

Katalitikus hidrodehalogénezés szilárd hordozón rögzített palládium katalizátorokkal H-Cube[®] reaktorban

Tudományos Diákköri Konferencia Dolgozat



Készítette: Kovács Henrietta, III. kémia BSc hallgató

Témavezető: Dr. Czégéni Csilla Enikő

Prof. Dr. Joó Ferenc

Debreceni Egyetem

Természettudományi és Technológiai Kar

Fizikai Kémiai Tanszék

2014

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Célkitűzések	5
3. Irodalmi áttekintés	6
3.1. Irodalmi előzmények	6
3.2. H-Cube [®] : folyamatos áramlású mikroreaktor	9
3.3. Heterogén katalizátorok, heterogenizálás.....	10
4. Kísérleti körülmények.....	13
4.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek	13
4.2. Mérésekhez használt készülékek, módszerek	13
4.3. $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$ rögzítése anioncserélő gyantán	17
5. Eredmények és értékelésük	20
5.1. Klórbenzol hidrodehalogénezése 10% -os Pd/C katalizátorral.....	20
5.2. Anioncserélő gyantán rögzített palládiumtartalmú katalizátorok összehasonlítása.....	24
5.3. Klórbenzol hidrodehalogénezése toluol:etanol = 1:1 arányú elegyben	25
5.4. Víz tartalmú klórbenzol oldat hidrodehalogénezése	25
5.5. Klóracetofenon oldatok hidrodehalogénezése	28
6. Összefoglalás	31
7. Köszönetnyilvánítás	32
8. Irodalomjegyzék	33

A dolgozatban szereplő rövidítések magyarázata

ATR: csillapított teljes reflexió

FT-IR: Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

GC-MS: gázkromatográfia-tömegspektrometria

HPLC: nagy teljesítményű folyadékkromatográfia

Pd/C: szén hordozón rögzített palládiumtartalmú katalizátor

PEEK: poli(éter-éter-ke-ton)

PMHS: polimetilhidrosziloxán

1. Bevezetés

Több nagyléptékű ipari művelet során gyakran keletkeznek halogéntartalmú szerves vegyületek, melyek nem megfelelő kezeléssel, a környezetbe kikerülve pusztíthatják az állat- és növényvilágot. Környezetkárosító hatásuk miatt ezeket a vegyületeket ártalmatlanítani, esetleg újrahasznosítani kell. Ez lehetséges redukzív, oxidatív, hidrolitikus, gyökös, és egyéb módszerekkel. Ezek közül az egyik leggyakrabban alkalmazott a redukzív út. A redukálószer a reakcióban általában hidrogéngáz, ekkor a pontos megnevezés hidrodehalogénezés. A reakció legtöbbször valamilyen heterogén katalizátor felületén megy végbe. Ez esetben a reakció egymással érintkező, de különböző fázisú katalizátor és reagáló anyag felületén játszódik le. A heterogén katalízist számos ipari folyamatban alkalmazzák a reakció felgyorsítására.

Az irodalmi adatok szerint a reakciókat főként úgynevezett kádreakciókban hajtják végre. Ebben az esetben valamilyen bázist kell alkalmazni a képződő sav semlegesítéséhez. Lényegesen kevesebb adat található a szakirodalomban úgynevezett folyamatos áramlású reaktorokban végzett dehalogénezési reakciókról. Ennek az eljárásnak a lényege, hogy a hidrogénezendő szubsztrátumot és a hidrogént folyamatosan áramoltatják át egy oszlopon, melyben a katalizátor megtalálható. Ebben az oszlopban játszódik le a hidrodehalogénezés, majd a keletkezett termék folyamatosan távozik a reaktorból. Kedvező tulajdonsága ezen típusú eljárásnak, hogy nem kell a katalizátort kiszűrni, eltávolítani a reakcióelegyből, valamint bázis alkalmazása sem szükséges, mert a reakcióelegy nem tartózkodik hosszú ideig a katalizátor felületén, így nem roncsolja azt.

A Debreceni Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén végzett korábbi kutatások rámutattak, hogy a ThalesNano Zrt. H-Cube[®] folyamatos áramlású hidrogénező mikroreaktora alkalmas hidrodehalogénezési folyamatok kivitelezésére Pd/C, Ru/C, Rh/C, Rh/Al₂O₃ és egyéb katalizátorokkal [1]. Számtalan adat található a készülék hidrogénezési reakciókban való alkalmazásáról, de hidrodehalogénezésre vonatkozó információt alig lehet találni az irodalomban.

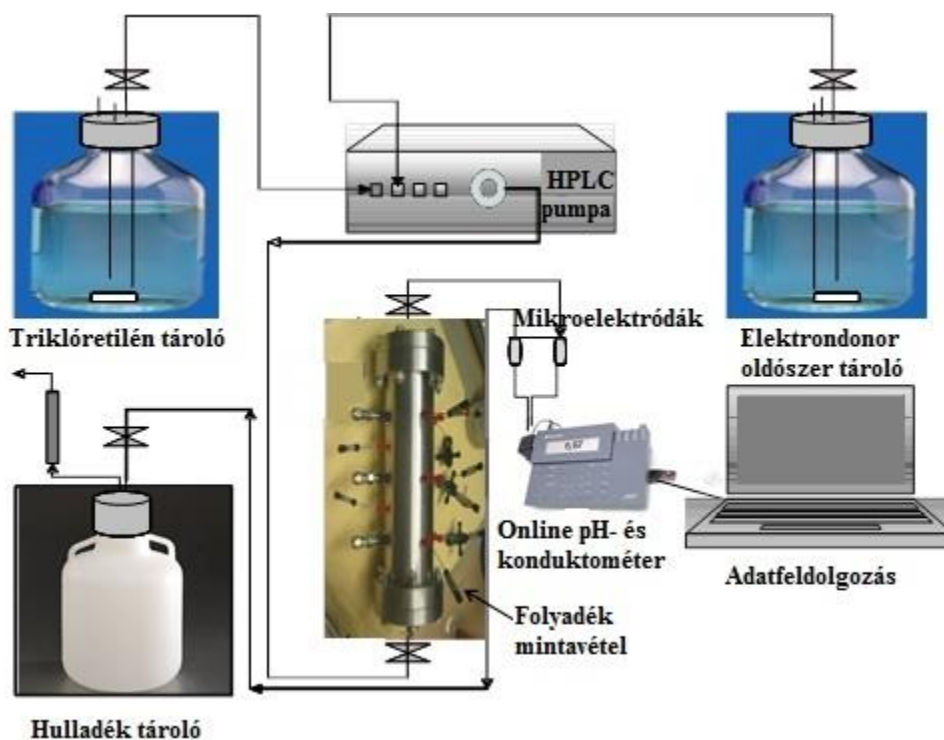
2. Célkitűzések

Halogéntartalmú, aromás vegyületek, főként klórbenzol hidrodehalogénezését terveztem megvalósítani H-Cube[®] mikroreaktorban Pd/C, illetve a kutatócsoport által készített, anioncserélő gyantán rögzített heterogén katalizátorok segítségével. A lehető legtöbb irányból terveztem vizsgálni a hidrodehalogénezési reakciók körülményektől való függését: vizsgálni kívántam a reakciók hőmérséklet-, nyomás-, áramlási sebesség-, koncentráció-, illetve szubsztrátum minőségétől való függését.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. Irodalmi előzmények

Folyamatos áramlású reaktorokban végzett dehalogénezésről kevés irodalmi adat áll rendelkezésre. *Azizian* és munkatársai triklóretilén dehalogénezését végezték jó eredményekkel folyamatos áramlású reaktorban egy olyan mikrobiális kultúra segítségével, amely képes a triklóretilént eténné alakítani (1. ábra). Az alkalmazott reaktor felépítését a következő ábra mutatja. Középen látható a 30x7,5 cm molibdéntartalmú rozsdamentes acélból készült oszlop, melyben lejátsszódik a reakció. Ebbe a szubsztrátumot egy HPLC pumpa juttatja be. A készülék részegységeit PEEK-csövek kötik össze [2].



1. ábra: Folyamatos áramlású mikroreaktor triklóretilén dehalogénezéséhez

Janiak és munkatársai mono-, di-, és triklórozott benzolszármazékok hidrogénezését végezték kádreakciókban, vizes nátrium-hidroxid/hexán közegben, 10%-os Pd/C katalizátor felhasználásával [3]. Azt vizsgálták, hogyan befolyásolja a klórszubsztituensek helyzete és száma a dehalogénezés mértékét (1. táblázat). A reakciókat kétféle módon végezték: egyik esetben a hidrogéngázt bevezették gázbürettából atmoszférikus nyomáson, a másik esetben pedig *in situ* keletkezett a hidrogén, alumínium-granulátum és vizes nátrium-hidroxid reakciójában. A hidrodehalogénezés terméke minden esetben benzol volt.

1. táblázat: Klórozott benzolszármazékok hidrogénezésének sebességi együtthatói

Vegyület	Hőmérséklet	Hidrogén	Kinetikai sebességi együttható (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)
Klórbenzol	20 °C	bevezetett H ₂	3,9
Klórbenzol	20 °C	<i>in situ</i> H ₂	7,6
Klórbenzol	40 °C	bevezetett H ₂	5,4
1,2-diklórbenzol	20 °C	bevezetett H ₂	2,7
1,3-diklórbenzol	20 °C	bevezetett H ₂	3,2
1,4-diklórbenzol	20 °C	bevezetett H ₂	2,5
1,2,3-triklórbenzol	20 °C	bevezetett H ₂	0,8

Reakciókörülmények: oldószer: 10% NaOH/n-hexán, m_{kat}(Pd/C)= 100 mg, p_{H2}= 1 bar

A reakciók során azt tapasztalták, hogy az *in situ* előállított hidrogén sokkal hatékonyabb a vegyületek hidrogénezésében, mint a bevezetett hidrogéngáz. A hőmérséklet emelése kedvezett a konverciónak. A klórszubsztituensek számának növekedésével egyre lassult a reakciósebesség.

Tanszékünkön korábban már Torma Krisztián Gábor foglalkozott halogénezett szénhidrogének dehalogénezésével H-Cube[®] mikroreaktorban. 0,1 mol/dm³ koncentrációjú klórbenzol és benzil-klorid oldatok hidrodehalogénezését végezte Pd/C és Raney-Ni heterogén katalizátorok segítségével. Azt találta, hogy a Pd/C katalizátor hatékonyabbnak bizonyult a reakciókban, valamint hogy az aromás magon klórozott vegyület, a klórbenzol enyhébb reakciókészséggel rendelkezik (2. táblázat). Szintén H-Cube[®]-ban történő katalitikus hidrodehalogénezéssel foglalkozott a tanszéken Erli Henrietta és Hargitay Csilla. A reakciókhoz előbbi Rh/C, utóbbi Ru/C katalizátorokat alkalmazott [1].

