

钯铁双金属体系还原脱氯水中二氯苯同分异构体

谢凝子, 邱 罡, 陈少瑾

(韩山师范学院环境化学应用技术研究所, 广东 潮州 521041)

摘要:采用 Pd/Fe 双金属体系在常温常压下对二氯苯的 3 种同分异构体进行了快速催化还原脱氯的研究。通过原始污染物和产物的变化,重点考察取代基位置以及 pH 值等因素对脱氯反应的影响。结果表明,反应条件一致时,氯取代基位置对脱氯有一定的影响。还原脱氯的速率 1,2-DCB>1,3-DCB>1,4-DCB。酸性环境有利于二氯苯脱氯。二氯苯在催化脱氯的过程中依次脱氯成为氯苯和苯。当二氯苯类化合物浓度约为 0.45 mmol·L⁻¹,0.03% Pd/Fe 加入量为 1 g·40 mL⁻¹ 氯苯,25 °C 条件下,经过 90 min 反应,3 种二氯苯的还原率均在 80% 以上。

关键词: 钯 / 铁双金属; 零价铁; 还原脱氯; 二氯苯

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)02-0758-04

Reductive Dechlorination of the Three Isomers of Dichlorobenzene in Water by Pd/Fe Bimetal

XIE Ning-zi, QIU Gang, CHEN Shao-jin

(Research Institute of Environmental Chemistry and Technology, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China)

Abstract: Pd/Fe bimetal catalysts were utilized for the reductive dechlorination of the isomers of dichlorobenzene (DCB) in aqueous medium at ambient temperature and pressure. Factors influencing the removal of chlorinated dichlorobenzene were studied by the contrast of original pollutant and product. Batch experiments demonstrated the differences in the observed rate coefficients for the dechlorination reaction of the three isomers of DCB. The positions of chlorine on the benzene ring and the initial pH seemed to affect the rates of the dechlorination, with the rates of 1,2-DCB > 1,3-DCB > 1,4-DCB under almost identical conditions and acidic environment tended to facilitate the dechlorination reaction. GC-MS data revealed that chlorobenzene was the stable dechlorination intermediate, which was further dechlorinated to benzene as the final product. Dechlorination efficiency of all three isomers reached as high as 80% when one gram of the Pd/Fe catalysts containing 0.03% Pd by weight was added to 40 ml of the solution and allowed to react for 90 min at 25 °C.

Keywords: Pd/Fe bimetal; zero-valent iron (ZVI); reductive dechlorination; dichlorobenzene (DCB)

氯苯类化合物被广泛地应用于化工、纺织、电子、医药和制造等工业。在生产和使用过程中一旦进入环境,则易在生物体中富集,威胁生态系统,并通过食物链对人体造成危害。同时二氯苯具有强烈的刺激作用,长期接触会对人体的皮肤、结膜和呼吸器官产生危害,并可引起急性或慢性神经障碍。因此,二氯苯(dichlorobenzene, DCB)的 3 种同分异构体均被列为美国 EPA 优先控制污染物(priority pollutants),1,2-DCB 和 1,4-DCB 也是我国的优先控制污染物。

因此,有必要对这类污染物污染的环境体系进行“修复”。

近年来发展起来的零价铁还原脱氯技术为水中多氯有机物的处理提供了一种新的途径^[1-4],即采用化学还原法脱除多氯有机物中的氯元素,使其变成氯离子,多氯有机物变成母体烃类,以达到无毒或低毒的目的。零价铁与其他金属组成双金属体系,能够取得更好的脱氯效果。将零价金属与微生物联合处理氯代有机污染物,先用化学方法降低污染物毒性,使其生物可利用性增加,从而利用微生物完全降解有机污染物。纳米级的零价金属颗粒可增大反应的表面积,提高反应效率,可取得更好的脱氯效果^[5-7]。在本研究中利用 Pd/Fe 双金属对二氯苯的 3 种同分异构体

收稿日期:2007-04-26

基金项目:广东省科技攻关项目(2003C32910)

作者简介:谢凝子(1981—),女,广东潮州人,硕士,研究实习员,主要从事有机氯化物降解研究。

通讯作者:陈少瑾 E-mail: sschen@hstc.edu.cn

进行了脱氯研究,通过原始污染物和产物的变化,重点考察取代基位置即结构对脱氯反应的影响,为地下水及废水中含氯芳香烃化合物的催化还原脱氯提供理论依据。

1 材料与方法

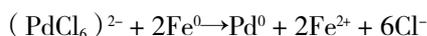
1.1 材料

1,2-二氯苯(1,2-DCB),1,3-二氯苯(1,3-DCB),1,4-二氯苯(1,4-DCB)均为化学纯,购自上海国药集团;还原铁粉(AR,上海国药);氯化钯(99.5%,贵研铂业股份有限公司);其他试剂均为市售分析纯级试剂。

