

SROVNÁNÍ KOVOVÝCH SLITIN S OBSAHEM HLINÍKU NA CHEMICKOU DEGRADACI HALOGENOVANÝCH AROMATICKÝCH SLOUČENIN

Tomáš Weidlich¹, Lubomír Prokeš²

¹Ústav Environmentálního a chemického
inženýrství, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice

²Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta,
Masarykova Univerzita, Brno

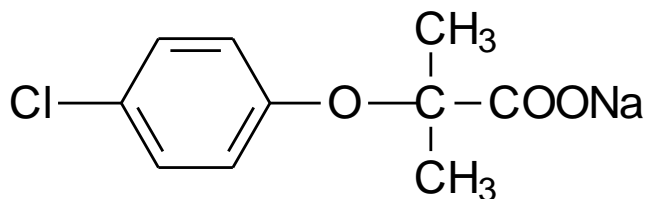
Halogenované aromatické sloučeniny:

Výběr polárních sloučenin:

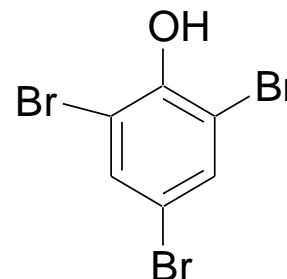
- Jsou relativně dobře rozpustné ve vodě
- Vyrábějí se jako účinné biocidy, retardanty hoření a intermediáty pro produkci léčiv a pesticidů
- Rizika kontaminace prostředí
- Jsou v ŽP špatně odbouratelné

Polární Ar-X, příklady:

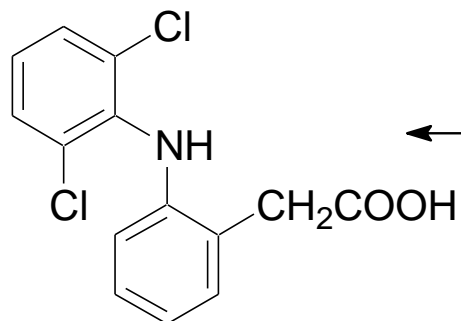
Klofibrová kyselina
(protizánětlivý prostředek):



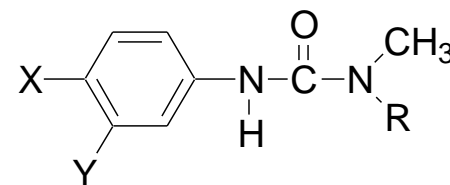
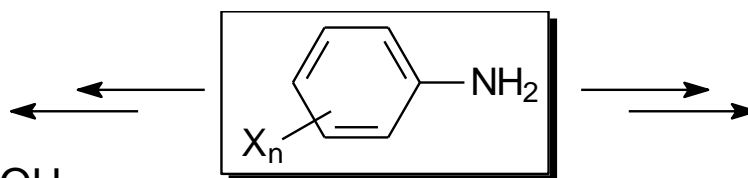
2,4,6-Tribromfenol (TBF):



Halogenaniliny na herbicidně působící močoviny a některá léčiva:



Diclofenac (**Voltaren**,
analgetikum
a antipyretikum)



- X = Cl, Y = H, R = CH₃ Monuron
- X = Cl, Y = Cl, R = CH₃ Diuron
- X = Cl, Y = Cl, R = OCH₃ Linuron
- X = Cl, Y = Cl, R = CH₂CH₂CH₂CH₃ Neburon
- X = Cl, Y = H, R = OCH₃ Monolinuron
- X = Br, Y = H, R = OCH₃ Metobromuron
- X = OCH₃, Y = Cl, R = CH₃ Metoxuron
- X = Br, Y = Cl, R = OCH₃ Chlorobromuron
- X = H, Y = CF₃, R = CH₃ Fluometuron

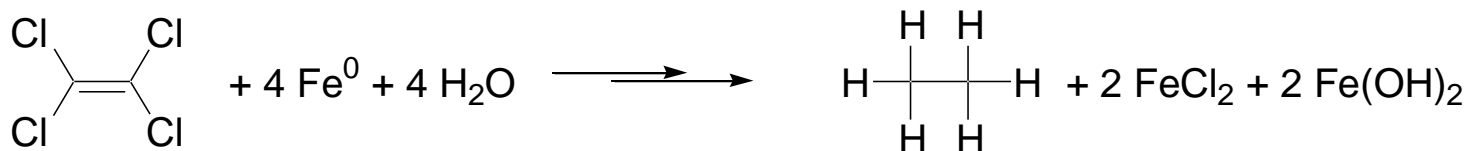
Použitelné metody destrukce aromatických halogenderivátů:

1) Oxidace (Fenton. činidlo, spalování, AOPs...)

2) Redukce (neušlechtilé kovy, kovové slitiny)?!

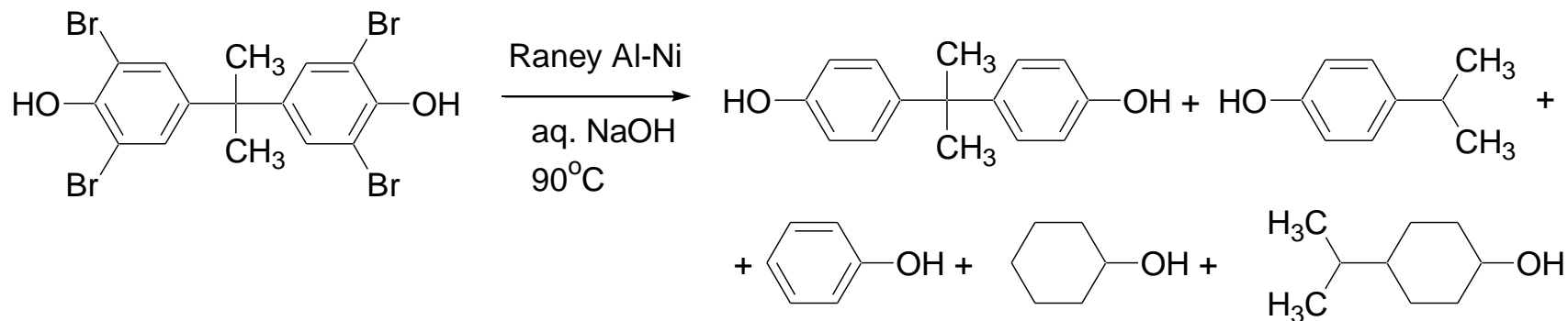
Redukce s Fe^0 je aplikovatelná pro alifatické halogenderiváty, např.

