

KATALYTICKÁ HYDROGENOLÝZA CHLOROVANÝCH LÁTEK NA SULFIDICKÝCH KATALYZÁTORECH

JIRÍ FRIMMEL

Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,
Rozvojová 135, 165 02 Praha 6*

Došlo dne 24.X. 1996

Obsah

1. Úvod
2. Heterogenně katalyzovaná hydrogenolýza chlorovaných látek
3. Aktivita sulfidických katalyzátorů
4. Selektivita katalyzátorů
5. Stabilita sulfidů
6. Závěr

1. Úvod

Chlorované organické látky jsou významnou skupinou chemických sloučenin, silně pronikajících do životního prostředí. S ohledem na jejich rezistenci a produkované objemy patří mezi nejsledovanější polutanty. To je dáno tím, že u některých byla jejich toxicita prokázána, mnohé další jsou z ní podezřívány^{1,2}. Proto se projevuje velká snaha minimalizovat jejich pronikání a zajistit zneškodnění těchto látek dosud skladovaných. Přehled chemických metod detoxifikace materiálů obsahujících PCB podal Hetflejš².

Z řady zveřejněných postupů zneškodnění chlorovaných látek je výhodnou jejich katalytická hydrodechlorace (HDC).

Problematikou dechlorace prostřednictvím katalytické hydrogenolýzy na hydrorafinačních katalyzátorech se nedávno zabýval Novák³. Tento příspěvek zčásti navazuje na zmíněný přehled, doplňuje jej a rozšiřuje o pohled na HDC z hlediska vybraných charakteristik katalyzátorů.

2. Heterogenně katalyzovaná hydrogenolýza chlorovaných látek

Vazba C-Cl v chlorovaných uhlovodících je hydrogenolýzována za vzniku HCl a příslušného uhlovodíku. Obtížnost hydrogenolýzy závisí na typu uhlovodíku. Roste od alifatických k aromatickým uhlovodíkům, je ovlivněna substituenty a heteroatomy (ty mohou být také hydrogenolýzovány). Přitom je důležitá nejen jejich přítomnost, ale i poloha. Obecně je možno reakci popsat rovnicí



kde R představuje uhlovodíkový zbytek.

Dalším faktorem ovlivňujícím reakci je typ použitého katalyzátoru. V dnešní době jsou průmyslové hydrorafinační katalyzátory používány ve formě aktivní složky nanesené na vhodný nosič. Důvodem je přítomnost aktivní složky pouze na povrchu, kde je účinná, a také zvětšení povrchu jednotkového množství katalyzátoru. Tím se šetří aktivní složka, ale v případě vysokých povrchů i nosič. Ten může na druhé straně aktivně působit i v samotné reakci - jako promotor zlepšující aktivitu, selektivitu, životnost, mechanické i některé další vlastnosti katalyzátoru. V případě aktivního nosiče hovoříme o bifunkčních katalyzátorech.

Každý katalyzátor je charakterizován především svou aktivitou a selektivitou. Aktivita bývá často vyjadřována jako množství zreagované látky za jednotku času, vztažené na jednotkové množství použitého katalyzátoru - tedy jako rychlost reakce. Často je kvantifikována hodnotou rychlostních konstant kinetické rovnice použité k popisu daného systému. Praktický význam má toto vyjádření pouze v případě soustav popsanych jedinou konstantou, neboť pro více konstant je již srovnání nejednoznačné.

I jednotkové množství katalyzátoru může být vyjádřeno různě. Kromě hmotnostního vyjádření (g katalyzátoru) je možno použít i jiné ekvivalentní jednotky, např. látkového množství, množství aktivní fáze, případně měrného povrchu katalyzátoru.

* Nyní: Preciosa Crytur, s.r.o., Palackého 175, 511 19 Turnov, E-mail: frimmel@crytur.preciosa.cz

Selektivita je obvykle vyjadřována jako konverze vchozí látky na žádaný produkt resp. produkty. Pro více-
krokové reakce můžeme určovat i selektivitu k tvorbě mezipro-
duktů. Lze ji tedy vyjádřit jako poměrné zastoupení jednot-
livých reakcí probíhajících na příslušném katalyzátoru.