2. táblázat: Benzil-klorid és klórbenzol dehalogénezésének összehasonlítása

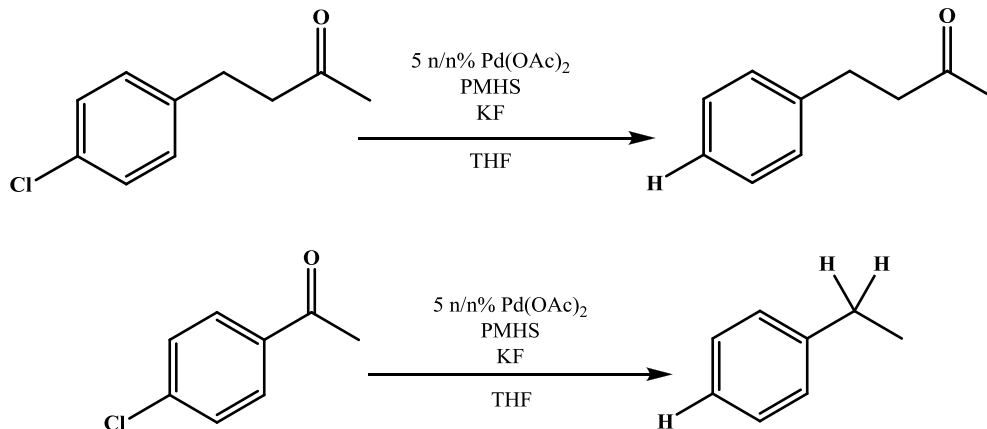
Vegyület	Katalizátor	Nyomás	Hőmérséklet	Konverzió
Benzil-klorid	Raney-Ni	70 bar	75 °C	69%
Benzil-klorid	10% Pd/C	60 bar	90 °C	100%
Klórbenzol	10% Pd/C	60 bar	90 °C	61%

Reakciókörülmények: c_{klórbenzol}=0,107 mol/dm³, c_{benzil-klorid}=0,104 mol/dm³, m_{kat}(Pd/C)=0,1 g, m_{kat}(Raney-Ni)= 0,15 g

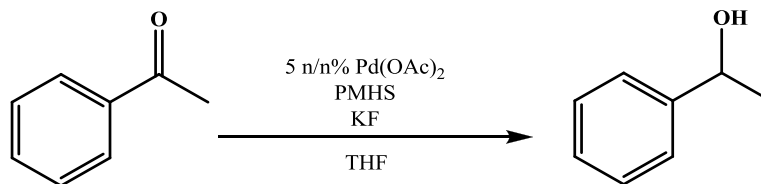
Chen és munkatársai 2003-ban acetofenon hidrogénezését vizsgálták redukált, valamint adszorbeált oxigént tartalmazó Pd/SiO₂ katalizátor alkalmazásával, különös tekintettel a reakció szelektivitására [4]. Azt tapasztalták, hogy redukált katalizátor jelenlétében a reakció egyik főterméke etil-benzol volt, mely 1-fenil-etanol köztiterméken keresztül alakult át. Alacsony hőmérsékleten az 1-fenil-etanol keletkezett nagyobb arányban. Az oxidált katalizátor azonban nagyon különböző katalitikus tulajdonságot mutatott. Az etilbenzol felé mutatott szelektivitása 90% felé emelkedett már szobahőmérsékleten is, akkor is, ha a konverzió nagyon alacsony volt. Ebből arra következtettek, hogy itt az 1-fenil-etanol nem köztitermék a reakciónak, hanem két különböző, párhuzamos reakcióban alakul ki a két termék.

Maleczka és munkatársai halogénezett aromás ketonszármazékok hidrodehalogénezését vizsgálták palládium nanorészecskékkel, aril-halogenidek jelenlétében [5]. Kutatásuk szerint Pd(OAc)₂, PMHS, vizes KF és katalitikus mennyiségű aril-halogenid befolyásolja benzil helyzetű oxocsoport redukciójának regio- és sztereoszelektivitását.

4-(4-klór-fenil)-2-butanont és 4-klór-acetofenont hidrodehalogéneztek palládium(II)-acetát, polimetilhidrosziloxán és vizes KF jelenlétében. Az első esetben szelektíven hidrodeklórozás történt, míg a másodikban teljes redukció történt, etil-benzol keletkezett.



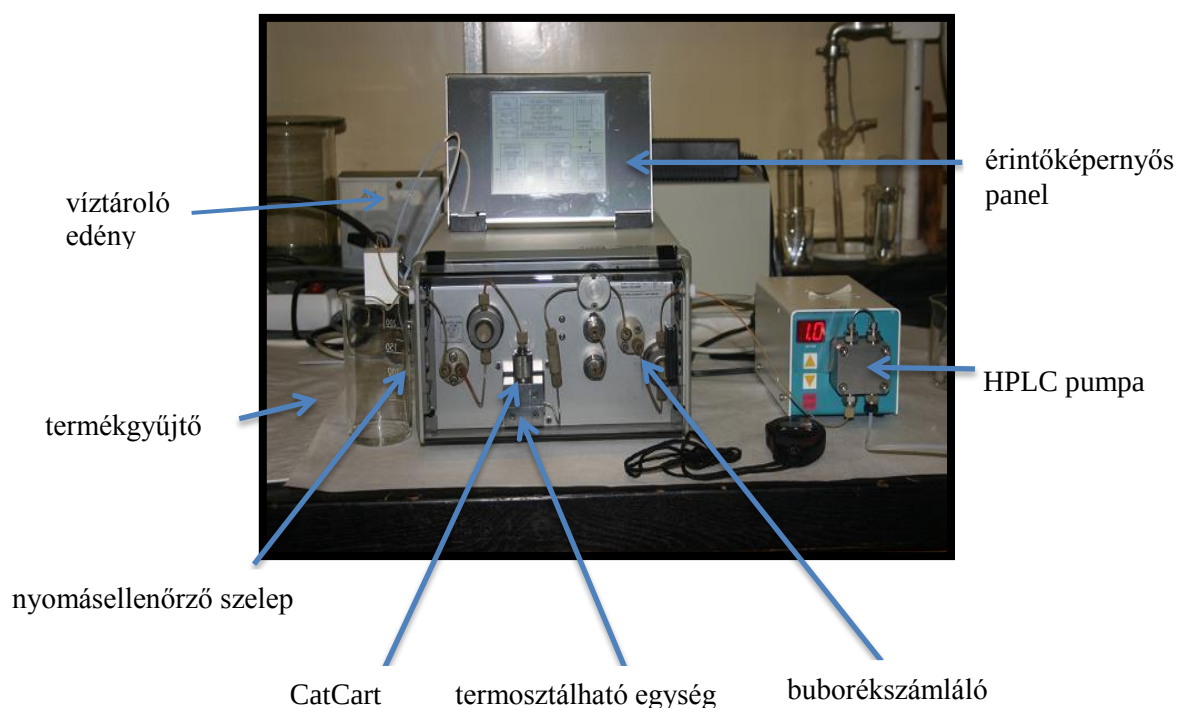
Ennek értelmezéséhez acetofenon redukálását végezték el a fent feltüntetett körülmények között. Meglepetésükre ebben az esetben kizárólag 1-fenil-etanol volt a reakció terméke.



Választ kerestek arra, hogy miért történik meg az *in situ* keletkezett acetofenon teljes redukciója, míg ha acetofenon reagensből indulnak ki, akkor a redukció megáll alkohol képződésénél. Azt a magyarázatot találták, hogy az első esetben katalitikus mennyiségű klórbenzol jelenléte miatt történt meg a teljes redukció. Ennek megerősítésére elvégezték acetofenon redukcióját eltérő mennyiségű klórbenzol jelenlétében és annak hiányában. Azt tapasztalták, hogy már 1 n/n% klórbenzol is etil-benzol képződésével járt.

3.2. H-Cube[®]: folyamatos áramlású mikroreaktor

Az H-Cube[®] egy folyamatos áramlású hidrogénező reaktor (2. ábra) [6]. A már említett kádreakciókhoz képest kiemelkedő hozamot mutat, valamint kis helyigényű, gyors és költséghatékony megoldás. Fontos tulajdonsága, hogy biztonságosan használható laboratóriumi környezetben, mert nincsen szükség robbanásveszélyes hidrogénpalackok használatára, a készülék a gázt *in situ* állítja elő víz elektrolízisével. A készülék folyamatos és szakaszos üzemmódban is használható. A reakció egy katalizátorcsőben játszódik le, mely könnyű kezelhetőséget tesz lehetővé. A folyamatok egyszerűen irányíthatóak és ellenőrizhetőek az érintőképernyő segítségével.



2. ábra: H-Cube[®] mikroreaktor

A hidrogénezendő oldatot egy HPLC pumpa juttatja be a készülékbe, amely keresztülhalad egy buborékszámológón, majd a termosztálható egységbe kerül. Ebben az egységben helyezkedik el a katalizátor, melynek felületén lejátszódik a reakció. A katalizátorcsöveket

CatCart[®]-nak nevezik (3. ábra). Rozsdamentes acélcsőből készülnek, ebben található a katalizátortöltet, melyet két oldalán speciális membránszűrő vesz körbe, amely megakadályozza a katalizátorpor kijutását. 30 és 70 mm-s méretben forgalmazzák őket, én a mérésekhez a 30 mm-s CatCart[®] alkalmaztam. A nyomásellenőrző szelep gondoskodik a kiválasztott nyomás beállításáról, stabilizálásáról. A hidrogénezett szubsztrátum folyamatosan távozik a készülék másik oldalán, a termék itt gyűjthető össze.