PCE (např.: Ebert M. et al: Environ. Sci. Technol. **2006**, 40, 2004-2010):

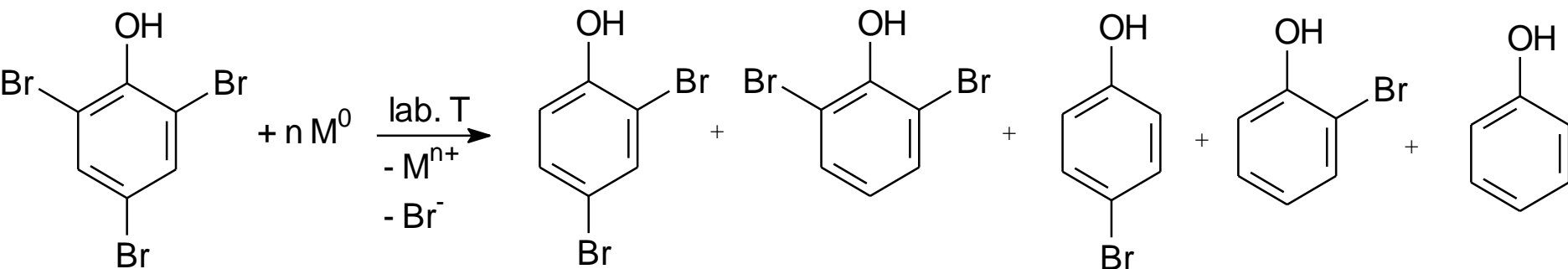


Pro účinnou dehalogenaci Ar-X je nutné neušlechtilé kovy (Fe, Zn, Al...) pokovit ušlechtilým kovem, který bývá účinným hydrogenačním katalyzátorem (Pd, Pt,...) nebo použít kovovou slitinu (Al-Ni)

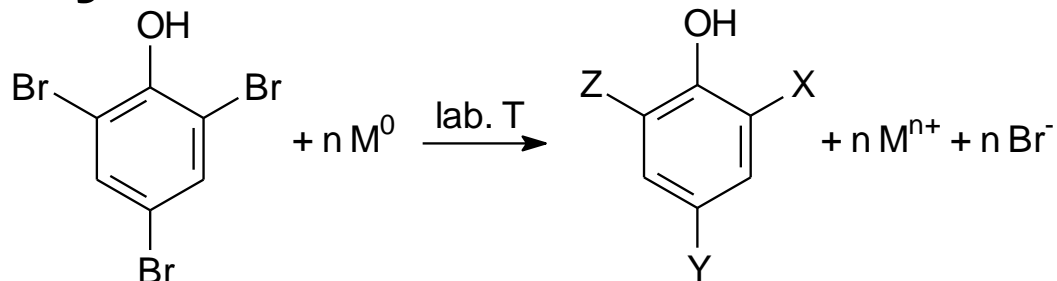
G.-B. Liu et al. Green Chem., 2006, 8, 781–783:



Dehalogenace 2,4,6-tribromofenolu (TBF) v alkalickém prostředí:

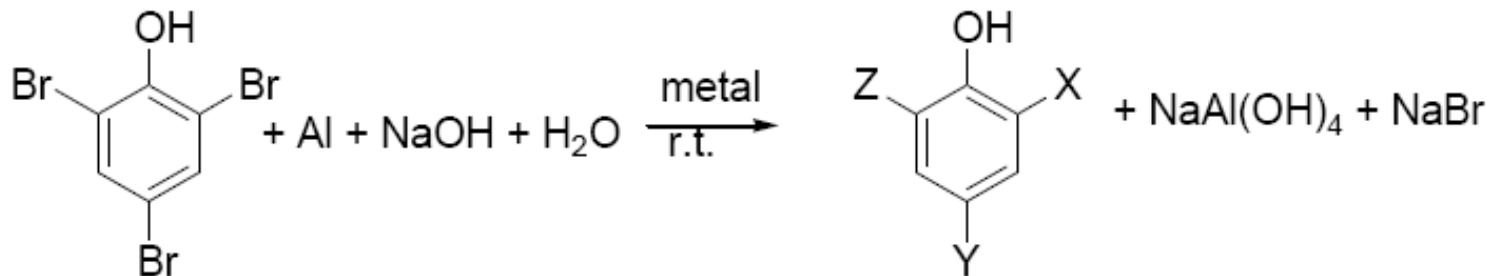


Laboratorní experimenty s redukcí TBF kovy a kovovými slitinami ve vodném roztoku:



- 10 mM vodný roztok TBF v 50 mM NaOH
- přidavek kovu (kovové slitiny) v práškové formě
- přidavek báze
- intenzivní míchání za lab. teploty, reakční doba 16 h (míchání přes noc)
- Pro sledování průběhu dehalogenace použita extrakce do CDCl_3 a ^1H NMR spektroskopie a GC-MS





Podmínky reakce: TBF (1 mmol, 0.33 g) in 100 ml H₂O, 25°C, 16 h míchání

Exp.	NaOH (ekv.)	Redukční činidlo (ekv. Al)	Složení reakční směsi po reakci (mol. %)				
			TBF	2,6-dibrom-fenol	2,4-dibrom-fenol	2-brom-fenol	fenol
1	60	Al (10)	81	4.1	4.9	0	0
2	60	dural ^a (10)	0	15.1	0	75.6	9.3
3	60	Devardova Al-Cu-Zn slitina (10)	0	0	0	0	100
4	60	Fe ₃ Al (10)	99.2	0	0.8	0	0
5	60	Mosaz Cu-Zn ^b (15 Zn)	100	0	0	0	0
6	60	Zn (15 Zn)	0	63.4	20.4	16.3	0
7	60	Mg (15 Mg)	99.3	0	0	0.7 ^d	0
8	60	Fe (15 Fe)	100	0	0	0	0
9	60	Raney Al-Ni (10)	0	0	0	0	100

^a dural AA2024 obsahuje 4.4 hm.% Cu, 1.5 hm.% Mg, 0.6 hm.% Mn a 93.5 hm.% Al

^b 4-bromfenol



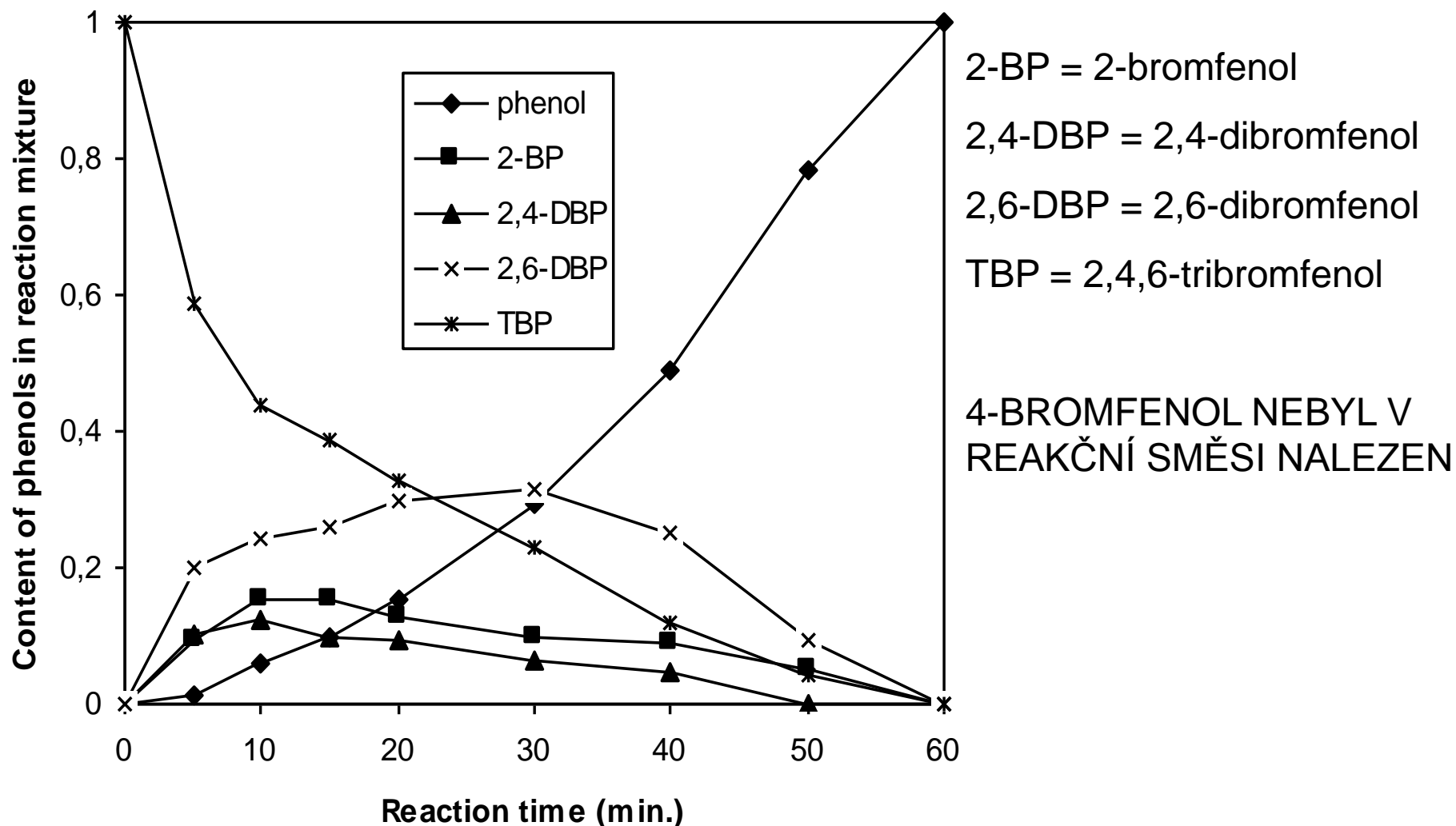
Na debromaci 1 molu (330,8 g) 2,4,6-tribromfenolu je nutné použít:

600 g NaOH

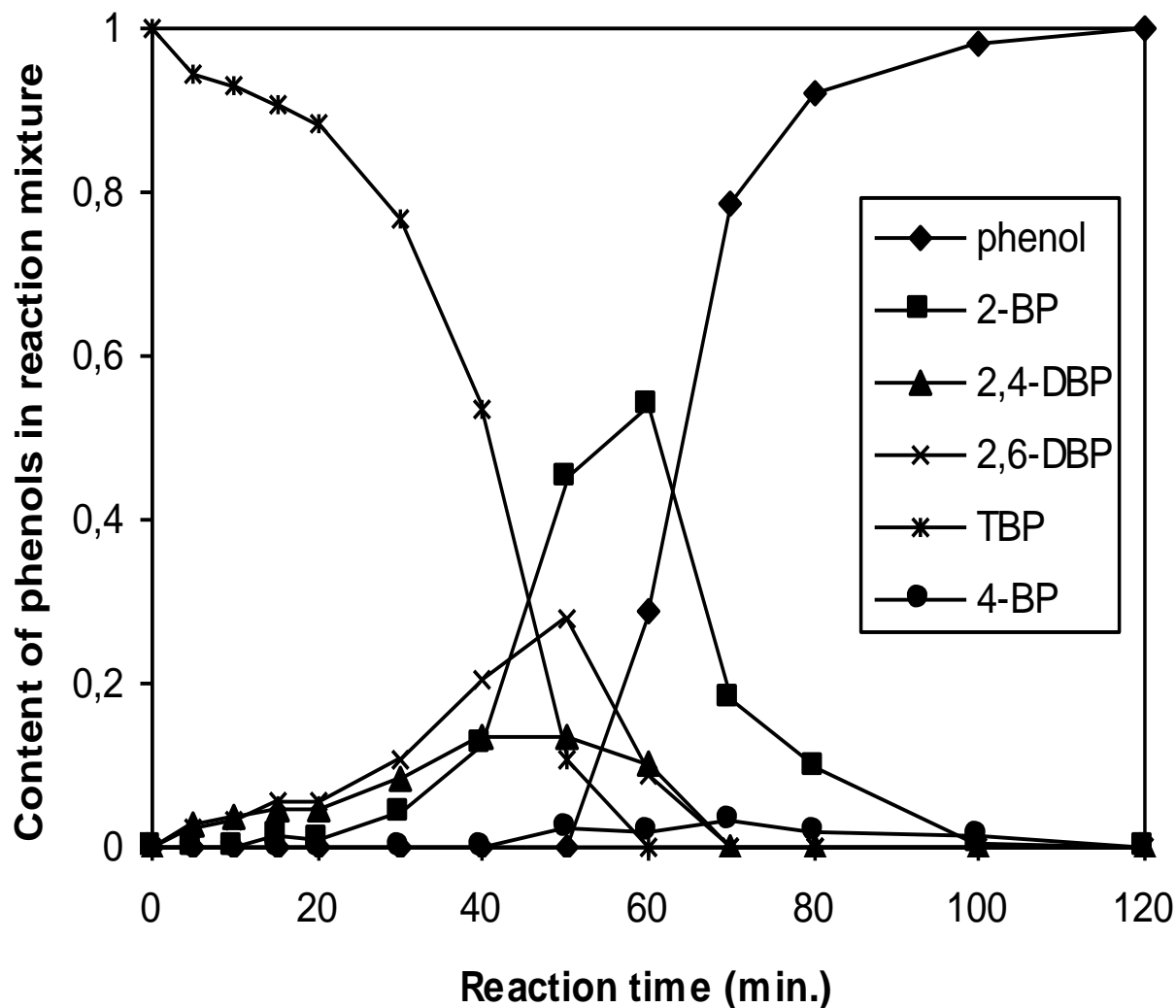
**450 g Devardovy NEBO
(45% Al 50% Cu a 5%Zn)**

**216 g Al-Ni
(50%Al a 50% Ni) slitiny**

Reakční profil debromace TBF (25 mM roztok TBF in 1.5 hm.% vodného NaOH (15ekv.) s použitím Raneyovy Al-Ni slitiny (3.8 ekv. Al):



Reakční profil debromace TBF (25 mM roztok TBF in 1.5 hm.% vodného NaOH (15ekv.) s použitím Devardovy Al-Cu-Zn slitiny (10 ekv. Al):



