

ACTIVIDAD CATALÍTICA EN HIDRODECLORACION DEL RECUBRIMIENTO NÍQUEL FOSFORADO SOPORTADO EN MONOLITOS METÁLICOS

Nelson Gomes ^{a,*}, Susana Pinto-Castilla^b, Myloa Morgado^c, Paulino Betancourt^c, Joaquín L. Brito^{b,d}

^a Unidad de Control y Gestión de Desechos Químicos / Centro de Química / Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas – IVIC, Altos de Pipe, Venezuela

^b Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies / Centro de Química / Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas – IVIC, Altos de Pipe, Venezuela

^c Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica / Escuela de Química / Facultad de Ciencias / Universidad Central de Venezuela – UCV, Caracas, Venezuela

^d Yachay Tech University, 100119 - Urcuqui, Ecuador.

^e Unidad de Microscopia Electrónica / Centro de Química / Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas – IVIC, Altos de Pipe, Venezuela

*E-mail: bureta2001@hotmail.com

Resumen

Los compuestos organoclorados son sustancias ampliamente usadas en la ciencia y la industria, representando una fuente importante de contaminación ambiental. En los últimos años, la hidrodécloración catalítica ha sido propuesta como una técnica para la disposición final de estas sustancias. Se ha reportado que los fosfuros de níquel Ni_2P y Ni_3P , constituyen materiales que poseen actividad catalítica para las reacciones de hidrodécloración. En el presente trabajo se estudiaron recubrimientos derivados del método de Deposición Química no Electrolítica de Níquel, evaluando la actividad catalítica hacia la reacción de hidrodécloración de clorobenceno, usando como soporte monolitos metálicos del tipo espiral y evaluando la generación de fosfuros a 250 y 325 °C. La caracterización de los recubrimientos arrojó una dependencia de la morfología, área específica y composición de fases con respecto a la temperatura de tratamiento térmico y el contenido de fósforo. La actividad catalítica mostró valores superiores al 25 % de conversión, con una selectividad de 100 % hacia el benceno. Se concluyó, que el recubrimiento níquel fosforado posee un gran potencial para la catálisis en reacciones de hidrodécloración debido a que muestra una gran estabilidad en el tiempo, una excelente selectividad y su fácil implementación a través de sistemas metálicos estructurados.

Palabras clave: Organoclorados, monolitos metálicos, hidrodécloración, recubrimiento, níquel fosforado.

Abstract

Organochlorinated compounds are substances widely used in science and industry, representing an important source of environmental contamination. In recent years, catalytic hydrodechlorination has been presented as a technique for the final disposal of these substances. Nickel phosphides Ni_2P and Ni_3P have been reported as having catalytic activity towards hydrodechlorination reactions. In the present work, we study the coatings derived from the Electroless Nickel Chemical Deposition method, evaluating the catalytic activity towards the hydrochlorination reaction of chlorobenzene, using metallic monoliths of the spiral type and evaluating the generation of phosphides at 250 and 325 °C. The characterization of the coatings demonstrated a dependence of the morphology, specific area and composition of phases with respect to the heat treatment temperature and the phosphorus content. The catalytic tests showed values higher than 25% conversion, with a selectivity of 100% towards benzene. It was concluded that nickel phosphorous coating has a great potential for catalysis towards hydrodechlorination reactions because it shows great stability over time, excellent selectivity and its easy implementation through structured metal systems.

Keywords: Organochlorines, metal monoliths, hydrochlorination, coating, nickel phosphorus.

1. Introducción

Los compuestos organoclorados, ya sean alifáticos o aromáticos, son sustancias ampliamente usadas como solventes, en la síntesis de compuestos químicos como pesticidas, odorantes, refrigerantes, entre otros. Sin embargo, en algunos casos, dichas aplicaciones representan una importante fuente de contaminación ambiental y un gran riesgo a la salud por su aguda toxicidad y su fuerte bioacumulación.

En la década de los ochenta se dio un primer paso en la búsqueda de una solución a los problemas generados por el uso de ciertas sustancias, entre ellas los organoclorados y la enorme cantidad de desechos químicos generados por su uso y abuso. A través del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente – PNUMA, en 1980 se comenzó con la negociación de lo que hoy en día se conoce como el Convenio de Basilea, firmado el 5 de mayo de 1992, el cual cuenta con la participación de 170 países en la actualidad y establece el control transfronterizo de desechos peligrosos y su disposición adecuada [1].

