

Перспективы развития методов переработки галогенорганических отходов. Закономерности каталитического гидрогенолиза галогенсодержащих соединений

Л.Н.Занавескин, В.А.Аверьянов, Ю.А.Трегер

НИИ «Синтез»

109432 Москва, Угрешская ул., 2, а/я 56, факс (095) 913–9243

Тульский государственный технический университет

300600 Тула, просп. Ленина, 92

Дана сравнительная характеристика методов переработки и детоксификации галогенорганических отходов. Показано, что наиболее перспективным является метод каталитического гидрогенолиза. Рассмотрены многообразные каталитические системы, применяемые для гидрогенолиза, обсуждено влияние дисперсности катализаторов на их активность, проанализированы данные о кинетике и механизме этих реакций, а также о возможных элементарных реакциях, протекающих на каталитической поверхности. Проанализированы факторы, определяющие реакционную способность связей C–Hal в процессах гидрогенолиза.

Библиография — 159 ссылок.

Оглавление

I. Введение	667
II. Сравнительная характеристика методов переработки и обезвреживания галогенорганических отходов	667
III. Методы гидрогенолиза и перспективы их развития	668
IV. Каталитические системы для гидрогенолиза. Кинетика и механизмы реакций	669

I. Введение

Одной из наиболее острых проблем создания и организации малоотходных, экологически безопасных производств галогенорганических продуктов является переработка и обезвреживание отходов. Неприятная особенность этих отходов заключается в том, что почти все они являются ксенобиотиками, т.е. продуктами, не имеющими аналогов в природе, и у природы нет естественных средств борьбы с ними. В то же время не всякий способ превращения галогенорганических соединений может быть использован для их утилизации и обезвреживания. Жесткие экологические и экономические ограничения, накладываемые на современные производства галогенорганических продуктов, определяют ряд требований к способам переработки отходов этих производств. К числу таких требований относятся: возобновляемость угле-

родсодержащего сырья или коммерческая ценность образующихся продуктов, экономичность переработки, высокая степень превращения, универсальность способа, отсутствие среди продуктов токсичных веществ. Через призму этих требований и следует рассматривать перспективу развития методов переработки галогенорганических отходов.

II. Сравнительная характеристика методов переработки и обезвреживания галогенорганических отходов

Большая часть существующих методов переработки и обезвреживания отходов производств галогенсодержащих продуктов в известной степени исчерпала свои возможности. В частности, выявленное в последние годы разрушающее действие тетрахлорметана на озоновый слой Земли^{1,2} выдвигает задачу постепенного свертывания мощностей промышленного хлоролиза, являющегося источником получения этого продукта вместе с тетрахлорэтаном. Это требование Монреальского протокола^{3,4} не является чрезмерным, поскольку имеющиеся производственные мощности значительно перекрывают потребности в тетрахлорэтене,^{2,5,6} а для альтернативных процессов производства этого продукта разработаны более совершенные технологии.^{5,7}

Метод обезвреживания галогенорганических отходов с помощью термического сжигания также непригоден сегодня, так как он приводит к образованию таких высокотоксичных продуктов как хлор, оксиды азота, фосген и диоксины.^{1,8–11} Кроме того, термическое сжигание требует большого расхода топлива, оно вызывает необратимую потерю углеводородного сырья, выделение в окружающую среду диоксида углерода и быстрый износ оборудования. Метод обезврежи-

Л.Н.Занавескин. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией хлорорганических продуктов НИИ «Синтез».

Телефон (095) 279–8409

Область научных интересов: хлорорганический синтез.

В.А.Аверьянов. Доктор химических наук, профессор кафедры химии ТГТУ. Телефон (087) 225–7809.

Область научных интересов: кинетика и механизмы органических реакций.

Ю.А.Трегер. Доктор химических наук, профессор, директор по научной работе НИИ «Синтез». Телефон (095) 279–8563

Область научных интересов: химия и технология процессов хлорорганического синтеза.

Дата поступления 14 сентября 1995 г.

вания токсичных отходов в разбавленных газах малоэффективен.^{1, 8–12}

Большинства указанных недостатков лишен метод каталитического сжигания.^{5, 8, 12, 13} Однако, несмотря на заметный прогресс в разработке новых каталитических систем для процессов сжигания галогенорганических отходов, круг объектов обезвреживания остается сравнительно узким.^{8, 14} Очевидно, этот метод не может рассматриваться как перспективный, поскольку необратимая потеря сырья при его реализации не отвечает концепции малоотходных технологий.

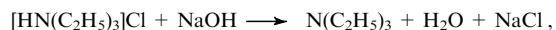
Более привлекательными являются газофазные процессы термического и каталитического дегидрохлорирования,^{1, 5, 8, 15–17} поскольку они открывают возможность трансформации галогенорганических отходов в полезные продукты. Однако диапазон практического использования этих методов существенно ограничен, что связано либо с отсутствием спроса на продукты дегидрохлорирования, либо с принципиальной невозможностью осуществления процесса. В частности, объектами дегидрохлорирования не могут быть хлорметаны, хлорбензолы и хлорбифенилы.

Наиболее универсальным и перспективным методом переработки и обезвреживания галогенорганических отходов можно считать гидродегалогенирование, или гидрогенолиз.^{1, 2, 6, 9–12, 18–56} Наряду с экологической безопасностью он обеспечивает в ряде случаев регенерацию исходного сырья, что открывает путь к созданию малоотходных технологий.[†] Примером может служить регенерация сырья из отходов производства винилхлорида и хлорбензола,^{55, 57, 58} причем в последнем случае регенерируется сам хлорбензол.^{23, 57–59} В некоторых случаях гидрогенолиз приводит к получению полезных продуктов, потребляемых на смежных производствах. Так, хлорорганические отходы производств *симм*-тетрахлорэтана и винилхлорида на основе ацетилена могут быть подвергнуты термическому гидрогенолизу с образованием газообразных ацетилена, этилена и хлороводорода.³⁸ После абсорбции последнего газы гидрогенолиза можно объединить с пиролизным ацетиленом и направить на стадию выделения чистого ацетилена. Если для переработки использовать каталитический гидрогенолиз, ориентированный на преимущественное образование этана, то образующиеся газы гидрогенолиза после поглощения из них хлороводорода можно направить в линию природного газа, поступающего на стадию получения пиролизного ацетилена. Наконец, если образующиеся в результате гидрогенолиза углеводороды не могут быть возвращены в технологический цикл, то наиболее разумным является их использование в качестве топлива.¹⁰ Перспективность гидрогенолиза как метода детоксификации подчеркивают недавно опубликованные данные о превращении полихлордibenзодиоксинов, полихлордibenзофуранов и полихлорбифенилов в экологически безопасные продукты.⁶⁰

Что же касается хлороводорода, то существует две возможности его использования. Первая заключается в получении абгазной соляной кислоты. Этот путь представляется эффективным при исчерпывающем гидрогенолизе хлорорганических соединений C₁–C₄, так как образующиеся газообразные органические продукты плохо растворимы в воде, что гарантирует высокое качество получаемой кислоты. Вторая возможность предполагает использование хлороводорода в качестве реагента в процессах оксихлорирования и гидрохлорирования. Такой вариант больше подходит для процессов гидрогенолиза, в которых образуются жидкие органические продукты: в этом случае образующаяся при

абсорбции газов соляная кислота загрязнена органическими примесями и не находит коммерческого спроса. Примером использования возвратного хлороводорода в качестве реагента является процесс оксихлорирования бензола в хлорбензол.¹⁶

Очень интересный способ утилизации хлороводорода, получаемого при гидрогенолизе хлорбензолов, предложила компания «Эксон»: хлороводород извлекают из продуктов реакции, обрабатывая их триэтиламином,⁶¹ а на образующуюся соль [HN(C₂H₅)₃]Cl воздействуют водной щелочью



что приводит к регенерации триэтиламина, возвращаемого в технологический цикл. Очевидно, такой вариант связывания хлороводорода наиболее эффективен, если производство хлорорганических продуктов комбинируют с производством хлора и едкого натра, сырьем для которого служит хлорид натрия.