2-BP = 2-bromfenol

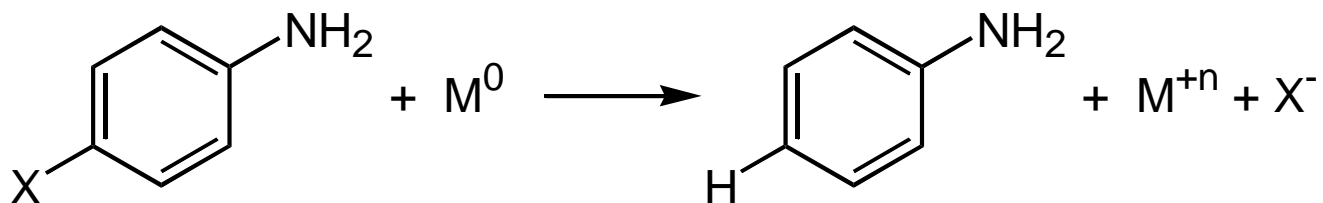
2,4-DBP = 2,4-dibromfenol

2,6-DBP = 2,6-dibromfenol

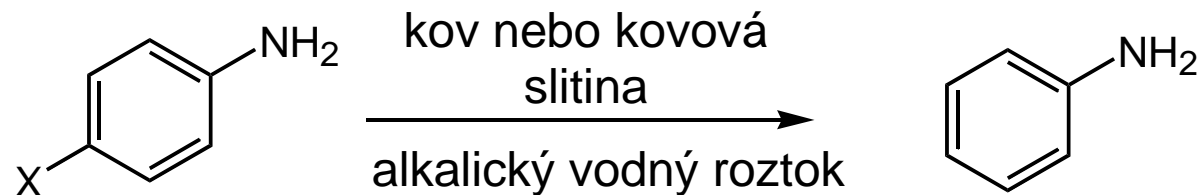
TBP = 2,4,6-tribromfenol

4-BP = 4-bromfenol

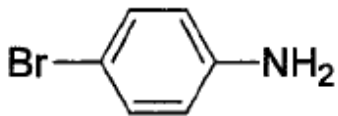
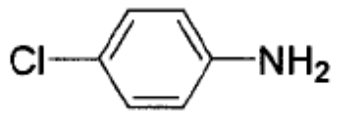
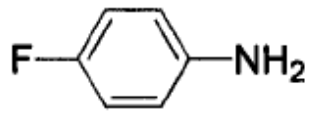
Experimenty s dehalogenací halogenanilinů v alkalickém prostředí:



Experimenty s dehalogenací 4-halogenanilinů s použitím neušlechtilých kovů a kovových slitin:

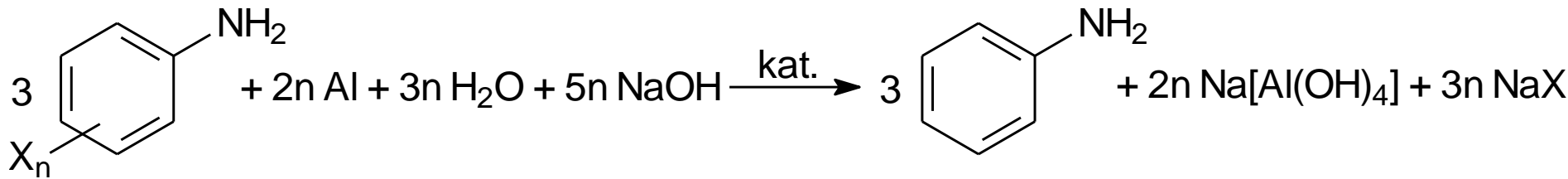


Účinnost různých neušlechtilých kovů a jejich slitin s mědí nebo niklem na dehalogenaci 4-halogenanilinů za laboratorní teploty v 1%ním roztoku NaOH:

Entry	Metal or alloy	Br- 	Cl- 	F- 
1	Al (2 g)	0 %	0 %	0 %
2	Zn (2 g)	0 %	0 %	0 %
3	Fe ₃ Al (2 g)	0 %	0 %	0 %
4	Cu-Zn (2 g)	< 2 %	0 %	0 %
5	Cu-Sn (2 g)	0 %	0 %	0 %
6	Al-Cu-Zn (2 g)	100 %	4.8 %	0 %
7	Al-Ni (1 g)	100 %	100 %	100 %

Pro účinnou dehalogenaci halogenovaných anilinů je nutné použít slitinu hliníku s niklem, případně mědí

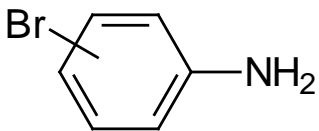
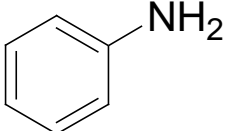
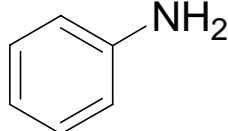
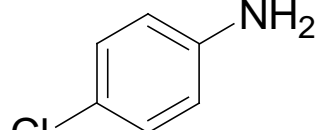
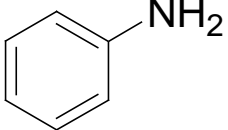
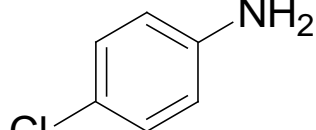
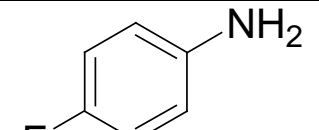
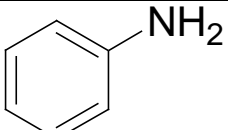
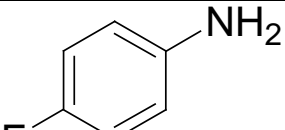
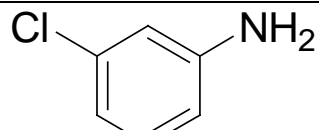
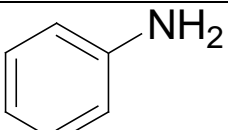
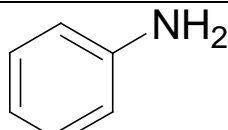
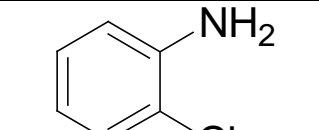
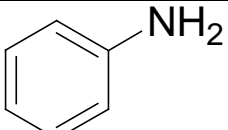
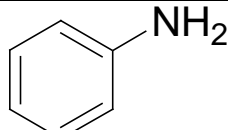
- Souhrnná rovnice dehalogenace halogenanilinů s použitím kovových slitin:



Jaký je rozdíl mezi aplikací Raneyovy Al-Ni a Devardovy Al-Cu-Zn slitiny za jinak srovnatelných podmínek?

