жидкофазном процессе, они

не были зарегистрированы, т.к., по-видимому, быстро распадаются в процессе гидрогенолиза.

Наличие гидридных форм позволяет предположить, что реакция гидродехлорирования протекает по механизму окислительного присоединения, в рамках которого постулируется образование гидридов [8, 9, 10].

Наличие фазы NaCl в катализаторе 1%Pd₉₀Pt₁₀/C после реакции газофазного гидродехлорирования CCl₄ доказывает, что в состав катализатора входят ионы натрия. В отличие от способов допирования катализатора ионами щелочных металлов, описанных в работе [4], включение Na⁺ в состав катализаторов происходит на стадии восстановления предшественников активного компонента NaBH₄.

Примеры дифракционных картин РФА для катализатора 1%Pd₉₀Pt₁₀/C до реакции и на разных стадиях газофазного гидродехлорирования CCl₄ приведены на рисунке 4.

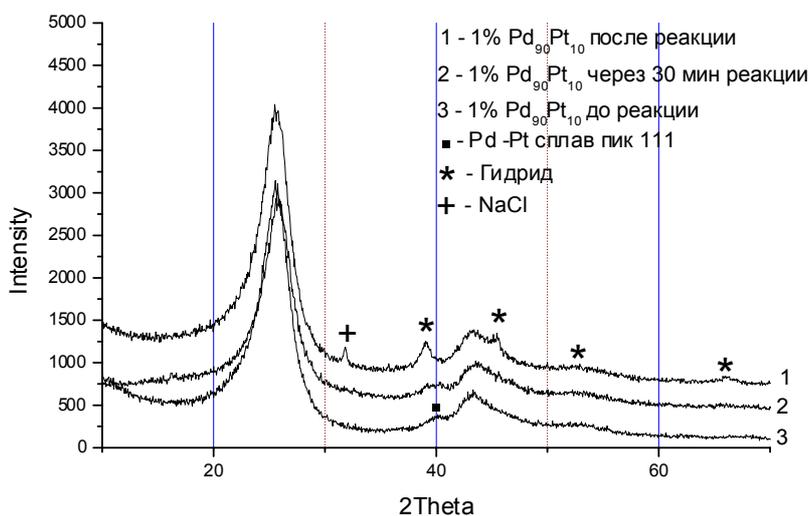


Рис. 4. Дифракционные картины РФА катализатора 1%Pd₉₀Pt₁₀/C до реакции и на разных стадиях газофазного гидродехлорирования CCl₄

Также на стадии восстановления катализаторов борогидридом натрия может происходить модифицирование активного компонента бором, наличие которого не может быть зарегистрировано методом РФА. Полученные ранее данные элементного анализа для образцов катализаторов приведены в таблице 4 [11].

Таблица 4. Данные элементного анализа образцов нанесенных катализаторов, восстановленных NaBH_4

Катализатор	Концентрация элемента, %	Состав
Ni/C	Ni – 3,71 B – 0,36	$\text{Ni}_{67}\text{B}_{33}/\text{C}$
$\text{Ni}_{98}\text{Pd}_2/\text{C}$	Ni – 3,69 Pd – 0,14 B – 0,18	$\text{Ni}_{78}\text{Pd}_{1,6}\text{B}_{20}/\text{C}$
Pd/C	Pd – 3,01 B – 0,005	Pd/C

Из данных таблицы 5 следует, что нанесенные катализаторы содержат примесь бора, причем количество бора в составе катализатора изменяется в зависимости от природы нанесенных металлов. Дальнейшее изучение наличия примесей бора в образцах нанесенных би- и монометаллических катализаторов будет являться предметом отдельного исследования.

с. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Для образцов катализаторов, исследованных методом РФЭС, были приняты следующие обозначения: образец №1 - 3,5% $\text{Pd}_{90}\text{Pt}_{10}/\text{C}$, восстановленный NaBH_4 и H_2 при 250°C , после реакции жидкофазного ГДХ ХБ, образец №2 - 3,5% $\text{Pd}_{90}\text{Pt}_{10}/\text{C}$, восстановленный NaBH_4 и H_2 при 250°C , образец №3 - 3,5% Pd/C, восстановленный NaBH_4 и H_2 при 250°C ,

образец №4 - 3,5% Pt/C, восстановленный NaBH_4 , образец №5 - 3,5% Pd/C, восстановленный NaBH_4 , образец №6 - 3,5% $\text{Pd}_{90}\text{Pt}_{10}/\text{C}$, восстановленный NaBH_4 .

По анализу обзорных спектров проводилось определение примесей, присутствующих в образцах. Анализ обзорных спектров показал наличие только примеси натрия, относительная концентрация которого приведена на диаграмме (рис. 5).

Данные по расчету химического состава поверхности катализатора представлены в виде таблицы 5.

Химический состав нанесенной системы $(\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x})/\text{C}$ из данных РФЭС рассчитан в атомных %.

Анализ спектров РФЭС основных уровней Pt4f и Pd3d позволяет предположить, что химическое состояние как платины, так и палладия является однородным и преимущественно металлическим. Также в РФЭ спектрах палладий – платиновых катализаторов имеется ряд особенностей,

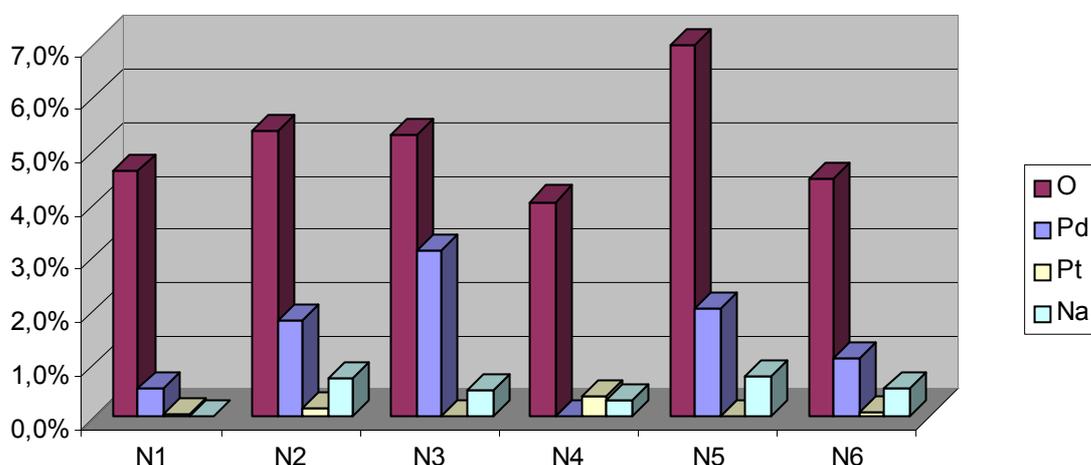


Рис. 5. Диаграмма химического состава образцов.