气相色谱-质谱联用仪(6890N GC-5973N MSD,美国Agilent公司)、全温空气摇床(QYC系列,上海福玛实验设备有限公司)、离心机等。

1.2 方法

Pd/Fe催化剂的制备:称取一定量的铁粉,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸洗涤以除去表面氧化层,再用去离子水冲洗至中性。在铁粉中加入配好的氯化钯溶液,发生以下反应:



反应过程应充分搅拌。将制好的钯/铁催化剂用去离子水充分清洗后除去水分,待用。

脱氯反应:在反应瓶中放入1 g钯/铁催化剂,加入40 mL氯苯水溶液,用Agilent胶垫封好。于恒温摇床 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 振荡。定期用注射器取1 mL样品,环己烷1.5 mL萃取后GC-MS分析。

GC-MS分析条件:色谱柱类型:HP-5MS柱, $0.25 \text{ mm} \times 30 \text{ m} \times 0.25 \mu\text{m}$;不分流进样 $1 \mu\text{L}$,载气He,流量为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样口温度 150°C ;升温程序:起始

温度 65°C ,停留3 min,以 $25^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 165°C ;MSD离子碎片扫描范围:20~230。

理论计算:本研究中的3个二氯苯的分子结构初步几何优化以及MOPAC计算使用美国CambridgeSoft公司出版的ChemOffice Ultra完成,密度泛函理论(density functional theory, DFT) B3LYP计算借助美国高斯公司出版的Gaussian 03W实现,所采用的基组为6-311+G(2d,p)。质子亲和力(Proton Affinity, PA)是体系增加一个质子后能量的变化,计算方法为分子与在其基础上增加一个质子后体系能量的差异。电子亲和力(Electron Affinity, EA)指体系增加一个电子后能量的变化,计算方法为中性分子和其阴离子的能量差。所有PA和EA计算均通过DFT频率、零点能修正。

2 结果与讨论

2.1 脱氯反应实验产物分析

图1是GC-MS分析1,3-DCB反应60 min时液相样品萃取物的总离子(TIC)图谱和(MS)质谱图,1,2-DCB和1,4-DCB的图谱非常相似。通过检索美国国家标准与技术局提供的质谱图库表明,二氯苯在Pd/Fe的作用下均先转化为氯苯。另外,通过对反应容器顶空气体的检测,可以检测到苯的含量随反应的进行而增加。说明Pd/Fe对二氯苯的催化脱氯反应是分步进行的:二氯苯先脱下一个氯成为氯苯,然后再进一步由氯苯脱氯成为苯。但从图1中气相色谱图可见,反应过程液相中中间产物氯苯的含量较低,这可能是由于脱氯反应是在Pd/Fe金属的表面进行的,当二氯苯脱氯形成氯苯后,大部分氯苯留在Pd/Fe金属表面继续脱氯成为苯,只有少量的氯苯离开金属表面

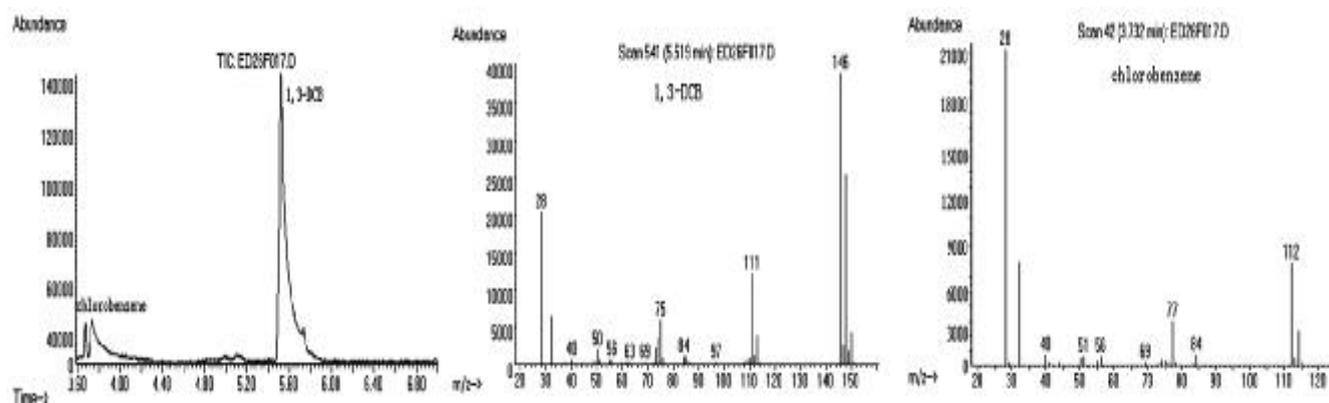


图1 1,3-DCB及其脱氯产物氯苯的总离子色谱图和质谱图

Figure 1 The total ion chromatogram and mass spectra of 1,3-DCB and its dechlorinated product CB