Основным достоинством процессов гидрогенолиза является возможность гибкого выбора оптимального пути переработки отходов путем варьирования параметров процесса, каталитической или иницирующей системы, реакционной среды и доноров водорода. Практическое использование гидрогенолиза для переработки отходов не ограничивается галогенсодержащими соединениями, и в настоящее время этот метод успешно апробирован на азот-, серо- и кислородсодержащих соединениях,^{15, 44, 45, 62–74} в том числе в процессах детоксификации оксидов серы, азота и CO.^{75, 76} Особо следует подчеркнуть значение процессов гидрогенолиза для детоксификации элементоорганических соединений, сжигание которых приводит к образованию ряда высокотоксичных продуктов, таких как Cl₂, Br₂, оксиды серы и азота, диоксины и др., что порождает новые острые экологические проблемы.

Продуктами гидрогенолиза, помимо углеводородов, являются водородные соединения галогенов, серы и азота, обладающие ярко выраженной кислотной или основной функцией, что облегчает их извлечение сорбционными методами. Универсальность гидрогенолиза как метода обезвреживания отходов подтверждается эффективностью его использования для удаления элементоорганических примесей в сточных водах и технологических газах.^{32, 40, 75, 77–80}

В то же время некоторые процессы гидрогенолиза имеют самостоятельное значение как способ синтеза ценных продуктов в промышленном или препаративном масштабе. Это относится к получению фторуглеводородов гидрогенолизом соответствующих хлорфторуглеводородов,^{22, 36, 48} нитробензолов из хлорнитробензолов,⁸¹ синтезу замещенных анилинов,⁸² переработке сложных эфиров жирных кислот в высшие спирты,^{83–87} получению стерически напряженных аминов,⁸⁸ пурина⁴⁹ и других препаратов.^{51, 52, 89, 90}

Имеется крайне интересное сообщение об использовании гидрогенолиза для выделения чистого *m*-ксилола из смеси *m*- и *n*-ксилолов.²⁵ Эту смесь подвергают монохлорированию, получая с 90%-ным выходом 2-хлор- и 4-хлорксилолы, которые легко разделяют дистилляцией и подвергают дальнейшему газофазному гидрогенолизу на платиновом катализаторе, нанесенном на активированный уголь.

Наконец, возможность превращения фреонов в экологически безопасные коммерческие продукты^{4, 91–95} имеет принципиальное значение для решения глобальной проблемы охраны озонового слоя Земли.

III. Методы гидрогенолиза и перспективы их развития

Гидрогенолиз может осуществляться термическими, каталитическими и реагентными путями. Такая классификация в известной степени условна, поскольку не отражает всего

[†] При больших масштабах производств хлорорганических продуктов экономически обосновано создание автономных перерабатывающих установок, как это сделала фирма «Юнион Карбайд», заявившая об организации переработки отходов производства винилхлорида производительностью 10 тыс. т в год.⁴⁰

многообразие реакций, лежащих в основе этих процессов. В частности, следует ожидать, что механизм каталитического действия металлов принципиально отличается от механизма ферментативного гидрогенолиза,^{97,98} а сами металлы могут осуществлять различные каталитические функции в зависимости от типа водородного агента. Очевидно, действие большинства металлов на газофазные реакции гидрогенолиза с участием молекулярного водорода определяется гомолитическими процессами на поверхности,^{30,35,98–105} тогда как жидкофазные каталитические реакции, протекающие под действием спиртов, муравьиной кислоты и ее солей,^{106–108} связаны с переносом гидрид-аниона. Появившиеся данные о возможности индуцирования каталитических реакций гидрогенолиза галогенорганических соединений микроволновым излучением¹⁰⁹ являются еще одним свидетельством многообразия этих процессов. В этом случае катализатор, оксид железа, аккумулируя энергию излучения, передает ее хемосорбированной молекуле галогенорганического соединения. Последняя претерпевает гомолитический распад по связи C–Cl и дает начало радикальному процессу гидрогенолиза. Методы электрохимического восстановления и восстановительного сочетания галогенорганических соединений^{110–114} можно отнести к реагентным методам лишь с определенными оговорками.

Среди перечисленных методов гидрогенолиза практический интерес представляют каталитические и термические. Реагентные методы, связанные с применением дорогостоящих доноров водорода, таких как Na + ROH, LiAlH₄, Ar₃SnH,^{25,115–117} NaBH₄,^{63,118–121} гидразин,⁸⁰ Zn + протонная кислота¹²² и тонкодисперсный цинк,¹²³ имеют только препаративное значение.

В данном обзоре основное внимание уделено процессам каталитического гидрогенолиза галогенорганических соединений, которые имеют наибольшее практическое значение и сравнительно мало изучены. Данные по гидрогенолизу других элементоорганических соединений использованы только для выявления общих закономерностей этой группы процессов.

IV. Каталитические системы для гидрогенолиза. Кинетика и механизмы реакций

В литературе описано много вариантов каталитического гидрогенолиза. Процесс осуществляют как в жидкой, так и в газовой фазах. Выбор каталитических систем достаточно широк. Подавляющую часть реакций проводят на металлах IB, VB, VIB, VIIIB и VIII групп Периодической системы, в том числе на Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Ni, Co, Fe, Re, Mn, Mo, W, Cr, V, Cu, Ag, Au.

Свойства металлических катализаторов, а именно их активность, избирательное действие, срок службы и др., могут быть модифицированы путем сплавления с другими металлами, введения промотирующих добавок, варьирования носителей. Предложены каталитические системы на основе биметаллических сплавов Rh–Ir,¹²⁴ Cu–Rh,¹⁸ Co–Mo,⁴⁴ Ni–W,⁴⁵ Ni–Mo,^{45,125–128} Pd–Pt, Pd–Ga, Pd–Al, Pd–Ru,¹⁰¹ Pd–Sn, Pd–Pb, Pd–Ge, Pd–K, Pd–Fe, Pd–Co, Pd–Ag.^{93,100,129} В качестве промотирующих добавок к металлическим катализаторам используют Pd, Pt, Ru, Ir, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Ag, Au, V, Cr, Mo, W, Bi, Al, Hg, In, Sn, Te, а также Si, P, As, Sb,^{19,24,92,101,130} соли и оксиды алюминия, бора и титана,²⁴ фосфины и фосфаты,^{5,130} соли, гидроксиды и оксиды щелочных и щелочноземельных металлов,^{24,29,127} галогениды фосфония.³¹ Круг носителей для металлических катализаторов достаточно широк, он включает активированный уголь,^{80,93,130–139} диатомиты,¹⁸ оксид алюминия,^{125–129,135,136} оксид хрома,¹³⁵ оксид кремния,^{9,12,26,39,99,134} оксид железа,¹³⁵ алюмосиликаты,²⁴ карбонат кальция,³⁵ цеолиты^{43,96} и сульфат бария.⁵²

Среди других эпизодически применяемых каталитических систем заслуживают внимания соли меди,^{23,29} палладия,^{137,138} рутения, платины и родия,^{138,139} оксиды хрома, железа, алюминия, никеля и молибдена,^{60,95,96,140} оксид кремния,^{9,12,26,39,99} фосфиновые комплексы рутения, родия и железа,^{91,106,108} а также коферменты переходных металлов — витамин B₁₂ (Co), кофермент F₄₃₀ (Ni) и геманин (Fe).⁹⁷ Витамин B₁₂ с успехом используют для переработки хлорорганических отходов (C₂H₃Cl₃, C₆H₆Cl₆, C₆H₃Cl₃, C₆Cl₆ и C₂Cl₄), F₄₃₀ — для гидродегалогенирования C₆H₅CH₂Cl, *o*-ClC₆H₄CH₂Cl, C₆H₅CH₂CH₂Br и *p*-BrC₆H₄Br соответственно в C₆H₅CH₃, *o*-ClC₆H₄CH₃, C₆H₅CH₃, C₆H₅CH₂CH₃ и C₆H₅Br под действием формиат-анионов, геманин — при утилизации таких элементоорганических отходов, как тетрахлорметан, гексахлорэтан, *цис*- и *транс*-дихлорэтен и др.