Posteriormente surgió otro acuerdo internacional conocido como el Convenio de Estocolmo, el cual fue firmado en mayo de 2001 por 127 países. El objeto del tratado es eliminar o restringir la producción y uso de doce sustancias tóxicas que son las más usadas en el planeta, las cuales son estables y persistentes, poseen una duración de décadas antes de degradarse, se evaporan y se desplazan a largas distancias a través del aire y el agua y se acumulan en el tejido adiposo de los seres humanos y las especies silvestres. Estas sustancias también son denominadas “Contaminantes Orgánicos Persistentes – COP” [2]. Entre los COP mencionados se encuentran: aldrina, bifenilos policlorados, clordano, DDT, dieldrina, endrina, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno, dioxinas y furanos [2].

Ambos convenios establecen un estricto control para eliminar la producción de estas sustancias, así como la destrucción de las existencias en todo el planeta, garantizando inclusive que los procedimientos de trabajo conlleven a la disposición final sin que ello produzca sustancias tóxicas colaterales o efectos que alteren el medio ambiente.

La catálisis heterogénea se presenta en la actualidad como una alternativa para la disposición final de desechos organoclorados, mediante reacciones de hidrodecloración, las cuales permiten la ruptura del enlace cloro-

carbono generando compuestos menos dañinos y con usos potenciales en diversas áreas.

De los catalizadores evaluados para reacciones de hidrodecloración, los fosfuros de metales de transición, en particular los fosfuros de níquel, se han investigado ampliamente en los últimos años. Este tipo de fosfuro, posee cinco fases cristalinas comunes (aunque no son las únicas) las cuales son ricas en níquel, siendo las más activas en catálisis la Ni_2P y Ni_3P [3-4].

Para la síntesis de estos catalizadores, se han propuesto distintas metodologías experimentales como:

- ✓ Reducción a temperatura programada, partiendo de fosfatos, ortofosfitos e hipofosfitos como precursores de fósforo [5-11] o de fosfinas [12-13].
- ✓ Reducción en plasma de hidrógeno [14-15].
- ✓ Síntesis organometálica en fase líquida [16-17].
- ✓ Reducción solvotermal [18-19].

Los fosfuros de níquel también son usados en el campo de la metalurgia, en un tipo de recubrimiento metálico denominado “Níquel Fosforado”, el cual es aplicado sobre diversos tipos de metales y aleaciones. Este tipo de recubrimiento es obtenido mediante la técnica denominada “Deposición Química no Electrolítica”, produciéndose una mezcla de níquel y fósforo en diversas proporciones, donde el contenido de fósforo juega un papel fundamental en las propiedades finales de la capa depositada, entre las cuales se puede mencionar la protección anticorrosiva de las piezas, resistencia al desgaste y dureza para diversas aplicaciones [20-21].

Dependiendo del valor del pH en el baño de recubrimiento, es posible realizar la deposición de relaciones porcentuales específicas de níquel y fósforo en el mismo. La capa, una vez depositada sobre la pieza, puede ser sometida a un tratamiento térmico a una temperatura determinada, donde se generan diferentes fases cristalinas de fosfuros de níquel, entre las que se han reportado: NiP , Ni_2P , Ni_3P , Ni_{12}P_5 y Ni_3P_2 , además de níquel cristalino [22-25]. En metalurgia, estos tratamientos térmicos se realizan en las piezas recubiertas cuando es necesario aumentar la dureza y la resistencia al desgaste del recubrimiento. En este orden de ideas, la presente investigación busca proponer, a partir de una tecnología ampliamente difundida en el campo metalúrgico, un nuevo tipo de catalizadores basados en sistemas metálicos estructurados

conteniendo fases de fosfuros de níquel y níquel metálico, que sean activos para reacciones de hidrodechloración.

2. Experimental

La evaluación catalítica se realizó en un reactor de flujo continuo, a tres presiones de hidrógeno (1, 10 y 30 atm) y dos temperaturas de reacción (250 y 325 °C), con una etapa previa en donde se genera la fase activa *in situ* antes de llevar a cabo la reacción. Se empleó una mezcla de hexanoclorobenceno al 5% y los productos de reacción fueron evaluados usando un cromatógrafo de gases HP6890 series con una columna capilar PETROCOL-DH.

El recubrimiento se evaluó catalíticamente en este sistema utilizando como soporte monolitos metálicos del tipo sinusoidal con capas alternadas plana – ondulada como el de la Figura 1, fabricados en aluminio y cobre [26-27].