например, сдвиг линий в спектре основных уровней Pd и Pt и эффект подзарядки для образца №2, а также некоторое варьирование Оже-параметра Pd, свидетельствующих о неоднородности его химического состояния. Эти особенности спектров РФЭ для образца №2, 5% $\text{Pd}_{90}\text{Pt}_{10}/\text{C}$,

восстановленного NaBH_4 и H_2 при 250°C , видимо, являются следствием образования твердых растворов и гидридных форм на поверхности катализатора.

Таблица 5. Химический состав поверхности, рассчитанный из данных РФЭС

№ образца	Pd	Pt	O	Na	C	Pd/Pt
1	0,5	0,04	4,6	0,0	100	12,6
2	1,8	0,2	5,4	0,7	100	11,0
3	3,1	0,0	5,3	0,5	100	-
4	0,0	0,4	4,0	0,3	100	-
5	2,0	0,0	7,0	0,7	100	
6	1,1	0,1	4,5	0,5	100	10,7

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующие предположения. Эффект повышения активности палладия при добавлении платины, неактивной в реакции ГДХ хлорбензола в применяемых условиях, по-видимому, можно объяснить электронным взаимодействием между нанесенными металлами. Данные рентгенофазового анализа Pd – Pt катализаторов, восстановленных при комнатной температуре и при нагревании, позволяют предположить, что в случае восстановления катализаторов боргидридом натрия с последующим нагреванием при температуре 250°C полученные активные компоненты представляют собой твердые растворы с наноразмерным распределением частиц металлов. Следовательно, причиной увеличения активности в процессе гидрогенолиза хлорбензола образцов, подвергшихся температурной обработке в процессе восстановления, по сравнению с образцами, восстановленными при комнатной температуре, может являться большая гомогенность сплавной системы, обеспечивающая более тесное электронное взаимодействие между нанесенными металлами.

Из анализа данных РФА и РФЭС можно сделать вывод, что на стадии восстановления борогидридом катализаторы модифицируются ионами натрия, которые на начальных этапах реакции взаимодействуют с выделяющимся хлороводородом, что, по-видимому, является одним из факторов, повышающих стабильность нанесенных катализаторов в реакции гидродехлорирования.

Таким образом, полученные в результате исследования катализаторов данные позволяют предложить следующие механизмы реакции ГДХ в данных условиях. Схема реакции на катализаторе, восстановленном без участия NaBH_4 , приведена на рисунке 6 [8, 9, 10]. Адсорбция хлорбензола на палладии с последующим образованием бензола приводит к образованию частиц хлорида палладия из нанесенных металлических частиц и гидридов палладия (1), т.е. активные центры катализатора травятся под воздействием выделяющихся ионов хлора. Поэтому необходим постоянный подвод водорода к катализатору для осуществления стадии регенерации активного компонента (2).

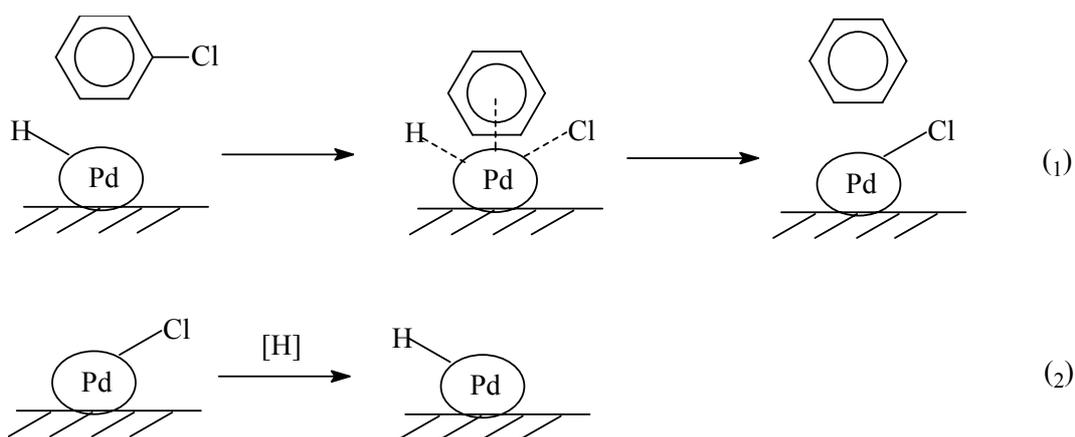


Рис. 6. Схема реакции ГДХ хлорбензола на нанесенных частицах палладия

Схема реакции на катализаторе, модифицированном ионами натрия при восстановлении активного компонента борогидридом, приведена на рисунке 7. Представленная схема иллюстрирует идею о том, что при

адсорбции хлорбензола на поверхности катализатора на начальных этапах реакции ионы натрия взаимодействуют с выделяющимся хлороводородом, что, по-видимому, является одним из факторов, повышающих стабильность нанесенных катализаторов в реакции гидродехлорирования.