3. ábra: Katalizátorporral töltött cartridge (CatCart[®])

3.3. Heterogén katalizátorok, heterogenizálás

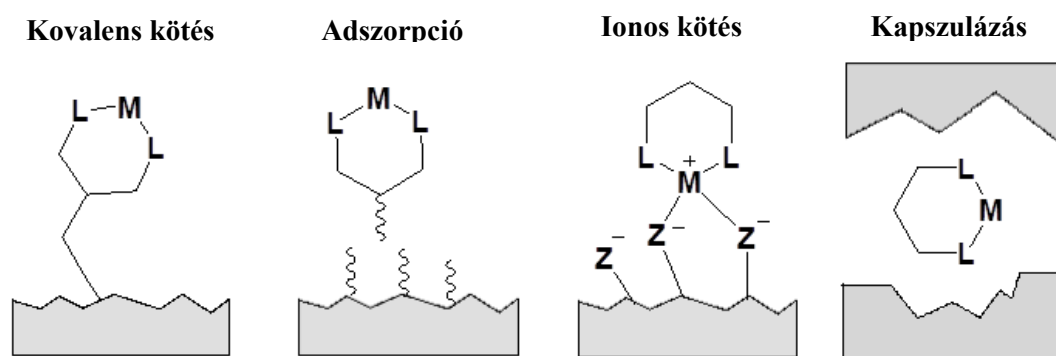
Átmenetifém komplexek ioncserélő gyantára való rögzítése már évtizedekkel ezelőtt is ismeretes volt. Joó és munkatársai elsők között végezték el Ru(II) és Rh(I) foszfinkomplexek rögzítését anioncserélő gyantákra [7]. $[\{RuCl_2(mtppps)_2\}_2]$ és $[RhCl(mtppps)_3]$ komplexeket rögzítettek DOWEX 1x4 és Molselect DEAE A-25 anioncserélő gyantákra. Az így kapott katalizátorokat sikerrel alkalmazták *transz*-2-buténsav hidrogénezésére, a termék butánsav volt. A Ru(II) tartalmú katalizátor nagyobb aktivitást mutatott a reakciókban.

Barbaro és munkatársai levulinsavból történő γ -valerolakton előállításához alkalmaztak nagy sikerrel Ru@DOWEX 50WX2 100 katalizátort [8]. A katalizátor ruténium nanorészecskéket tartalmazott, kereskedelmi anioncserélő gyantára rögzítve. Az ioncserélő polimerek számos előnnyel rendelkeznek ilyen típusú reakcióknál: olcsók, könnyen kezelhetők, nagyon változatos fajtáik elérhetőek, és megfelelő termikus és mechanikus ellenállással rendelkeznek. Ennél a kutatásnál DOWEX 50WX2-100 típusú ioncserélő gyantát alkalmaztak. 0,6 g gyantát 18,1 mg $RuCl_3$ vizes oldatával kezelték, az elegyet szobahőmérsékleten 4 napig kevertették. Ezt követően $NaBH_4$ vizes oldatával redukálták, 0°C-on 1 óráig kevertetve az elegyet, majd desztillált vízzel, metanollal és dietil-éterrel

mosták, és nitrogéngáz áramban szárították egy éjszakán át. Az így kapott katalizátor 0,87 m/m% fémet tartalmazott. Kereskedelmi forgalomban kapható üvegoszlopba töltötték be 20 mg katalizátort, majd ezt helyezték el a maguk által készített folyamatos áramlású reaktorban. A mérések során kiemelkedő konverziót értek el alacsony hőmérséklet és nyomás alkalmazása mellett is.

Szintén heterogén katalizátorok vizsgálatával foglalkoztak *Sajiki* és munkatársai [9]. Négy különböző katalizátor összehasonlítását végezték H-Cube[®] folyamatos áramlású reaktorban, tekintettel azoknak katalitikus aktivitására, illetve reakciókban mutatott szelektivitásukra. A kutatás során alkalmazott katalizátorok a 10% Pd/C, 10% Pd/HP20, 0,5% Pd/MS3A és 0,3% Pd/BN voltak. Ezek közül az első kettő kiemelkedő katalitikus aktivitást mutatott, a funkciós csoportok nagyon széles körét képesek voltak eredményesen redukálni. A másik kettő kemoszelektív hidrogénezésre volt alkalmas: alkén, alkin, azid és nitrocsoportok redukálásában volt eredményes.

A heterogén katalizátor a reagensekkel nem elegyedik, tőlük egy fázishatárral elválasztva helyezkedik el. Általában a katalizátor szilárd anyag, a reagensek pedig folyadék vagy gáz halmazállapotúak. A katalizátorok lehetnek nagy fajlagos felületű, porózus anyagok, ilyenkor a reakció a pórusokban játszódik le. A ThalesNano Zrt. számos katalizátort készít a legkülönbözőbb hidrogénezési reakciók végrehajtásához, például szénhordozóra felvitt palládium, ruténium, ródium, vagy Raney-Nikkel katalizátor. Ezen kívül a kutatócsoportban is készültek különböző anioncserélő gyantákra rögzített palládium tartalmú katalizátorok. A katalizátor hordozón történő rögzítésére, immobilizálására számos módszer ismeretes. Egyaránt alkalmaznak fizikai és kémiai eljárásokat. (4. ábra).

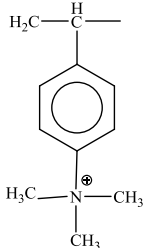
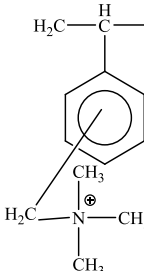
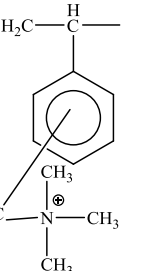
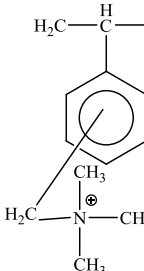
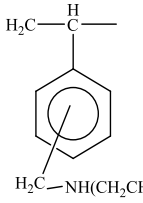


4. ábra: Heterogénizálás módjai

A következő táblázatban összegeztem az immobilizálás során használt anioncserélő gyanták tulajdonságait (3. táblázat). Négy közülük erősen bázikus tulajdonságú kvaterner-amin, illetve alkil-amin funkciós csoporttal, egy pedig gyengén bázikus poli-amin típusú

funkciós csoporttal rendelkezik. A pH széles tartományában stabilisak, illetve van köztük gél típusú, és erősen pórusos gyanta is.

3. táblázat: Anioncserélő gyanták tulajdonságai

	DOWEX 1X8	DIAION PA308/L	DIAION HPA25	RELISORB QA405/EB	DIAION WA21J
Funkciós csoport					
Ionos forma	Cl ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻
Funkciós csoport	kvaterner amin	kvaterner alkilamin	kvaterner alkilamin	kvaterner alkilamin	poliamin
Bázicitás	erősen bázikus	erősen bázikus	erősen bázikus	erősen bázikus	gyengén bázikus
Mátrix	polisztirol-divinilbenzol (gél)	polisztirol-divinilbenzol (porózus)	polisztirol-divinilbenzol (porózus)	polimetakrilát polimer (porózus)	polisztirol-divinilbenzol (porózus)
Részecske-méret	100-200 mesh	16-50 mesh	30-70 mesh	35-70 mesh	15-50 mesh
pH	1-14	1-14	1-14	1-14	1-9
Ioncserekapacitás (meqv/mL)	1,2	1,0	0,6	0,3	2

4. Kísérleti körülmények

4.1. Felhasznált anyagok, vegyszerek

Az alkalmazott szubsztrátumok a Sigma-Aldrich Kft.-től, az oldószerek a Molar Chemicals Kft.-től, az ioncserélő gyanták a Mitsubishi-től, az ammónium-tetrakloro-palladát pedig a Johnson Matthey-től származik. A felhasznált szubsztrátumokat (klórbenzol, valamint *orto*-, *meta*-, és *para*-klóracetofenon) absz. etanolban oldottam. Változatos koncentrációjú klórbenzol törzsoldatokat készítettem a reakciókörülmények vizsgálatához, a legnagyobb koncentrációjú 0,1 mol/dm³ a legkisebb 0,001 mol/dm³ volt. Az acetofenon-származékokból minden esetben 0,01 mol/dm³ koncentrációjú törzsoldatot készítettem a mérésekhez.

A katalizátorokat CatCart[®] formában a ThalesNano Zrt. biztosította. A 10%-os Pd/C esetében 0,1 g töltetet tartalmaz. Az ioncserélő gyantákra rögzített katalizátorokból szintén 0,1 g lett az acélcsövekbe (CatCart[®]-ba) betöltve.

A hidrogént a mikroreaktor *in situ* állítja elő víz elektrolízisével.

4.2. Mérésekhez használt készülékek, módszerek

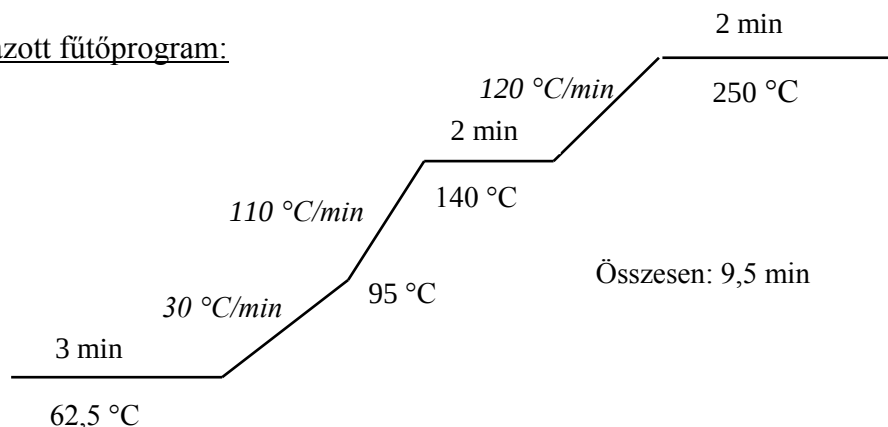
A reakciók kivitelezéséhez az H-Cube[®] folyamatos áramlású hidrogénező mikroreaktort alkalmaztam. A mikroreaktort bekapcsolás után, a mérések előtt 10 percig mostam az alkalmazott oldószerezrel, absz. etanollal. A reakciókat úgynevezett „controlled” üzemmódban végeztem, amely azt jelenti, hogy a készülék által előállított hidrogéngáz nyomása megegyezik az általunk beállított rendszernomással. A mérési paraméterek beállítása után megvártam, míg a rendszer stabilizálódott, ami körülbelül 10 percet vett igénybe, ezután kezdtem el az adott törzsoldat bevezetését a készülékbe. 5 perc elteltével gyűjtöttem össze kb. 1,5 ml hidrogénezett terméket. Ezután 3-4 percig újra etanollal mostam át a rendszert, hogy kimossak onnan minden keletkezett terméket a következő mérés előtt. Minden esetben két párhuzamos mintát vettem, a 2 mintavétel között 2 perc telt el.

