

УДК 541.128.3.541.124 14 542.944 7 547 539 261.546 74'26

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЯ ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛА НА Ni/C И 2%PdNi/C

© 2000 г. В. А. Яковлев, В. И. Симагина, С. Н. Трухан, В. А. Лихолобов

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

Поступила в редакцию 10.03.98 г.

Проведено кинетическое исследование жидкофазного гидродехлорирования гексахлорбензола в присутствии как никелевого (Ni/C), так и промотированного палладием никелевого (2%PdNi/C) катализаторов при различных реакционных условиях. В качестве восстанавливающего агента использовали молекулярный водород (при 1 и 20 атм) и боргидрид натрия (NaBH<sub>4</sub>). Показано, что в присутствии никелевого катализатора процесс гидродехлорирования C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> идет по последовательному пути (удаление на каждой стадии по одному атому хлора из субстрата), в то время как на катализаторе 2%PdNi/C превращение C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> идет как по последовательному, так и мультиплетному пути (с отрывом нескольких атомов хлора без десорбции хлорароматического субстрата с поверхности катализатора). Обнаружено, что промотирование никелевых катализаторов палладием существенно меняет селективность образования промежуточных продуктов деchlorирования C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>. Предложен механизм гидродехлорирования гексахлорбензола, объясняющий присутствие в реакционной среде только определенных продуктов частичного деchlorирования гексахлорбензола.

В последнее время в связи с ростом загрязнения окружающей среды большое внимание уделяется вопросам практического применения процессов уничтожения хлорсодержащих органических соединений. В этом плане особый интерес вызывает каталитическое гидродехлорирование, которое дает возможность осуществить не только разложение хлорорганических соединений, но и во многих случаях получить на их основе полезные продукты [1].

Как показывает анализ литературных данных, за последние двадцать лет каталитическому гидродехлорированию посвящено большое число работ (см. например, [2]). Однако, несмотря на достигнутый прогресс, многие аспекты механизма каталитического гидродехлорирования до сих пор не ясны. Кроме того, в зависимости от реакционных условий и катализаторов механизмы деchlorирования хлорорганических соединений в каждом конкретном случае могут быть различными [3-6].

Ранее нами было показано, что нанесенные на углеродный носитель соединения никеля и палладия являются эффективными катализаторами гидродехлорирования хлорароматических соединений в этанолсодержащих растворителях при мягких реакционных условиях [7].

Цель настоящей работы — кинетическое исследование реакции жидкофазного гидродехлорирования гексахлорбензола в присутствии как никелевых, так и промотированных Pd никелевых катализаторов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах применяли гексахлорбензол марки "х. ч.". Растворители — толуол марки "о. с. ч." и 95% ный этанол — предварительно перегоняли. Использовали боргидрид натрия и хлориды переходных металлов марки "х. ч."

Моно- и биметаллические катализаторы готовили следующим образом: рассчитанные количества хлоридов переходных металлов растворяли в воде и наносили на углеродный носитель методом выпаривания. Далее образцы восстанавливали этанольным раствором NaBH<sub>4</sub> и трижды промыли водно-этанольной смесью (соотношение этанол : вода = 1 : 1).

В работе использовали никелевые катализаторы с содержанием металла  $1.7 \times 10^{-4}$  (г-атом Ni)/(г Кт) (Ni/C) и промотированные никелевые катализаторы, имеющие суммарное содержание металлов  $1.7 \times 10^{-4}$  (г-атом M)/(г Кт), где M — Ni + Pd. Промотированный палладием никелевый катализатор обозначен как 2%PdNi/C, причем г атомный процент (2%) промотора (Pd) равен отношению количества молей палладия к суммарному количеству молей никеля и палладия в процентах.

В качестве носителя применяли углеродный материал, известный под названием "Сибунит", детально описанный в [8, 9]. Сибунит, используемый в данной работе, имел следующие характеристики: состав (вес. %) — углерод 99.4, сера 0.03, зольность 0.2; площадь поверхности по аргону 350 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 7 нм.

**Таблица 1.** Степени дехлорирования ( $x$ ) гексахлорбензола в присутствии моно и биметаллических катализаторов

№	Катализатор (Кт)	Соотношение* S(C Cl) : Кт : Н	$P_{H_2}$ , атм	$T$ , °C	Время, ч	$x$
1	Ni/C	30 : 1 :	1	70	13	0.24
2	2%PdNi/C	30 : 1 :	1	70	6.5	0.42
3	Ni/C	30 : 1 :	20	50	7	0.25
4	2%PdNi/C	30 : 1 :	20	50	5	0.89
5**	Ni/C	30 : 1 : 60		20	6	0.22
6**	2%PdNi/C	30 : 1 : 60		20	5.5	0.58

\* При определении соотношения субстрат (S) : металл (Кт) количество субстрата оценивалось по фрагменту С Cl.

\*\* В качестве восстанавливающего агента использовали  $NaBH_4$  при атмосферном давлении аргона.