Теоретические основы каталитического гидрогенолиза галогенорганических соединений изучены недостаточно, а кинетические данные разрозненны и противоречивы. Лишь в редких работах сообщается об области протекания реакций, что в значительной степени обесценивает получаемые кинетические данные и ставит под сомнение приводимые в литературе ряды каталитической активности^{62,99,141} и реакционной способности^{30,136} субстратов. Заметим, что в тех исследованиях, где область протекания каталитического гидрогенолиза на металлах подвергалась детальному анализу, не удалось достичь кинетической области. Так, метод радиоизотопной метки показал, что в диапазоне температур 193–448 K истинная картина химического взаимодействия на поверхности искажается адсорбционным и диффузионными факторами.¹⁴² Кинетический анализ гидрогенолиза хлорбензола и 1,2-дихлорбензола на Ni–Mo/γ-Al₂O₃ при 275–376 °C свидетельствует о том, что скорость реакции лимитируется процессами адсорбции и десорбции.

Некоторые исследования были посвящены решению практических задач — поиску формальных математических моделей процессов.^{60,143} Однако такие модели, полезные для проектирования реакционных аппаратов и оптимизации условий процессов, мало что дают для интерпретации механизма каталитического гидрогенолиза.

В работах^{62,98,141} наряду с температурными зависимостями скоростей гидрогенолиза этана, метиламина и хлорметана была изучена структура и дисперсность катализаторов. Это позволило отнести скорости реакций и предэкспоненциальные факторы к единичному поверхностному атому металла — активному центру катализатора. Изменения каталитической активности в рядах Re–Os–Ir–Pt–Au и Ru–Rh–Pd–Ag авторы связывают с неодинаковой способностью этана, метиламина и хлорметана сорбироваться по связям C–C, C–N и C–Cl на поверхности этих металлов.

Однако полученные результаты в значительной степени обесцениваются из-за принятых авторами произвольных допущений. В частности, нельзя пренебрегать связью активности единичного поверхностного атома металла с дисперсностью катализаторов: хорошо известно, что гидрогенолиз относится к классу структурно-чувствительных реакций, для которых характерна зависимость удельной активности от структуры реакционного центра.¹⁴⁵ Имеющиеся данные указывают на существенное влияние дисперсности металлических катализаторов на их активность в реакциях гидрогенолиза.^{65,102,129,145,146}

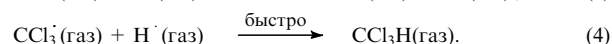
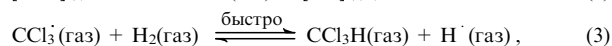
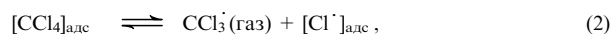
Вряд ли правильно определять активность катализаторов гидрогенолиза метиламина по скорости образования метана и аммиака,⁶² так как сами же авторы показали, что на большинстве использованных ими катализаторов (Ru, Pd, Rh, Ag, Re, Os, Pt, Ir, Au) в заметной степени образуется по меньшей мере еще один из побочных продуктов — (CH₃)₂NH, (CH₃)₃N, (CH₃CH₂)₂NH или CH₃CN. Поскольку вклады основной и побочной реакций зависят от температуры, попытка определения активационных параметров не дает надежных результатов, а наблюдаемое изокINETическое

соотношение между скоростями этих реакций не может служить аргументом в пользу общего механизма гидрогенолиза метиламина и осложняющих его побочных реакций на различных каталитических системах.

Наконец, определение активности катализаторов в реакциях гидрогенолиза всех исследованных соединений, проведенное в условиях постоянства парциальных давлений субстратов и водорода, основано на сомнительном априорном предположении о равенстве порядков реакций по реагентам на каждом из катализаторов. Между тем наличие экстремумов в приведенных выше рядах каталитической активности может служить показателем того, что в зависимости от адсорбционной способности реагента может изменяться и лимитирующая стадия процесса. При низкой адсорбционной способности скорость реакции может определяться стадией адсорбции, но чем выше прочность связи хемосорбированных частиц с поверхностью, тем скорость этой стадии больше. Одновременно все более трудным становится последующее взаимодействие реагирующих частиц на поверхности, и в предельном случае именно оно может сделаться стадией, которая определяет общую скорость реакции.

Наблюдаемые зависимости активности металлов от их положения в Периодической системе можно объяснить и тем, что в области экстремума достигается наиболее благоприятное геометрическое соответствие между длиной хемосорбционной связи и размером элементарной ячейки кристаллической решетки катализатора.¹⁴⁷ Такая точка зрения, основанная на мультиплетной теории катализа,¹⁴⁸ подтверждается доминирующим вкладом энтропийного фактора в изменение удельной активности единичных атомов при переходе от одного металла к другому.

Противоречивость данных о кинетике гидрогенолиза и о рядах каталитической активности отражает, по нашему мнению, сложность исследуемых объектов, обусловленную специфичностью каждой из каталитических систем и неоднозначностью влияния различных факторов на протекающие химические процессы. Поэтому предлагаемые механизмы реакций имеют частное значение и не могут быть распространены на другие объекты гидрогенолиза. Тем не менее с формальной точки зрения обсуждаемые в литературе механизмы гидрогенолиза можно разделить на две группы. Первая группа механизмов предполагает адсорбцию компонентов реагирующей системы на каталитической поверхности, взаимодействие адсорбированных частиц и последующую десорбцию продуктов с поверхности (механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда).^{65, 93, 126} Такой подход был использован для интерпретации данных о кинетике гидрогенолиза *n*-хлорнитробензола в *n*-хлоранилин на рутениевых и платиновых катализаторах.^{65, 101} Особенностью предложенного механизма является продолжение адсорбции водорода на каталитической поверхности и после насыщения ее органическим реагентом. Физическими предпосылками для этого, по мнению авторов, являются наличие свободных мест на поверхности из-за сильного диполь-дипольного отталкивания полярных нитрогрупп адсорбированных субстратов и малый размер молекул водорода. Подобный механизм был предложен для гидрогенолиза тетрахлорметана на катализаторе Pt/ η -Al₂O₃.³⁵ Наблюдавшийся нулевой порядок реакции по CCl₄ и половинный по H₂ авторы обосновывали следующей схемой:



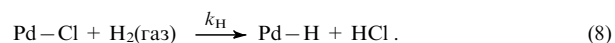
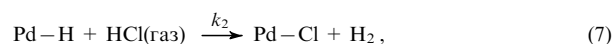
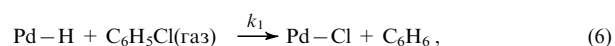
Эта схема предполагает преимущественную адсорбцию CCl₄ на поверхности катализатора



Слабый рост порядков реакции по реагентам с увеличением температуры может свидетельствовать о соответствии кинетики процесса механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда.

Подобные кинетические данные были получены и при изучении гидрохлорирования *цис*- и *транс*-дихлорэтанов на Pt/Al₂O₃.¹³⁶ Хотя сами авторы ввиду сложности исследуемых систем отказались от интерпретации полученных ими данных, можно полагать, что наблюдавшиеся порядки по дихлорэтанам свидетельствуют об адсорбционном насыщении каталитической поверхности дихлорэтанами, а половинный порядок реакции по водороду отвечает диссоциативному характеру его адсорбции.

Вторая группа механизмов каталитического гидрогенолиза формально основана на аналогии данного процесса с процессами селективного окисления углеводородов¹⁴⁹ и предполагает попеременное хлорирование и восстановление катализатора, выполняющего функции переносчика водорода и хлора между реагентами и продуктами.^{99, 129} В основе такого подхода лежит механизм, предложенный для реакций гидрогенолиза хлорбензолов на сплавных палладий-родиевых и палладий-оловянных катализаторах, который включает следующие стадии:



Предложенная схема уязвима для критики. Во-первых, применение к ней метода стационарных концентраций приводит к кинетическому уравнению

$$r = \frac{k_1 k_H P_{C_6H_5Cl} P_{H_2}}{k_H P_{H_2} + k_1 P_{C_6H_5Cl} + k_2 P_{HCl}}, \quad (9)$$

где $P_{C_6H_5Cl}$, P_{H_2} и P_{HCl} — текущие парциальные давления хлорбензола, водорода и хлористого водорода соответственно, которое отличается от экспериментального уравнения

$$r = \frac{k_1 k_H P_{C_6H_5Cl} P_{H_2}^{0.5}}{k_H P_{H_2}^{0.5} + k_1 P_{C_6H_5Cl} + k_2 P_{HCl}}, \quad (10)$$

указывающего на иную зависимость скорости реакции от парциального давления водорода. Во-вторых, наблюдаемые значения констант

$$k_2 > k_1 \gg k_H,$$

вытекающие из предложенной авторами схемы, не согласуются с имеющимися термодинамическими данными. Так, следует ожидать, что энтропии активации реакций (6) и (7) близки, и различие констант k_1 и k_2 должно определяться лишь разностью энергий диссоциации связей $D(C_6H_5-H) - D(C_6H_5-Cl) = 15.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $D(H-H) - D(H-Cl) = 1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.¹⁵⁰). Такое различие энергий диссоциации должно привести к неравенству $k_1 \gg k_2$, что противоречит оценкам авторов работ^{99, 129}.