Diámetro: 1,9 cm
Altura: 2 cm
 S_b : 26,5 m²/m³

Figura 1. Monolito a base de láminas de cobre.

* S_b : Superficie específica

Se estudiaron tres tipos de recubrimientos en los cuales se varió la relación en peso de níquel y fósforo 86%Ni-14%P (NiP Alto), 91%Ni-9%P (NiP Medio), 97%Ni-3%P (NiP Bajo). El Método de Deposición Química no Electrolítica consistió en recubrir el sustrato con una capa metálica de níquel y fósforo, sumergiendo el mismo en un baño químico como se muestra en la Figura 2, el cual estaba compuesto de sulfato de níquel (40 g l⁻¹) e hipofosfito de sodio (25 g l⁻¹), los cuales fueron la fuente de níquel y fósforo para generar la capa.



Figura 2. Montaje del baño de recubrimiento.

Las condiciones de trabajo en los baños de recubrimiento se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de trabajo.

% P	pH	Tiempo h	Temperatura °C
14	4 – 5	4	80
9	6 – 7	6	70
3	9 - 10	8	50

Los monolitos fueron caracterizados, antes de la evaluación catalítica, por técnicas como Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con un equipo FEI – QUANTA 250, Difracción de Rayos X con un espectrómetro Bruker D8 Advance, área específica BET con un equipo Micromeritics modelo ASAP-2010, así como el volumen y tamaño de poro, empleando el método BJH.

Los resultados mostrados en la evaluación de la actividad catalítica de los recubrimientos fueron comparados con un catalizador de referencia conteniendo níquel metálico y la fase Ni₂P, el cual se sintetizó por el método de molienda y mezcla mecánica a partir de precursores obtenidos por técnicas convencionales, donde el níquel metálico se obtuvo por medio del método de electrodeposición de níquel empleando electrodos de grafito y acero inoxidable, mientras que la síntesis del fosfuro Ni₂P se realizó con el método de reducción a temperatura programada a partir de fosfato de níquel [28].

3. Resultados y discusión

La Figura 3 muestra los monolitos usados antes y después del recubrimiento.

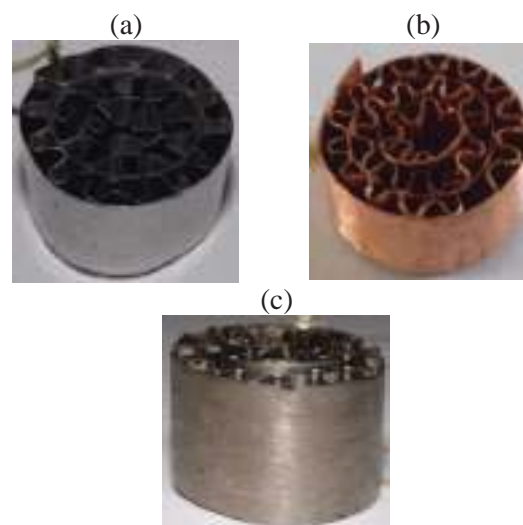


Figura 3. (a) Monolito de aluminio, (b) monolito de cobre y (c) monolito recubierto.

La micrografía mostrada en la figura 4 muestra la morfología típica de los recubrimientos Ni-P, caracterizada por presentar una superficie nodular

catalogada por varios autores como de “tipo coliflor” [29-30].

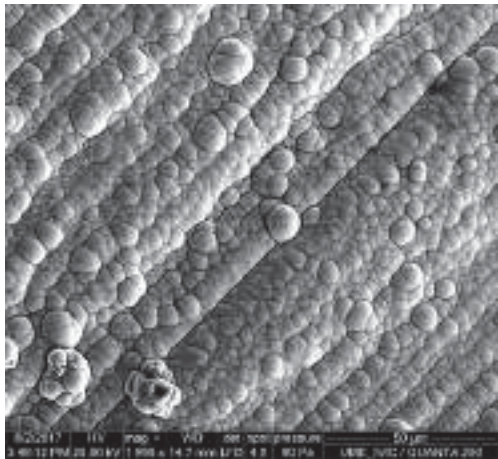


Figura 4. Imagen SEM del recubrimiento de 9% P.

La Figura 5 muestra los resultados de difracción de Rayos-X para los tres tipos de recubrimientos sintetizados, a las dos temperaturas de trabajo. A 250 °C se observa mayoritariamente la presencia de níquel cristalino. A 325 °C, además de níquel cristalino, también se observa la aparición de la fase de fosfuro Ni_3P .

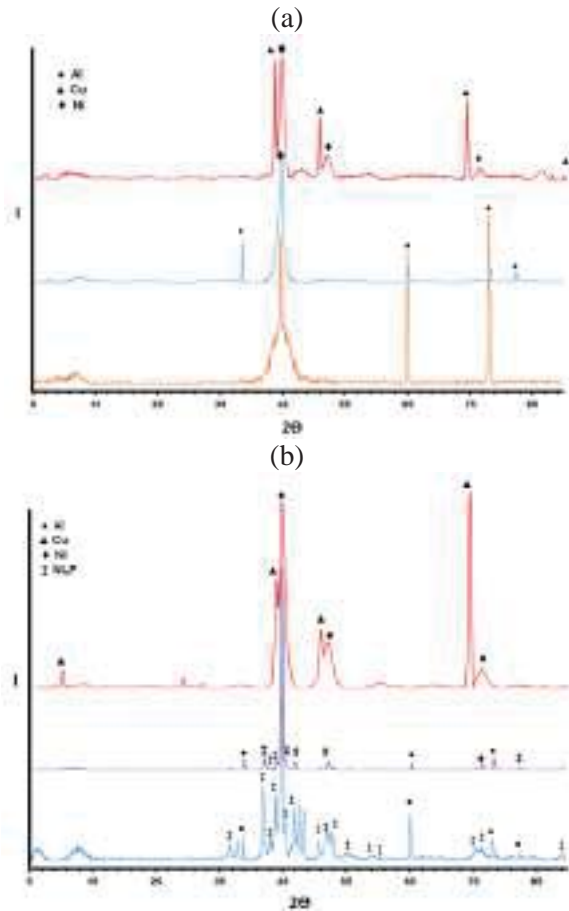


Figura 5. Difractogramas de los recubrimientos tratados a: (a) 250 °C, (b) 325 °C.

En cuanto a propiedades texturales, en la Tabla 2 se pueden observar las áreas para todos los recubrimientos las cuales fueron muy bajas. También se observan tamaños de poro que varían en función del tipo de estructura. Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas fueron de tipo II con una pequeña histéresis que se atribuyen a la presencia de espacios intergranulares en el seno del recubrimiento, reportado como granos o columnas derivadas del proceso de formación de la capa [31].

Tabla 2. Propiedades texturales de los monolitos recubiertos y tratados térmicamente.

Monolito		Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamaño de poro (Å)
Ni-P 14%P	250 °C	0,64	0,0010	67
	325 °C	0,55	0,0013	97
Ni-P 9%P	250 °C	0,57	0,0024	167
	325 °C	0,68	0,0021	123
Ni-P 3%P	250 °C	0,42	0,0024	235
	325 °C	0,48	0,0010	81

La Tabla 3 muestra la recopilación de los resultados de la conversión en el estado estacionario para cada uno de los materiales evaluados. Cada grupo de comparación está organizado en función de la presión y temperatura de trabajo.

Tabla 3. Porcentaje de conversión para los catalizadores evaluados.

Temperatura °C	Presión, atm	% Conversión			
		Ni-P 14%	Ni-P 9%	Ni-P 3%	Ni- Ni_2P
250	1	10	10	7	3
	10	20	13	9	9
	30	9	15	2	65
325	1	13	10	6	39
	10	30	14	17	48
	30	24	13	21	54

De los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas, se puede destacar que el recubrimiento níquel fosforado generó conversiones entre 2 y 30 % para la reacción de hidrodechloración de clorobenceno. Dichas conversiones son bastante prometedoras y confirman que este tipo de materiales pueden ser usados como catalizadores.

En cuanto a las diferencias de actividad entre los distintos recubrimientos, se observa que el NiP alto posee las mejores conversiones en la mayoría de las condiciones y la tendencia es a la disminución de la conversión con respecto a la disminución del contenido de fósforo en la capa. Otro aspecto a resaltar es la excelente selectividad de todos los recubrimientos hacia la formación de benceno como único producto.

La Figura 6 muestra una comparación de la actividad catalítica a cada temperatura de trabajo, cotejando los diversos valores obtenidos para cada sistema en función de la presión. Se puede apreciar que los tres tipos de recubrimientos poseen un comportamiento que no depende del incremento de la presión de hidrógeno manteniéndose relativamente constante al aumentar este parámetro, mientras que para el caso del catalizador de referencia se observa una marcada tendencia al aumento de la actividad con respecto al incremento de la presión.

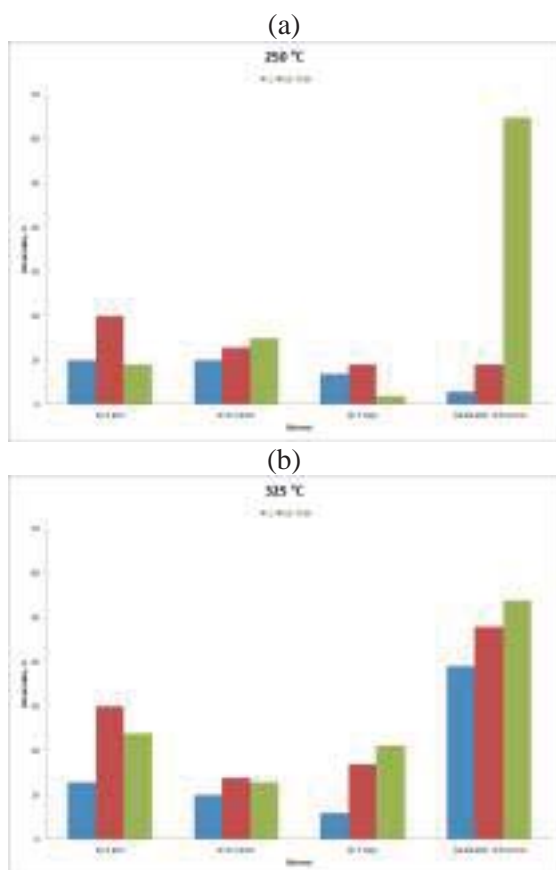


Figura 6. Gráficos de barras comparativos de conversión en función del sistema evaluado: a) actividad catalítica a 250 °C; b) actividad catalítica a 325 °C.

Vistos todos los resultados obtenidos para la caracterización de cada recubrimiento, se puede plantear un panorama más amplio sobre el comportamiento de estos bajo condiciones

catalíticas. En primer lugar, se tiene que el recubrimiento níquel fosforado tiene una fuerte dependencia con la temperatura de tratamiento térmico donde su morfología, topografía y fases cristalinas cambian de forma importante, generándose sinterización, fases cristalinas diversas, además de bajas áreas específicas y tamaños de “poro” pequeños pero muy variables en función de la temperatura de trabajo y la estructura formada en la capa al momento de su crecimiento. Todo esto indica que la superficie de los monolitos muestra un comportamiento de “placa metálica” sin porosidad apreciable con las técnicas usadas para evaluarla y con estructuras granulares o columnares de diversos tamaños, distribuidas aleatoriamente en la capa. Sin embargo, la actividad catalítica mostrada por los recubrimientos es bastante apreciable generando conversiones entre 2 y 30 % (Tabla 3), además de mantener la misma tendencia en cuanto a selectividad (100 % hacia la formación de benceno) mostrada en catalizadores tradicionales de fosfuro de níquel Ni_2P y Ni_3P , lo cual permite aseverar que el comportamiento catalítico depende fuertemente de la fase cristalina de fosfuro de níquel formada en la capa y que tantos cristales de estas fases se encuentran disponibles en la cara expuesta a la reacción de hidrodechloración.

Igualmente, tomando en cuenta que las reacciones de hidrodechloración dependen del hidrógeno disponible, no se descarta que los valores de conversión obtenidos estén influenciados por una baja difusión del hidrógeno en la superficie del recubrimiento, ya que cabe recordar que este tipo de materiales está diseñado para evitar la difusión de cualquier sustancia que pueda atacar al metal base, de ahí su uso como protección anticorrosiva. En base a todo lo descrito en el presente párrafo se puede asegurar que los recubrimientos de níquel fosforado, tradicionalmente usados como una protección anticorrosiva de metales en el campo metalúrgico, tienen una gran potencialidad para su uso como catalizadores de tipo másico.

4. Conclusiones

Los recubrimientos níquel fosforado tienen una fuerte dependencia con el contenido de fósforo, mostrando en los DRX una tendencia hacia la cristalización de níquel en la medida en que disminuye el contenido de P, para los recubrimientos sin tratamiento térmico, mientras que la temperatura de tratamiento térmico juega un papel fundamental en la formación de los

sistemas cristalinos. La actividad catalítica observada en el recubrimiento puede ser explicada por las características de difusión del hidrógeno en función del tipo de recubrimiento, así como también la disponibilidad de cristales de fosforo de níquel en la cara expuesta a la reacción. El recubrimiento níquel fosforado (Ni-P) posee un gran potencial para la catálisis hacia reacciones de hidrodecloración debido a que muestra una gran estabilidad en el tiempo, una excelente selectividad y su fácil implementación a través de sistemas metálicos estructurados.

5. Agradecimientos

Se agradece al Doctor Amnon Vadasz por sus aportes al conocimiento sobre recubrimientos de níquel fosforado para el desarrollo de la presente investigación.

6. Referencias

- [1] Convenio de Basilea. <http://www.basel.int/>, (1989).
- [2] Convenio de Estocolmo. <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>, (2001)
- [3] J.A. Cecilia, I. Jiménez-Morales, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 368 (2013) 78.
- [4] G. Ti, C. Jixiang, L. Kelun, *Chinese Journal of Catalysis*, 33 (2012) 1080.
- [5] X. Liu, J. Chen, Y. Zhang, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1905.
- [6] T. Oyama, X. Wang, Y.K. Lee, K. Bando, F.G. Requejo, *Journal of Catalysis*, 210 (2002) 207.
- [7] Y. Shu, T. Oyama, *Chemical Communications*, (2005) 1143.
- [8] S. Sada, T. Shirasaki, K. Morikawa, *The Journal of the Society of Chemical Industry*, 71 (1968) 626.
- [9] A.L. d'Aquino, S.J. Danforth, T.R. Clinkingbeard, B. Ilic, L. Pullan, M.A. Reynolds, B.D. Murray, M.E. Bussell, *Journal of Catalysis*, 335 (2016) 204.
- [10] J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Catalysis*, 263 (2009) 4.
- [11] P. Bui, J.A. Cecilia, T. Oyama, A. Takagaki, A. Infantes-Molina, H. Zhao, D. Li, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Journal of Catalysis*, 294 (2012) 184.
- [12] E.L. Muetterties, J.C. Sauer, *Journal of the American Chemical Society*, 96 (1974) 3410.
- [13] S. Yang, C. Liang, R. Prins, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 118.
- [14] A. Wang, M. Qin, J. Guan, L. Wang, H. Guo, X. Li, Y. Wang, R. Prins, Y. Hu, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 6052.
- [15] J. Guan, Y. Wang, M. Qin, Y. Yang, X. Li, A. Wang, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 1550.
- [16] A.E. Henkes, Y. Vasquez, R.E. Schaak, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 1896.
- [17] K-Y. Cho, H-R. Seo, Y-K. Lee, *Catalysis Communications*, 12 (2011) 470.
- [18] B. Barry, E. Gillan, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 2618.
- [19] X.F. Qian, X.M. Zhang, C. Wang, W.Z. Wang, Y.T. Qian, *Materials Research Bulletin*, 33 (1998) 669.
- [20] R. C. Agarwala, V. Agarwala, Sadhana, 28 (2003) 475.
- [21] J.R. Henry, *Metal finishing*, 97 (1999) 431.
- [22] K.S. Rajam, I. Rajagopal, S.R. Rajagopalan, B. Viswanathan, *Materials Chemistry and Physics*, 33 (1993) 289.
- [23] U.I. Apachitei, J. Duszczek, *Surface and Coatings Technology*, 132 (2000) 89.
- [24] S.B. Antonelli, T.L. Allen, D.C. Johnson, V.M. Dubin, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2000) J120.
- [25] R.C. Agarwala, S.Z. Ray, *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, 79 (1988) 472.
- [26] A. Cybulski, J. Moulijn, *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 36 (1994) 179.
- [27] V. Tomašić, F. Jović, *Applied Catalysis A: General*, 311 (2006) 112.
- [28] A. Chirinos, Tesis doctoral, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas – IVIC, (2010).
- [29] D. Seifzadeh, K. Mohsenabadi, Z. Rajabalizadeh, *RSC Advances*, 6 (2016) 97241.
- [30] I. Baskaran, S. Narayanan, A. Stephen, *Materials chemistry and physics*, 99 (2006) 117.
- [31] K. Azumi, T. Yugiri, T. Kurihara, M. Seo, H. Habazaki, S. Fujimoto, *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2003) C461.