回到液相中。

2.2 氯取代基位置对脱氯速率的影响

如表 1 所示,即在相同的实验条件下,二氯苯的 3 种同分异构体的估算脱氯速率为 1,2-DCB>1,3-DCB>1,4-DCB。对二氯苯的 3 种异构体而言,不同的构型由于稳定性差异使其被还原的几率不同,因而还原能力也表现出差异。对于 1,2-二氯苯,由于受空间效应的影响,稳定性是 3 种化合物中最小的,所以更易接受电子而还原。

表 1 二氯苯的反应速率常数和半衰期

Table 1 The observed kinetic coefficients K_{obs} and half lives for the three DCBs

Chemicals	K_{obs}	$T_{1/2}/\text{min}$
1,2-DCB	0.030 8	22.50
1,3-DCB	0.023 3	29.75
1,4-DCB	0.021 6	32.09

理论计算得到 1,2-DCB, 1,3-DCB, 1,4-DCB 的质子亲和力 (PA) 和电子亲和力 (EA), 见表 2。这 3 种同分异构体的电子亲和力均呈负值, 说明脱氯的机理不是简单的加电子还原。苯环上的取代基例如卤素特别是氯有减活苯的亲电取代作用, 并且苯环上已有的氯基团导致亲电取代的产物以邻、对位为主^[8], 此 3 种二氯苯的质子亲和力以 1,4-DCB 为最高, 1,2-DCB 次之, 1,3-DCB 最低, 与苯的亲电取代反应似乎一致。所以, 二氯苯的还原脱氯过程可能是以质子的攻击开始, 于形成带正电荷的苯中间产物获得电子而终, 其结果是氢取代了氯, 氯原子再获得另外一个电子而成为氯离子。表 1 所示脱氯速率估算有一定误差, 从图 2 可以看出尽管 1,4-DCB 的起始浓度较低而导致反应速率降低, 但是其反应后浓度却跟 1,2-DCB 差不多, 比较能支持这一理论解释。

表 2 二氯苯的质子亲和力和电子亲和力

Table 2 PA and EA of the three DCBs

Chemicals	质子亲和力 PA/ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	电子亲和力 EA/ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
1,2-DCB	169.33	-6.54
1,3-DCB	161.33	-5.04
1,4-DCB	170.10	-4.26

将实验结果与魏东斌等^[9]使用 MOPAC97 计算得到的 3 种化合物的 E_{LUMO} 、 E_{HOMO} 等量子化学参数值进行比较。他们的计算结果显示 1,2-DCB、1,3-DCB、1,4-DCB 这 3 种二氯苯最低未占据分子轨道能 (E_{LUMO}) 分别为 -0.168、-0.19、-0.243 eV。根据分子轨道理论, 与化合物氧化还原反应关系最为密切的量子

化学参数是最高占据分子轨道能 (E_{HOMO}) 和最低未占据分子轨道能 (E_{LUMO}); 其数值的大小反映了氧化还原反应中化合物得失电子的难易程度, 同时又决定了氧化还原电位的高低。对本实验而言, 二氯苯脱氯反应为还原反应, 则量子化学参数 E_{LUMO} 与还原反应的关系要比 E_{HOMO} 与还原反应的关系更为密切; 同时根据理论计算得知, 氯苯类化合物的还原电位与其分子最低未占据轨道能量 E_{LUMO} 呈负相关。那么如果化合物的 E_{LUMO} 越低, 则该空轨道越容易接受外来电子, 化合物也就容易被还原。相应地, 我们用 DFT B3LYP 计算出 E_{LUMO} 值, 1,2-DCB、1,3-DCB、1,4-DCB 分别为 -1.12、-1.18、-1.20 eV, 大小排序与实验结果基本一致。由实验结果与理论计算结果比较可以看出, 在 Pd/Fe 过量的情况下, 脱氯率不单受还原电位影响, 还跟质子亲和力等其它因素有关。氯取代基位置对二氯苯的脱氯有一定的影响。经过 90 min 反应, 1,2-DCB, 1,3-DCB, 1,4-DCB 的还原率分别为: 90.90%, 80.97% 和 86.44%。

2.3 反应初始 pH 值对脱氯反应的影响

图 3 是在 0.03% Pd/Fe 用量 1 g, 反应时间 30 min 的情况下, 得出反应初始 pH 值对二氯苯降解脱氯影响的柱状图。可以看出, 初始 pH 值对二氯苯的 3 种同分异构体的影响是一致的。即酸性条件下降解率最