Pro posouzení sulfidických katalyzátorů je nutné také
znát, zda za reakčních podmínek jde skutečně o sulfidy, či
zda dochází k jejich přeměně na jiné sloučeniny.

3. Aktivita sulfidických katalyzátorů

V roce 1983 Geneste se spolupracovníky studoval hyd-
rorafinaci halobenzo[*b*]thiofenu (halo-BT) na komerčním
Co-Mo/Al₂O₃ katalyzátoru Procatalyst HR 306 za různých
tlaků a teplot⁴. Podle těchto autorů navrženého kinetické-
ho popisu (soustava následných reakcí pseudoprvního řá-
du) probíhá nejdříve dehalogenace modelové sloučeniny,
poté desulfurace, zakončená hydrogenací benzothiofenu až
na ethylbenzen. U mono(halo-BT) probíhá dehalogenace
2-Br-BT o 20 % rychleji než debromace 3-Br-BT, zatímco
u 3-C1-BT probíhala dehalogenace 3-4x pomaleji. De-
halogenace 2,3-dichloro-BT byla přibližně o řád poma-
lejší než reakce 2,3-dibromo-BT. V další práci za použití
sulfidovaného Co-Mo/Al₂O₃ a v jednom případě také
Ni-Mo/Al₂O₃ porovnali⁵ aktivitu řady modelových slou-
čenin prostřednictvím poločasu jejich hydrodehalogenace,
za experimentálně neověřeného předpokladu, že všechny
reakce jsou prvního řádu. Pro halobenzothiofenu byla opět
zjištěna preference dehalogenace před desulfurací. Při po-
rovnání sulfidovaného a nesulfidovaného Co-Mo bylo zjiš-
těno, že aktivita nesulfidovaného katalyzátoru je pro deha-
logenaci α -naftyl-bromidu o řád vyšší, než sulfidovaného.

Moreau se spolupracovníky⁶ studovali hydrogenolyzu řady
substituovaných benzenů na komerčním Ni-Mo/Al₂O₃,
Procatalyst HR 346. Stanovili reaktivitu jednotlivých deri-
vátů a zabývali se také mechanismem hydrogenolyzy. Zjiš-
tili, že konkurenční hydrogenace halogenovaného jádra
neprobíhá, přičemž debromace je asi o 1/3 rychlejší než
dechlorace a obě o řád rychlejší než defluorace. Ke kinetickému
popisu použili soubor rovnic pseudoprvního řádu. V
následující práci⁷ zaměřili pozornost na další reakce uve-
dených sloučenin, jako např. jejich hydrodesulfuraci, hyd-
rodehalogenaci, či hydrodeoxygenaci na Ni-Mo/Al₂O₃, Pro-
catalyst HR 346 a Co-Mo/Al₂O₃, Procatalyst HR 306. Ke
kinetickému popisu použili soustavy rovnic pseudoprvního
řádu. Pro oba katalyzátory byla v případě halobenzenů
hydrogenace jádra zanedbatelná. Pro Co-Mo/Al₂O₃ byla

rychlost debromace o polovinu vyšší než rychlost dechlo-
race a defluorace. V případě Ni-Mo/Al₂O₃ byla debromace
o třetinu rychlejší než dechlorace a o řád rychlejší než
defluorace. Tyto výsledky se velmi dobře shodují s před-
chozí prací⁶.

George se spolupracovníky uskutečnili hydrodehaloge-
naci polychlorbenzenů na sulfidovaném palladiu a platině
za teplot 225–450 °C a různých tlaků v plynné fázi na pev-
ném loži⁸. Hlavními produkty byly v tomto případě mono-
a dichlorbenzen. Přestože autoři získali množství údajů
o dechloraci směsi chlorbenzenů na sulfidech palladia a pla-
tiny, s ohledem na dobu trvání reakce lze tyto údaje pova-
žovat spíše za rovnovážné (minimální produkce benzenu
vzhledem k nízkému obsahu vodíku v reakčním systému).