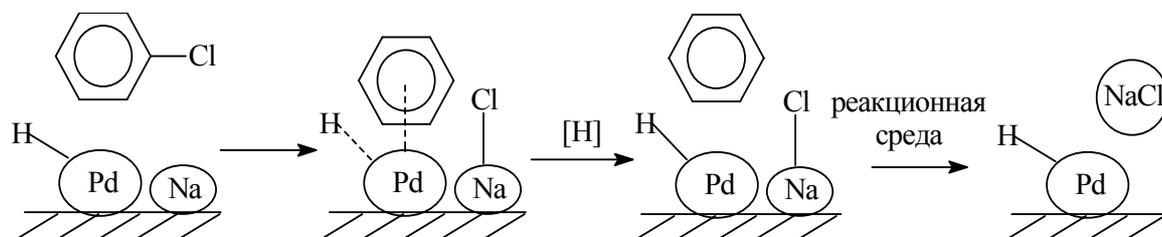


Рис. 7. Схема начальной стадии реакции ГДХ хлорбензола на нанесенных палладиевых катализаторах, модифицированных натрием

Приведенные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Биметаллические катализаторы проявляют высокую активность в реакциях гидродехлорирования хлорбензола и гексахлорбензола. Получен ряд активности биметаллических катализаторов: Pd-Pt > Pd-Fe ≈ Pd-Co > Pd-Ni.
2. Исследована зависимость активности нанесенных нанодисперсных биметаллических катализаторов от соотношения Pd/Pt и найдено, что при введении Pt в количестве от 5,7 до 23 атомных % происходит неаддитивное увеличение активности катализаторов.
3. При изучении образцов Pd-Pt катализаторов методами РФА и РФЭС показано образование гидридных форм на поверхности катализаторов в ходе реакции гидродехлорирования.
4. Методом РФА установлено наличие фазы NaCl в образцах катализаторов после реакции гидродехлорирования, методом РФЭС - наличие ионов Na на поверхности катализаторов. Это позволяет предположить, что на стадии восстановления катализаторов NaBH₄ происходит включение натрия в состав катализатора.

Литература

- Л.Б.Занавескин, В.А.Аверьянов. Успехи химии, 67 (8), 1998.*
- C.A. Marques, M. Selva, P. Tundo, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1993) 529-533.*
- C.A. Marques, O. Rogozhnikova, M. Selva, P. Tundo, J. Mol. Cat. 96 (1995) 301.*
- M.A. Aramendia, R. Burch, I.M. Garcia, A. Marinas, J.M. Marinas, B.W.L. Souhtward, F.J. Urbano, Appl. Catal. B 31 (2001) 163-171.*
- J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol et al., (Eds.), Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie Minnesota, (1992).*
- Нефедов В.И., Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник, Москва, Химия. (1984) 256.*
- Natl. Bur. Stand. (US) Monogr. 25, 5, 72 (1967).*
- S.T. Srinivas, P.S. Sai Prasad, P. Kanta Rao, Catal. Lett. 50 (1998) 77-82.*
- B. Coq, F. Figueras, In Proceedings of the Soviet-French Seminar on Catalysis, Novosibirsk, (1990) 218.*
- M. Yale, C. Keen, N.A. Bell, P.K.P. Drew, M. Cooke, Appl. Organometallic Chem. 9 (1995) 279.*
- V.I. Simagina, V.A. Yakovlev, V.A. Likhobov, React. Kin. Cat. Lett. 62, 1 (1999) 177.*

ВВЕДЕНИЕ НЕБЛАГОРОДНОГО МЕТАЛЛА КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ Pd/C В ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИИ ЭКОТОКСИКАНТОВ

Е.В.Голубина, Е.С.Локтева, С.А.Качевский, В.В.Лунин, П.Тундо*
*Химический факультет, Московский Государственный Университет
им.М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

** Межуниверситетский консорциум «Химия для окружающей среды»,
Венеция, Италия*

Наиболее перспективным методом переработки хлорорганических соединений является гидродехлорирование (ГДХ) [1, 2]. Реакция гидродехлорирования уже сейчас широко используется во многих промышленных процессах, в препаративном органическом синтезе, например, при получении фторуглеводородов из хлорфторуглеводородов, нитробензолов из хлорнитробензолов [1]. ГДХ позволяет не только утилизировать токсичные отходы, но и получить ценные нехлорированные продукты, которые в дальнейшем могут быть использованы в промышленности. Например, при ГДХ CCl_4 целевыми продуктами являются хлороформ и нехлорированные углеводороды состава C_{2+} .

Наиболее активны в реакции ГДХ нанесенные палладиевые катализаторы [2, 3, 4]. Однако их высокая стоимость ограничивает возможности применения таких катализаторов в промышленности. Снизить стоимость позволяет модифицирование Pd катализаторов. В литературе описаны несколько способов модифицирования: использование гидридов металлов в сочетании с Pd катализатором [5, 6], введение дополнительных компонентов в состав носителя [7, 8, 9], введение дополнительных металлов в состав активного компонента [10].

Перспективный и широко применяемый метод модифицирования катализаторов – разбавление благородного металла в активном компоненте

вторым металлом, например, Fe, Ni, Pt и др. Часто эффективные биметаллические катализаторы включают два благородных металла (например, Pd-Pt и Pd-Au) [11-14]. Однако более перспективным представляется использование биметаллических катализаторов, содержащих неблагородный металл, это позволяет снизить стоимость катализатора. При этом металл-модификатор не обязательно должен быть активным в реакции ГДХ. Палладиевые катализаторы настолько дороги, что снижение себестоимости процесса может быть достигнуто даже в том случае, когда биметаллический катализатор несколько менее активен, чем монометаллический палладиевый.

В настоящей работе исследовали влияние добавок Fe или Ni на каталитическую активность Pd/C в реакции мультифазного ГДХ. В качестве субстратов использовали 1,4-дихлорбензол (1,4-ДХБ), 1,3,5-трихлорбензол (1,3,5-ТХБ), а также гексахлорбензол (ГХБ) и 2,4,8-трихлордибензофуран (2,4,8-ТХДФ). Используемые в работе полихлорированные соединения представляют собой интересные объекты с точки зрения экологии. Как известно, гексахлорбензол является инсектицидом, он включен в список 12 наиболее опасных стойких органических загрязнителей («грязная дюжина»), который был составлен в 1994 г на встрече представителей США, Канады, Японии и ряда Европейских стран. В России его использовали в качестве протравителя семян злаковых культур для борьбы с заболеваниями. Изучение токсичных свойств ГХБ показало, что он, так же как и полихлорбифенилы, является диоксиноподобным токсикантом [15, 16]. ГХБ аккумулируется в организме млекопитающих, проявляя свойства канцерогена, тератогена¹ и иммунотоксиканта. Для исследования возможности использования

¹ Тератогены - химические вещества или физические факторы, вызывающие при воздействии на организм аномальное развитие плода, возникновение уродств и других аномалий развития.