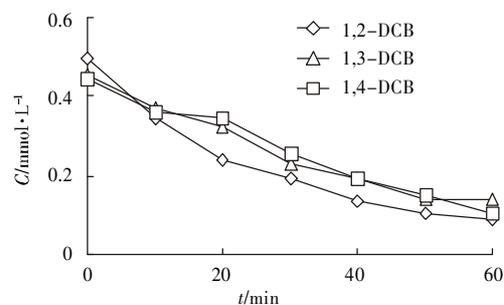


图 2 二氯苯浓度随反应时间的变化

Figure 2 The decline of dichlorobenzene concentrations with time

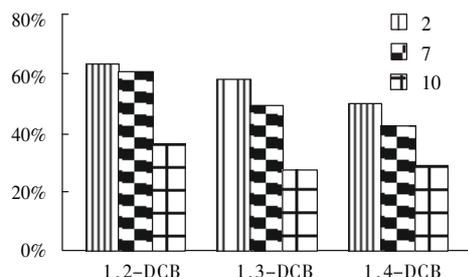
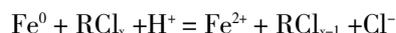


图 3 初始 pH 值对还原率的影响

Figure 3 Effects of initial pH on the dechlorination efficiency

高;中性条件下次之;碱性条件下较差。其原因是反应体系中主要发生了如下还原脱氯反应:



可见 H^+ 是 Fe^0 还原脱氯二氯苯,加氢使其生成氯苯、苯过程中的反应物。

酸性条件下有较多的 H^+ ,并且由于低 pH 加速了铁的腐蚀,并且产生 H_2 。 Pd 是良好的加氢催化剂,对反应体系中的氢有很强的吸附作用,使 H_2 参与了还原降解 DCB 及中间产物氯苯。



同时在低 pH 条件下,催化剂的表面不容易形成氢氧化铁或碳酸铁的钝化层,也有利于还原脱氯反应的进行。可见,偏酸的环境促进反应进行。

而在碱性条件下,随着 pH 值升高, H^+ 浓度降得非常低,由 Fe^0 腐蚀反应生成的铁离子转化为氢氧化铁等沉淀,附着在零价铁表面从而产生电子传递障碍,抑制了还原脱氯反应的继续进行;同时由于水中还存在着溶解氧,在碱性环境下容易发生反应: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$,所以 Fe^0 释放的电子很容易被 O_2 得到,所以在高 pH 值条件下,导致了还原脱氯效率的下降;并且由于反应: $\text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 而生成的 H^+ 也会立即与 OH^- 结合成水,还原脱氯反应很难进行。

3 结论

(1)二氯苯在 Pd/Fe 双金属的作用下的脱氯是逐级实现的,3 种同分异构体都是先脱去一个氯成为氯苯,再继续脱氯成苯。脱氯反应主要在 Pd/Fe 双金属表面进行。

(2)氯取代基的空间位置,即结构对二氯苯脱氯的影响是存在的。1,2-DCB 所受影响最大,邻位氯较容易脱去。

(3)初始 pH 值对二氯苯的 3 种同分异构体的影响一致:酸性条件下脱氯效果最佳,中性次之,碱性最差。但出于环境保护等实际情况考虑,采用略偏酸性反应体系为宜。

参考文献:

- [1] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 2045-2053.
- [2] Grittini C, Malcomson M, Fernando Q, et al. Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 2898-2900.
- [3] Schlimm C, Heitz E. Development of a waste water treatment process: reductive dehalogenation of chlorinated hydrocarbons by metals [J]. *Environmental Progress*, 1996, 15(1): 38-47.
- [4] 吴德礼, 马鲁铭, 等. 氯代有机物脱氯时 pH 值变化影响因素的研究 [J]. *工业用水与废水*, 2004, 35(5): 43-46.
- [5] Heidrun Rosenthal, Lorenz Adrian, Martin Steiof. Dechlorination of PCE in the presence of Fe^0 enhanced by a mixed culture containing two *Dehalococcoides* strains[J]. *Chemosphere*, 2004, 55: 661-669.
- [6] Kao C M, Wu M J. Enhanced TCDD degradation by Fenton's reagent preoxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, B74: 197-211.
- [7] Bao-Wei Zhu, Teik-Thye Lim, Jing Feng. Reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene with palladized nanoscale Fe^0 particles supported on chitosan and silica[J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 1137-1145.
- [8] McMurry J, Chapter 16 chemistry of benzene: electrophilic aromatic substitution. *Organic Chemistry*, Second Edition 1988 [B]. Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, California, USA.
- [9] 魏东斌, 胡红营, 等. 氯代芳香组化合物电化学还原特性的测定及 QSPR 研究 [J]. *环境科学*, 2003, 24(2): 19-22.