A gázkromatográfiás méréseket Agilent 7890A típusú gázkromatográf készülékkel végeztem. A vegyületek azonosításához és méréséhez gázkromatográfiás módszert dolgoztam ki, amely programozott fűtést tartalmazott.

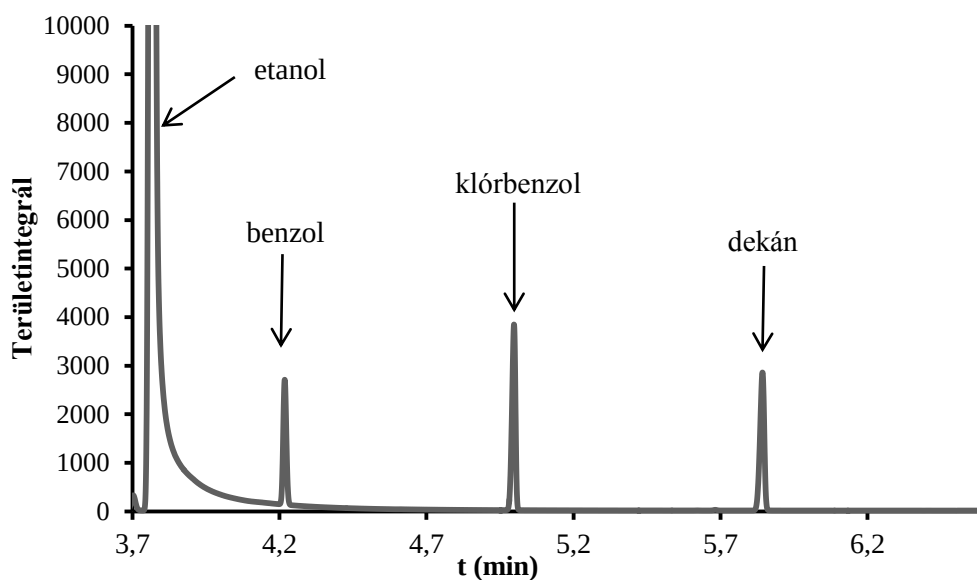
Módszer:

- Kolonna: OPTIMA 1 – 0,25 μm 30 m x 0,32 mm ID
- Vivőgáz: $\text{N}_2(\text{g})$ 1,9 ml/min áramlási sebesség
- Detektor: lángionizációs
- Detektor hőmérséklet: 300 °C
- Injektor hőmérséklet: 280 °C
- Injektált mennyiség: 1 μL

Alkalmazott fűtőprogram:



A következő ábrán a klórbenzol törzsoldat hidrogénezésekor kapott oldat kromatogramját mutatom be (5. ábra). Látható rajta az oldószer (etanol), a termék (benzol), a kiindulási anyag (klórbenzol) és a belső standard (dekán) csúcsa.



5. ábra: Klórbenzol-benzol-dekán-etanol elegy kromatogramja OPTIMA 1 kolonnán

A konverzió értékeket a csúcs alatti területek százalékos arányából számítottam.

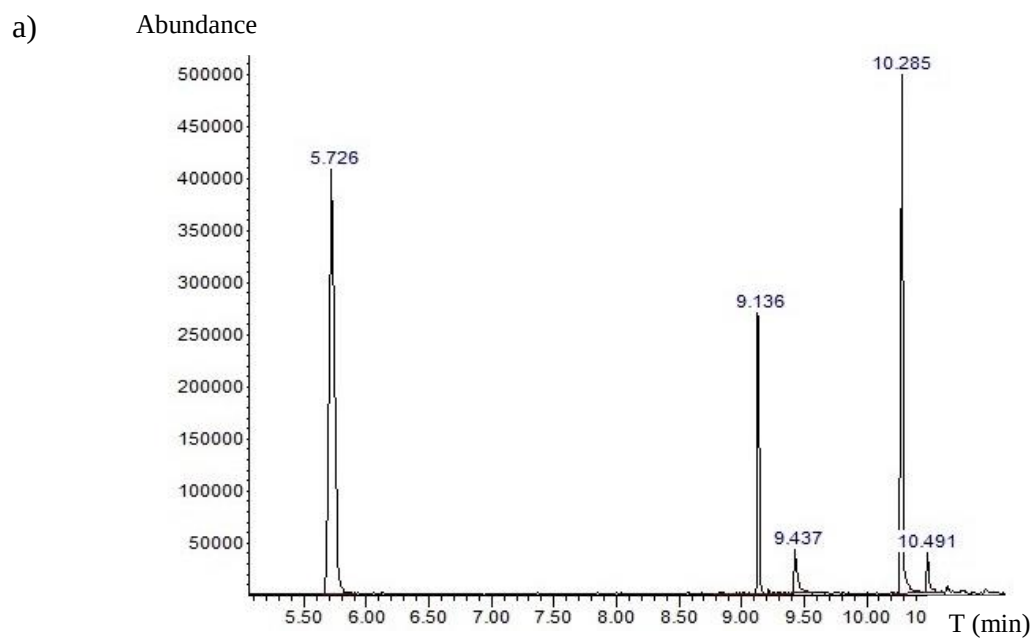
$$\text{konverzió} = \frac{\text{termék csúcs alatti területe}}{\text{a kiindulási anyag és a termék csúcs alatti területe}} \times 100\%$$

A mérések során gázkromatográfiásan mért vegyületek retenciós idejét a következő táblázatban tüntettem fel (4. táblázat).

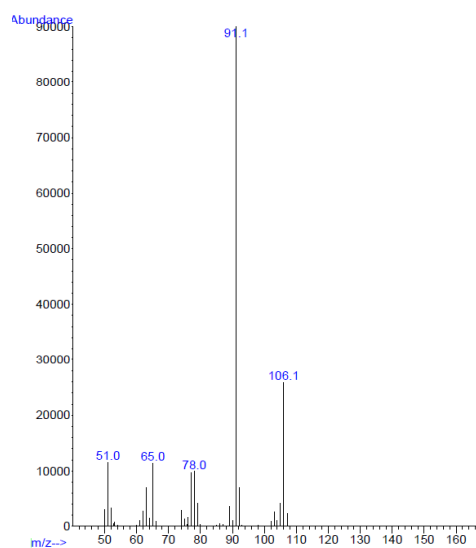
4. táblázat: Az alkalmazott szubsztrátumok és termékek retenciós ideje

Szubsztrátum	Retenciós idő (min)	Termék	Retenciós idő (min)
klórbenzol	4,9	benzol	4,2
<i>orto</i> -klóracetofenon	6,7	etil-benzol	4,8
<i>meta</i> -klóracetofenon	6,8	acetofenon	5,9
<i>para</i> -klóracetofenon	6,9		
etanol	3,7		
dekán	5,8		

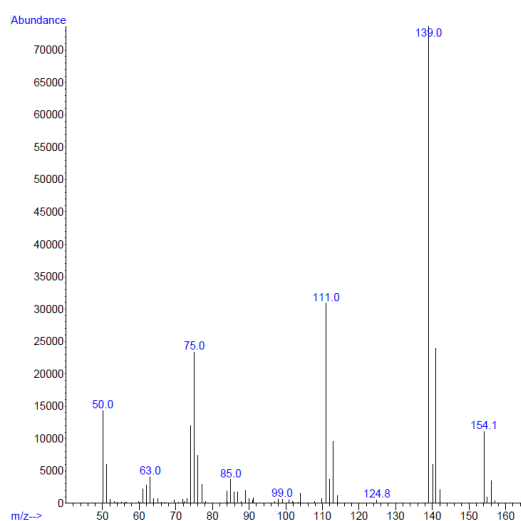
Az aromás magon klórozott acetofenonok hidrogénezéskor keletkező etil-benzol azonosítására GC-MS analitikai módszert alkalmaztam. A mérés kivitelezéséhez 5975 C inert MSD Triple-Axis detektorral ellátott Agilent 7890A készüléket használtunk. A kapott kromatogramot a 6. ábra a) részében mutatom be, az ábra alsó részében az egyes csúcsokhoz tartozó molcsúcsok is azonosíthatóak: b) az etil-benzol, c) a dekán, és d) a klóracetofenon. Az infravörös spektroszkópiás méréseket Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR spektrométeren végeztem, univerzális ATR mintakezelő modul használatával. A minták palládium tartalmának meghatározása (4,3% Pd) induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriával (ICP-OES) történt, amelyhez Thermo gyártmányú IRIS Intrepid II XSP műszert használtunk.



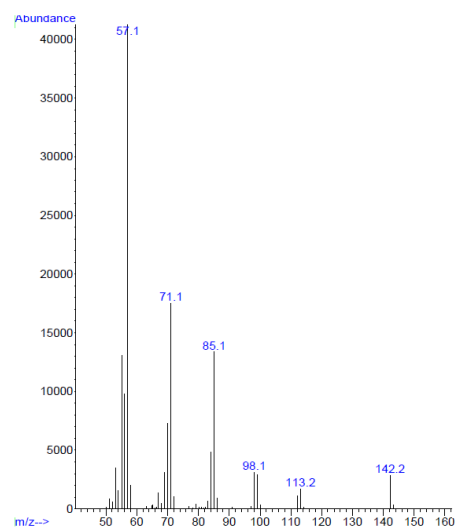
b) etil-benzol



c) dekán



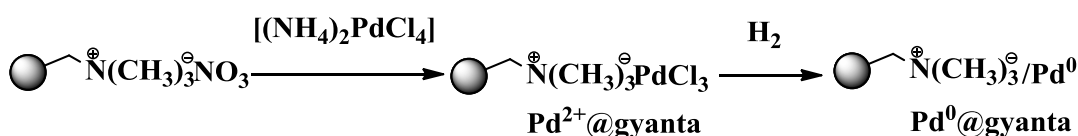
d) klóracetofenon



6. ábra: GC-MS módszerrel kapott kromatogram és a csúcsokhoz tartozó molekulatömegek

4.3. $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$ rögzítése anioncserélő gyantán

A rögzítés előtt az ioncserélő gyantát minden esetben előkezelttem: $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NaOH oldatban, majd $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HNO_3 oldatban hagytam állni felváltva, ezt követően szűrtem, desztillált vízzel semlegesre mostam és szárítottam. $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HNO_3 oldatban $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$ oldatot készítettem. Minden esetben az előkezelt anioncserélőt adtam az oldathoz, amelynek hatására az oldat sárga színe rövid időn belül eltűnik, miközben a hordozó színe megváltozik. Végül a $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ tartalmú katalizátort kiszűrtem, desztillált vízzel semlegesre mostam, szobahőmérsékleten vákuumban szárítottam. Ezt hidrogéngázzal redukálva kaptam meg a katalitikusan aktív palládiumot (7. ábra).