Реакцию гидродехлорирования проводили при постоянном давлении водорода в снабженном магнитной мешалкой стеклянном термостатированном реакторе, или термостатированном автоклаве. В стандартных опытах свежеприготовленный катализатор, содержащий 0.1 ммоль металла, добавляли к 0.5 ммоль гексахлорбензола, растворенного в 10 мл смеси 95% ного этанола и толуола или гептана (с соотношением этанол : толуол = 3 : 2). При использовании в качестве источника водорода  $NaBH_4$  к реакционной смеси порциями добавляли 6 ммоль  $NaBH_4$ , растворенного в 95%-ном этаноле. Этанольный раствор содержал избыток NaOH, необходимый для связывания выделяющегося в ходе реакции HCl. Смесь интенсивно перемешивали (700 об/мин). В ходе реакции из реакционной среды отбирали пробы для ГЖХ-анализа. В качестве внутреннего стандарта использовали ундекан.

Качественный и количественный анализ продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ 80 (колонка из нержавеющей стали 2 м × 3 мм, заполненная 5% SE 30 на хроматоне N-AW-DMCS, детектор пламенно ионизационный, газ носитель аргон, 60 мл/мин) и хромато масс спектрометре LKB 2091 GAS CHROMATO GRAPH MASS SPECTROMETER (стеклянная капиллярная колонка 40 м × 0.3 мм, неподвижная фаза SE 30).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные о степенях дехлорирования ( $x$ ) гексахлорбензола в присутствии моно и биметаллических катализаторов. В качестве источника водорода использовали как молекулярный водород, так и  $NaBH_4$ , растворенный в 95% ном этаноле. Параметр  $x$ , определяющий степень дехлорирования, вычислялся следующим образом:

$$x = 1 - \frac{\sum_{i=1}^6 iC_i}{6C_0},$$

где  $C_i$  – молярная концентрация субстрата, содержащего  $i$  атомов хлора в молекуле;  $C_0$  – начальная концентрация гексахлорбензола.

Из данных табл. 1 следует, что максимальная (в приведенных экспериментах) степень дехлорирования  $C_6Cl_6$  достигается в присутствии промотированного палладием никелевого катализатора (2%PdNi/C) при повышенном давлении водорода (20 атм). Следует отметить, что при использовании  $NaBH_4$  как источника водорода достигаются более высокие значения  $x$ , чем при атмосферном давлении водорода.

Хромато масс спектроскопический анализ показал, что во всех экспериментах с гексахлорбензолом наблюдались только восемь основных продуктов дехлорирования: пентахлорбензол, 1,2,4,5 и 1,2,3,4 тетрахлорбензолы, 1,2,3 и 1,2,4 трихлорбензолы, 1,2 дихлорбензол, хлорбензол и бензол, 1,2,3,5 Тетрахлорбензол, 1,3,5 трихлорбензол, 1,3 и 1,4 дихлорбензолы присутствовали в жидкой фазе в следовых количествах.

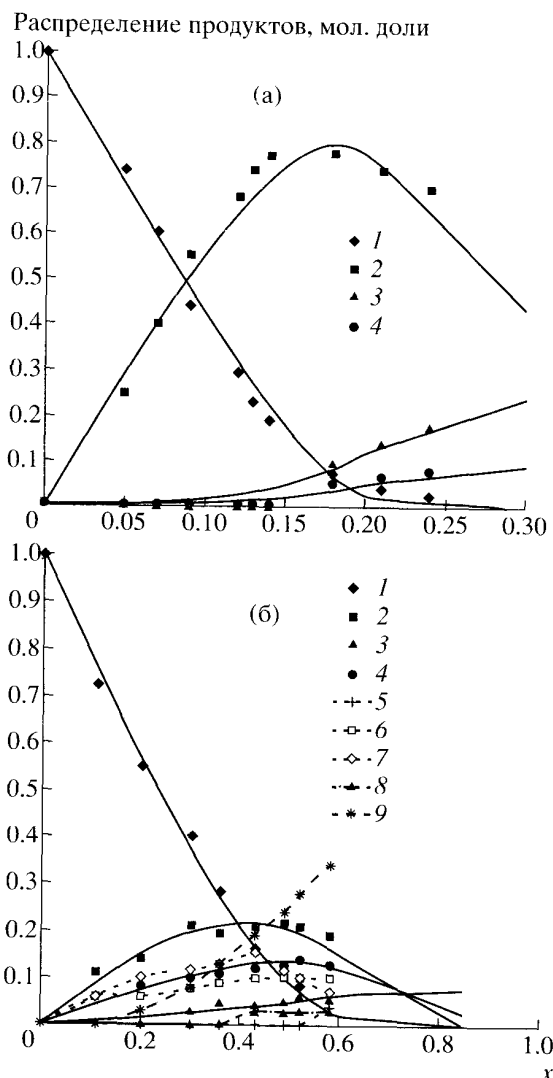
Никаких признаков бифенила, других продуктов восстановительного сочетания, а также продуктов гидрирования растворителя или ароматического кольца не было обнаружено на протяжении всего исследования.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости от степени дехлорирования гексахлорбензола распределения продуктов реакции (мол. доли) в присутствии Ni/C и 2%PdNi/C при 70°C, атмосферном давлении водорода и 20 атм соответственно.

На рис. 3 представлено аналогичное распределение продуктов дехлорирования  $C_6Cl_6$  на Ni/C и 2%PdNi/C при 20°C и использовании в качестве восстанавливающего агента боргидрида натрия.