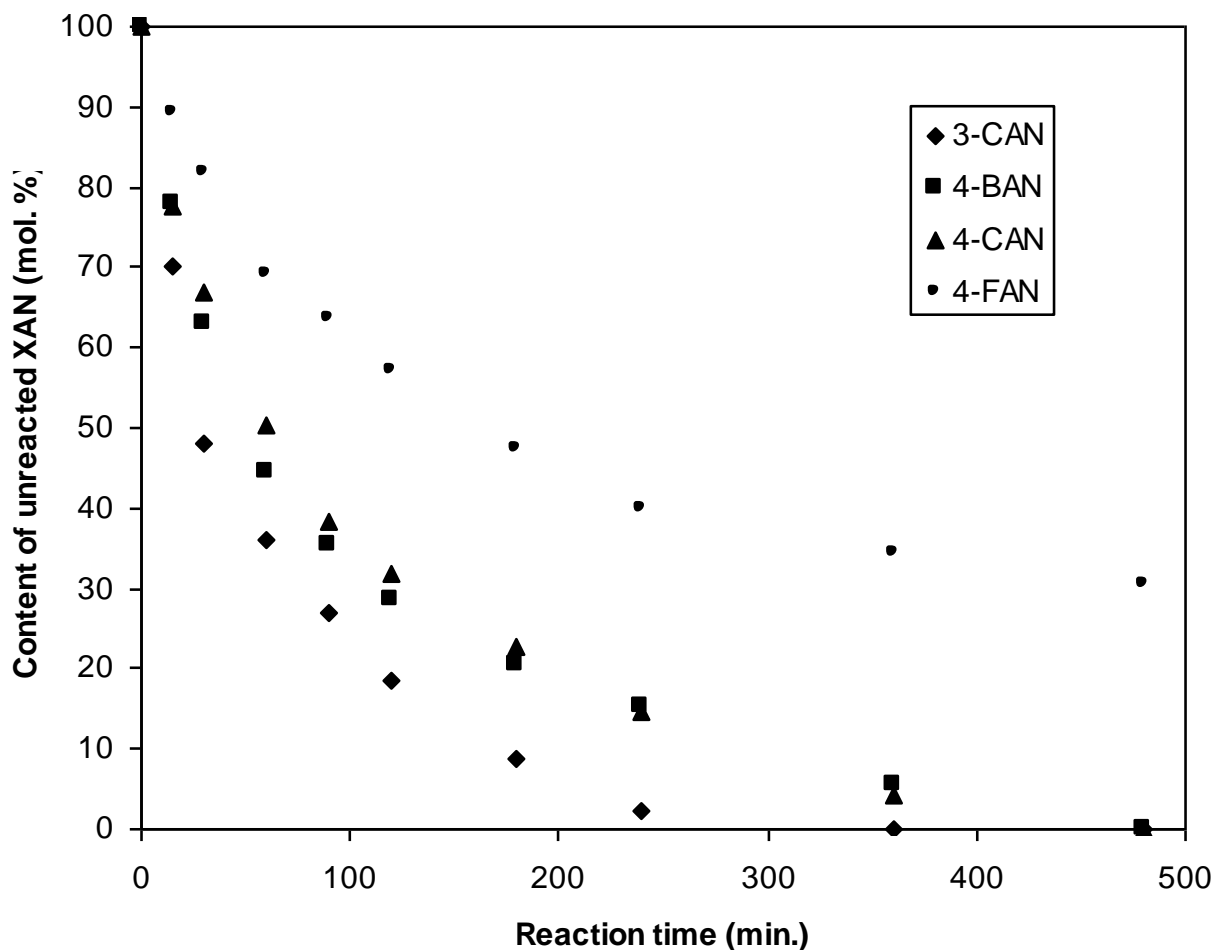
Srovnání účinnosti Devardovy Al-Cu-Zn a Raneyovy Al-Ni slitiny na dehalogenaci halogenanilinů:

Při zásadě 10 mol Al ve formě slitiny a 30 mol NaOH na 1 mol organicky vázaného halogenu:

Halogenovaný anilin	Produkty dehalogenace působením Raneyovy Al-Ni slitiny	Produkty dehalogenace s Devardovou Al-Cu-Zn slitinou
	100% 	100% 
	100% 	100% 
	100% 	100% 
	100% 	100% 
	100% 	100% 

Srovnání rychlosti dehalogenace 0,01M vodných roztoků 4-XAN

Reakční podmínky: 1mmol 4-XAN + 270 mg Al-Ni (5 mmol Al), T = 25°C,
pH=10,9:

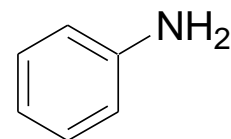
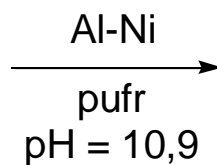
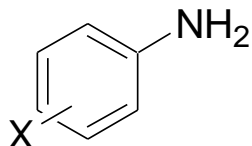


1a X = 4-Br

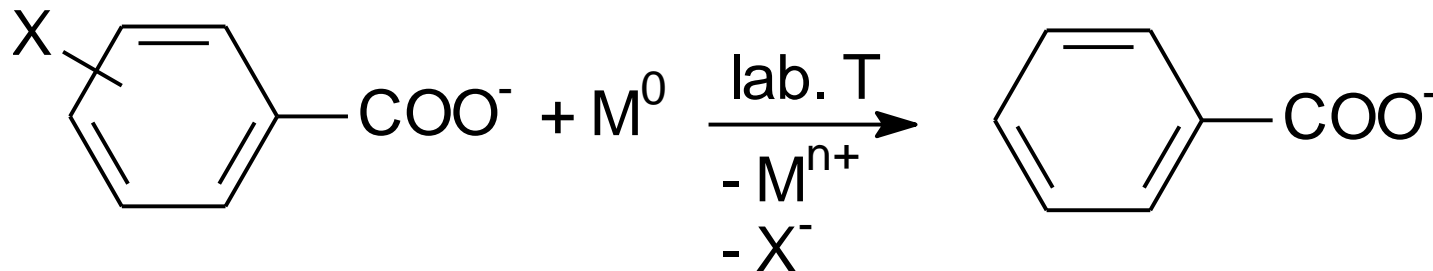
1b X = 4-Cl

1c X = 3-Cl

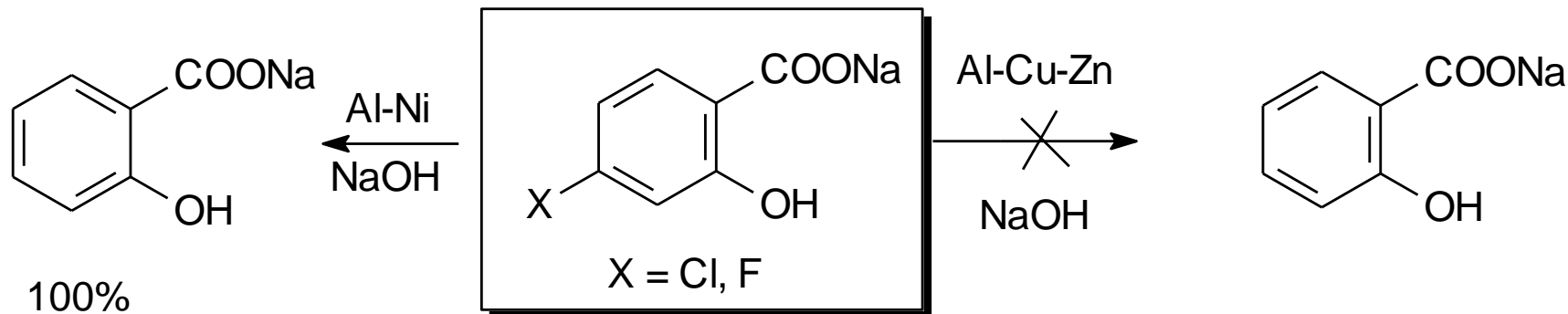
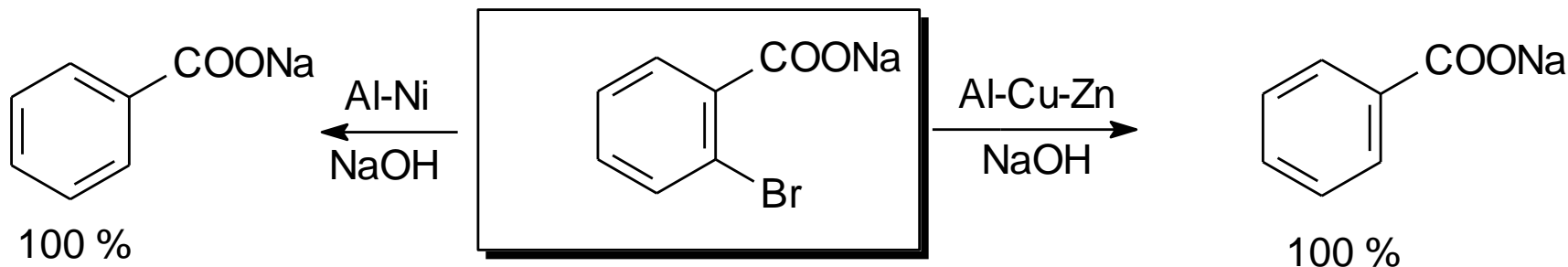
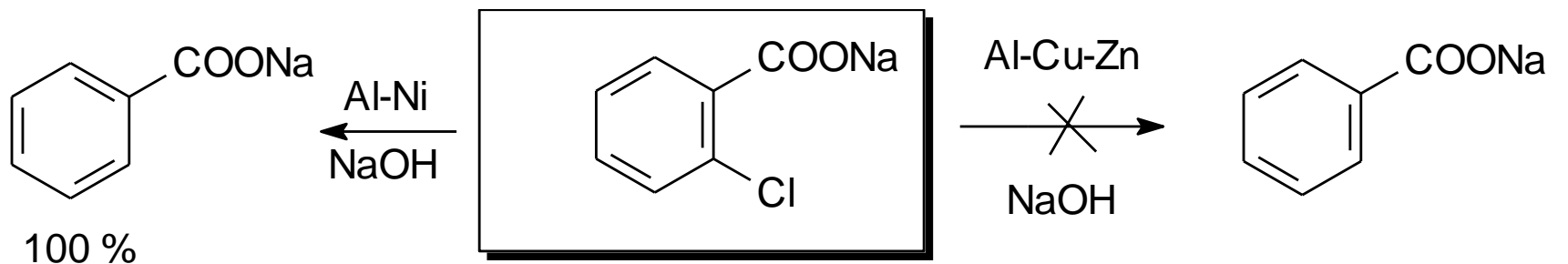
1d X = 4-F