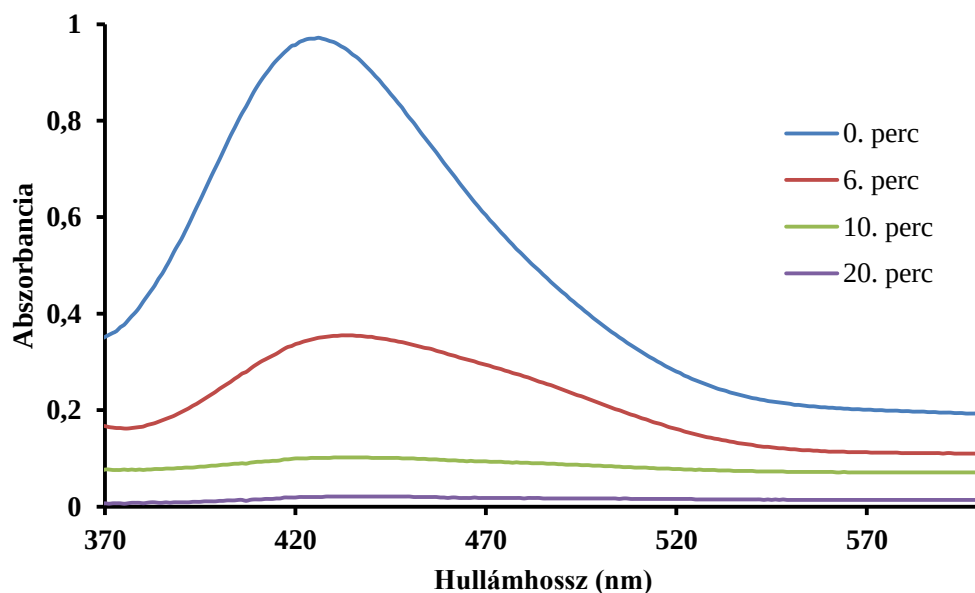


7. ábra: Katalitikusan aktív palládium előállítása

A kísérletek során a következő öt 4,3 % Pd tartalmú katalizátorral dolgoztam:

- Pd@RELISORB QA 405/EB
- Pd@DIAION HPA 25
- Pd@DIAION PA308/L
- Pd@DIAION WA21J
- Pd@DOWEX 1x8

A rögzítés folyamatát spektrofotometriás módszerrel követtem. Küvettában, $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú salétromsavas oldatban feloldottam a palládátvegyületet ($[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$), hozzáadtam 33 mg előkezelt DOWEX 1x8 gyantát, majd bizonyos időközönként felvettem az abszorpciós spektrumát (8. ábra). A diagramon jól látható, hogy 20 perc alatt a gyantán maradéktalanul rögzült a komplex, közel nulla lett az abszorbancia értéke, így a rögzítés sikeres volt. A felkötődés sikerességét az oldat teljes elszíntelenedése is mutatta.

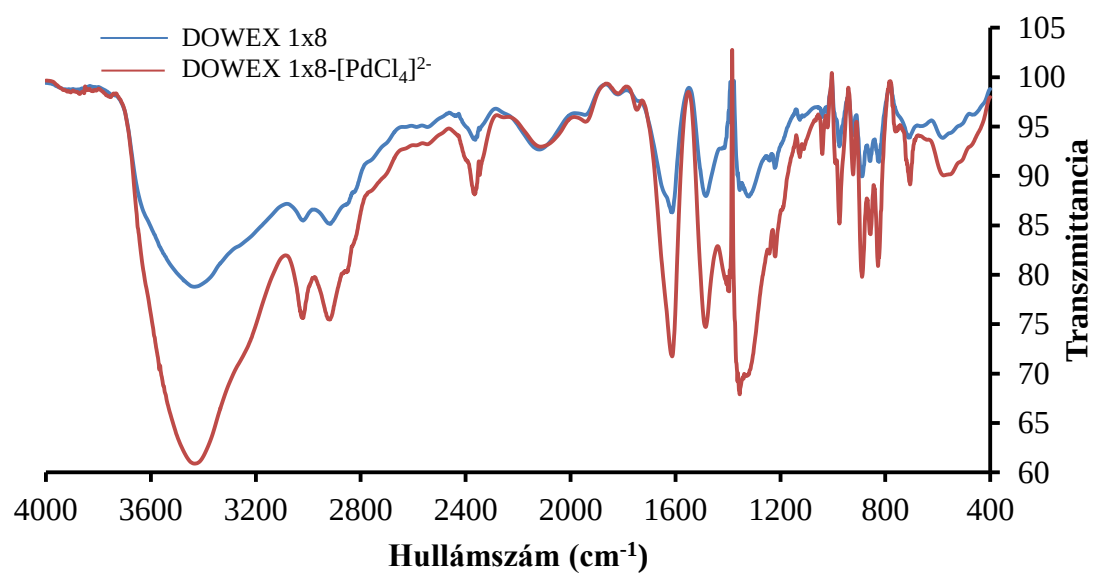


8. ábra: $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$ rögzítése anioncserélő gyantán, spektrofotometriás követés

Reakciókörülmények: $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ oldat, $c = 0,014 \text{ mol/dm}^3 [(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$,
33 mg DOWEX 1x8

Infravörös spektroszkópai módszerrel is vizsgáltam az anioncserélőre rögzített heterogén katalizátort még a molekuláris hidrogénnel történő redukció előtt. FT-spektrométerrel felvéve az ioncserélő gyanta, majd a már gyantán rögzített katalizátor IR-spektrumát, a 9. ábrán látható spektrumot kaptam. Kék színnel jelöltem a rögzítés előtti gyanta spektrumát, pirossal a rögzítés utánit. A kapott spektrumok nagyon hasonlóak, csak az intenzitásban figyelhető meg eltérés. A hidroxilcsoport jellegzetes rezgése $3700\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ között található meg, míg a polisztirolvázra a $2920, 2850, 1600, 1500, 700 \text{ cm}^{-1}$ rezgések a jellemzőek.

Wolowicz és munkatársai korábban már vizsgálták palládium komplexek szorpcióját sztírol-divinilbenzol tartalmú, DOWEX MSA-1 és MSA-2 típusú anioncserélő gyantákra [10]. Kutatásuk eredménye az lett, hogy ezek a típusú gyanták nagyon hatékonyan képesek palládiumtartalmú komplexeket megkötni. Ők is felvették a gyantán rögzített vegyület IR spektrumát, és az általam felvett spektrum nagymértékben hasonlított az általuk készítettre. Ők is tapasztaltak intenzitásbeli eltérést.

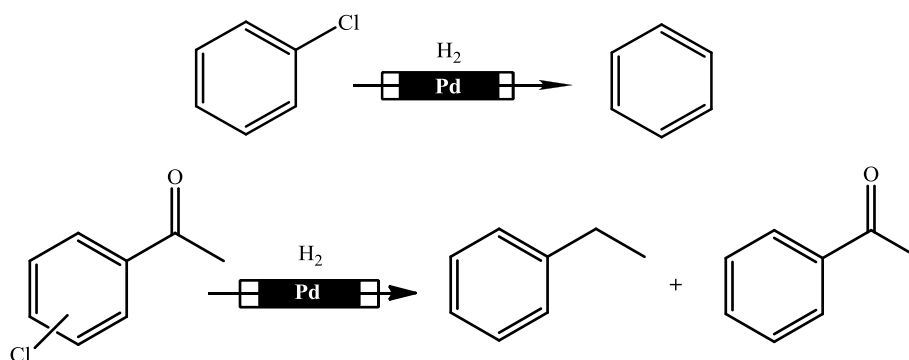


9. ábra: A DOWEX 1x8 anioncserélő gyanta és a $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ @DOWEX 1x8 infravörös spektruma

5. Eredmények és értékelésük

Hidrodehalogénezési reakció során egy vegyület halogénatomja egy hidrogénatomra cserélődik ki. Ezért ezek a típusú reakciók rendkívül fontosak az iparban a környezetkárosító halogéntartalmú vegyületek kevésbé káros formává való alakításában.

Elsősorban klórbenzol, majd klóracetofenon vegyületek hidrodehalogénezését tanulmányoztam. A vizsgált folyamatok a következő egyenletekkel adhatóak meg:



5.1. Klórbenzol hidrodehalogénezése 10% -os Pd/C katalizátorral

Számos körülmény függvényében vizsgálható a klórbenzol hidrodehalogénezési reakciója az H-Cube[®] segítségével: a hőmérséklet, a nyomás és az áramlási sebesség mind változtatható paraméterek a készüléken.

Hőmérsékletfüggés

A hőmérsékletfüggés vizsgálatával kezdtem a reakciósort. A készüléken a hőmérséklet maximális beállítható értéke 100 °C. Vizsgáltam 0,1 mol/dm³ klórbenzol oldat hidrodehalogénezésének mértékét 20, 40, 60, 80 és 100 °C-on (5. táblázat).

Állandó nyomáson és áramlási sebességgel haladt át a szubsztrátum a készüléken, csak a hőmérsékletet változtattam. A táblázatból az a következtetés vonható le, hogy a hőmérséklet növelésével nő a konverzió mértéke is.

5. táblázat: Klórbenzol hidrodehalogénezésének hőmérsékletfüggése

Hőmérséklet (°C)	Konverzió (%)
20	18
40	25
60	52
80	66
100	68

Reakciókörülmények: $c_{\text{klórbenzol}}=0,1 \text{ mol/dm}^3$, $m_{\text{kat}}(\text{Pd/C})=0,1\text{g}$, $p_{\text{H}_2}=10 \text{ bar}$, $v_{\text{áramlás}}=1 \text{ ml/min}$,
oldószer: absz. etanol

Körülbelül 80 °C felett azonban már nem a várt magasabb konverziót kapjuk, hanem annál jelentősen alacsonyabbat. Ez a tapasztalat azzal magyarázható, hogy magas hőmérsékleten a Pd/C katalizátor aktivitása nem nő tovább. Erre megerősítést találtam *Janiak* egy 2004-ben publikált cikkében, melyben szintén klórbenzol hidrogénezését végezték n-heptán és vizes NaOH kétfázisú rendszerben. 10% -os Pd/C katalizátor használatkor ők is azt tapasztalták, hogy annak aktivitása magas hőmérsékleten nem emelkedett tovább [11].