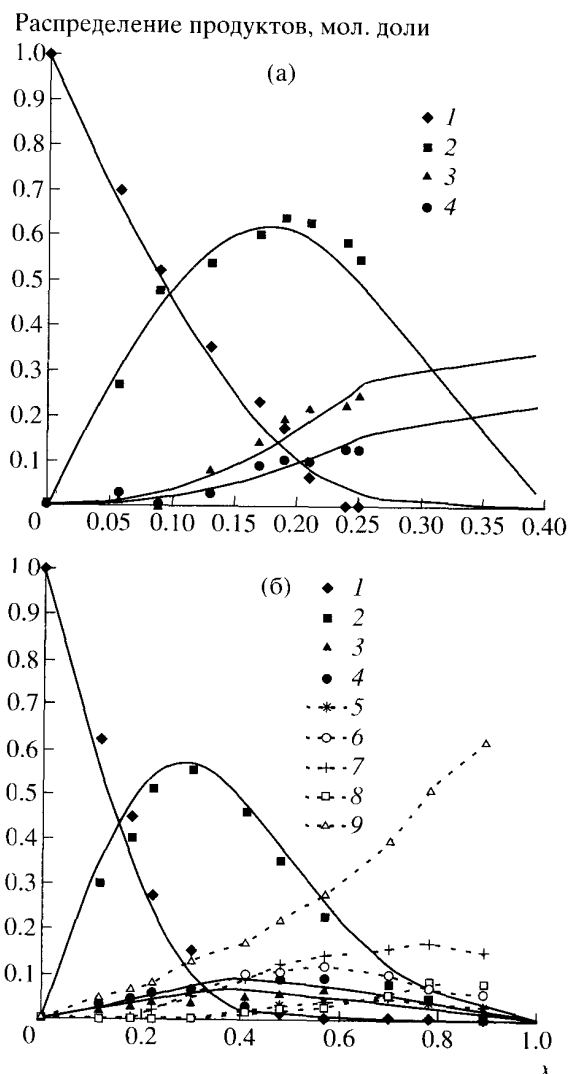
Наиболее простая схема реакции, которая согласуется с экспериментально наблюдаемыми распределениями продуктов, может выглядеть следующим образом (схема 1).

В этой схеме присоединение одной молекулы  $H_2$  и последующее удаление HCl подразумевается на каждой стадии гидродехлорирования. Однако данный реакционный путь не согласуется полностью с данными, полученными в экспериментах с



**Рис. 1.** Зависимости распределения продуктов реакции гидродехлорирования  $C_6Cl_6$  (мол. доли) от степени дехлорирования ( $x$ ) в присутствии Ni/C (а) и 2%PdNi/C (б) при атмосферном давлении водорода и 70°C: 1 гексахлорбензол, 2 пентахлорбензол, 3 1,2,4,5 тетрахлорбензол, 4 1,2,3,4 тетрахлорбензол, 5 1,2,4 трихлорбензол, 6 1,2,3 трихлорбензол, 7 1,2 дихлорбензол, 8 хлорбензол, 9 бензол. Точки – эксперимент, кривые – расчет по схеме 3.

использованием катализатора 2%PdNi/C, поскольку на рисунках 1б, 2б и 3б наблюдался отличный от нуля угол наклона кривых, соответствующих образованию изомеров тетрахлорбензола и трихлорбензола, дихлорбензола, хлорбензола и бензола на начальном этапе процесса дехлорирования. Если бы эти продукты реакции образовывались только в результате последовательных стадий отщепления одного атома хлора, то первоначальный наклон кривых, соответствующих образованию этих субстратов, должен был бы быть



**Рис. 2.** Зависимости распределения продуктов реакции гидродехлорирования  $C_6Cl_6$  (мол. доли) от степени дехлорирования ( $x$ ) в присутствии Ni/C (а) и 2%PdNi/C (б) при 20 атм водорода и 70°C: 1 гексахлорбензол, 2 пентахлорбензол, 3 1,2,4,5 тетрахлорбензол, 4 1,2,3,4 тетрахлорбензол, 5 1,2,4 трихлорбензол, 6 1,2,3 трихлорбензол, 7 1,2 дихлорбензол, 8 хлорбензол, 9 бензол. Точки – эксперимент, кривые – расчет по схеме 3.

нулевым. Следовательно, схема реакции, описывающая жидкофазное гидродехлорирование гексахлорбензола с использованием 2%PdNi/C, должна включать в себя стадии с мультиплетным отрывом атомов хлора, т.е. стадии, в которых происходит отрыв более одного атома хлора без десорбции дехлорируемого субстрата с поверхности катализатора. Полная схема реакции для такого случая представлена ниже (схема 2).