биметаллических катализаторов для ГДХ таких экотоксикантов, как полихлорированные дибензодиоксаны и дибензофураны, в качестве модели был выбран нетоксичный конгенер (2,4,8-трихлордибензофуран).

Все использованные в работе катализаторы готовили пропиткой носителя (активированный уголь, 1200 м²/г) раствором нитратов металлов с последующим восстановлением молекулярным водородом при 300°C. Реакцию проводили в жидкой фазе с использованием мультифазных условий. Состав реакционной смеси: 6 мл раствора субстрата в гексане или изооктане (0,5 ммоль субстрата), 6 мл 5% КОН (водный раствор), 0,26 ммоль Аликвата 336 (трикаприлметиламмонийхлорид), 0,1 г катализатора. Водород пропускали через систему со скоростью 5 мл/мин. Подробно преимущества мультифазных условий и роль агента межфазного переноса описаны в [17, 18].

Для сравнения активности катализаторов использовали величину конверсии за 220 мин протекания реакции. Этот параметр был выбран с таким расчетом, чтобы величину конверсии даже в присутствии малоактивных катализаторов можно было надежно измерить. Состав реакционной смеси после 220 минут реакции ГДХ 1,4-ДХБ в присутствии катализаторов Pd/C и Pd-Fe/C представлен в таблице 1.

Как видно из таблицы, введение Fe в активный компонент катализатора приводило к значительному увеличению конверсии 1,4-ДХБ. Так, добавление в активный компонент 1% Pd/C катализатора 4% Fe приводило к увеличению конверсии в 6,5 раз. Среди исследованных в работе катализаторов с различным соотношением Pd:Fe наибольшую активность проявил 11% Pd₇Fe₄/C (Pd:Fe = 7:4). В этом случае полное превращение 1,4-ДХБ в бензол протекало за 130 мин.

Таблица 1. Конверсия и селективность после 220 мин мультифазного ГДХ 1,4-ДХБ в присутствии Pd-Fe/C катализаторов ($m_{\text{кат}} = 0,1$ г, 45°C, Аликват 336, гексан, 5%KOH)

Катализатор	Конверсия, мол.%	Селективность, мол.%	
		Бензол	Хлорбензол
1% Pd/C	9	10	90
5% Pd ₁ Fe ₄ /C	66	14	86
5% Pd ₄ Fe ₁ /C	26	15	85
6% Pd ₄ Fe ₂ /C	41	3	97
12% Pd ₁₀ Fe ₂ /C	38	5	95
11% Pd ₇ Fe ₄ /C	100*	100	0

* - после 130 мин реакции

Важно отметить, что на величину активности оказывало влияние не столько количество Pd, сколько соотношение Pd:Fe. Можно предположить, что активность должна увеличиваться с повышением количества Pd. Однако мы наблюдали обратную картину. При соотношении Pd:Fe = 1:4 величина конверсии была 66%, а в случае Pd:Fe = 4:1 – всего 26%, хотя содержание Pd в катализаторе возрастало в 4 раза. Следует также отметить, что катализатор с содержанием Pd 10% (12% Pd₁₀Fe₂/C) менее активен, чем 5% Pd₁Fe₄/C (содержание Pd 1%).

Модификация Pd/C железом привела к увеличению активности также в ГДХ 1,3,5-трихлорбензола. Из рис.1 хорошо видно, что активность биметаллических катализаторов значительно выше, чем Pd/C. Введение Ni в катализатор приводило к еще более значительному увеличению активности, чем в случае Pd-Fe/C. Зависимость конверсии 1,3,5-ТХБ представлена на рис.2. Важно также отметить, что в присутствии катализаторов с соотношением металлов Pd:Ni = 8:2 и 5:5 кинетические кривые практически совпадают (■ и ◆ на рис.2). Таким образом, замена около 40% Pd в

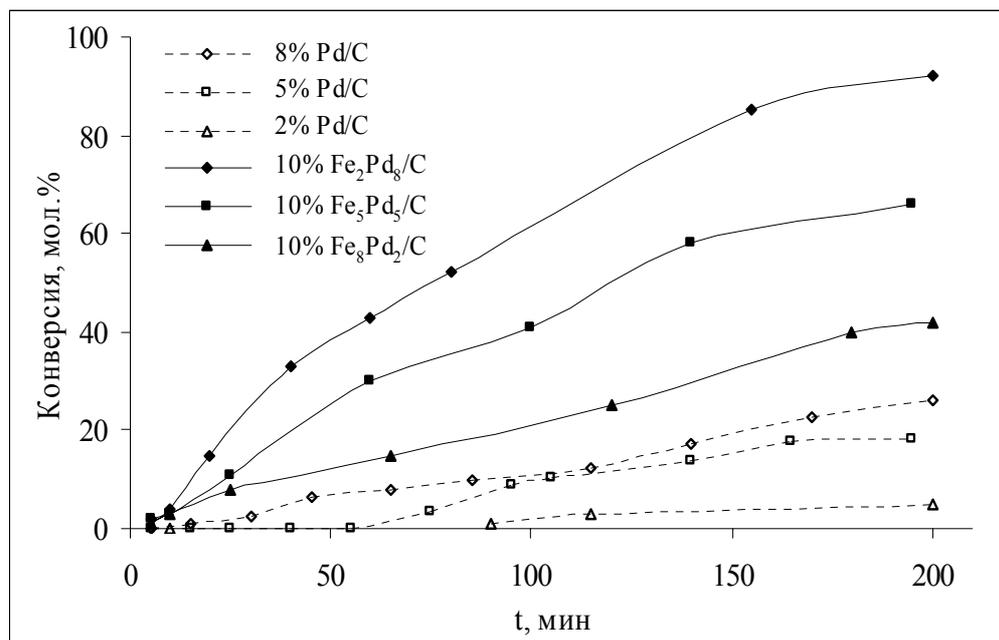


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени в процессе мультифазного ГДХ 1,3,5-трихлорбензола в присутствии Pd-Fe/C и Pd/C катализаторов (50°C, Аликват 336, изооктан, 5% KOH).