Použití katalyzátorů založených na W, Mo a prvcích
osmé skupiny, dopovaných oxidy skupiny IA, IIA, lantha-
noidy nebo aktinoidy na různých nosičích⁹ je chráněno
firmou Exxon. Konkrétně popsány je Ni-W/Al₂O₃ dolo-
vaný La a K. Přestože podrobnější údaje o jeho aktivitě
chybí, z dosažených konverzí je patrná deaktivace kataly-
zátoru v průběhu reakce. Dechlorovány byly směsi chlor-
alkanů s alkeny. Sulfidy byly použity pro zvýšení odolnosti
katalyzátorů vůči chloru.

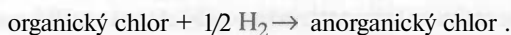
V r. 1990 publikoval Hagh společně s Allenem řadu
prací vycházejících z jeho disertace¹⁰. Ty se např. zabývají
obecně možnostmi dechlorace organických sloučenin
a existujícími průmyslovými procesy¹¹. Při testování ně-
kolika vybraných katalyzátorů ve vsádkovém reaktoru pro-
vedeném s cílem posoudit možnost jejich použití v prů-
točném reaktoru byla prokázána vyšší aktivita sulfidovaného
Ni-Mo/Al₂O₃ ve srovnání s Co-Mo/Al₂O₃ a také, že zde
nepůsobí žádné nevhodné vlivy ať už reaktoru, výplně či
rozpuštědla. V uvedené práci byly stanoveny také rych-
lostní konstanty hydrodechlorace chlorbenzenů za různých
teplot a počátečních koncentrací dichlorbenzenů a vodíku
na Ni-Mo/Al₂O₃. Stejným způsobem byla za použití Ni-
Mo/Al₂O₃ provedena dehalogenace chlorbenzenů a 1,2-
dichlorbenzenů¹². Na základě dat získaných při teplotách
od 275 do 375 °C za tlaku obvykle kolem 11 MPa byl
navržen kinetický model pro hydrodechloraci chlorbenze-
nu, získaný modifikací Langmuirovy-Hinselwoodovy ki-
netické rovnice. Ten poskytl lepší popis průběhu dehaloge-
nace. Jako rychlost určující krok byla přitom uvažována
adsorpce chlorbenzenů, která, za ustáleného stavu, je rovna
součtu rychlostí desorpce a povrchové reakce. Na tomto
základě autoři navrhli bezrozměrný parametr, jehož hodno-
ta určuje, zda rychlost řídicím krokem je adsorpce či desor-
pce chlorbenzenů. V případě, že by rychlost určujícím

krokem byla povrchová reakce, by autorem modifikovaná rovnice přešla na klasický Langmuirův-Hinselwoodův tvar.

Přítom bylo dále zjištěno, že trvalá přítomnost síry (tzv. kontinuální sulfidace) nemá prokazatelný vliv na průběh dechlorace. Mechanismus dechlorace hexachlorbenzenu za použití rychlostních konstant pseudoprvního řádu popsal Allen v další práci¹³.

Allen a Chon¹⁴ studovali konkurenční hydrodechloraci a hydrodeoxygenaci chlorfenolů na sulfidovaném Ni-Mo/Al₂O₃ za použití stejného experimentálního uspořádání jako Hagh s Allenem. Teploty se pohybovaly v rozmezí 225–300 °C. Přestože použitý tlak vodíku nebyl uveden, dá se předpokládat, že byl stejný jako v práci Hagha a Allena¹². Aktivita katalyzátoru byla popsána rychlostními konstantami pseudoprvního řádu. Autoři zjistili, že rychlost dechlorace je vyšší než deoxygenace a ta závisí současně na poloze OH skupiny (roste v řadě *ortho* < *meta* < *para*).