A további mérések során az esetek többségében beállított hőmérsékletként a 80 °C-t választottam, mert az bizonyult optimálisnak a reakció lejárásához.

Nyomásfüggés

A készüléken a nyomást 0 és 100 bar között lehet állítani. Én a hidrodehalogénezés vizsgálatához 20, 40, 60, 80 illetve 100 bar-on vizsgáltam a klórbenzol oldat konverzióját (6. táblázat).

6. táblázat: Klórbenzol hidrodehalogénezésének nyomásfüggése

H ₂ nyomás (bar)	Konverzió (%)
20	73
40	70
60	70
80	68
100	69

Reakciókörülmények: $c_{\text{klórbenzol}}=0,1 \text{ mol/dm}^3$, $m_{\text{kat}}(\text{Pd/C})=0,1\text{g}$, $T=80 \text{ °C}$, $v_{\text{áramlás}}=1 \text{ ml/min}$, *oldószer:*
 absz. etanol

A nyomás emelésével a konverzióértékek nem változtak jelentősen, 70%-os érték körül ingadoztak. Levonható az a következtetés, hogy a klórbenzol hidrodehalogénezésének mértéke nem függ a nyomástól adott körülmények között a mikroreaktorban 10%-os Pd/C katalizátorral.

Áramlási sebesség függés

A harmadik változtatható paraméter a készüléken a szubsztrátumoldat áramlásának a sebessége. A készülék megfelelő működéséhez az optimális beállítás az 1 ml/min-es érték, az ehhez tartozó nyomást tudja a legkönnyebben beállítani és megtartani a készülék. Én a sebességet 0,6–3 ml/min között változtattam a konverzió tanulmányozásának érdekében (7. táblázat).

7. táblázat: Klórbenzol hidrodehalogénezésének áramlási sebesség függése

$v_{\text{áramlás}}$ (ml/min)	Konverzió (%)
3,0	49
2,0	54
1,5	57
1,0	65
0,8	67
0,7	70
0,6	71

Reakciókörülmények: $c_{\text{klórbenzol}}=0,1 \text{ mol/dm}^3$, $m_{\text{kat}}(\text{Pd/C})=0,1\text{g}$, $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2}=10 \text{ bar}$, oldószer: absz. etanol

Látható, hogy az áramlási sebesség nagysága és a konverzió mértéke között fordított arányosság van: minél kisebb az áramlási sebesség, annál nagyobb a konverzió. Ez azzal magyarázható, hogy a sebesség csökkentésével a szubsztrátum egyre több időt tölt a katalizátor környezetében, ahol az átalakulás végbemegy, így értelem szerűen nő a konverzió értéke.

Koncentrációfüggés

Végül megvizsgáltam, milyen hatással van a konverzióra a koncentráció változtatása. 0,001-0,1 mol/dm³ tartományban készítettem oldatokat (8. táblázat). A kromatogramok értékelése után azt tapasztaltam, hogy nem a benzol volt a kizárólagos terméke a reakciónak. A koncentráció csökkentésével egyre nagyobb mennyiségben jelent meg az elegyben

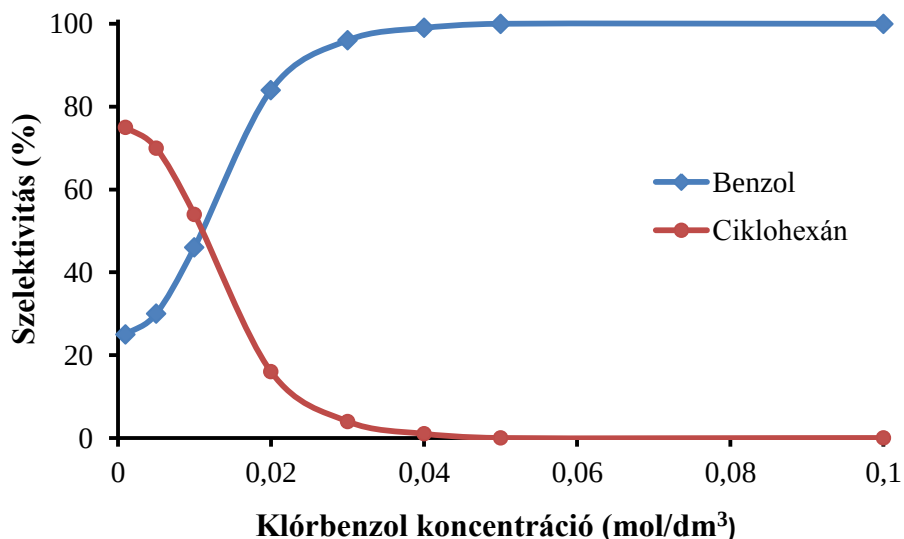
ciklohexán, amely a benzolból keletkezik további hidrogénezéssel. A vizsgálat eredményeképp sikerült teljes átalakulást elérni, azonban a reakció nem szelektív.

8. táblázat: Klórbenzol hidrodehalogénezésének koncentrációfüggése

Koncentráció (mol/dm ³)	Konverzió (%)	Benzol (%)	Ciklohexán (%)
0,1	66	100	0
0,05	85	100	0
0,04	100	99	1
0,03	100	96	4
0,02	100	84	16
0,01	100	46	54
0,005	100	30	70
0,001	100	25	75

Reakciókörülmények: $m_{\text{kat}}(\text{Pd/C})=0,1\text{g}$, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2}=10\text{ bar}$, $v_{\text{áramlás}}=1\text{ ml/min}$

A kapott benzol és ciklohexán konverzió értékeket ábrázoltam koncentráció függvényében (10. ábra). A készített oldatok közül a 0,04 mol/dm³ koncentráció esetén figyelhető meg, hogy a konverzió 100%-os, és közel szelektíven képződött a benzol.



10. ábra: Benzol és ciklohexán képződésének összehasonlítása a klórbenzol koncentráció függvényében

Reakciókörülmények: $m_{\text{kat}}(\text{Pd/C})=0,1\text{g}$, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2}=10\text{ bar}$, $v_{\text{áramlás}}=1\text{ ml/min}$

5.2. Anioncserélő gyantán rögzített palládiumtartalmú katalizátorok összehasonlítása

Megvizsgáltam a kereskedelmi forgalomban kapható anioncserélő gyantára rögzített palládiumtartalmú katalizátorok hatékonyságát a klórbenzol hidrodehalogénezésében. A katalitikusan aktív palládiumot a gyantán rögzített ammónium-tetrakloro-palladát hidrogéngázzal való redukálásával kaptam.

Minden esetben 0,01 és 0,04 mol/dm³ koncentrációjú oldatokkal végeztem a hidrodehalogénezést. A következő táblázatban feltüntetett konverzióértékeket kaptam (9. táblázat). A reakciók minden esetben szelektívek voltak benzolra.

9. táblázat: Katalizátorok összehasonlítása klórbenzol hidrodehalogénezésében

Katalizátorok	Konverzió (%)	
	0,04 mol/dm ³	0,01 mol/dm ³
Pd@DIAION WA21J	21	30
Pd@DOWEX 1x8	51	53
Pd@RELISORB QA 405/EB	55	61
Pd@DIAION PA308/L	58	70
Pd@DIAION HPA 25	84	88

Reakciókörülmények: $m_{\text{kat}}(\text{Pd@gyanta})=0,1\text{g}$, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2}=10\text{ bar}$, $v_{\text{áramlás}}=1\text{ ml/min}$

Látható, hogy mind az öt katalizátor hatékonyak bizonyult a klórbenzol hidrodehalogénezésében. A kisebb koncentrációjú oldatoknál a vártak megfelelően nagyobb konverziókat kaptam. A két leghatékonyabb katalizátornak a Pd@DIAION HPA25 és a Pd@DIAION PA308/L bizonyult, 0,01 mol/dm³ oldatoknál mindkét esetben 70% feletti átalakulás történt. A korábban már tárgyalt 3. táblázat tartalmazza a gyanták tulajdonságainak összehasonlítását, melyben látható, hogy a DIAION HPA25 és DIAION PA308/L anioncserélő gyanták nagyon hasonló tulajdonságokkal rendelkeznek: mindkettő kvaterner alkilamin funkciós csoportot tartalmaz, erősen bázikusak, mátrixuk pedig porózus polisztirol-divinilbenzol.

A klórbenzol oldatok hidrodehalogénezésének további szempontja volt, melyet vizsgáltam, hogy hogyan befolyásolja a konverziót, ha a klórbenzolt nem kizárólag abszolút etanolban oldjuk fel, hanem az elegy tartalmaz toluolt, illetve vizet. Ezekre azért tértem ki, mert talajszennyezések vizsgálata esetén az elválasztás szerves oldószeres extrakcióval történhet többek között, melyben az oldószer lehet a toluol. Ezen kívül a talajminta nagy

valószínűséggel nem vízmentes, emiatt a víz hatását is vizsgálni szerettem volna. A reakciókat háromféle katalizátoron néztem meg: a 10%-os Pd/C, valamint a 4,3%-os Pd@DIAION PA308/L, és Pd@DIAION HPA 25.

5.3. Klórbenzol hidrodehalogénezése toluol:etanol = 1:1 arányú elegyben

A mérésekhez 0,01 mol/dm³ koncentrációjú klórbenzol oldatokat készítettem, melyben az oldószer 1:1 arányban toluol és etanol volt. 80 °C-on, 10 bar hidrogén nyomáson és 1 ml/min áramlási sebességet alkalmazva mindhárom katalizátorral megvizsgáltam a hidrodehalogénezési reakciót. A 10. táblázatban összefoglaltam az így kapott konverziókat.