Множество путей для последовательного и мультиплетного дехлорирования делают эту схему

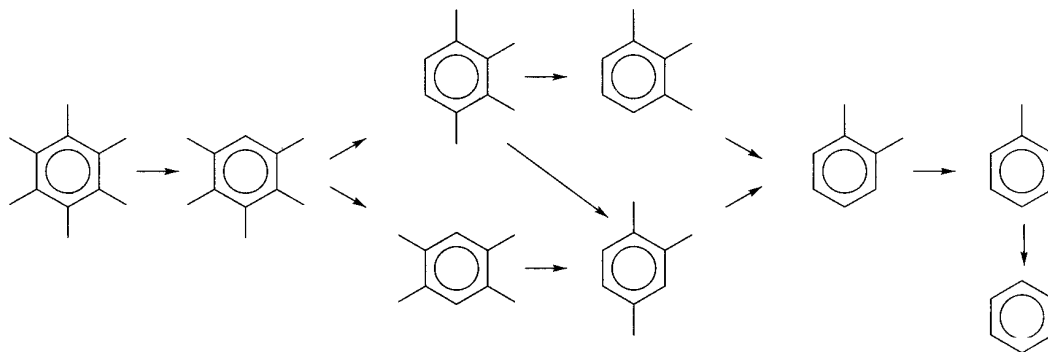


Схема 1

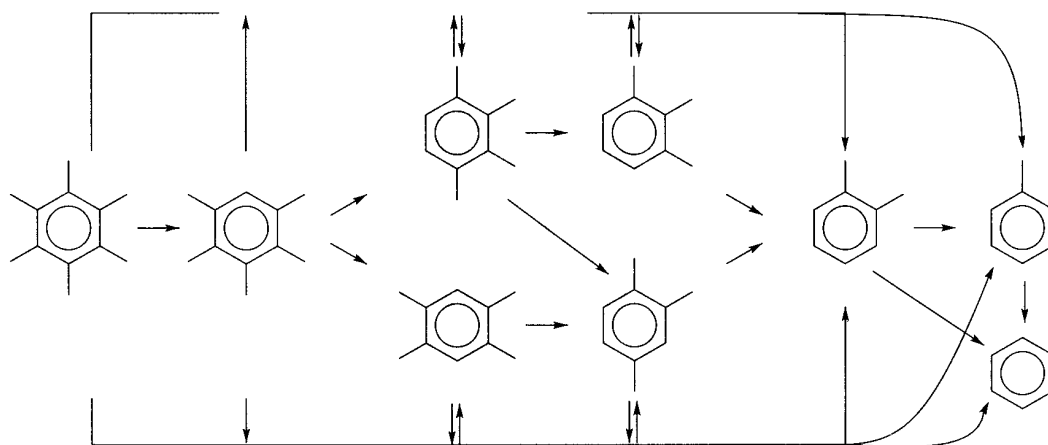
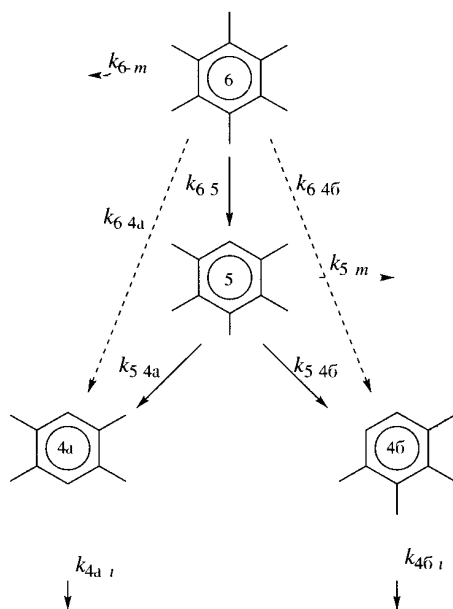


Схема 2



➤ мультиплетная стадия  
 → последовательная стадия

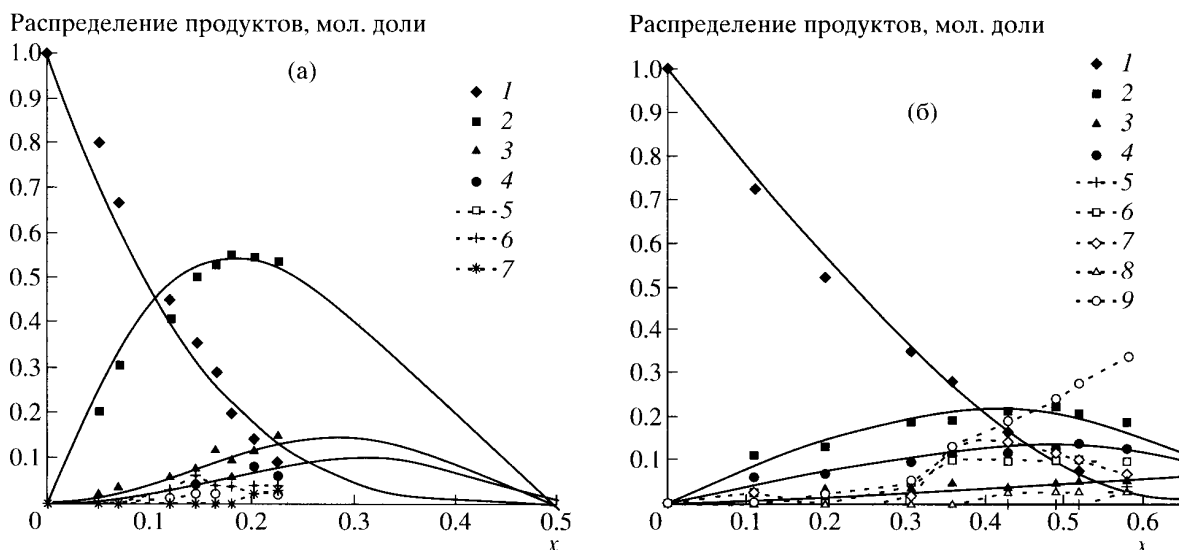
Схема 3

нереальной, чтобы оценить константы скорости всех путей дехлорирования. Поэтому, мы использовали упрощенную схему (схема 3), описывающую только начальную часть этой расширенной схемы, включающую гексахлорбензол, пентахлорбензол, 1,2,3,4 и 1,2,4,5-тетрахлорбензолы.