V poslední době se touto problematikou zabývá několik dalších pracovišť. Tak např. Gioia se spolupracovníky¹⁵ se při studiu hydrodechlorace 1,2,3-trichlorbenzenu na sulfidovaném Ni-Mo/Al₂O₃ (DHS-9A, American Cyanamid) v autoklávu za teplot 200–350 °C a tlaku 10 MPa zabývali kinetikou reakce a stanovili aktivační energie jednotlivých dechloračních kroků. K popisu použili soustavy rovnic pseudoprvního řádu. Kromě rychlostních konstant jednotlivých kroků využili i konverze „organického chloru“, tj. chloru vázaného na benzenové jádro:



Anorganický chlor byl v tomto případě vázán jako HCl. Autoři popsali proces dechlorace jednak rovnicí pseudoprvního řádu a jednak za použití řádu 1,1. Jejich rozdíl je ale nutno připsat spíše rozdílným způsobům určení rychlostní konstanty (lineární vs. nelineární regrese). Podobná data byla později zpracována pro stejný katalyzátor a stejnou sloučeninu za teplot v rozmezí 280–350 °C a tlaku 10 MPa (cit. ¹⁶). Titíž autoři navrhli model celkové dechlorace organického chloru a v návaznosti na předchozí práce vyšli při kinetickém popisu z Langmuirových-Hinselwoodových rovnic¹⁷. Na rozdíl od uvedených prací se však zabývali závislostí reakční rychlosti na tlaku H₂ a srovnáním sulfidovaného s nesulfidovaným katalyzátorem.

Podobně, Novák a Zdražil¹⁸ provedli hydrodechloraci *o*-dichlorbenzenu na Ni, Mo a Ni-Mo/Al₂O₃ v průtočném reaktoru v plynné fázi za teplot 250–300 °C a tlaku 1–2 MPa a porovnali za těchto podmínek katalyzátory

v sulfidované a redukované formě, určili jejich aktivitu a eventuální synergismus v aktivitě. Pro Ni zjistili pokles aktivity vlivem sulfidace, pro Mo nárůst a v případě směsného katalyzátoru výrazný nárůst spojený se sulfidací. Toto zjištění odpovídá dříve uvedeným pracím, navíc umožňuje posoudit vliv synergického efektu na aktivitu směsného katalyzátoru Ni-Mo/alumina. Je vidět, že zatímco pro redukovanou formu směsného katalyzátoru se synergismus neobjevuje, u sulfidované formy Ni-Mo katalyzátoru jde o výrazný synergický efekt.

Frimmel se Zdražilem provedli srovnávací studium vlastností sulfidů V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Ir, a Pt, nanesených na aktivním uhlí při paralelní hydrodechloraci a hydrodesulfuraci¹⁹. Pro kinetický popis použili paralelně-následné schéma rovnic pseudoprvního řádu, které umožňuje porovnat jednotně vlastnosti tohoto souboru katalyzátorů. Prokázali, že katalytické vlastnosti sulfidů přechodových kovů závisí velmi silně na použitém přechodovém kovu a mění se ve velmi širokém rozsahu. Nejvyšší HDS aktivitu při paralelní hydrodechloraci a hydrodesulfuraci mají, v souladu s literaturou, některé sulfidy platinových kovů. Nejvyšší HDC aktivitu zjistili pro sulfid palladia. K popisu dechlorace použili také celkovou konverzi organického chloru. V další práci sledovali aktivitu sulfidovaného Ni, Mo a NiMo při paralelní HDC a HDS²⁰. Nejvyšší HDC aktivitu zjistili pro směsný NiMo katalyzátor. Zhruba poloviční aktivitu vykazoval Ni a o řád nižší Mo. NiMo byl neaktivnější také pro HDS. O řád nižší byla v tomto případě aktivita Mo. Aktivita Ni byla přibližně poloviční než Mo. Ověřili existenci synergického efektu pro směsný Ni-Mo katalyzátor. Ten byl pro HDS vyšší nežli pro HDC.

Základní údaje o citovaných katalyzátorech a pracích jsou přehledně uvedeny v tabulce I.

4. Selektivita katalyzátorů

Další ze sledovaných parametrů, selektivita, je velmi důležitá pro posouzení vhodnosti použitých podmínek pro naši sledovanou reakci (nevzniká-li více nežádoucích produktů než požadovaných).