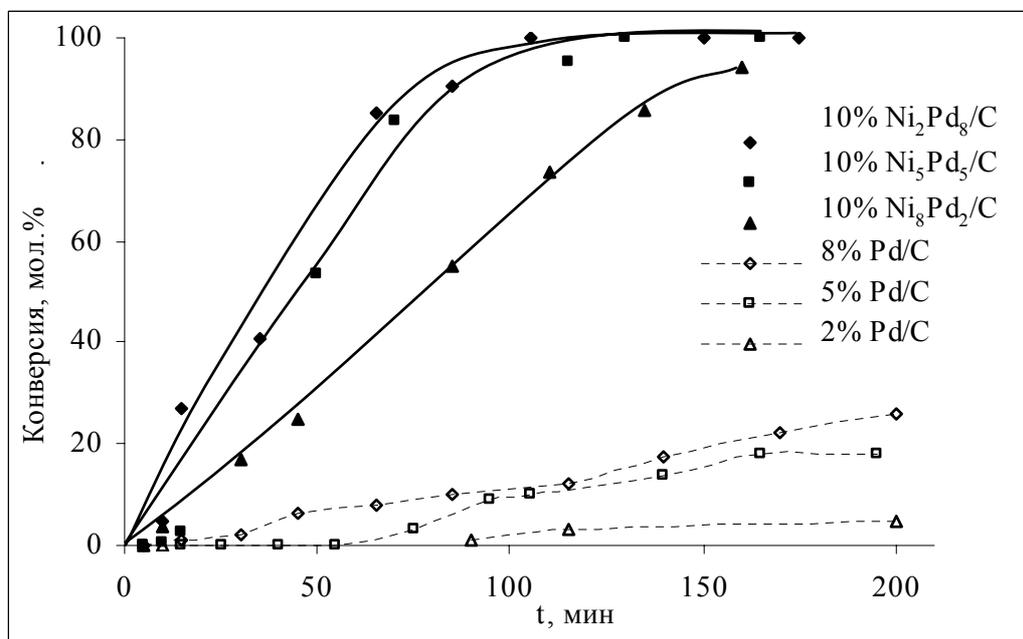


Рис. 2. Зависимость конверсии от времени в процессе мультифазного ГДХ 1,3,5-трихлорбензола в присутствии Pd-Ni/C и Pd/C катализаторов (50°C, Аликват 336, изооктан, 5% KOH).

катализаторе на Ni возможна без существенного изменения активности катализатора. Очевидно, что полученный результат имеет важное практическое значение.

Сходный результат был получен при ГДХ гексахлорбензола в присутствии Pd-Fe/C (Рис.3). Активность Pd/C катализаторов увеличивалась с увеличением содержания Pd. Полное ГДХ гексахлорбензола в присутствии 8% Pd/C было достигнуто за 230 мин. Как и в случае Pd-Ni/C, при соотношении металлов Pd:Fe = 5:5 и 8:2 кинетические кривые совпадали.

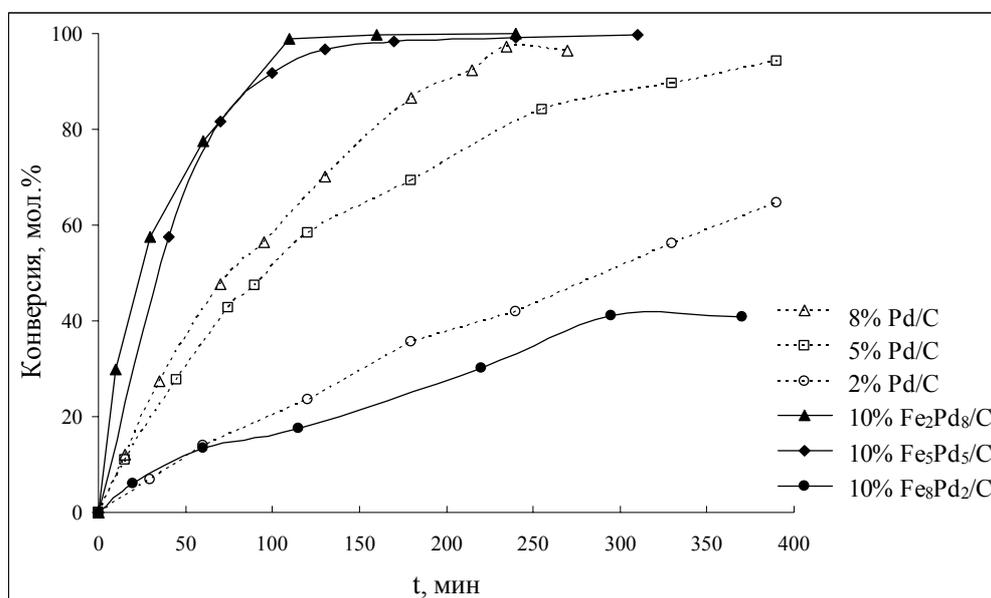


Рис. 3. Зависимость конверсии от времени в процессе мультифазного ГДХ гексахлорбензола в присутствии Pd-Fe/C и Pd/C катализаторов (50°C, Аликват 336, изооктан, 5% KOH).

Из рис. 3 видно, что при введении железа увеличение активности происходило не во всех случаях. При высоком содержании Fe (8%) активность Pd/C катализатора снижалась. Если в присутствии 2% Pd/C после 400 мин реакции конверсия ГХБ составляла 60%, то в присутствии 10% Pd₂Fe₈/C – всего 38%. В условиях реакции ГДХ образование хлорида железа в биметаллическом катализаторе термодинамически предпочтительнее, чем

PdCl_2 [11, 19-21]. Следовательно, железо выступает в роли акцептора хлора. Поэтому введение железа снижает степень дезактивации катализатора. Однако при высоком содержании Fe может происходить быстрое капсулирование палладия слоем хлорида железа. Этот процесс должен приводить к снижению активности в случае катализатора с высоким содержанием железа.

