

多氯联苯催化转移氢化脱氯的研究

赵 毅

(华北电力学院环境工程系, 保定, 071003)

摘 要

本文研究了 10% 钯/碳存在时, 以甲酸铵为氢给予体的多氯联苯 (PCBs) 脱氯的催化转移氢化方法. 在中性介质、低温、常压下, PCBs 脱氯效率达 98—100%. 该方法已用于电容器中 PCBs 的脱氯.

关键词: 催化转移氢化, 多氯联苯, 脱氯.

在多氯联苯 (PCBs) 处理技术^[1,2]中, 较成熟的高温焚烧法费用高, 且副产物有毒; 其它方法尚处于研究阶段, 且降解率低, 难以达到环境排放标准. 本文报道了以 Pd/C 做催化剂、甲酸铵为氢给予体, 低温、常压、中性介质的 PCBs 脱氯方法, 效率达 98—100%. 反应唯一产物联苯可做化工原料, 具有制备和环境治理双重意义.

实 验 部 分

1. 仪器与试剂

GC-7AG 气相色谱仪 (日本岛津), 78-1 型磁力搅拌器, 三用恒温水箱.
PdCl₂、活性炭 (200 目)、甲酸铵、乙醇、正己烷均为分析纯.

2. 催化剂制备

将 8.33g PdCl₂, 5.5ml 浓盐酸和 40ml 水混合, 放在蒸汽浴上加热, 配成溶液. 将溶液倒入 1L 还原瓶中 (瓶中放置 135g 三水合乙酸钠与 500ml 水配成的溶液), 再加入 45g 活性炭, 然后进行氢化, 直到停止吸氢. 将催化剂收集在布氏漏斗上, 用 2L 水分五次进行洗涤. 除去滤饼中的水, 放在空气中晾干, 然后在氯化钙干燥器中干燥. 干燥后的催化剂经粉碎后贮藏在密闭的瓶中, 此为 10% Pd/C 催化剂.

3. PCBs 脱氯

称取 0.88g 三氯联苯放于 100ml 烧杯中, 加入 48ml 乙醇, 2ml 正己烷, 6g 甲酸铵, 搅拌至不再溶解为止. 在氮气保护下加入 0.44g 催化剂, 水浴加热 60℃, 搅拌, 反应 2h 后, 过滤出催化剂. 取少量滤液做色谱分析, 并与反应前样品分析结果对照, 求脱氯效率.

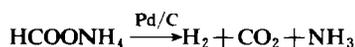
4. 催化剂的回收

用 95% 乙醇将用过的催化剂洗净、晾干, 再用二甲基甲酰胺洗两次, 一般可用 4—5 次. 对于失活的催化剂, 收集在坩埚内灼烧, 除去碳, 用王水溶解并按常规处理回收钯.

结 果 与 讨 论

1. 反应机理

甲酸铵能与多种过渡金属催化剂联合使用. 在 Pd/C 催化剂作用下能分解放氢^[3], 反应式如下:



实验发现, 在有 PCBs 和无 PCBs 存在的体系中加入催化剂, 释放出细小气泡, 证实了上述反应发生. 关于 PCBs 与氢之间的反应, 根据催化活化过渡理论, 在多相催化体系中, 反应物分子氢和 PCBs 可与催化剂活性中心作用, 被催化剂吸附而变形, 化学键松弛, 同时形成活泼的吸附活化络合物, 降低反应活化能, 使 PCBs 实现脱氯反应.

根据反应产物外观 (水中为无色片状晶体, PCBs 为油状)、色谱分析数据及有关文献^[4]证明了上述反应存在. 根据上述反应机理研究, 确定了在该催化转移氢化体系中对催化剂用量、温度、反应时间的选择实验.

2. 催化剂用量

催化剂是反应的重要因素. 考虑到 PCBs 的分子结构, 即氯原子的孤对电子 p -轨道与相邻双键 π -轨道发生共轭作用, p -电子与 π -电子在一定程度上交盖, 使 C—Cl 键间电子云密度增加, 获得一定的双键性, 这样氯原子化学性质不活泼, 难以取代. 再加上 PCBs 分子空间位阻较大, 与催化剂表面接触不好, PCBs 脱氯转化难度大. 本研究按实验方法中所列的条件, 改变不同催化剂用量, 选择了较高 PCBs: 催化剂比率为 2:1, 获得 98—100% 转化率.