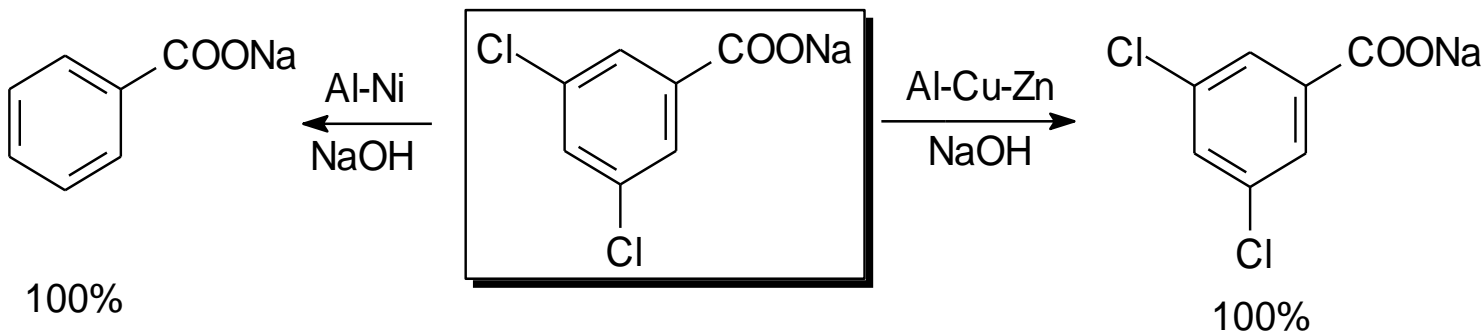
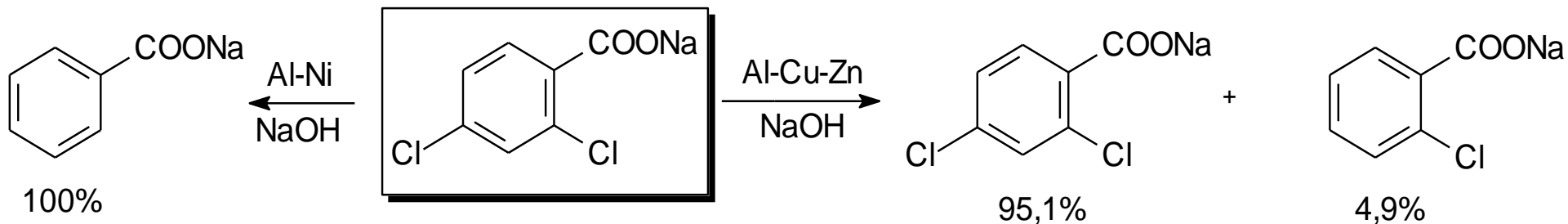
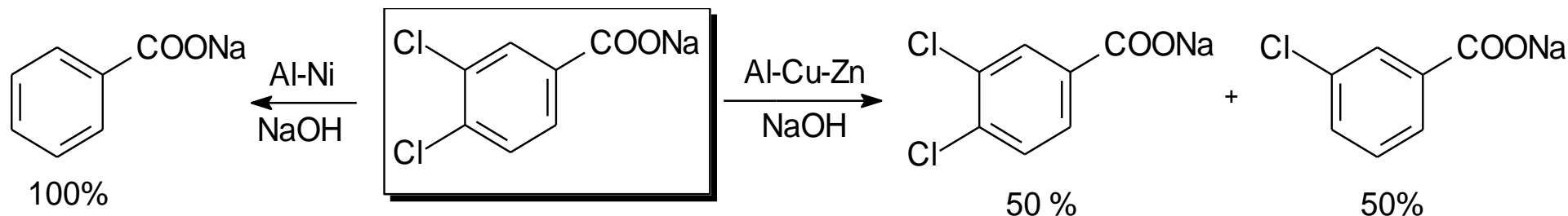
Dehalogenace halogenbenzoových kyselin působením Raneyovy Al-Ni a Devardovy Al-Cu-Zn slitiny:



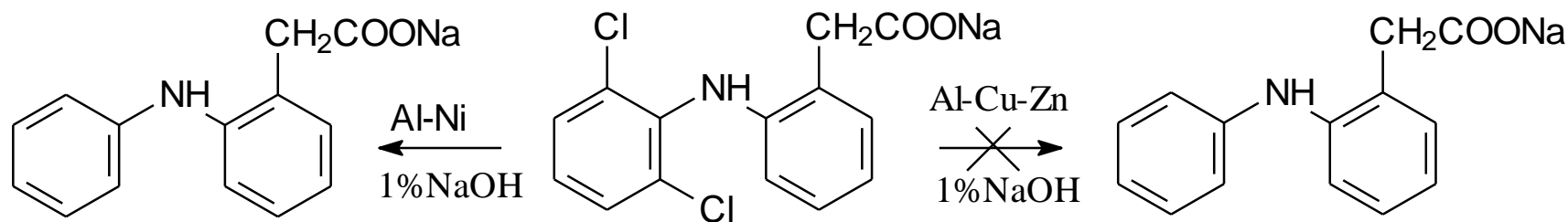
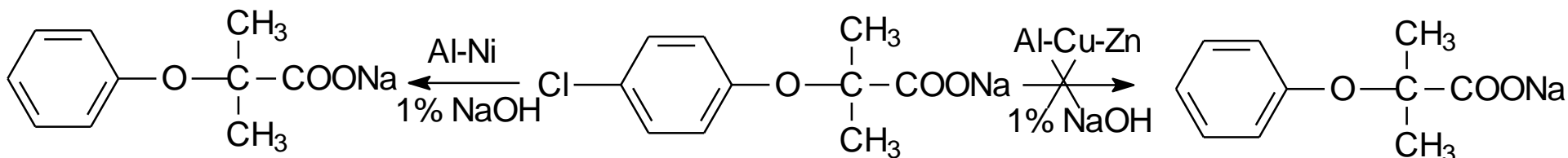
Dehalogenace halogenbenzoových kyselin, srovnání účinku Devardovy Al-Cu-Zn a Raneyovy Al-Ni slitiny:



Dehalogenace dichlorbenzoových kyselin, srovnání účinku Devardovy Al-Cu-Zn a Raneyovy Al-Ni slitiny:



Dehalogenace Diclofenacu a Klofibrové kyseliny, srovnání účinku Devardovy Al-Cu-Zn a Raneyovy Al-Ni slitiny:



Závěry:

Při procesu dehalogenace Ar-X s Devardovou Al-Cu-Zn nebo Raneyovou Al-Ni slitinou vzniká:

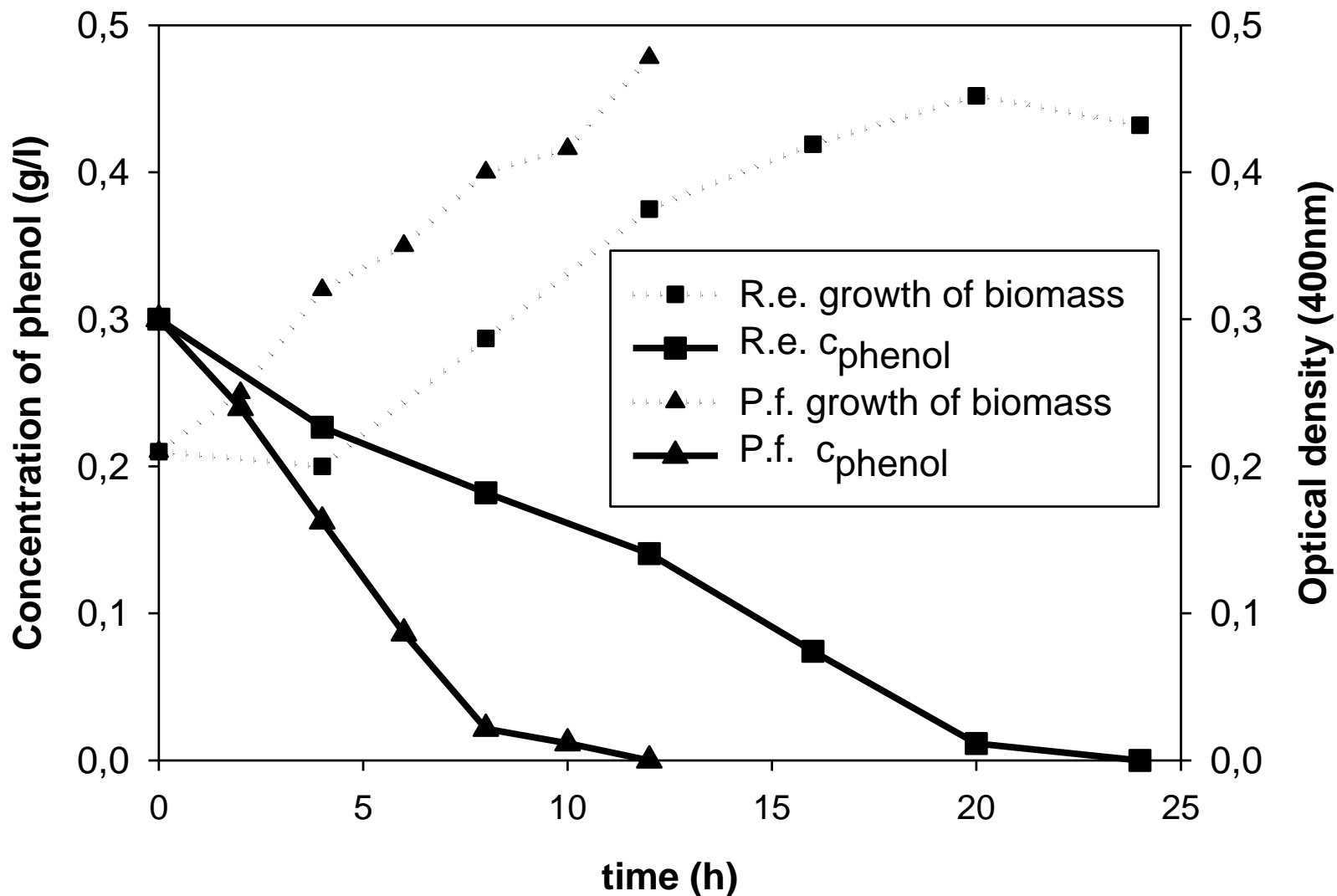
1) Odpadní voda, která obsahuje:

- **Dehalogenované aromatické sloučeniny**, které jsou biologicky mnohem lépe odbouratelné (obsah AOX snížen nejméně 100x)
- **Al³⁺ (Zn²⁺) soli a stopy Ni (Cu) z OV lze snadno odstranit srážením po okyselení na pH ~ 6,5 0,5 jako Al(OH)₃**
- anorganické halogenidy (dle druhu halogenderivátu a použité báze)

2) Pevný podíl, tj. niklový či měděný kal se zbytkovým obsahem hliníku (zinku), využitelnost?!

Přepracování vhodným hydrometalurgickým procesem **na žádané Ni⁺², resp. Cu²⁺ sloučeniny** (náplň současného výzkumu)

Ad 1) Srovnání rychlosti odbourávání filtrátů po debromaci TBF a vysrážení kovů baktériemi *Pseudomonas fluorescens* (P.f.) a *Rhodococcus erythropolis* (R.e.):



Ad. 2)