Наиболее активные биметаллические системы были выбраны в качестве катализаторов мультифазного ГДХ 2,4,8-трихлордифензофурана. Зависимость конверсии от времени реакции для катализаторов с различным содержанием металлов представлена на рис. 4. Активность Pd/C возрастает с увеличением содержания Pd от 5 до 8%. Добавление Fe в катализатор в обоих случаях приводило к значительному увеличению скорости реакции. Например, в присутствии 8% Pd/C полная конверсия 2,4,8-ТХДФ достигается за 240 мин реакции, а в присутствии 10% $\text{Pd}_8\text{Fe}_2/\text{C}$ – за 100 мин.

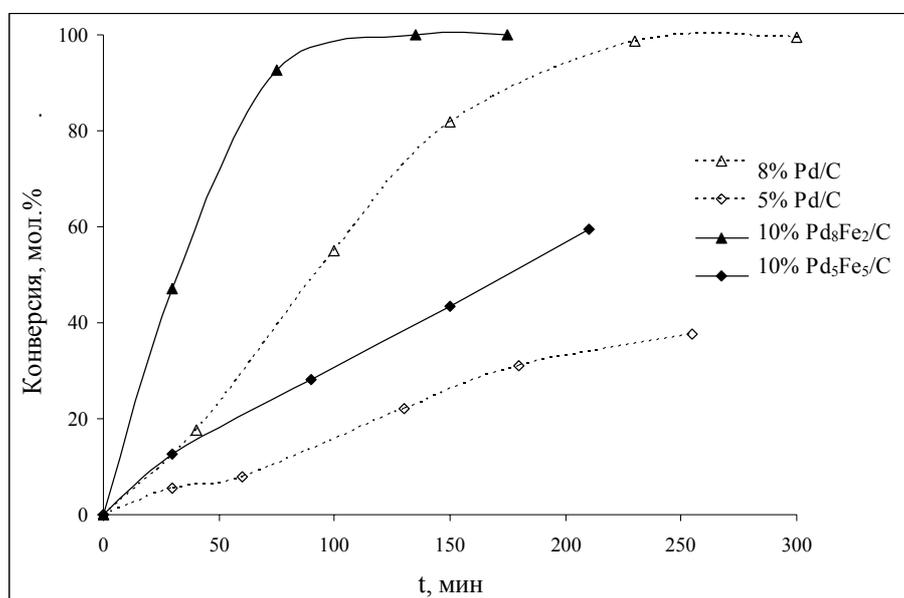


Рис. 4. Зависимость конверсии от времени в процессе мультифазного ГДХ 2,4,8-трихлордифензофурана в присутствии Pd-Fe/C и Pd/C катализаторов (50°C, Аликват 336, изооктан, 5% KOH).

Таким образом, приготовленные в работе катализаторы проявили высокую активность в реакции мультифазного ГДХ хлорированных бензолов, в том числе гексахлорбензола, и 2,4,8-трихлордифензофурана. Увеличение активности в присутствии биметаллических катализаторов может быть связано с несколькими факторами: (1) увеличение дисперсности Pd за счет разбавления вторым металлом [20], (2) образование на поверхности катализатора сплава [22, 23]; (3) снижение отравления Pd за счет первоочередного хлорирования второго металла [11, 19-21]. Действие всех приведенных факторов вполне вероятно в рассматриваемой системе.

Авторы выражают признательность ИНТАС (грант 00-0710) и РФФИ (гранты 01-03-33127 и 04-03-32869) за финансовую поддержку исследований.

Литература

1. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Трегер Ю.А., *Успехи химии*, 1996, т. 65 (7), с. 667
2. Лунин В.В., Локтева Е.С., *Изв. АН. Сер. хим.*, 1996, № 7, с.1609
3. Pinder A.R., *Synthesis*, June 1980, p. 425
4. Urbano F.J., Marinas J.M., *J. Mol. Catal. A*, 2001, v. 173, p. 329
5. Simagina V.I., Litvak V.V., Stoyanova I.V., Yakovlev V.A., Mastikhin V.M., Afanasenkova I.V., Likhobolov V.A., *Russ. Chem. Bull.*, 1996, v. 45 (6), p. 1321
6. Simagina V.I., Mastikhin V.M., Yakovlev V.A., Stoyanova I.V., Likhobolov V.A., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1995, v. 101, p. 237
7. Wang Ch.-B., Lin H.-K., Ho Ch.-M., *J.Mol.Catal. A General* 2002, v. 180, p. 285
8. Srinivas S.T., Sai Pasad P.S., Kanta Rao P., *Catal. Lett.*, 1998, v. 50, p. 77
9. Gampine A., Eymann D.P., *J.Catal.*, 1998, v. 179, p. 315
10. Coq B., Figueras F., *J.Mol.Catal. A Chemical*, 2001, v. 173, p. 117
11. Kulkarni P.P., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L., *Appl.Catal. B Environmental*, 2002, v. 36, p. 299
12. Malinowski A., Juszczak W., Pielaszek J., Bonarowska M., Wojciechowska M., Karpinski Z., *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 2000, v. 130, p. 1991
13. Fujikawa T., Idei K., Ohki K., Mizuguchi H., Usui K., *Appl.Catal. A General*, 2001, v. 205, p. 71
14. Vadlamannati L.S., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L., *Catal.Lett.*, 1999, v.58, p. 173
15. Юфим С.С., *Яды вокруг нас. Цикл лекций, Издательский дом «Джеймс», Москва, 2001, 400 с.*
16. Shmidt Ch.W., *Environmental health Perspectives*, 1999, v. 107, p.A18
17. Marques C.A., Selva M., Tundo P., *J.Org.Chem.*, 1993, v. 58, p. 5256
18. Tundo P., Perosa A., *Reactive & Functional Polymers*, 2003, v. 54, p. 95