Здесь стадии последовательного дехлорирования, сопровождающиеся десорбцией интермедиата, обозначены сплошными стрелками, а стадии, включающие мультиплетное удаление атомов хлора пунктирными;  $k_{6-m}$  и  $k_{5-m}$  брутто-константы дехлорирования соответственно  $C_6Cl_6$  и  $C_6Cl_5H$  по стадиям, не включенным в схему 3.

Ранее, для хлорбензола, было показано, что при аналогичных условиях реакция гидродехлорирования по субстрату имеет псевдопервый порядок. Поэтому было сделано предположение, что скорость гидродехлорирования полихлорированных бензолов также описывается уравнением псевдопервого порядка по концентрациям этих соединений.

Предполагалось также, что используемый тип зависимости скорости реакции ( $r_i$ ) является следствием описания реакционной системы в рамках



**Рис. 3.** Зависимости распределения продуктов реакции гидродехлорирования  $C_6Cl_6$  (мол. доли) от степени дехлорирования ( $x$ ) в присутствии системы Ni/C  $NaBH_4$  (а) и 2%PdNi/C  $NaBH_4$  (б) при 20°C и инертной атмосфере (Ar): 1 гексахлорбензол, 2 пентахлорбензол, 3 1,2,4,5 тетрахлорбензол, 4 1,2,3,4 тетрахлорбензол, 5 1,2,4 трихлорбензол, 6 1,2,3 трихлорбензол, 7 1,2 дихлорбензол, 8 хлорбензол, 9 бензол. Точки эксперимент, кривые расчет по схеме 3.

теории Лэнгмюра Хиншельвуда. Скорость каждой прямой стадии гидродехлорирования  $i \rightarrow j$  выражается:

$$r_{i,j} = \frac{k'_{i,j} K_i K_{H_2} C_i P_{H_2}^n}{\left(1 + K_{H_2} P_{H_2}^n + \sum_i K_i C_i\right)^2}$$

где  $C_i$  — концентрация  $i$  го компонента реакционной смеси;  $k'_{i,j}$  — константа скорости стадии, которая описывает превращение  $i$ -ой частицы в  $j$  ую;  $K_i$  — константа равновесия адсорбции для  $i$  ой частицы в этой системе (в формулу включены константы равновесия адсорбции не реагирующих на этой стадии субстратов);  $K_{H_2}$  — константа равновесия адсорбции водорода;  $P_{H_2}$  — парциальное давление водорода;  $n$  — порядок реакции по  $H_2$ . Поскольку все эксперименты проводились при постоянном давлении и большом избытке водорода, то член  $P_{H_2}^n$  был включен в эффективную константу скорости ( $k''_{i,j}$ ), которая является произведением  $k'_{i,j}$ ,  $K_{H_2}$ ,  $K_i$  и  $P_{H_2}^n$ . Учитывая, что условия адсорбции для всех компонентов реакционной смеси одинаковы, то член  $(1 + K_{H_2} P_{H_2}^n + \sum_i K_i C_i)^2$  будет сокращаться при делении скоростей ( $r_{i,j}$ ) друг на друга.

Реакционный путь гидродехлорирования гексахлорбензола, который соответствует схеме 3, описывается системой нормализованных дифференциальных уравнений первого порядка, где  $C_i$  — концентрация  $i$  ой частицы в жидкой фазе, а  $k_{i,j}$  — нормализованная  $k''_{i,j}$ , т.е. нормализованная эффективная константа скорости стадии  $i \rightarrow j$ :

$$k_{6,5} + k_{6,4a} + k_{6,4b} + k_{6,m} = 1,$$

$$\frac{dC_5}{dC_6} = \frac{k_{6,5} C_6 (k_{5,4a} + k_{5,4b} + k_{5,m}) C_5}{(k_{6,5} + k_{6,4a} + k_{6,4b} + k_{6,m}) C_6},$$

$$\frac{dC_{4a}}{dC_6} = \frac{k_{6,4a} C_6 + k_{5,4a} C_5}{(k_{6,5} + k_{6,4a} + k_{6,4b} + k_{6,m}) C_6},$$

$$\frac{dC_{4b}}{dC_6} = \frac{k_{6,4b} C_6 + k_{5,4b} C_5}{(k_{6,5} + k_{6,4a} + k_{6,4b} + k_{6,m}) C_6}.$$

Решение данной системы проводилось численно, методом Рунге Кутты четвертого порядка.