10. táblázat: Toluoltartalmú klórbenzol oldatok hidrodehalogénezése

Katalizátor	Konverzió (%)
Pd/C 10%	13
Pd@DIAION PA308/L	20
Pd@DIAION HPA 25	12

Reakciókörülmények: $c_{\text{klórbenzol}}=0,01 \text{ mol/dm}^3$, $m_{\text{kat}}(\text{Pd@gyanta})=0,1\text{g}$, $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2}=10 \text{ bar}$,
 $v_{\text{áramlás}}=1 \text{ ml/min}$

A táblázatból látható, hogy a konverziók nagymértékben visszaestek a korábbi, csak etanolos törzsoldatokhoz képest, hiszen 70% -100% körül volt az átalakulás, ezzel szemben 50% toluol alkalmazáskor csupán 10-20% között változnak a konverzióértékek. Így levonható az a következtetés, hogy a toluol nem javítja, hanem jelentősen rontja a hidrodehalogénezés mértékét. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy a klórbenzol és a toluol is aromás vegyületek, ezért a toluol versengő adszorpció révén a szubsztrátumot leszoríthatja, így kisebb lesz a konverzió.

5.4. Víztartalmú klórbenzol oldat hidrodehalogénezése

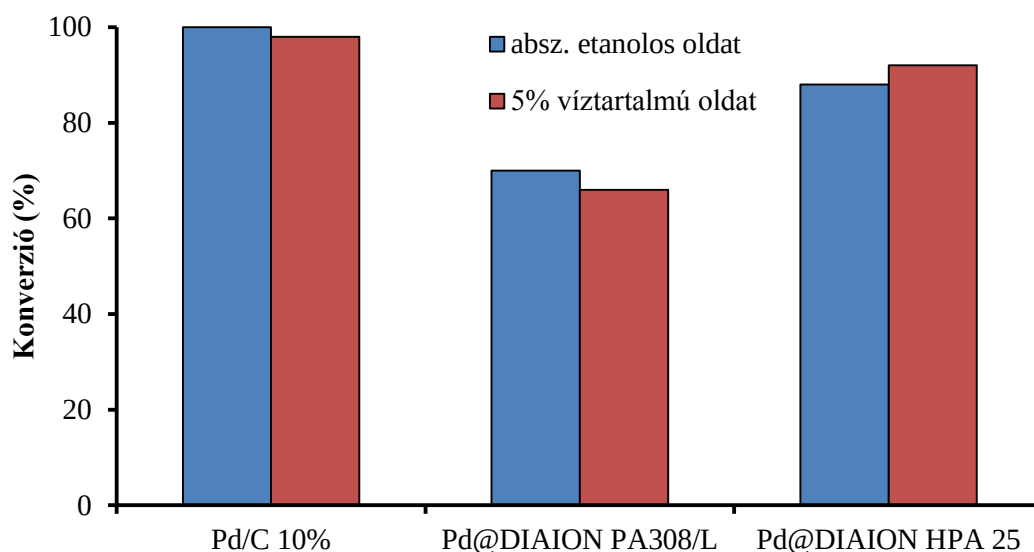
A mérésekhez 0,01 mol/dm³, 5%-os víztartalmú klórbenzol oldatot készítettem absz. etanolban. 80 °C-on, 10 bar hidrogén nyomáson és 1 ml/min áramlási sebességet alkalmazva mindhárom katalizátorral vizsgáltam a reakciót ez esetben is. A következő táblázatban összefoglalt eredményeket kaptam (11. táblázat).

11. táblázat: 5% víztartalmú klórbenzol oldatok hidrodehalogénezése

Katalizátor	Konverzió (%)
Pd/C 10%	98
Pd@DIAION PA308/L	66
Pd@DIAION HPA 25	92

Reakciókörülmények: $c_{\text{klórbenzol}}=0,01 \text{ mol/dm}^3$, $m_{\text{kat}}(\text{Pd@gyanta})=0,1\text{g}$, $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2}=10 \text{ bar}$,
 $v_{\text{áramlás}}=1 \text{ ml/min}$

Ahhoz, hogy szemléletesebb legyen a csak absz. etanolos és 5% víztartalmú oldatok konverziójának különbsége, a méréseket oszlopdiagramon ábrázoltam (11. ábra). Látható, hogy a víztartalom egy esetben 4%-kal növelte a konverziót, míg két katalizátornál 2, illetve 4%-kal visszaesett a termékképződés mértéke. Ezeknek a méréseknek értelmezésekor az a magyarázat tűnt legvalószínűbbnek, hogy a katalizátorok aktivitása fokozatosan csökken a felhasználások számának növekedésével. Így az összes katalizátor esetében valószínűleg már egy többször használt, így sokkal kevésbé aktív katalizátorral dolgoztam, mint a mérések elején.

**11. ábra: Absz. etanolos és 5% víztartalmú klórbenzol oldatok hidrodehalogénezése**

Reakciókörülmények: $c_{\text{klórbenzol}}=0,01 \text{ mol/dm}^3$, $m_{\text{kat}}(\text{Pd@gyanta})=0,1\text{g}$, $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2}=10 \text{ bar}$,
 $v_{\text{áramlás}}=1 \text{ ml/min}$

Ennek a felvetésnek a megerősítésére a katalizátorokkal újramértem $0,04 \text{ mol/dm}^3$ klórbenzol oldat konverzióját $80 \text{ }^\circ\text{C}$ -n, 10 bar hidrogén nyomáson, 1 ml/min áramlási sebességet alkalmazva, hogy összehasonlíthassam az 1 hónappal korábban kapott, ugyanazon

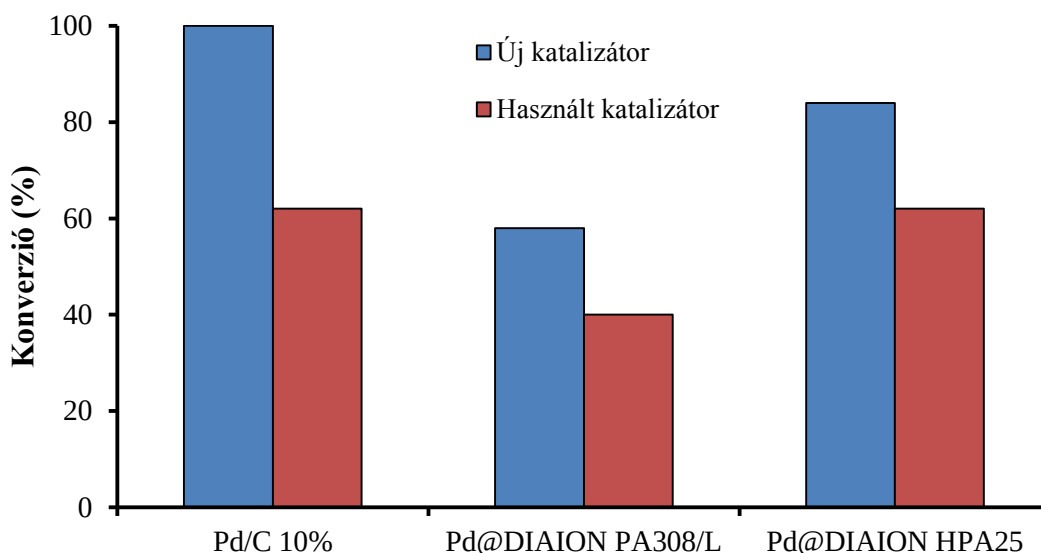
paraméterek között mért értékekkel. A következő eredményekre jutottam a mérések után (12. táblázat):

12. táblázat: Új és 1 hónapja használt Pd/C katalizátor aktivitásának összehasonlítása

Katalizátor	Konverzió új katalizátorral	Konverzió használt katalizátorral
Pd/C 10%	100	62
Pd@DIAION PA308/L	58	40
Pd@DIAION HPA 25	84	62

Reakciókörülmények: $c_{\text{klórbenzol}}=0,04 \text{ mol/dm}^3$, $m_{\text{kat}}(\text{Pd@gyanta})=0,1\text{g}$, $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2}=10 \text{ bar}$,
 $v_{\text{áramlás}}=1 \text{ ml/min}$

Az adatokat oszlopdiagram formájában foglaltam össze a 12. ábrán. A diagramból nagyon jól látható, hogy a katalizátorok aktivitása a használat során jelentősen visszaesett, legnagyobb mértékben a Pd/C katalizátornál, ott közel 40%-os a visszaesés, a gyantákra rögzített katalizátorok esetén 18-22%-os visszaesés van. Mindezek után a víztartalmú oldatok konverziója úgy értelmezhető, hogy az 5% víztartalom javította a termékképződés mértékét, még ha ez a katalitikus aktivitás csökkenése miatt nem is látszik egyértelműen a diagramból. Azonban hogy erről teljes mértékben meggyőződünk, mindenképpen a mérések ismétlését igényli új katalizátorok alkalmazásával.



12. ábra: Új és 1 hónapja használt katalizátorok aktivitásának összehasonlítása

Reakciókörülmények: $c_{\text{klórbenzol}}=0,01 \text{ mol/dm}^3$, $m_{\text{kat}}(\text{Pd@gyanta})=0,1\text{g}$, $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2}=10 \text{ bar}$,
 $v_{\text{áramlás}}=1 \text{ ml/min}$

Arra, hogy a víztartalom növeli a konverziót, megerősítést találtam Xia és munkatársai cikkében, akik klórfenol hidrodehalogénezését végezték palládiumtartalmú katalizátorral,

különböző összetételű oldószerkelegyek használatával [12]. Kutatásuk szerint a víz koncentrációjának növelése a konverzió növekedésével járt együtt. Ez azzal magyarázható, hogy a hidrodehalogénezés folyamatának egyik mellékterméke HCl, amely a katalizátort dezaktiválni képes. Ha a szubsztrátumoldat csak szerves oldószert, például etanolt tartalmaz, akkor a keletkező HCl nem képes leoldódni a katalizátor felszínéről, így akadályozva a reakciót. Ha azonban a szubsztrátumoldat vizet tartalmaz, az elősegíti a HCl leoldását a katalizátorról, és így jobb konverzió érhető el.

5.5. Klóracetofenon oldatok hidrodehalogénezése

A munkám hátralévő részében különböző, az aromás magon halogénezett klóracetofenon oldatok hidrodehalogénezését végeztem. 0,01 mol/dm³ *orto*-, *meta*-, és *para*-klóracetofenon oldatokat használtam a mérésekhez, valamint a két legaktívabbnak bizonyult katalizátort alkalmaztam: a kereskedelmi forgalomban kapható 10% Pd/C-t, és a kutatócsoportban készített 4,3% Pd@DIAION HPA25-t.

Klóracetofenon oldatok hidrodehalogénezése 10%-os Pd/C katalizátorral

Orto-, *meta*- és *para*-klóracetofenon oldatot hidrodehalogéneztem 10%-os Pd/C katalizátor alkalmazásával. Az értékelés után a következő táblázatban összefoglalt eredményeket kaptam (13. táblázat).