19. *Baddeley C.J., Bloxham L.H., Laroze S.C., Raval R., Noakes T.C.Q., Bailey P., Surface science, 1999, v. 433-435, p. 827*
20. *Lingaiah N., Uddin Md.A., Muto A., Sakata Y., Chem.Comm., 1999, p. 1657*
21. *Luebke D.R., Vadlamannati L.S., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L., Appl.Catal. B Environmental, 2002, v. 35, p. 211*
22. *Pinna F., Selva M., Signoretto M., Strukul G., Boccuzzi F., Benedetti A., Canton P., Fagherazzi G., J.Catal, 1994, v. 150, p. 356*
23. *da Silva A.B., Jordao E., Mendes M.J., Fouilloux P., Appl.Catal. A General, 1997, v. 148, p. 253*

ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ "ЗЕЛЕНЫЙ" МЕТОД УНИЧТОЖЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (СОЗ)

С.С. Юфит, С.Г. Злотин, Г.В. Евдокимова, Н.А. Шинкова

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

В нашей работе принципы "зеленой" химии были применены к процессам детоксикации полихлорированных органических веществ и к некоторым химическим реакциям, включающим использование новых типов растворителей. В частности, в рамках проекта ИНТАС (грант №2000-00710) нами были оценены возможности реакции гидродехлорирования (ГДХ) как одного из основных методов деструкции опасных хлорсодержащих соединений, а также изучены некоторые аспекты применения в качестве альтернативных растворителей в жидкофазных химических реакциях ионных жидкостей (ИЖ).

Данная статья содержит краткий обзор проведенных исследований процесса ГДХ. Более детально результаты работ по ГДХ полихлорированных бифенилов (ПХБ) и использовании ИЖ в реакциях СН-кислот и полихлорированных соединений приведены в последующих 2-х статьях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее П. Тундо с сотрудниками разработал эффективный метод ГДХ полихлорированных веществ, включающий применение Аликвата 336 в сочетании с гетерогенным катализатором и проведение реакции в системе вода - неполярный органический растворитель (в мультифазных условиях) [1, 2]. Целью нашей работы было подробное изучение процесса ГДХ как в предложенных П. Тундо условиях, так и в спиртовых средах, широко используемых для восстановления органических соединений. В таблице 1

приведены результаты ГДХ модельного вещества — 1,4-дихлорбензола (ДХБ) - в различных спиртах.

Таблица 1. ГДХ 1,4-дихлорбензола в бензол над 10% Pd/C в токе водорода при комнатной температуре в различных спиртах.

№	Растворитель	Время реакции, мин.	Конверсия, %
1	Метанол (абс)	15	68
		30	100
2	Этанол (абс)	20	79
		55	100
3	н-Пропанол	20	87
		45	100
4	Изопропанол	30	100
	Изопропанол*	150	38*
5	н-Бутанол	60	100
6	Трет-бутанол	60	30
		300	86

*) В присутствии 0.2 ммоль Аликвата 336

Как видно из табл.1, превращение ДХБ в бензол протекает в спиртовых средах в мягких условиях и с высокой конверсией. Наибольшая скорость восстановления наблюдается в метаноле и изопропаноле.

Метод был успешно применен для восстановления ряда других полихлорированных ароматических соединений (таблица 2).

Метод хорошо дополняет процесс мультифазного ГДХ, использованный нами для восстановления пестицидов, в том числе линдана [3] алдрина, диэлдрин [4,5], ДДТ, полихлорированных дибензо-п-диоксинов и фуранов [7] (таблица 3).

Есть основания ожидать, что различные модификации метода ГДХ могут быть использованы для детоксикации других полихлорированных соединений, включенных в Стокгольмскую конвенцию (эндрин, хлордан,

мирекс, токсафен, гептахлор) и других токсичных хлорорганических соединений.

Таблица 2. ГДХ хлорароматических соединений над 10% Pd/C в токе водорода при комнатной температуре в изопропанол

№	Вещество	Время реакции, мин.	Конверсия, %, конечный продукт
1	1,2,4,5-Тетрахлорбензол-	50	100, бензол
2	Гексахлорбензол	60	100, бензол
3	Пентахлорфенол	75	100, фенол
4	ПХБ	150	100, бифенил 72%
5	ПХБ (Совол) (средний состав соответствует пентахлордифенилу)	330	100, бифенил 98%

Таблица 3. Гидродехлорирование СОЗ Стокгольмской конвенции над 10% Pd/C в токе водорода при комнатной температуре в изопропанол

Вещество	Конверсия, %
Диэлдрин	100/5 мин
Полихлорбифенилы (ПХБ)	100/40 мин
Гексахлорбензол (ГХБ)	100/80 мин
Пентахлорфенол*	100/75 мин
Линдан*	100/10 мин

*) Не входят в число 12 СОЗ, выделенных Стокгольмской Конвенцией.

Таким образом, все 12 СОЗ, обозначенных Стокгольмской конвенцией (2002 г.), и, вероятно, несколько десятков других полихлорированных соединений, включенных в списки СТС (стойких токсичных соединений/PTS), могут быть обезврежены методом

гидродехлорирования.

Важным вопросом является оценка полноты уничтожения токсикантов. Желательным, естественно, является полное уничтожение хлорсодержащего соединения, контролируемое по отсутствию исходного токсиканта в хромато-масс-спектрах реакционной смеси. Однако, уничтожение основного количества (например, 99%) токсичного вещества также следует рассматривать как положительный результат. Единственным обязательным требованием Стокгольмской Конвенции является соблюдение таких условий реакции, чтобы загрязненные отходы (растворители, сточные воды, газовые выбросы или твердые отходы) не были выброшены в окружающую среду. При соблюдении этого условия такие отходы, содержащие остаточные количества СТС, будут учитываться в общем балансе СТС при инвентаризации их в данной стране. Так, например, если из примерно 20 тыс. тонн ПХБ, официально числящихся в России, будет уничтожено только 99%, то оставшийся 1% ПХБ составляет всего 200 тонн, что достаточно для изменения ситуации в стране. Кроме того, для такого количества ПХБ можно подобрать другие, даже более дорогие методы уничтожения. Эти рассуждения не относятся к диоксидам из-за их чрезмерно высокой токсичности.