Нормализованные эффективные константы скорости  $k_{i,j}$  подбирались так, чтобы среднеквадратичные отклонения расчетных данных от экспериментальных ( $R_i$ ) были минимальны. Величины  $R_i$  рассчитывали по формуле

$$R_i = \frac{\left(\sum_{j=1}^{n_i} (C_{i,j}^{экс} - C_{i,j}^{рас})^2\right)^{1/2}}{n_i \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (C_{i,j}^{экс} + C_{i,j}^{рас})}$$

**Таблица 2.** Значения нормализованных эффективных констант скоростей ( $k_{i,j}$ ) для реакций гидродехлорирования гексахлорбензола

$k_{i,j}$	Ni/C, 1 атм H <sub>2</sub>	2%PdNi/C, 1 атм H <sub>2</sub>	Ni/C, 20 атм H <sub>2</sub>	2%PdNi/C, 20 атм H <sub>2</sub>	Ni/C, NaBH <sub>4</sub>	2%PdNi/C, NaBH <sub>4</sub>
$k_{6,5}$	1.0000	0.9091	1.0000	0.8261	1.0000	0.3714
$k_{6,4a}$	0	0	0	0.0435	0	0.0286
$k_{6,4б}$	0	0	0	0.0435	0	0.1714
$k_{6,m}$	0	0.0909	0	0.0869	0	0.4286
$k_{5,4a}$	0.0571	0.0545	0.1719	0.0435	0.3000	0.0571
$k_{5,4б}$	0.0245	0.5000	0.0937	0.0652	0.1000	0.1143
$k_{5,m}$	0	0.0909	0	0.0652	0	0.1429
$k_{4a,i}$	0.0735	0.0682	0.0938	0.3043	0.8125	0.0286
$k_{4б,i}$	0.0816	1.1360	0.0625	0.3043	0.4375	0.2857
$\frac{k_{6,4a} + k_{5,4a}}{k_{6,4б} + k_{5,4б}}$	2.3300	0.1090	1.8300	0.8000	3.0000	0.3700
$Y$	0	0.1240	0	0.2560	0	1.4210

где  $C_{i,j}^{\text{экс}}$ ,  $C_{i,j}^{\text{рас}}$  – экспериментальное и рассчитанное количества  $i$ -го компонента, превратившиеся в  $j$ ый;  $n_i$  – количество экспериментальных точек для  $i$ го компонента реакционной среды. Последовательная минимизация всех  $R_i$  позволила найти однозначный набор констант  $k_{i,j}$ , при которых достигается наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных данных. Точность определения  $k_{i,j}$  составляла 5–20%. В табл. 2 приведены значения этих констант.

На рис. 1–3 сплошными линиями показаны рассчитанные вышеуказанным способом кривые, описывающие превращения гексахлорбензола, пентахлорбензола, 1,2,4,5- и 1,2,3,4-тетрахлорбензолов при наборе констант  $k_{i,j}$ , соответствующем минимумам значений  $R_i$ .

В табл. 2 также приведен анализ нормализованных эффективных констант скорости.

Отношение суммы  $k_{6,4a}$  и  $k_{5,4a}$  к сумме  $k_{6,4б}$  и  $k_{5,4б}$  является показателем селективности образования 1,2,3,4-тетрахлорбензола в зависимости от природы катализатора и реакционных условий. Данные табл. 2 показывают, что в присутствии никелевого катализатора на стадии образования изомеров тетрахлорбензола в основном образуются 1,2,4,5-тетрахлорбензол, в то время как при использовании 2%PdNi/C-катализатора образуется в основном 1,2,3,4-тетрахлорбензол как при атмосферном давлении водорода, так и при  $P_{H_2} = 20$  атм. Использование в качестве источника водорода NaBH<sub>4</sub> не меняет этой закономерности.

Параметр  $Y$ , который является отношением суммы констант скорости стадий с мультиплетным отрывом атомов хлора к сумме констант ско-

рости последовательных стадий для гекса- и пентахлорбензола, вычисляли следующим образом:

$$Y = \frac{k_{6,4a} + k_{6,4б} + k_{6,m} + k_{5,m}}{k_{6,5} + k_{5,4a} + k_{5,4б}}$$

Из данных табл. 2 следует, что промотор (Pd) увеличивает вклад мультиплетных стадий в процесс гидродехлорирования гексахлорбензола по сравнению с непромотированным никелевым катализатором (Ni/C), в присутствии которого процесс практически полностью идет по последовательному пути. При увеличении давления водорода от атмосферного до 20 атм вклад мультиплетных стадий в случае промотированного катализатора увеличивается приблизительно в два раза.

Данные табл. 2 показывают, что при использовании в качестве источника водорода NaBH<sub>4</sub> процесс гидродехлорирования в присутствии 2%PdNi/C-катализатора идет в основном по мультиплетному пути.

Известно, что у алкилхлоридов длина связи C–Cl составляет 0.177 нм, а у арилхлоридов – 0.169 нм за счет взаимодействия неподеленной электронной пары атома хлора с  $\pi$ -облаком ароматического кольца. Таким образом, связь хлора с ароматическим кольцом имеет характер двойной связи [10]. Исходя из этого факта, мы предлагаем реакционный механизм, который объясняет наши данные и результаты других исследователей.