Při hydrodehalogenaci polychlorbenzenů na sulfidovaném palladiu a platině George se spolupracovníky sledovali také selektivitu uvedených katalyzátorů⁸. Vyjádření selektivity je však v tomto případě matoucí, neboť byla formulována pouze z produkce benzenu a mono- a dichlorbenzenů přesto, že v produktech převažují nastříkované tri- a tetra-

Tabulka I
Přehled prací o hydrodechloraci na sulfidech přechodových kovů

Katalyzátor	Uspoř. ^a	T [°C]	P [MPa]	Model. slouč. ^b	Odkaz
Co-Mo/Al ₂ O ₃	B, 1	300-350	11	CB, DCB	11
	B,1	250	0,6	Halo-benzo[b]-thiofeny	4
	B, 1	100-250	3-5	mnoho s heteroat.	5
	B, -	340	7	monohalo subst. B	7
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	B, F, 1, g	300-350	11	CB, DCB	11
	F.g	275-375	11	CB, DCB	10,11
	P.g	325	11	HCB	10,12
	B, -	250	5	mnoho s heteroat.	5
	F.g	300	2	DCB	18
	B,1	340	7	monohalo B	6,7
	F, 1	225-300	-	chlorfenoly	14
	B, 1	200-350	10	TCB	15
	B,1	280-350	10	TCB	16
Ni/Al ₂ O ₃	F,g	300	2	DCB	18
Mo/Al ₂ O ₃	F.g	300	2	DCB	18
Ni-W/Al ₂ O ₃	B,1	350	11	CB	11
Pt, Pd/Al ₂ O ₃	F, g	300	-	TCB, TeCB	8
VIII A (hlavně Ni Co a směsi), W, Mo, promotory - IA, IIA, lanth. a aktinoidy/Al ₂ O ₃	F, g, l	150-320	0,1-27,6	haloolefiny	9
Řada sulf. přech. kovů na C	F,g	300	1	DCB	19
Ni, Mo, Ni-Mo/C	F,g	300	1	DCB	20

^aB - vsádkový reaktor; F - průtočný reaktor, g - plynná fáze; 1 - kapalná fáze; ^bCB - chlorbenzen, DCB - dichlorbenzen, TCB - trichlorbenzen, TeCB - tetrachlorbenzen, HCB - hexachlorbenzen

chlorbenzeny. Bližší informace o experimentálních podmínkách chybějí. Selektivita se mění v závislosti na podmínkách, většinou je nejvyšší pro dichlorbenzeny. Znamená to, že převažuje produkce nižších chlorbenzenů z polychlorbenzenů.

V první ze svých prací Hagh s Allenem vyjádřili dechlorační selektivitou benzen/chlorbenzen tvorbu meziprojektu, chlorbenzen¹¹. Je zřejmé, že v tomto případě souvisí s celkovou aktivitou katalyzátoru, neboť tvorba benzenu roste s konverzí dichlorbenzeny. Přestože v další práci se autoři selektivitou dechlorace přímo nezabývali, z poměru rychlostí vzniku chlorbenzeny a benzeny lze usoudit na vyšší selektivitu reakce vzhledem k tvorbě benzeny¹².

Při dechloraci *o*-dichlorbenzeny na Ni, Mo a Ni-Mo/Al₂O₃ v sulfidované i redukované formě Novák se Zdražilem

stanovili selektivitu reakce k meziprojektu, chlorbenzeny, a zjistili, že sulfidace NiMo katalyzátoru silně zvyšuje selektivitu k finálnímu produktu benzeny¹⁸. Mo katalyzátor se chová podobně jako NiMo. Také u Ni dochází ke vzrůstu selektivity k benzeny, byť mnohem nižšímu. Podobně i závislost dechlorační selektivity na teplotě pro komerční katalyzátor NiMo/Al₂O₃, Shell 324 ukazuje, že selektivita k benzeny roste s teplotou.

Frimmel se Zdražilem stanovili pro V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Ir, a Pt, nanesené na aktivním uhlí selektivitu hydrodechlorace/hydrodesulfurace při paralelní hydrodechloraci a hydrodesulfuraci¹⁹. Prokázali silnou závislost na použitém přechodovém kovu. Hodnoty selektivity se pohybovaly od sulfidu Ni, téměř zcela selektivní k HDC, až po sulfid Pt, téměř totálně selektivní k HDS.

Rovněž hydrodechlorační selektivita se měnila v širokém rozsahu v závislosti na použitém sulfidu. Při studiu selektivity HDC/HDS zjistili²⁰ že je nejvyšší u Ni a nejnižší u NiMo.