Нам представляется, что приведенные кинетические данные о каталитическом гидрогенолизе хлорбензолов можно успешно интерпретировать в рамках модели Лэнгмюра–Хиншельвуда. В этом случае параметры k_H , k_1 и k_2 уравнения (10) отражают адсорбционную способность компонентов. Действительно, большая величина k_2 не согласуется с

высокой полярностью хлороводорода и его способностью образовывать водородные связи. В то же время наблюдаемая зависимость скорости реакции от парциального давления водорода отражает диссоциативный характер его адсорбции на металлах платиновой группы, который подтверждается многочисленными экспериментальными данными.^{144, 151}

Анализ кинетических данных показывает, что чаще всего их можно описать в рамках модели Лэнгмюра–Хиншельвуда. Принципиально важным является вывод о диссоциативном характере адсорбции водорода на поверхности металлов, вытекающий из пропорциональности скорости реакции (или числителя кинетического уравнения) величине $P_{\text{H}_2}^{0.5}$. Относительно низкие энергии активации брутто-процессов каталитического гидрогенолиза (таблица), являются дополнительным аргументом в пользу диссоциативной адсорбции водорода.

Таблица. Энергии активации (E , ккал·моль⁻¹) реакций гидрогенолиза.

Реакция	Катализатор	E	Ссылки
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCl}$	Ti пленка	16.1	102
$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	Ti пленка	13.4	102
$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{HCl}$	Ti пленка	13.3	102
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{H}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{HCl}$	Pt пленка	19.0	104
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{H}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{HCl}$	Pd пленка	18.0	104
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{HCl}$	Pd/Al ₂ O ₃	25.0	129
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{HCl}$	Pt/Al ₂ O ₃	27.5	136
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{HF}$	Pd/C	12.0	30
$\text{CH}_3\text{CHF}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{HF}$	Pd/C	26.0	30
$\text{CH}_3\text{CF}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{HF}$	Pd/C	26.0	30

Плодотворность модели Лэнгмюра–Хиншельвуда подтверждается тем, что она позволяет предсказать тормозящее действие реагентов и продуктов реакции на процесс и оценить адсорбционную способность компонентов. Нечувствительность реакций гидрогенолиза к наличию в катализаторе кислотных активных центров, по-видимому, связана с высокой адсорбционной способностью хлороводорода: адсорбированные молекулы хлороводорода сами выполняют функцию таких центров, и вклад естественных активных центров катализатора в его каталитическое действие становится пренебрежимо малым. Этим можно объяснить безуспешность предпринятых нами попыток модифицирования катализаторов гидрогенолиза щелочными агентами.

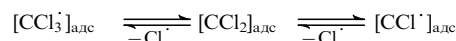
Прояснить характер элементарных стадий гидрогенолиза галогенуглеводородов помогает анализ состава продуктов и специальные исследования механизма этих реакций. Очевидно, что замещение галогена на водород требует предварительной диссоциации связей углерод–галоген. Предпочтительная диссоциация именно этих связей обусловлена термодинамическими факторами, вытекающими из сравнительно низких энергий связи C–Hal (см.¹⁵⁰) и высоких энергий связи металл–Hal, что и является движущей силой хемосорбции галогенуглеводородов. Характер разрыва связей C–Cl на каталитической поверхности был исследован в работе¹⁰², посвященной гидрогенолизу хлорметана и дихлорметана на титановых, палладиевых и других металлических пленках. Использование радиоизотопов ¹³C и ³⁵Cl позволило установить, что разрыв связей C–Cl является необратимым. В той же работе показано, что скорость дейтерообмена хлоралканов пренебрежимо мала по сравнению со скоростью гидрогенолиза. Подобный результат был получен ранее при изучении гидрогенолиза хлорэтана, бромэтана и *трет*-бутилхлорида на напыленных пленках платины и палладия.^{103, 104} Состав продуктов, обра-

зующихся при гидрогенолизе галогенуглеводородов, показывает, что диссоциация связи C–Cl не сопровождается синхронной атакой ее адсорбированным атомом водорода или другим поверхностным интермедиатом, а является независимой элементарной стадией, приводящей к образованию поверхностных радикалов. Последние, как кинетически независимые частицы, вовлекаются в дальнейшие взаимодействия, давая в зависимости от условий и типа каталитической системы различные продукты. Это подтверждается образованием наряду с продуктами непосредственного замещения галогена на водород продуктов полимеризации.

Возможны следующие виды взаимодействий с участием поверхностных радикалов, образующихся в результате первичной диссоциации связей углерод–галоген.

1. Реакции рекомбинации радикалов. Возможность таких взаимодействий подтверждается образованием гексахлорэтана в качестве одного из продуктов гидрогенолиза тетра-хлорметана на никель-цеолитных катализаторах и сплавных металлических мембранах Pd–Pt, Pd–Ga, Pd–Al и Pd–Ru.^{43, 101} При гидрогенолизе дифторметана на нанесенных Pd–Fe- и Pd–Co-катализаторах также образуется тетрафторэтан.⁹³ Появление в результате гидрогенолиза продуктов, содержащих удвоенное число углеродных атомов по сравнению с исходным органическим реагентом, мы рассматриваем как результат рекомбинации поверхностных радикалов. Наблюдаемое несоответствие между степенью замещения атомов углерода в образующихся первичных фрагментах и в продуктах рекомбинации является следствием превращения первичных фрагментов в новые поверхностные радикалы с тем же числом углеродных атомов. Так, образование на Ni-цеолитных катализаторах в качестве продукта гидрогенолиза тетрахлорметана 1,1,1,2-тетрахлорэтана⁴³ следует рассматривать как результат рекомбинации поверхностных радикалов $[\text{CCl}_3]_{\text{адс}}$ и $[\text{CH}_2\text{Cl}]_{\text{адс}}$, из которых последний является продуктом превращения радикала $[\text{CCl}_3]_{\text{адс}}$.

2. Реакции отщепления хлор-радикалов. Одним из вариантов превращения поверхностного радикала $[\text{CCl}_3]_{\text{адс}}$ в радикал $[\text{CH}_2\text{Cl}]_{\text{адс}}$ может быть предварительное дехлорирование с отщеплением хлор-радикала



и последующее взаимодействие адсорбированного фрагмента с водородом. Такая точка зрения, высказанная в работе¹⁰⁰, позволяет объяснить образование в условиях гидрогенолиза тетрахлорметана заметных количеств метана даже при низких степенях превращения. Метан в качестве доминирующего продукта замещения образуется и при гидрогенолизе дифторметана.⁹³ Уникальные данные получены в работе⁴³, где показано, что гидрогенолиз тетра-хлорметана на Pt/η-Al₂O₃ приводит к образованию исключительно хлороформа и метана при постоянстве соотношения $[\text{CHCl}_3]/[\text{CH}_4]$ во всем диапазоне степеней превращения. По-видимому, этот результат отражает специфичность использованной авторами каталитической системы в отношении адсорбции и реакционной способности промежуточных радикалов, ответственных за образование CHCl_3 и CH_4 . Реакции гидрогенолиза полигалогенуглеводородов носят очевидный последовательный характер.^{19, 30, 41, 136}

3. Реакции гидрирования радикалов. Гидрирование поверхностных радикалов естественным образом приводит к образованию продуктов гидрогенолиза. Это кинетически доказано в работах^{93, 102}, где установлено увеличение удельного веса продуктов гидрогенолиза с ростом концентрации водорода. Участие поверхностных радикалов в реакциях гидрогенолиза прямо подтверждается исследованием дейтерирования хлоралканов.^{102–104} С одной стороны, изотопный

состав образующегося алкана указывает на структуру поверхностного радикала, участвующего в гидрировании, с другой, свидетельствует о том, что этот радикал действительно подвергается гидрированию водородом (дейтерием).