13. táblázat: Klóracetofenon oldatok hidrodehalogénezése 10%-os Pd/C katalizátorral

Szubsztrátum	Összkonverzió (%)	Acetofenon (%)	Etil-benzol (%)
<i>orto</i> -Cl-acetofenon	100	0	100
<i>meta</i> -Cl-acetofenon	100	12	88
<i>para</i> -Cl-acetofenon	100	21	79

Reakciókörülmények: $c_{\text{klóracetofenon}}=0,01 \text{ mol/dm}^3$, $m_{\text{kat}}(\text{Pd/C})=0,1\text{g}$, $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2}=10 \text{ bar}$,
 $v_{\text{áramlás}}=1 \text{ ml/min}$

Látható, hogy a katalizátor mindhárom vegyületnél 100%-os konverziót produkált, viszont a keletkezett termékek aránya kismértékben eltér. Az *orto*-klóracetofenon esetében 100%-ban etil-benzol keletkezett, míg a *meta*- és *para*-klóracetofenon esetében a reakció már nem volt teljesen szelektív, megjelent az acetofenon is.

Elmondható, hogy a 10% Pd/C katalizátor rendkívül eredményes klóracetofenon hidrodehalogénezésében, 100%-os konverziót értem el vele, azonban a reakció *meta*- és *para*-helyzetben szubsztituált acetofenon esetén nem volt szelektív.

Klóracetofenon oldatok hidrodehalogénezése Pd@DIAION HPA25 katalizátorral

Az előző mérést megismételtem ugyanazokkal a szubsztrátumokkal, ugyanolyan paraméterek között, de ez alkalommal a Pd@DIAION HPA25 katalizátort használtam hozzá. A táblázatban összefoglalt mérési eredményeket kaptam (14. táblázat).

Elmondható a mérésekről, hogy ez a katalizátor is nagyon jól teljesít a klóracetofenon hidrodehalogénezésében, csupán alig 1-2%-kal elmaradva a Pd/C-től. Itt azonban a reakcióban szelektíven etil-benzol keletkezett.

14. táblázat: Klóracetofenon oldatok hidrodehalogénezése Pd@DIAION HPA25 katalizátorral

80 °C-on			
Szubsztrátum	Összkonverzió (%)	Acetofenon (%)	Etil-benzol (%)
<i>orto</i> -Cl-acetofenon	99	0	100
<i>meta</i> -Cl-acetofenon	99	0	100
<i>para</i> -Cl-acetofenon	98	0	100

Reakciókörülmények: $c_{\text{klóracetofenon}}=0,01 \text{ mol/dm}^3$, $T=80 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2}=10 \text{ bar}$, $v_{\text{áramlás}}=1 \text{ ml/min}$

Vizsgálni szerettem volna, hatással van-e ebben az esetben a termékarányra a hőmérséklet változtatása, pontosabban azt, hogy a hőmérséklet csökkentése eltolja-e a termékarányt az acetofenon irányába valamilyen mértékben. Ezért megismételtem a méréseket mindhárom oldattal, ezúttal 30 °C-on (15. táblázat).

15. táblázat: Klóracetofenon oldatok hidrodehalogénezése Pd@DIAION HPA25 katalizátorral

30 °C-on			
Szubsztrátum	Összkonverzió (%)	Acetofenon (%)	Etil-benzol (%)
<i>orto</i> -Cl-acetofenon	78	0	100
<i>meta</i> -Cl-acetofenon	63	0	100
<i>para</i> -Cl-acetofenon	60	0	100

Reakciókörülmények: $c_{\text{klóracetofenon}}=0,01 \text{ mol/dm}^3$, $T=30 \text{ °C}$, $p_{\text{H}_2}=10 \text{ bar}$, $v_{\text{áramlás}}=1 \text{ ml/min}$

A kapott eredményeket értelmezve elmondható, hogy a reakció szelektivitását nem befolyásolta a hőmérséklet csökkentése, ugyanúgy az etil-benzol volt a reakció kizárólagos terméke, viszont amint az várható volt, a konverziót jelentősen rontotta. Látható, hogy a három izomer közül az *orto*-származék adja a legnagyobb konverziót, a *para*-származék pedig a legkisebbet.

6. Összefoglalás

Klórbenzol és klóracetofenon hidrodehalogénezését tanulmányoztam H-Cube[®] folyamatos áramlású mikroreaktorban.

A klórbenzol hidrodehalogénezését különböző hőmérsékleten, nyomáson, áramlási sebességen, valamint eltérő koncentrációjú oldatokkal vizsgáltam 10% Pd/C katalizátorral. A konverzió értéke a hőmérséklet növelésével nőtt, viszont 80 °C felett a katalizátor aktivitása nem nőtt tovább. Áramlási sebességgel fordítottan arányos volt a konverzió, azonban a nyomástól nem függött az értéke az adott körülmények között. A koncentrációfüggés vizsgálatakor csökkenő koncentrációval egyre nagyobb konverziót tapasztaltam. 0,04 mol/dm³ szubsztrátum koncentráció alatt megjelent a termékelegyben a ciklohexán, és a csökkenő koncentrációval egyre nagyobb mennyiségben képződött. Katalizátorok összehasonlításakor mind a kereskedelmi forgalomban kapható, mind a kutatócsoport által készítették eltérő mértékben, de képesek voltak a klórbenzol hidrodehalogénezésére. A két legjobbnak a 10% Pd/C és a 4,3 % Pd@DIAION HPA25 bizonyult: 0,01 mol/dm³ klórbenzol oldatok esetében mindkettő 80% feletti konverziót produkált. Toluol tartalmú etanolos oldatok esetében a konverzió jelentősen visszaesett, 10-20% közötti konverzió értékeket kaptam. 5% víztartalmú etanolos oldatok konverzióját összehasonlítva az absz. etanolos oldatokéval azt tapasztaltam, hogy valószínűleg elősegíti a terméké alakulást a víztartalom növelése, de ennek megerősítése további méréseket igényel.

Az aromás magon halogénezett klóracetofenon hidrodehalogénezéséről elmondható, hogy mindkét kipróbált katalizátorral magas konverzióértéket kaptunk, közel egyformán teljesítettek a reakciókban. Míg a 10% Pd/C katalizátorral acetofenon-etil-benzol termékelegyet kaptam, addig a 4,3 % Pd@DIAION HPA25 katalizátorral szelektíven etil-benzol képződött, alacsony és magas hőmérsékleten egyaránt. Az *orto*-, *meta*-, és *para*-izomerek kismértékben eltérően reagáltak a reakciókban. Az *orto*-klóracetofenon minden esetben, bár nem sokkal, de a legnagyobb konverziót produkálta, valamint katalizátortól függetlenül kizárólag etil-benzol keletkezett termékként.

A dolgozatban elért eredmények egy része bemutatásra került a 48. Komplexkémiai Kollokviumon 2014. május 28-30 között Siófokon egy előadás keretein belül: **„Hidrodehalogénezés anioncserélőre rögzített palládium katalizátorokkal”** Czégéni Csilla Enikő, Kovács Henrietta, Joó Ferenc.

7. Köszönetnyilvánítás

Őszinte tisztelettel és hálával szeretnék köszönetet mondani Dr. Czégéni Csilla Enikő tudományos segédmunkatársnak, hogy munkám során végig hasznos tanácsokkal látott el, és mindig fordulhattam hozzá. Köszönöm, hogy nagy türelemmel segített minden esetben, ha problémám volt.

Tisztelettel köszönöm Prof. Dr. Joó Ferencnek, hogy ezt a dolgozatot a DE-TTK Fizikai Kémiai Tanszékén készíthettem el. Hálás vagyok a hasznos tanácsaiért, a javaslatai mindig a helyes irányba tereltek.

Köszönettel tartozom Dr. Horváth Henrietta tudományos főmunkatársnak és Dr. Papp Gábor tudományos munkatársnak, hogy mindig bátran fordulhattam hozzájuk, ha kérdéseim voltak.

Megköszönöm Kónya-Ábrahám Anitának és Dr. Kiss Attilának a GC-MS mérésekhez nyújtott nagy segítségüket, valamint Gombos Rékának az IR spektrum felvételénél való segítségét.

Köszönettel tartozom a Fizikai Kémiai Tanszék minden dolgozójának, hogy bármilyen kérdésemmel bizalommal fordulhattam hozzájuk.

A kutatás az OTKA (K 101372) és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.



8. Irodalomjegyzék

- [1] Torma Krisztián Gábor: Hidrogénezési reakciók H-Cube[®] mikroreaktorban, Szakdolgozat. **2010**, Debreceni Egyetem
- Hargitay Csilla: Heterogén katalitikus dehalogénezés Ru/C katalizátorral H-Cube[®] mikroreaktorban, Szakdolgozat. **2012**, Debreceni Egyetem
- Erli Henrietta: Heterogén katalitikus dehalogénezés szilárd hordozón rögzített Rh katalizátorral H-Cube mikroreaktorban, Szakdolgozat. **2011**, Debreceni Egyetem
- [2] M. Azizian, I. Marshall, S. Behrens, A. Sporman, L. Semprini: *Journal of Contaminant Hydrology* 113 **2010**, 77-92.
- [3] I. Anusiewicz, T. Janiak, J. Okal: *Catalysis Communications* 11 **2010**, 797–801.
- [4] C. Chen, H. Chen: *Applied Catalysis A: General* 260 **2004**, 207–213.
- [5] R. J. Rahaim Jr., R. E. Maleczka Jr.: *Organic Letters* 13 **2011**, 4584–587.
- [6] www.thalesnano.com
- [7] F. Joó, M. T. Beck: *Journal of Molecular Catalysis*, 24 **1984**, 135-145.
- [8] C. Moreno-Marrodan, P. Barbaro: *Green Chemistry* 16 **2014**, 3434-3438.
- [9] T. Hattori, A. Tsubone, Y. Sawama, Y. Monguchi, H. Sajiki: *Tetrahedron* 70 **2014**, 4790-4798.
- [10] A. Wołowicz, Z. Hubicki: *Chemical Engineering Journal* 152 **2009**, 72–79.
- [11] T. Janiak, J. Błazejowski: *Applied Catalysis A: General* 271 **2004**, 103–108.
- [12] C. Xia, Y. Liu, S. Zhou, C. Yang, S. Liu, J. Xu, J. Yu, J. Chen, X. Liang: *Journal of Hazardous Materials* 169 **2009**, 1029–1033.