5. Stabilita sulfidů

První věcí, která nás při posuzování sulfidických katalyzátorů zajímá je, zda vůbec sulfidy příslušných kovů mohou vzniknout a existovat za reakčních podmínek obvyklých při hydrodehalogenaci. Experimentální ověření pro jeho náročnost provádí málo pracovišť. Ale ani termodynamický odhad není v literatuře příliš častý.

Pokud jde o možnost tvorby sulfidu příslušného kovu, je důležité znát nejen zda tyto sulfidy za použitých podmínek vůbec vznikají, ale i zda jsou za těchto podmínek dostatečně stabilní. Hodnoty Gibbsových energií pro sulfidaci oxidů sulfanem (ve směsi s vodíkem) za teploty 600 K a normálního tlaku uvádí ve své práci Zdražil²¹. Z ní je zřejmé, že z termodynamického hlediska mohou z oxidů vzniknout sulfidy u všech uvedených kovů, obtížně se sulfiduje pouze chrom.

Z téhož zdroje²¹ pocházejí i hodnoty Gibbsových energií vzniku těchto sulfidů z prvků za teploty 600 K. Ty ukazují, že by všechny sledované sulfidy měly být stabilní, tj. neměly by se rozkládat na kov a síru.

Podobně odhadoval termodynamickou stabilitu nenaesených sulfidů ve své práci Chianelli, který ovšem přítomnost aktivní fáze ověřoval rentgenovou diffrakcí na jejich krystalech²². Dle něj jsou za podmínek hydrodesulfurační reakce (400 °C, 3,5 MPa) stabilní tyto sulfidy: Cr₂S₃, MnS, FeS_x, Co₉S₈, Ni₃S₂, MoS₂, RuS_{2-x}, Rh₂S₃, PdS, WS₂ a PtS.

Vissers²³ ověřoval existenci jednotlivých sulfidů v katalyzátorech připravených nanášením solí na aktivní uhlí a sulfidací směsí H₂S s H₂ při 400 °C. Existenci jednotlivých sulfidů prokazoval pomocí XPS. Z vazebných energií v XPS spektrech určil jako převládající následující sulfidy: Cr₂S₃, MnS, FeS, Co₉S₈, Ni₃S₂, MoS₂, RuS_x, Rh₂S₃, PdS, WS₂, IrS a PtS. Tyto údaje jsou vyjma chrómu v souladu s odhadem provedeným na základě termodynamických dat.

Sulfidy získané přípravou musí během reakce zůstat nezměněny. Musejí tedy odolávat různým vlivům, jimž jsou vystaveny - především reakci se složkami reakční směsi. Kromě sulfanu, vznikajícího hydrodesulfurací a stabilizujícího aktivní fázi ve formě sulfidu, dochází hydrodechlorací ke vzniku chlorovodíku. Ten by mohl potenciál-

ně přeměňovat sulfidy kovů v katalyzátoru na chloridy. Tomuto, dosud neřešenému problému se jako první věnovali Frimmel se Zdražilem¹⁹ za použití TD dat.

Z provedených výpočtů Gibbsových energií je zřejmé, že některé sulfidy mohou být za reakčních podmínek částečně (povrchově nebo objemově) převedeny na chloridy. Nejsnadněji by k tomu mohlo dojít u Cr₂S₃ a MnS, částečně také FeS, CoS, NiS a CrS₂. Zbylé sulfidy by měly být vůči reakci s chlorovodíkem odolné. Při tomto posuzování je třeba vzít v úvahu nízkou koncentraci HCl, snižující možnost uvedené chlorace. Navíc, při obsahu sirných sloučenin v nástřiku vzniká H₂S, stabilizující aktivní fázi.

Druhou možnou nežádoucí reakcí v dané soustavě je redukce použitých sulfidů kovů vodíkem nanejich kovovou formu. Ta je silně otravována sírou přítomnou v nástřiku.

Z hodnot Gibbsových energií je vidět, že z termodynamického hlediska budou všechny uvedené sulfidy stabilní¹⁹. S ohledem na vysoký tlak vodíku za reakce ovšem nelze pro některé kovy zcela vyloučit posun do rovnovážné oblasti a jejich částečnou redukci.