4. Реакции отщепления атомов водорода. Комбинацией реакций (1)–(3) можно получить многообразные продукты каталитического гидрогенолиза галогенсодержащих органических соединений. Вклад в эти процессы реакций отщепления водорода, вследствие высокой прочности связей $C-H$,¹⁵⁰ представляется в большинстве случаев малозначительным. Тем не менее есть прямые доказательства участия этих реакций в некоторых процессах гидрогенолиза. Так, при исследовании гидрогенолиза хлорэтана¹⁰³ возник вопрос, какой из двух интермедиатов, $[CH_3CH_2]_{адс}$ или $[CH_3CH]_{адс}$, на самом деле участвует в процессе. Оказалось, что если проводить гидрирование дейтерием, а не водородом, в качестве продукта реакции образуется соединение состава CH_3CHD_2 . Это позволило сделать выбор в пользу интермедиата $[CH_3CH]_{адс}$. Кроме того, этот результат подтверждает сам факт отщепления атома водорода от промежуточных адсорбированных частиц. Такая возможность обсуждалась в связи с исследованием гидрогенолиза фторуглеводородов на палладиевом катализаторе, нанесенном на активированный уголь.³⁰ Вероятность диссоциации связей $C-H$ в этих соединениях существенно выше, чем в других галогенпроизводных, поскольку связи $C-F$ характеризуются наиболее высокими энергиями.

5. Реакции полимеризации. Протекание этих реакций подтверждается образованием полимерных продуктов в некоторых процессах каталитического гидрогенолиза. Так, при исследовании гидрогенолиза соединений CH_nCl_{4-n} на Ni-, Co- и Fe-катализаторах²¹ отмечено образование широкой гаммы продуктов от C_1 до C_4 . При гидрогенолизе хлорметана и дихлорметана на титановых пленках¹⁰² образуются полимерные продукты с числом углеродных атомов более 2. Механизм образования низкомолекулярных полимеров мало изучен. Можно предположить, что эта реакция протекает путем взаимодействия поверхностных карбеновых радикалов с монадирадикалами. Ускорение образования углеводородов C_1-C_4 из CO и H_2 на Ni-, Co- и Fe-катализаторах при добавлении в реакционную смесь соединений CH_nCl_{4-n} указывает, что механизм образования низкомолекулярных полимеров в условиях каталитического гидрогенолиза подобен механизму синтеза Фишера–Тропша.²¹

Данные о реакционной способности галогенуглеводородов в реакциях каталитического гидрогенолиза носят фрагментарный характер. Тем не менее результаты проведенных количественных исследований позволяют сделать вывод, что реакционная способность различных соединений в этих реакциях и, соответственно, селективность последних определяется термодинамическим, полярным, стерическим и адсорбционным факторами, а также специфичностью каталитической системы.

Наблюдаемая в ряде случаев антибатность изменений скорости гидрогенолиза различных связей и энергии этих связей свидетельствуют, что термодинамический фактор оказывает решающее влияние на реакционную способность соединений и селективность реакций. Так, уменьшение реакционной способности хлоралканов на палладиевом катализаторе в ряду



сопровождается увеличением в том же направлении энергии диссоциации связей $C-Cl$.¹⁰⁴ Показано также, что связь $C-Cl$ обладает более высокой реакционной способностью в гидрогенолизе на катализаторе Pd/C, чем связь $C-F$, и одновременно $D(C-Cl) < D(C-F)$.¹⁵² Отметим, что приведенные примеры характерны для металлов платиновой группы, которые не проявляют высокой специфичности по отношению к адсорбции различных по своей природе соединений.

Действие стерического фактора может быть обусловлено либо экранированием объемными заместителями субстратов реакционного центра, либо зависимостью степени доступности активных центров катализатора для адсорбирующихся частиц от размера последних. Так, тормозящее действие орто-заместителей на скорость гидрогенолиза связей $C-Cl$ хлорбензолов и хлорфенолов квалифицируется как результат блокирующего действия этих заместителей.^{153, 154} Зависимость доступности активного центра катализатора от размера молекул реагентов подтверждается тем, что адсорбционное насыщение поверхности катализатора органическим реагентом в реакции гидрогенолиза *n*-хлорнитробензола в *n*-хлоранилин достигается раньше, чем насыщение водородом.^{65, 101}

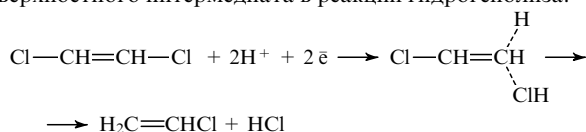
Роль полярного фактора подтверждается корреляцией между скоростями гидрогенолиза связи $C-Cl$ в пара-замещенных хлорбензолах и полихлорбензолах в жидкой фазе на Pd/C и электронодонорными свойствами заместителей в ароматическом ядре.¹⁵⁵ Таковую зависимость связывают со смещением электронной плотности на атом хлора адсорбированного субстрата, что делает атаку его электрофильным адсорбированным атомом водорода более эффективной. Антибатное изменение скоростей гидрогенолиза связей $C-Cl$ и электронодонорной способности заместителей в парофазном процессе¹⁵⁶ свидетельствует о принципиальном различии механизмов каталитического гидрогенолиза в паровой и жидкой фазах. В частности, авторы работы¹⁵⁶ полагают, что ключевой стадией парофазного гидрогенолиза является нуклеофильная атака положительно заряженного атома углерода связи $C-Cl$ поверхностным гидрид-анионом. При всех различиях механизмов парофазного и жидкофазного процессов, в обоих случаях предполагается полярный характер ключевой стадии и, как следствие, зависимость скорости гидрогенолиза от наличия или отсутствия полярных заместителей в субстратах.

Если скорость каталитического гидрогенолиза определяется кинетикой Лэнгмюра–Хиншельвуда, то состав образующихся продуктов может контролироваться адсорбционной способностью реагентов или их функциональных групп. Приведенные выше данные о том, что при гидрогенолизе тетрахлорметана преимущественно образуется метан, указывают на определяющее влияние адсорбционного фактора на состав продуктов.

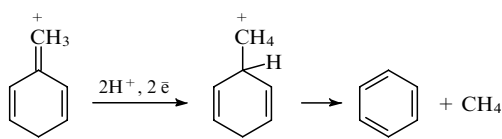
Обнаруженное в ряде работ тормозящее действие хлороводорода на процессы гидрогенолиза связывают обычно с адсорбцией этого компонента на поверхности и блокированием активных центров катализатора. С целью предотвращения блокирования хлороводородом активных центров катализатора некоторые процессы проводят в присутствии добавок щелочей, оснований или буферных смесей (NaOH, KOH, NH_4OH , $NaOOCCH_3-N(C_2H_5)_3$, $CH_3COONH_4-CH_3COOH$ и др.).^{41, 49, 51, 80, 155, 157} Особенно показателен в этом отношении процесс гидрирования *o*-хлорнитробензола:¹⁵⁷ в присутствии NaOH доминирует гидрогенолиз связи $C-Cl$, тогда как в его отсутствие — восстановление нитрогруппы. Эти и другие данные наводят на мысль, что на каталитической поверхности имеются активные центры разных типов, каждый из которых специфичен для определенной реакции.^{44, 45}

Специфичность катализаторов сказывается на относительно вкладе различных реакций, протекающих в условиях гидрогенолиза, и соответственно на селективности процесса. Отмеченная выше роль адсорбционного фактора в известной степени обусловлена специфичностью активных центров катализатора по отношению к адсорбции реагентов. Однако природа специфичности каталитических систем не ограничивается только адсорбционными взаимодействиями, и в общем случае необходимо учитывать структурные особенности как активного центра катализатора, так и реагента. Это продемонстрировано в работе¹³⁶, где исследовался

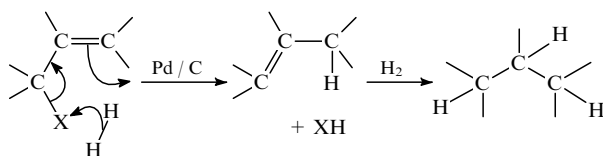
гидрогенолиз дихлорэтен на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Более высокая реакционная способность связи $\text{C}-\text{Cl}$ в этих реагентах по сравнению с хлоралканами обусловлена, по мнению авторов, стабилизацией активным центром катализатора квазитаутомерной формы дихлорэтена, выступающей в качестве поверхностного интермедиата в реакции гидрогенолиза.