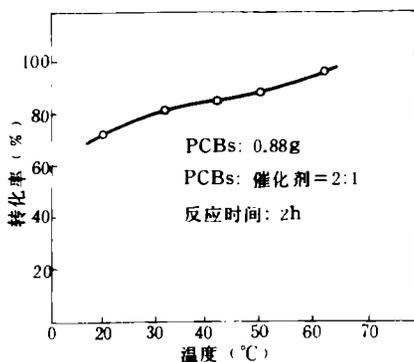


图 1 温度与 PCBs 脱氯转化率的关系

Fig. 1 Relationship of temperature to conversion efficiency of PCBs dechlorination

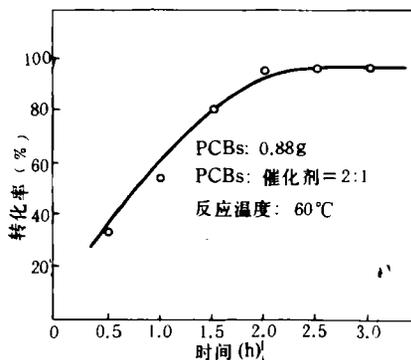


图 2 反应时间与 PCBs 脱氯转化率的关系

Fig. 2 Relationship of time to conversion efficiency of PCBs dechlorination

3. 反应温度

催化转移氢化体系的温度决定催化剂活性, 进而决定氢给予体的释氢速度和氢化反

应的程度^[3],在不同温度下的实验结果(图1)表明:PCBs脱氯转化率随温度增加而增加,符合上述观点.由于乙醇-正己烷溶剂体系沸点较低,反应温度确定为60℃.

4. 反应时间

不同反应时间的PCBs脱氯实验结果示于图2.0.5—2.0h内,PCBs脱氯转化率随反应时间增加而增加.2.0h后,转化率趋于平衡.此现象可以认为:多相催化体系中反应物与催化剂表面吸附对反应的进行至关重要,达到充分吸附必须保证足够的PCBs与催化剂接触时间.0.5—2.0h区间为吸附不良阶段,而2.0h后则为吸附平衡阶段,此点也证实了反应机理中催化活化过渡理论的有关说法.

5. 应用实例

取西安电容器厂生产的电容器中的PCBs,按上述实验方法操作,转化率达98%以上.气相色谱分析产物如图3所示.色谱条件:2%OV-17 Chromosorb W(AW-DMCS);柱长2m,内径3mm玻璃柱;载气为高纯氮,流速80ml/min;柱温190℃;进样口、检测器温度250℃.

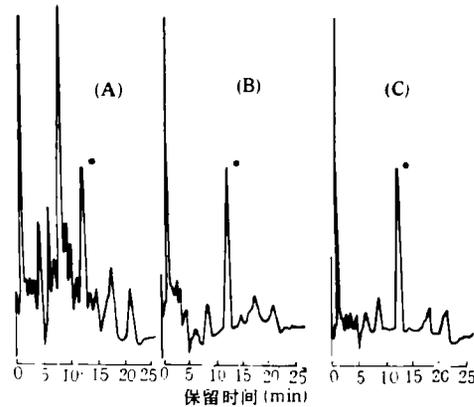


图3 PCBs和脱氯产物色谱图

* 正己烷中杂质峰;

(A) 处理前, (B) 处理后, (C) 空白

Fig. 3 Chromatogram of PCBs and its dechlorinated product

结 论

1. 用该法处理PCBs,转化率高,产物单一、易分离,产物联苯可做化工原料,可望做为国内现存PCBs理想的处理技术.

2. 方法中所用催化剂钯虽价格昂贵,但经处理后可多次套用,且可回收,加之产物联苯的利用,会使处理费用大为降低,提高该方法的实用性.

3. 反应以大量乙醇和少量正己烷为溶剂,以甲酸铵为氢给予体,方法具有无毒、安全等特点,有利于工业推广.

参 考 文 献

- [1] 金重阳, 杨国兴, 彭万寿. 1990. 多氯联苯的污染与治理. 环境保护科学, 16 (3) : 31
- [2] 岳贵春. 1987. 混合发酵法降解多氯联苯的试验研究. 环境科学学报, 7 (2) : 207
- [3] 姜麟忠. 1987. 催化氢化在有机合成中的应用. 化学工业出版社, 359
- [4] Anwer M K, Spatola A F. 1985. Applications of Ammonium Formate Catalytic Transfer Hydrogenolysis IV, *Tetrahedron Letters*, 26 (11) : 1384

1992年11月26日收到.

STUDY ON CATALYTIC TRANSFER
HYDROGENOLYTIC DECHLORINATION FOR
POLYCHLORINATED BIPHENYLS

Zhao Yi

(Department of Environmental Engineering, North China Institute of Electric Power, Baoding, 071003)

ABSTRACT

The catalytic transfer hydrogenolytic procedure, in the presence of 10% palladium on carbon, using ammonium formate as hydrogen donor, for the dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) was studied. 94—100% percent efficiencies of the dechlorination was achieved in neutral media under low temperature (60 °C) and ambient pressure. The procedure has been applied to dechlorination of PCBs in capacitor.

Keywords: catalytic transfer hydrogenolysis, polychlorinated biphenyls, dechlorination.