6. Závěr

Jak je vidět z uvedeného přehledu, přesto, že některé z katalytických postupů hydrodechlorace chlorovaných látek jsou využívány průmyslově, většina prací se zabývá pouze běžnými hydrorafinačními katalyzátory, byť za různých podmínek.

Jistou pomůckou pro výběr vhodných katalyzátorů může být jejich podobné chování v řadě hydrorafinačních reakcí - hydrodesulfurací, hydrodenitrogenací a hydrodearomatizací, o kterých je shromážděno mnohem větší množství údajů. Přesto hlubší poznání chování sulfidických katalyzátorů a z něj vycházející racionální návrh účinných katalytických systémů se neobejde bez dalšího experimentálního studia.

Autor děkuje Grantové agentuře České republiky za finanční podporu této práce (grant č. 104/96/0573).

LITERATURA

1. Marhould J.: *Přehled průmyslové toxikologie, Organické látky*, str 77. Avicenum, Praha 1986.
2. Hetflejš J.: *Chem. Listy* 87, 407 (1993).
3. Novák M.: *Chem. Listy* 88, 157 (1994).

4. Bonnet M., Geneste P., Guida A., Mampouya D.: *J. Catal.* **83**, 79 (1983).
5. Bonnet M., Geneste P., Guida A., Mampouya D.: *J. Org. Chem.* **48(23)**, 4396 (1983).
6. Moreau C, Aubert C, Durand R., Zmimita N., Geneste P.: *Cat. Today* **4**, 117 (1988).
7. Moreau C, Joffre J., Saenz C, Geneste P.: *J. Catal.* **122**, 448 (1990).
8. George J., Del Prato T. A., Stufano N. A.: *US* 4,749,817, *Chem. Abstr.* 709, 170002 (1988).
9. Pannel R. B.: EP 0389119 A2, *Chem. Abstr.* **113**, 215222(1990).
10. Hagh B. F.: *Diss. Abstr. Int. B* 50 (12, Pt. 1), 5764-5; Univ. California, Los Angeles 1990.
11. Hagh B. F., Allen D. T.: *Hazardous Waste Treatment Technology* (Freeman M.H., ed.), Sv. 1, str. 43. Technomic, Lancaster 1990.
12. Hagh B. F., Allen D. T.: *AIChE J.* **36**, 773 (1990).
13. Hagh B. F., Allen, D. T.: *Chem. Eng. Sci.* **45**, 2695 (1990).
14. Chon S., Allen D. T.: *AIChE J.* **37**, 1730 (1991).
15. Gioia F., Famiglietti V., Murena, F.: *J. Hazard. Mater.* **35**, 63 (1993).
16. Murena F., Famiglietti V., Gioia F.: *Env. Progress* **12**, 231 (1993).
17. Gioia F., Gallagher E. J., Famiglietti V.: *J. Hazard. Mater.* **38**, 2771 (1994).
18. Novák M., Zdražil M.: *Bull. Soc. Chim. Belg.* **102**, 271 (1993).
19. Frimmel J., Zdražil M.: *J. Catal.*, v tisku.
20. Frimmel J., Zdražil M.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **63**, 17 (1995).
21. Zdražil M.: *Catal. Today* **3**, 280 (1988).
22. Pecoraro T. A., Chianelli R. R.: *J. Catal.* **67**, 430 (1981).
23. Vissers J. P. R., Groot C. K., van Oers E. M., de Beer V. N. J., Prins R.: *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93**, 813 (1984).

J. Frimmel (*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*):
Catalytic Hydrogenolysis of Chlorinated Compounds on Sulfidic Catalysts

The review concerns catalytic processes for industrial hydrogenolysis of chloro compounds and discusses the criterions for the selection of suitable catalysts. Certain analogy between the behaviour of commonly used hydrorefining sulfidic catalysts in desulfuration, denitrogenation, and dearomatization, where much more data are available, can be used for the prediction of their dehydrochlorination activity. However, rational design of efficient catalyst systems has to be based on further experimental study of the sulfidic catalysts.