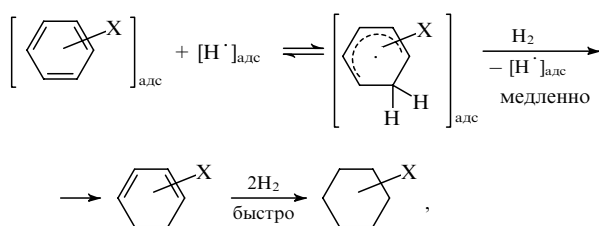
Аналогичный подход был использован для объяснения аномально высокой реакционной способности производных бензола.¹³⁶



Повышенную подвижность атома фтора при гидрогенолизе аллил-, винил-, бензил- и арилфторидов связывают с участием двойной связи адсорбированного соединения в процессе замещения фтора на водород.¹⁵⁸



Приведенные примеры показывают, что специфика взаимодействий, протекающих на поверхности металлических катализаторов, во многом определяется структурными особенностями реагентов. Наиболее последовательно это продемонстрировано в работах^{44,45}, где изучались конкурентные реакции гидрогенолиза связей $\text{C}-\text{X}$ и гидрирования ароматического ядра производных бензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{SC}_6\text{H}_5, \text{NH}_2, \text{NHC}_6\text{H}_5, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) на $\text{Ni}-\text{Mo}$ -, $\text{Co}-\text{Mo}$ - и $\text{W}-\text{Mo}$ -катализаторах, нанесенных на оксид алюминия. Корреляция между скоростями гидрирования в ядро и электронодонорными свойствами заместителей отражает в определенной степени электрофильный характер этой реакции

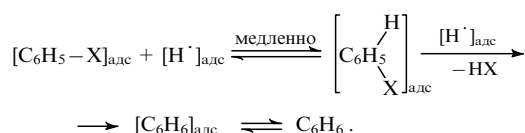


успех которой определяется стабилизацией промежуточного σ -комплекса. В то же время высокая активность соединений $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ в реакции гидрогенолиза обеспечивается наличием в ядре слабых электронодонорных заместителей. Можно предположить два возможных пути осуществления гидрогенолиза на каталитической поверхности:

1) отрыв заместителя X адсорбированным атомом водорода



2) замещение группы X на атом водорода через *inco*-атаку



Наши попытки обнаружить корреляцию между скоростями этих реакций, с одной стороны, и теплотами реакций гидрогенолиза и поляризуемостью групп X , с другой, не увенчались успехом. Это подчеркивает необходимость учета энергетики взаимодействий активных центров катализаторов с компонентами, участвующими в лимитирующих стадиях реакций.

Как известно, каталитические реакции гидрогенолиза являются структурно-чувствительными, что проявляется в зависимости удельной активности катализатора от доступности и структуры активных центров.¹⁴⁴ Структурная нечувствительность реакции гидрирования предполагает независимость активности каталитических центров от их структуры. В то же время при гидрогенолизе для эффективного взаимодействия между активным центром катализатора и субстратом требуется оптимальное сочетание их структурных свойств, и это лучше всего проявляется при наличии слабых электронодонорных заместителей. Структурная чувствительность реакций гидрогенолиза подтверждается многочисленными примерами зависимости удельной активности катализаторов от их дисперсности.^{99,101,129,145,146} Вытекающая отсюда важная роль модифицирования и способов приготовления катализаторов гидрогенолиза подтверждается зависимостью активности и избирательности от температурного режима их обработки инертным газом и восстановителями.^{19,25,39,43,85} типа восстановителя,^{19,25,39,85,103,132} наличия промотирующих добавок,^{19,21,24,28,29,31,132} а также от обработки катализаторов такими газообразными реагентами, как HCl , Cl_2 , воздух, H_2O , F_2 , H_2S и др.^{19,48,60,103,125,126,128,159} Значение способа приготовления катализатора для направленного регулирования его активности демонстрируют результаты работы⁴⁷, где показана возможность «химической прививки» ионов палладия на поверхности Al_2O_3 с варьированием ионного характера металла. Выявлена строгая корреляция между ионным характером палладия и его активностью.

* * *

Рассмотренные данные о каталитическом гидрогенолизе свидетельствуют о необходимости постановки систематических исследований, в которых кинетические эксперименты сочетались бы с изучением свойств каталитической поверхности, адсорбционных равновесий, влияния примесей и модифицирования на активность и избирательность катализаторов. Необходимо также специальное изучение элементарных актов на поверхности. С практической точки зрения важно направить усилия исследователей на изучение количественных аспектов дезактивации и регенерации катализаторов и разработку каталитических систем, стойких к действию контактных ядов.

Литература

1. Пат. 295454 Европа; *Chem. Abstr.*, **110**, 218521g (1989)
2. M. Uhliř, I. Hrabal, I. Beranek. *Chem. Prum.*, **38/63**, 77 (1988)
3. M. Heathcote. *Eur. Chem. News*, **58**(1530), 21 (1992)
4. G. M. Bickle, T. Suzuki, Y. Mitarai. *Process Safety Environ. Prot.*, **70**, 44 (1992)
5. Ф.Ф. Муганлинский, Ю.А. Треггер, М.М. Люшин. *Химия и технология галогенорганических соединений*. Химия, Москва, 1991