Как показано в работе [11], каталитическое гидродехлорирование хлорбензола ускоряется электроноакцепторными заместителями. Данный факт можно интерпретировать как способность электроноакцепторных групп стабилизировать двойную связь C=Cl за счет оттягивания электронной плотности из ароматического коль-

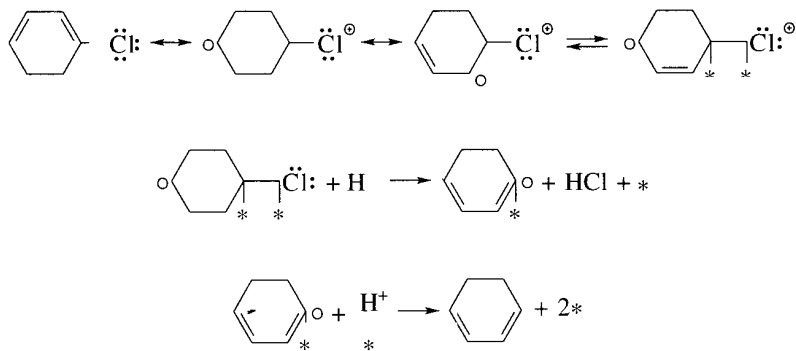


Схема 4

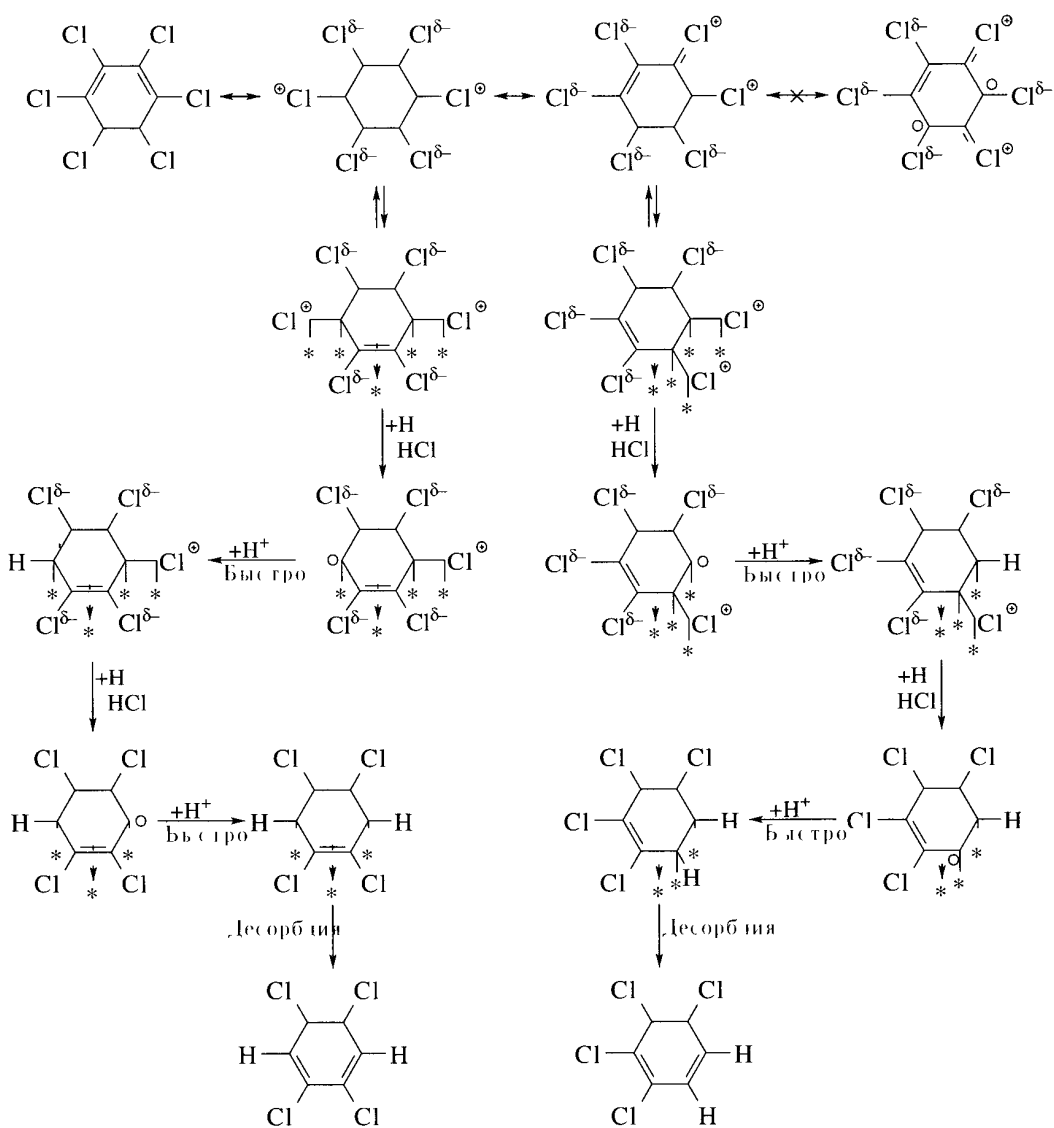
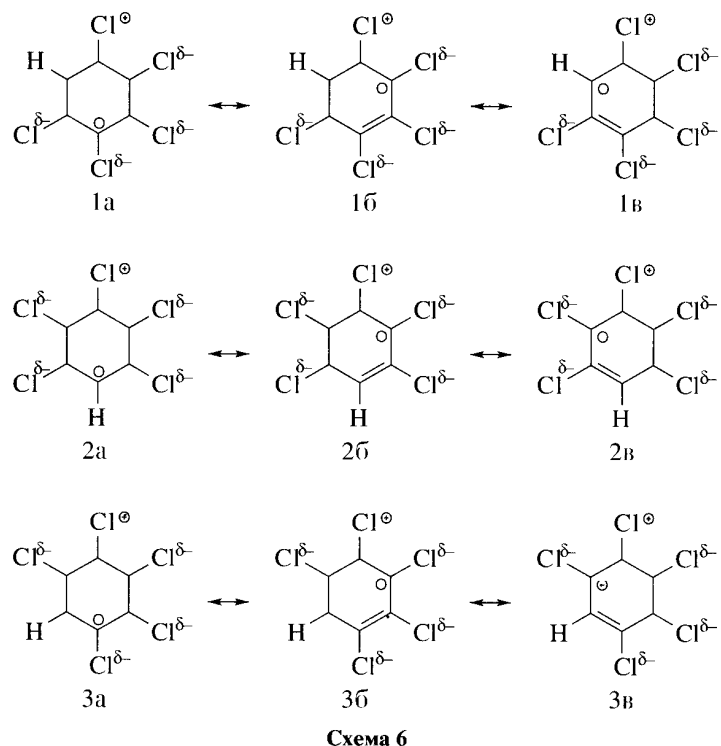