Дополнительным требованием Стокгольмской Конвенции является необходимость проведения уничтожения СТС таким образом, чтобы при этом не образовывались новые токсичные вещества. Метод ГДХ очень хорошо соответствует этому требованию, поскольку именно атомы галогенов вызывают токсичность соединений. Удаление атомов хлора (брома) и замена их на атомы водорода приводит к потере токсичных свойств СТС. Так при ГДХ смеси ПХБ образуется в качестве единственного продукта бифенил, который не является токсикантом. ГДХ пестицида ДДТ не приводит к образованию токсичного ДДЕ, алдрин и диэлдрин превращаются в хлорзамещенные структуры, которые при

продолжении реакции теряют хлор. Также ведет себя и линдан, он при ГДХ превращается в мало токсичные хлорбензолы, которые постепенно переходят в бензол. Особый случай представляет пентахлорфенол, поскольку при его ГДХ образуется фенол, который относится к довольно токсичным веществам. Однако фенол является промышленным продуктом и не входит в списки Стокгольмской Конвенции. Таким образом, превращение пентахлорфенола в фенол выводит его из списка Стокгольмской Конвенции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные показывают, что метод ГДХ является универсальным средством дехлорирования хлорароматических и хлоралифатических соединений. Метод позволяет проводить детоксикацию последних в мягких условиях, достигая высоких степеней обезвреживания опасных веществ.

Литература

1. C.A. Marques, M. Selva, P. Tundo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1993) 529.
2. C.A. Marques, M. Selva, P. Tundo. Facile HDH with H₂ and Pd/C catalyst under multiphase conditions. 2. Selectivity and kinetics" *JOC* 1994, 59, 3830-3837.
3. S. Zinovyev, N Shinkova, A Perosa, P.Tundo "Degradation and Transformations of Lindane via the Multiphase Catalytic Hydrodechlorination over Pd/C and Raney-Ni" *Appl. Cat. B: Env*, 2003, (submit)
4. S.Zinovyev, N.Shinkova, P.Tundo "Multiphase catalytic hydrodechlorination of polychlorinated substrates over raney-nickel", *Remediation Technologies*, 2002, p.75-77;
5. S. Zinovyev, N Shinkova, A Perosa, P Tundo "Hydrodechlorination of polychlorinated organics over supported catalysts and Raney-Ni under multiphase conditions" *7th International HCH and Pesticides Forum*, June 5-7, 2003, Kyiv, Ukraine
6. Е.С. Бродский, Г.Е.Евдокимова, С.Г.Злотин, Н.А.Клюев, Д.П.Самсонов, Н.А.Шинкова, С.С.Юфит. Утилизация электротехнических жидкостей, содержащих полихлорированные бифенилы. *Наст. Сборник*, с. 163
7. S.Zinovyev, P.Tundo Multiphase catalytic hydrodechlorination: destruction of toxic organochlorine compounds under mild conditions. *Organohalogen compounds*, 2002, 72-74.

Содержание

Предисловие <i>Пьетро Тундо (Президент ИНКА Руководитель Подкомитета ИЮПАК по «Зеленой» химии)</i>	3
Введение <i>Алан Жерар (Исполнительный секретарь ИНТАС)</i>	7
«Зеленая» химия в России <i>В.В.Лунин., Е.С.Локтева</i>	10
S_N^H реакции: аспекты создания новых экологически приемлемых технологий <i>О.Н.Чупахин, В.Н.Чарушин</i>	24
Реакции СН-кислот и полихлорированных органических соединений в ионных жидкостях <i>Г.В.Крыштал, Г.М.Жданкина, А.А.Шестопалов, И.В.Астахова, Г.В.Евдокимова, Н.А.Шинкова, С.С.Юфит, С.Г.Злотин</i>	39
Экологический катализ: достижения и перспективы <i>В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная</i>	52
Разработка в России новых катализаторов и процессов селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода <i>В.А. Садыков, В.В. Лунин, А. Я. Розовский, В.А. Матышак, Дж. Росс</i>	64
Ультразвуковая интенсификация реагентных и электрокоагуляционных методов очистки сточных вод от тяжелых металлов, ПАВ и нефтепродуктов <i>В.Г. Систер</i>	101
Структурная организация и физико-химические свойства природного лигнина <i>К.Г.Боголицын, А.М.Айзенштадт, Т.Э.Скребец, Д.С.Косяков</i>	107
Методы зеленой химии в получении целлюлозы из древесины березы <i>Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов</i>	128
Гуминовые вещества в контексте зеленой химии <i>И.В. Перминова, Д.М.Жилин</i>	146
Утилизация электротехнических жидкостей, содержащих полихлорированные бифенилы (ПХБ) <i>Е.С. Бродский, Г.В. Евдокимова, С.Г. Злотин, Н.А. Ключев, Д.П. Самсонов, Н.А. Шинкова, С.С. Юфит</i>	163
Каталитическое дехлорирование полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в воде в субкритических условиях <i>Шелепчиков А.А., Ключев Н.А., Бродский Е.С., Жильников В.Г.</i>	185

- Гидрогенолиз хлорбензола и гексахлорбензола в присутствии биметаллических катализаторов** *В.И. Симагина, А.Г. Генцлер, С.В. Цибуля, Г.Н. Крюкова, И.В. Стоянова, Е.С. Тайбан, О.В. Нецкина, С.В. Кошечев* 196
- Введение неблагородного металла как способ повышения каталитической активности Pd/C в гидродехлорировании экотоксикантов** *Е.В. Голубина, Е.С. Локтева, С.А. Качевский, В.В. Лунин, П. Тундо* 215
- Гидродехлорирование как универсальный «зеленый» метод уничтожения хлорсодержащих стойких органических соединений (СОЗ)** *С.С. Юфит, С.Г. Злотин, Г.В. Евдокимова, Н.А. Шинкова* 224