6. J.Zienko, J.Myszkowski. *Przem. Chem.*, **71/6**, 209 (1992)
7. Ю.А.Трегер, Л.М.Карташов, Н.Ф.Кришталь. *Основные хлорорганические растворители*. Химия, Москва, 1984
8. *Eur. Chem. News*, **58** (1520), 26 (1992)
9. А.с. 268406 ЧССР; *Chem. Abstr.*, **114**, 228496z (1991)
10. R.Louw, J.A.Manion, R.Mulder. *Resour. Conserv.*, **14**, 365 (1987)
11. R.Louw, P.Mulder. *J. Environ. Sci. Health, Part A*, **25**, 555 (1990)
12. А.с. 268602 ЧССР; *Chem. Abstr.*, **114**, 228429e (1991)
13. Л.Н.Занавескин, Ю.А.Трегер, В.А.Аверьянов. В кн. *Тез. докл. 2-й Междунар. науч. конференции «Наукоемкие химические технологии»*. Москва – Санкт-Петербург, 1994. С.74
14. Н.М.Попова. *Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств*. Химия, Москва, 1991
15. B.Radomsky, J.Szczysial, J.Trawczynski. *Appl. Catal.*, **39**, 25 (1988)
16. Ю.А.Трегер, Т.Д.Гужновская. *Интенсификация хлорорганических производств. Высокоэффективные каталитические системы*. Химия, Москва, 1989
17. Заявка 03-221121 Япония; *Chem. Abstr.*, **116**, 66217w (1992)
18. Пат. 91-211735/29 Япония (1991)
19. Пат. 479116 Европа; *Chem. Abstr.*, **115**, 182612z (1991)
20. Заявка 03-133939 Япония; *Chem. Abstr.*, **115**, 182612z (1991)
21. W.A.A.Barneveld, V.Ponес. *J. Catal.*, **88**, 382 (1984)
22. Пат. 867285 Бельгия; *Chem. Abstr.*, **90**, 151557w (1979)
23. Пат. 2886605 США (1959)
24. Заявка 2164074 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **79**, 78079h (1973)
25. O.Hinterhofer. *Monatsh. Chem.*, **105**, 279 (1974)
26. О.А.Зайдман, Е.Н.Верхутова, Э.В.Сонин. В кн. *Тез. докл. 4-й Московской конференции по органической химии и технологии*. ВХО им. Д.И.Менделеева, Москва, 1985. С.209
27. Заявка 3850807 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **114**, 215119e (1991)
28. Заявка 3804265 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **112**, 7025b (1990)
29. Пат. 301343 Европа; *Chem. Abstr.*, **111**, 38991x (1989)
30. S.D.Witt, E.-C.Wu, K.-L.Loh, Y.-N.Tang. *J. Catal.*, **71**, 270 (1981)
31. Заявка 3941037 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **115**, 182608c (1991)
32. Пат. 4840722 США; *Chem. Abstr.*, **111**, 137373d (1989)
33. А.с. 268276 ЧССР; *Chem. Abstr.*, **114**, 246930г (1991)
34. Л.И.Бупнева, С.В.Леванова, Р.М.Родова, А.М.Рожнов, Ю.А.Трегер, П.П.Ольферт. *Журн. прикл. химии*, **51**, 200 (1978)
35. A.H.Weiss, B.S.Gambhir, R.B.Leon. *J. Catal.*, **22**, 245 (1971)
36. Пат. 379396 Европа; *Chem. Abstr.*, **115**, 182608c (1991)
37. J.A.Manion, P.Mulder, R.Louw. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 280 (1985)
38. J.A.Manion, R.L.Louw. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **108**, 235 (1989)
39. Пат. 3855347 США; *Chem. Abstr.*, **82**, 170003p (1979)
40. *Eur. Chem. News*, **54** (1417), 28, (1990)
41. Пат. 3579596 США; *РЖХим.*, 8Н14П (1972)
42. J.A.Manion, J.H.M.Dijks, P.Mulder, R.Louw. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **107**, 434 (1988)
43. N.Naum, Gh.Mihailă, N.Billă. *Bull. Inst. Politech. din IASI, Sec.2*, **31**, 67 (1985)
44. C.Moreau, J.Jaffre, C.Saenz, P.Geneste. *J. Catal.*, **122**, 448 (1990)
45. C.Moreau, R.Durand, P.Geneste, J.L.Olive, J.Bachelier, D.Cornet, J.C.Duchet, J.C.Lavalley. *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **32**, 298 (1987)
46. J.A.Manion, R.Louw. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1547 (1988)
47. E.Telas, J.L.Margitfalvi, M.Nedelüs, S.Göddölös, A.Ruckenbauer. In *The 6-th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. Pisa, Italy, 1989. Elsevier Sequoia, Lausanne, 1989. P.69
48. Пат. 62-252736 Япония; *Chem. Abstr.*, **108**, 111808n (1988)
49. Пат. 355986 Европа; *Chem. Abstr.*, **113**, 40718y (1990)
50. S.C.Chuang, J.W.Bozzelli. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **25**, 317 (1986)
51. K.Isogai, T.Kadzamana. *J. Chem. Soc. Jpn., Pure Chem Sec.*, **88**, 106 (1967)
52. Заявка 2614294 ФРГ; *РЖХим.*, 14Н177П (1978)
53. *Eur. Chem. News*, **53** (1383) 12 (1989)
54. D.H.Evans. *J. Hazard. Mater.*, **27**, 253 (1991)
55. Н.Н.Мельников, С.Р.Белан. *Химическая пром-сть*, 328 (1989)
56. Н.Ф.Алешин. В кн. *Исследование плазменных процессов и аппаратов*. Наука и техника, Минск, 1991. С. 133
57. Пат. 2039731 РФ; *Бюл. изобрет.*, (20), 150 (1995)
58. С.Г.Рубан, Л.Н.Занавескин, Ю.А.Трегер, В.А.Аверьянов. В кн. *Тез. докл. XIV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. Наука, Ташкент, 1989. С.398
59. С.Г.Рубан, Л.Н.Занавескин, Ю.А.Трегер, В.А.Аверьянов. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. научно-практического семинара «Опыт работы научно-технической общественности Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева по созданию экологически чистых регионов»*. Тульский политехнический ин-т, Тула, 1980. С.30
60. F.Murena, V.Famiglietti, F.Giogia. *Environ. Progr.*, **12**, 231 (1993)
61. *Eur. Chem. News*, **58** (1522), 26 (1992)
62. G.Meitzner, W.J.Myktyka, J.H.Sinfelt. *J. Catal.*, **98**, 513 (1986)
63. R.S.Varma, G.W.Kabalka. *Synth. Commun.*, **15**, 985 (1985)
64. Пат. 325892 Европа; *Chem. Abstr.*, **112**, 79939g (1990)
65. A.Tijani, B.Coq, F.Figueras. *Appl. Catal.*, **76**, 255 (1991)
66. M.Makabe, H.Ito, K.Ouchi. *Fuel*, **69**, 575 (1990)
67. R.A.Cocco, B.J.Tarachuk. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **111**, 335 (1988)
68. F.E.Massoth, K.Balusanu, J.Shabtai. *J. Catal.*, **122**, 256 (1990)
69. В.Д.Стаценко, А.Ю.Дьяконов, И.А.Эйгенсон, Е.С.Апостол. *Кинетика и катализ*, **29**, 616 (1988)
70. В.Д.Стаценко, А.Ю.Дьяконов, И.А.Эйгенсон, А.Я.Розовский. *Кинетика и катализ*, **29**, 845 (1988)
71. R.Louw, J.-P.Born, O.J.Harenwinkel. In *Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment. (Proceedings of the World Conference on Hazardous Waste, Budapest, 1987). Part B*. Elsevier, Amsterdam, 1988. P.1409
72. B.Delmon, J.L.Dallons. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **97**, 478 (1988)
73. K.Shanthi, C.N.Pillai, J.C.Kuriacose. *Appl. Catal.*, **46**, 241 (1989)
74. D.Melamed. *Chem. Eng.*, **96** (11), 30 (1989)
75. E.Johnson. *Chem. Eng.*, **96** (11), 39 (1989)
76. Ч.Томас. *Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы*. Мир, Москва, 1973
77. F.Mureno, V.Famiglietti, F.Giogia. *Environ. Progr.*, **12**, 23 (1993)
78. S.Kovenklioglu, Zh.Gao, D.Shah, R.J.Farranto, E.M.Balko. *Aust. Chem. Educ. J.*, **38**, 1003 (1992)
79. И.Я.Мокроусова, Ю.А.Трегер, А.А.Атасов. *Кинетика и катализ*, **16**, 796 (1975)
80. J.B.Hoke, G.A.Gramiccioni, E.N.Balko. *Appl. Catal., B*, **1**, 285 (1992)
81. A.Kazmierzak, D.Gebauer, B.Fabak, T.Paryczak. *Przem. Chem.*, **68**, 456 (1989)
82. Пат. 89-45345 Япония; *Chem. Abstr.*, **111**, 114838v (1989)
83. A.K.Agarwal, M.S.Wainwright, D.L.Trimm, N.W.Cant. *J. Mol. Catal.*, **45**, 247 (1988)
84. A.K.Agarwal, N.W.Cant, M.S.Wainwright, D.L.Trimm. *J. Mol. Catal.*, **43**, 79 (1987)
85. Ch.S.Narasimhan, V.M.Deshpande, K.Ramnarayan. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1110 (1989)
86. V.M.Deshpande, K.Ramnarayan, Ch.S.Narasimhan. *J. Catal.*, **121**, 174 (1990)
87. Дж.Теддер, А.Нехвтал, А.Джубб. *Промышленная органическая химия*. Мир, Москва, 1977
88. G.Gondas, L.Gera. M.Bartok. *J. Mol. Catal.*, **57**, 81 (1989)
89. K.Isogai, Ju.Sakai. *Nippon Kagaku Kaishi*, **5**, 650 (1986)
90. P.Toropainen, J.B.N.Bredenberg. *Appl. Catal.*, **52**, 57 (1989)
91. W.Ueda, S.Tomioka, Yu.Morikawa, M.Sudo, Ts.Ikawa. *Chem. Lett.*, 879 (1990)
92. R.Ohnishi, W.L.Wang, M.Ichikawa. *Appl. Catal. A-Gen.*, **113**, 29 (1994)
93. B.Coq, S.Hub, F.Figueras, D.Tournigant. *Appl. Catal., A-Gen*, **101**, 41 (1993)
94. J.Zienko, J.Myszkowski. *Przem. Chem.*, **71**, 209 (1992)
95. S.Okazaki, H.Habutsu. *J. Fluorine Chem.*, **57**, 191 (1992)
96. Ch.J.Gantzer, L.P.Wackett. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 715 (1991)
97. L.R.Wackett, D.T.Gibson. *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 1703 (1988)
98. S.C.Fung, J.H.Sinfelt. *J. Catal.*, **103**, 220 (1987)
99. P.Bodnariuk, B.Cog, G.Ferrat, F.Figueras. *J. Catal.*, **16**, 459 (1989)
100. А.П.Мищенко, Е.В.Сенина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1664 (1987)
101. B.Coq, A.Tijani, F.Figueras. *J. Mol. Catal.*, **68**, 331 (1991)
102. J.R.Anderson, B.H.McConkey. *J.Catal.*, **11**, 54 (1968)
103. J.S.Campbell, C.Kemball. *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 809 (1961)
104. J.S.Campbell, C.Kemball. *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2583 (1963)

105. J.Sasson, G.L.Rempel. *Tetrahedron Lett.*, 3221 (1974)
106. G.Viner, I.Blum, J.Sasson. *J. Org. Chem.*, **56**, 6145 (1991)
107. R.Maréec. *Croatia Chem. Acta*, **63**, 203 (1990)
108. T.R.J.Dinesen, M.Y.Tse, M.C.Depew, J.K.S.Wan. *Res. Chem. Intermediates*, **15**, 113 (1991)
109. J.Chaussard, J.C.Folest, J.-Y.Nedelec, J.Perichon, S.Sibille, M.Troupel. *Synthesis*, 369 (1990)
110. T.Shono. *Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis*. Springer-Verlag, Berlin, 1984
111. M.M.Baiser. *Tetrahedron*, **40**, 944 (1984)
112. M.Kimura, H.Miyahara, N.Moritani, Y.Sawaki. *J. Org. Chem.*, **55**, 3897 (1990)
113. R.Holze, U.Fette. *J. Electroanal. Chem.*, **389**, 247 (1984)
114. Th.Kauffmann, H.Henkler, H.Zengel. *Angew. Chem.*, **74**, 248 (1962)
115. G.J.Karabatsos, R.L.Shone, S.E.Scheppele. *Tetrahedron Lett.*, 2113 (1964)
116. D.H.Lorenz, Ph.Shapiro, A.Stern, E.J.Becker. *J. Org. Chem.*, **28**, 2332 (1963)
117. R.S.Varma, G.W.Kabalka. *Synth. Commun.*, **15**, 151 (1985)
118. K.Soai, H.Oyamada, M.Takase, A.Ookawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1948 (1984)
119. В.Ф.Лаврушин, Л.М.Купченко, Л.М.Грин, И.Я.Литвин. *Укр. хим. журн.*, **34**, 413 (1968)
120. A.Ono. *Z. Naturforsch.*, **41b**, 1568 (1986)
121. Weygand-Hilgetag. *Preparative Organic Chemistry*. Wiley, New York, 1972
122. B.Juršić, A.Galošić. *Synth. Commun.*, **19**, 1649 (1989)
123. Пат. 4895995 США; *Chem. Abstr.*, **112**, 142622j (1990)
124. F.Gajewski, F.Gajewski, K.German, J.Ogonowski, J.Rakoczy, K.Rutkowski. *Politechnika Krakowska. Monogr.*, **52**, 77 (1987)
125. F.Giorgia, E.J.Callagher, V.Famiglietti. *J. Hazard. Mater.*, **38**, 277 (1994)
126. B.F.Hagh, D.T.Allen. *Aust. Chem. Educ. J.* **36**, 773 (1990)
127. Пат. 3595931 США (1971)
128. M.Novak, M.Zdrzil. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **102**, 271 (1993)
129. B.Coq, F.Figueras. In *Proceedings of the Soviet-French Seminar on Catalysis*. Novosibirsk, 1990. P.218
130. Пат. 290861 Европа; *Chem. Abstr.*, **110**, 212330x (1989)
131. Пат. 2127182 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **76**, 126565 (1972)
132. O.Hinterhofer. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79**, 18 (1975)
133. Пат. 5136113 США; *Chem. Abstr.*, **117**, 170778m (1992)
134. B.Rennert, F.Turek. *Chem.-Ing.-Tech.*, **66**, 192 (1994)
135. Пат. 3804265 ФРГ (1989)
136. A.H.Weiss, K.A.Krieger. *J. Catal.*, **6**, 167 (1966)
137. Г.С.Дасаева, С.М.Величко, Ю.А.Трегер, И.И.Моисеев. *Кинетика и катализ*, **31**, 858 (1990)
138. Заявка 03-221121 Япония; *Chem. Abstr.* **116**, 66217w (1992)
139. D.T.Ferrughelli, I.T.Horvath. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 806 (1992)
140. А.С. 694483 СССР; *Бюл. изобрет.*, (40), 85 (1979)
141. J.H.Sinfelt. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **9**, 107 (1974)
142. S.V.Narval, S.J.Thomson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 1798 (1979)
143. L.B.Fertel, N.J.Oreilly, K.M.Callaghan. *J. Org. Chem.*, **58**, 261 (1993)
144. Ч.Сеттерфилд. *Практический курс гетерогенного катализа*. Мир, Москва, 1984
145. H.Kubicka, J.Okal. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **34**, 433 (1987)
146. C.Lee, S.Gao, L.D.Schmidt. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **31**, 421 (1987)
147. С.Л.Киперман. *Основы химической кинетики в гетерогенном катализе*. Химия, Москва, 1979
148. А.А.Баландин. *Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа*. Наука, Москва, 1968
149. P.Mars, D.M.van Krevelen. *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 41 (1954)
150. Л.В.Гурвич, Г.В.Карачевцев, В.Н.Кондратьев, Ю.А.Лебедев, В.А.Медведев, В.К.Потапов, Ю.С.Ходеев. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. Наука, Москва, 1974
151. П.Ашмор. *Катализ и ингибирование химических реакций*. Мир, Москва, 1966
152. J.R.Lacher, A.Kianpour, F.Oetting. *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1500 (1956)
153. А.Р.Суздорф, С.И.Цыганова, Н.Н.Аншиц, С.В.Морозов, А.Г.Аншиц. *Сиб. хим. журн.*, (6), 131 (1992)
154. A.R.Suzdorf, S.V.Morozov, N.N.Anshits, S.I.Tsyganova, A.G.Anshits. *Catal. Lett.*, **29**, 49 (1994)
155. И.Л.Симакова, В.А.Семиколенов. *Кинетика и катализ*, **32**, 989 (1991)
156. M.Kraus, V.Bazant. In *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis. V.2*. North-Holland, Amsterdam, 1973. P.1073
157. В.З.Шарф, А.С.Гуровец, И.Б.Слиникова, Л.П.Финн, Л.Х.Фрейдлин, В.Н.Крутий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 114 (1980)
158. M.Hudlicky. *J. Fluorine Chem.*, **44**, 345 (1989)
159. M.K.Anwer, A.F.Spatola. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1381 (1985)

PERSPECTIVES OF DEVELOPMENT OF HALOGENORGANIC WASTE RECOVERY. REGULARITIES OF CATALYTIC HYDROGENOLYSIS OF HALOGEN COMPOUNDS

L.N.Zanaveskin, V.A.Averyanov, Yu.A.Treger

Scientific-research Institute «Sintez»

Ugreshskaya ul., 2, 109432 Moscow, Russian Federation, Fax + 7(095)913-9243

Tula State Technical University

Prosp. Lenina, 92, 300600 Tula, Russian Federation

Comparative analysis of methods for transformation and detoxification of the halogenorganic waste is presented. Catalytic hydrogenolysis is shown to be the most perspective method. Various catalytic systems applied for hydrogenolysis are considered; the influence of their dispersity on catalytic activity is discussed. Data on kinetics and mechanisms of hydrogenolysis processes, as well as on possible types of elementary reactions on catalytic surface, are analysed. The factors determining the reactivity of C—Hal bonds in hydrogenolysis processes are analysed.

Bibliography — 159 references.

Received 14th September 1995