Схема 5

Звездочками обозначены адсорбционные центры на поверхности катализатора.



ца. Те же авторы показали, что адсорбция хлор ароматических соединений не является диссоциативной. В работе [11] также предполагается при сутствие гидридных частиц на металлах VIII группы и протонов, образующихся при адсорбции водорода.

На основании подобных рассуждений в работе [12] предложен механизм гидродехлорирования арильных хлоридов (схема 4), согласно которому на первой стадии адсорбированные частицы, связанные с двумя центрами поверхности, атакуются гидридным ионом. При этом образуется адсорбированный фенильный анион, который быстро соединяется с протоном.

В хлорароматических соединениях атом хлора является акцептором электронов и таким образом, чем больше атомов хлора находится в кольце, тем лучше стабилизируется связь C—Cl. Кроме того, при многоцентровой адсорбции полихлорароматического соединения на поверхности катализатора электроны хлора и ароматического кольца частично оттягиваются *d*-орбиталями переходного металла (Pd, Ni), что также стабилизирует C—Cl-связь. В связи с этим появляется возможность образования двух связей C—Cl и удаления двух атомов хлора без десорбции полихлорароматического субстрата с поверхности катализатора после отрыва первого атома хлора. Данный мультиплетный механизм представлен на схеме 5.

Можно предположить, что образующиеся из гексахлорбензола адсорбированные изомеры те

трахлорбензола могут дальше дехлорироваться без десорбции с поверхности катализатора.

Очевидно, что параллельно мультиплетному механизму реализуется механизм последовательного удаления хлора, аналогичный описанному в работе [12]. Однако в этом случае из пентахлорбензола 1,2,3,5-тетрахлорбензол также не образуется. Для пентахлорбензола наиболее стабильными резонансными структурами, возникающими при образовании связи C—Cl в разных положениях относительно атома водорода, являются 1в и 2а, у которых отрицательный заряд находится на атоме углерода, связанном с водородом (схема 6). Во всех остальных структурах отрицательный заряд находится на атоме углерода, связанном с отрицательно заряженным атомом хлора. Таким образом, учитывая кулоновское отталкивание одноименных зарядов, образование 1,2,3,5-тетрахлорбензола представляется маловероятным.

Рассмотрев подобным образом резонансные структуры изомеров тетра- и трихлорбензолов, можно также объяснить отсутствие в реакционной смеси таких продуктов частичного дехлорирования C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>, как 1,3,5-трихлорбензол и 1,3-дихлорбензол.

Таким образом, предложенный механизм превращения гексахлорбензола полностью объясняет наблюдаемый экспериментально состав продуктов частичного дехлорирования гексахлорбензола.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ и ведущих научных школ (№ 96 15 97557).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hagh B.F., Allen D.T.* Catalytic hydrodechlorination. In *novative Hazardous Waste Treatment Technology*. Freeman H.M. Ed. Lancaster: Technomic, PA. 1990. V. 1.
2. *Rinder A.R.* // *Synthesis*. 1980. P. 425.
3. *Lunin V.V., Lokteva E.S.* // *Russ. Chem. Bull.* 1996. V. 1. P. 1609.
4. *Hagh B.F., Allen D T* // *Chem. Eng. Sci.* 1990. V. 45. № 8. P. 2695.
5. *Chon S., Allen D.T.* // *AIChE J.* 1991. V. 37. P. 1730.
6. *LaPierre R.B., Gucci L., Kranich W.L. et al.* // *J. Catal.* 1978. V. 52. № 1. P. 230.
7. *Yakovlev V.A., Simagina V.I., Likholobov V.A.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* In press.
8. Pat. 4978649 USA.
9. *Moros E.M., Bogdanov S.V., Likholobov V.A.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1992. V. 7. № 2. P. 311.
10. *Coulson C.A.* Valence. L.: Oxford University Press, 1963. P. 356.
11. *Kraus M., Bazant V.* *Catalysis*. N.Y.: Am. Elsevier, 1973. V. 2. P. 1073.
12. *LaPierre R.B., Wu D., Kranich W.L. et al.* // *J. Catal.* 1978. V. 52. № 1. P. 59.