Znázornění procesu
dehalogenace

3-chloranilinu pomocí

Al-Ni slitiny

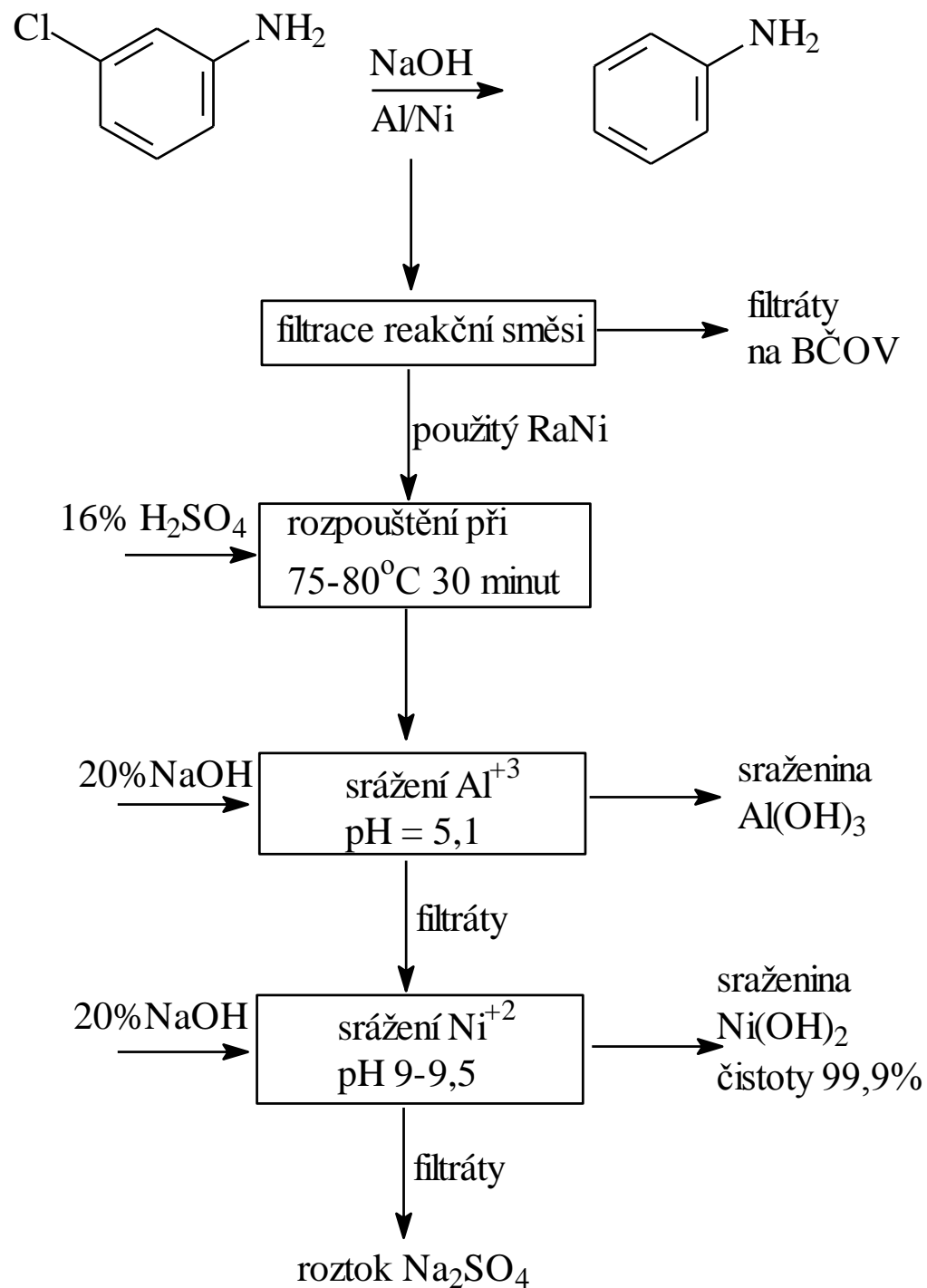
s následným

zpracováním

niklového kalu

(modifikace

postupu¹):

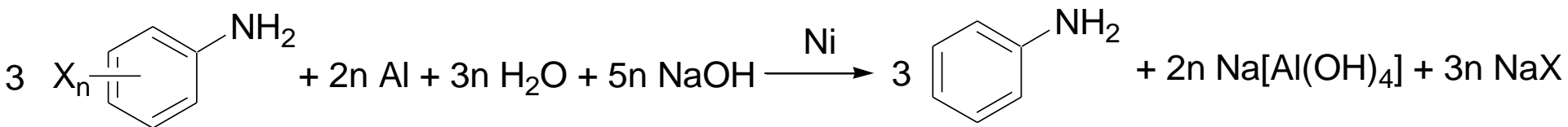


¹Lee, J.Y. et. al.:
J. Hazard. Mater.,
2010, 176, 1122-
1125.

DĚKUJI VÁM ZA
POZORNOST

Dehalogenace ve vodě rozpustných polyhalogenovaných anilinů s Al-Ni:

Dle stechiometrie:



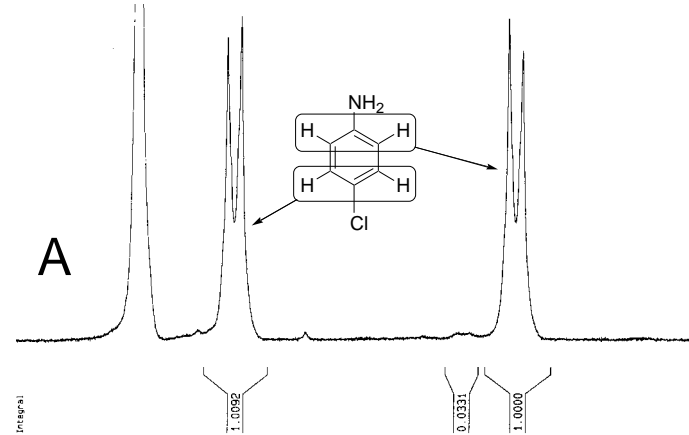
V praxi dosaženo i při poměru složek:

1 Ar-X_n : 2.5n Al : 10n NaOH : 1.15n Ni

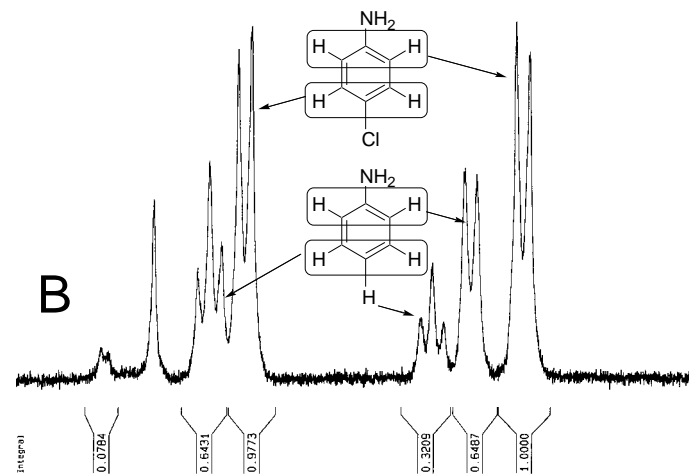
100%ní konverze na anilin

Záznamy aromatické oblasti ^1H NMR spekter (singlet 7,25 ppm je signál rozpouštědla CHCl_3):

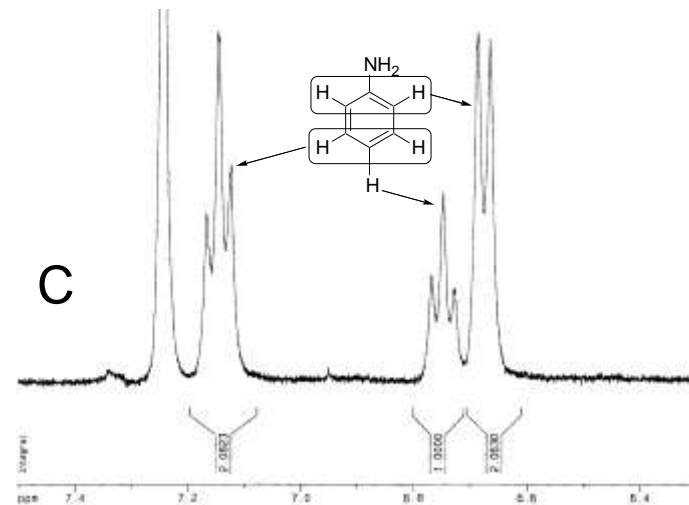
A) signály aromatických vodíků 4-CAN před dehalogenací;



B) Dehalogenace 4-CAN, signály aromatických vodíků 4-CAN a AN v molárním poměru 1 : 0,65;



C) 16h reakce, signály aromatických vodíků anilinu na konci redukce, signály 4-CAN již nejsou detekovatelné)



Stupeň konverze 4-chloranilinu na anilin působením Raneyovy Al-Ni slitiny, vliv pH:

