

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Ni₂P. SU APLICACIÓN COMO FASE ACTIVA EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN.

Sergio G. Marchetti^a, Dolly C. Costa^a, G.Pecchi^b, Virginia Vetere^{a*}

^a Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco”-CINDECA (CONICET-CCT- La Plata-UNLP), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, calle 47 n° 257, 1900, La Plata, Argentina.
*vetere@quimica.unlp.edu.ar

^b Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 160-C Concepción, Chile

Palabras clave: Ni₂P, nanopartículas, hidrogenación, acetofenona

INTRODUCCIÓN: En los últimos años se han comenzado a estudiar las propiedades catalíticas de los fosfuros de metales de transición, principalmente en reacciones de hidrodesulfuración e hidrodeoxigenación [1,2]. Sin embargo, los estudios de reacciones de hidrogenación selectiva empleando estas fases son prácticamente inexistentes. El objetivo del presente trabajo es investigar las propiedades del fosfuro de níquel (Ni₂P) como fase activa para la hidrogenación quimioselectiva de acetofenona. Debido a que muchos estudios han demostrado que la morfología de las partículas de Ni₂P afecta la performance catalítica, nos hemos propuesto utilizar nanopartículas (NPs) de Ni₂P sintetizadas con una estrecha distribución de tamaño de partícula.

EXPERIMENTAL:

Síntesis y caracterización de NPs de Ni₂P: La síntesis de las NPs se realizó mediante descomposición térmica de Ni(acac)₂, en presencia de trifetilfosfina (TF) y oleilamina (OA) de modo de tener una relación molar 1:0,8:10 (Ni:TF:OA). La mezcla fue calentada a reflujo (220°C) en atmósfera inerte durante 2 h y posteriormente las NPs fueron tratadas con acetona y re-dispersadas en n-hexano. La dispersión de NPs fue caracterizada por DLS y TEM. El contenido de Ni de la suspensión fue determinado por AA.

Preparación y caracterización del catalizador soportado: Las NPs fueron soportadas sobre SiO₂ mesoporoso empleando el método de impregnación a humedad incipiente. El catalizador fue tratado 24 h en flujo de Ar. El sólido fue caracterizado por FT-IR, TGA-DTA, AA, EDAX y medidas de magnetismo.

Test catalítico: La hidrogenación de acetofenona se realizó en un reactor batch, a 80°C y 10 atm de presión de H₂. En cada ensayo se usó 0,25 g de catalizador, 0,5 mL de acetofenona y 60 mL de n-heptano como solvente. El avance de la reacción fue seguido por CG y los productos fueron identificados por EM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Con el propósito de obtener NPs monodispersas es importante controlar la velocidad de nucleación y crecimiento de las mismas. Para ello, hemos empleado OA como agente reductor y para controlar la velocidad de nucleación y TF como fuente de P y regulador del tamaño de las NPs [3]. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía es necesario utilizar un exceso de P para obtener la fase activa Ni₂P [4]. Además, hemos observado que a medida que aumenta la cantidad relativa de TF respecto a OA se logran obtener NPs más pequeñas y con una distribución más estrecha de tamaños. La caracterización por DLS muestra que las NPs son monodispersas (polidispersidad 0,09 ± 0,03) y con un diámetro medio, determinado por TEM, de 11 nm. En las condiciones de

la síntesis pueden producirse: Ni^0 , NiO y Ni_2P . Con el propósito de identificar la especie obtenida se realizaron medidas de micro-difracción de electrones, EDAX y ciclos de magnetización vs. campo aplicado. Los espaciados cristalinos, la relación Ni:P y el comportamiento paramagnético indican que la especie obtenida es el Ni_2P .

Las NPs fueron soportadas sobre SiO_2 mesoporoso, obteniéndose el sistema denominado $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$. El contenido de Ni fue 5% p/p, determinado por AA. El análisis del espectro FTIR del sólido ha permitido confirmar que tanto la OA como la TF actúan como ligandos, coexistiendo sobre la superficie de las NPs. Hemos demostrado que este recubrimiento inhibe la capacidad catalítica y por tanto es necesario eliminarlo antes de la hidrogenación. En ensayos TGA-DTA pudo verse que la temperatura correspondiente a la máxima velocidad de pérdida de masa y de absorción de energía es 330 °C. Por este motivo, el catalizador fue tratado en flujo de Ar a 400°C durante 24 h previo a su uso en la reacción catalítica.

Como test catalítico se utilizó la hidrogenación quimiosselectiva de acetofenona (AF). Esta reacción puede conducir a distintos productos correspondientes a la reducción del anillo y/o del grupo C=O: 1-feniletanol (FE), ciclohexil metil cetona (CMC) y 1-ciclohexiletanol (CE). Además, pueden obtenerse etilbenceno (EB) y etilciclohexano (EC). La conversión alcanzada luego de 7 horas de reacción fue 30 %, obteniéndose una selectividad al producto buscado, FE, de 90%. La presencia de P juega un rol importante en la actividad catalítica para la hidrogenación. Por un lado, produce un efecto ligando sobre los sitios metálicos, aumentando la densidad electrónica del metal y facilitando la disociación de H_2 . Por otro lado, la fase Ni_2P puede tener asociados grupos P-OH, con una acidez moderada, que favorecen las reacciones de hidrogenación [5,6]. Los efectos geométricos y electrónicos debidos a las presencia de P podrían favorecer la adsorción de AF a través del modo $\eta^2(\text{C},\text{O})$, obteniéndose una alta selectividad a FE [7].

CONCLUSIONES: Se han podido preparar y caracterizar NPs de Ni_2P . Estas fueron usadas como fase activa para la preparación del catalizador $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$. Dicho sistema resultó activo en la hidrogenación de acetofenona y altamente selectivo hacia la obtención del producto buscado: 1-feniletanol.

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo ha sido financiado con los proyectos X633 y X710 (UNLP, Argentina). Los autores agradecen al Dr. J.L. Alessandrini y la Tca. Graciela Valle por los ensayos de DLS y FTIR, respectivamente.

REFERENCIAS: [1] W. Fu, L. Zhang, D. Wu, Q. Yu, T. Tang, T. Tang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55 (2016) 7085–7095. [2] A. Berenguer, T.M. Sankaranarayanan, G. Gómez, I. Moreno, J. M. Coronado, P. Pizarro, D.P. Serrano, *Green Chem.*, 18 (2016) 1938-1951. [3] Y.Z. Chen, D.L. Peng, D.X. Lin, X.H. Luo; *Nanotechnology* 18 (2007) 505753-505759. [4] T. Koranyi, Z. Vit, D. Poduval, R. Ryoo, H. Kim and E. Hensen, *J. Catal.*, 253 (2008) 119–131. [5] Y.-K. Lee and S. T. Oyama, *J. Catal.*, 239 (2006) 376–389. [6] S.T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee, K. Bando and F. G. Requejo, *J. Catal.*, 210 (2002) 207–217. [7] Ch. Chen, H. Chen, W. Cheng, *Appl. Catal. A: Gen.* 248 (2003) 117-128.