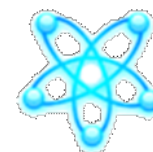




XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE
CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA



SACat

Síntesis y caracterización de nanopartículas de fosforo de níquel. Estudio de sus propiedades catalíticas como fase activa en reacciones de hidrogenación.

Dolly C. Costa¹, G.Pecchi², José F. Bengoa¹, Sergio G. Marchetti¹, Virginia Vetere^{1*}.

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco"-CINDECA (CONICET-CCT- La Plata-UNLP-CICPBA), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, calle 47 n° 257, 1900, La Plata, Argentina. *vetere@quimica.unlp.edu.ar.

² Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 160-C Concepción, Chile.

Palabras Claves: Ni₁₂P₅, nanopartículas, hidrogenación, acetofenona.

Resumen

En el presente trabajo se propone la síntesis y caracterización de nanopartículas (NPs) de fosforo de níquel para ser empleadas como fase activa en reacciones de hidrogenación. Debido a que el tamaño de las NPs puede tener influencia en los resultados catalíticos, se diseñó un método de síntesis que condujo a partículas monodispersas. Las partículas obtenidas fueron de Ni₁₂P₅.

El catalizador Ni₁₂P₅/SiO₂ fue activo y altamente selectivo en la hidrogenación de acetofenona. La alta selectividad (90 %) al producto buscado, 1-feniletanol, puede ser explicada por los efectos ligando y/o de ensamble debido a la presencia de P que induciría un modo de adsorción apropiado de la molécula de acetofenona sobre el metal.

Abstract

In this work we propose the synthesis and characterization of nickel phosphide nanoparticles (NPs) to be used as active phase in hydrogenation reactions. Because of NPs size could influenced the catalytic performance; we design a method to obtain monodisperse particles. These particles were of Ni₁₂P₅.

Ni₁₂P₅/SiO₂ catalyst was active and highly selective in the hydrogenation of acetophenone. The high selectivity (90 %) to desired product, 1-phenylethanol, can be explained by ligand and/or ensemble effects of P. The P presence induces an adequate adsorption mode of acetophenone on metal.

Introducción

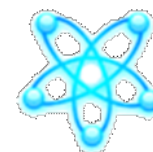
Los fosforos de metales de transición son interesantes desde el punto de vista tecnológico ya que son buenos conductores de la electricidad y el calor, son duros y resistentes, poseen propiedades magnéticas y estabilidad térmica y química. En los últimos años se han comenzado a utilizar estos compuestos como materiales catalíticos, principalmente en reacciones de hidrodesulfuración e hidrodeoxigenación [1,2]. En particular, los fosforos de níquel han sido ampliamente estudiados por su promisoría aplicación en la industria petroquímica, encontrándose resultados alentadores en cuanto a la estabilidad y selectividad [3,4]. Sin embargo, la variables que influyen en estos resultados no se



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE
CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA



SACat

conocen completamente, siendo por lo tanto un tópico interesante para ser investigado. Además, poco se ha estudiado sobre la aplicación de estas fases en otras reacciones. En este sentido, los reportes sobre la utilización de fosfuros metálicos en reacciones de hidrogenación selectiva son prácticamente inexistentes.

Existen varios métodos para sintetizar fosfuros de níquel, siendo el más utilizado la reducción a temperatura programada usando como precursor una sal de fosfato de níquel. La principal desventaja de este método es que se requiere una alta temperatura de reducción debido a la estabilidad del enlace P-O, lo que conduce a partículas con una amplia distribución de tamaños [5,6]. Por este motivo, se han desarrollado otros métodos de preparación, en condiciones variables, tales como técnicas solvotérmicas, descomposición de precursores como hipofosfito de níquel, adición de trioctilfosfina a partículas de Ni, etc. [3,6,7]. En este trabajo se propone la obtención de nanopartículas (NPs) de fosfuro de níquel a través de una síntesis en condiciones de temperatura moderada, empleando trifenilfosfina como fuente de P.

El objetivo del presente trabajo es sintetizar y caracterizar nanopartículas (NPs) de fosfuro de níquel con el fin de estudiar sus propiedades como fase activa en reacciones de hidrogenación. Debido a que muchos estudios han demostrado que el tamaño de las partículas afecta la performance catalítica, nos hemos propuesto utilizar nanopartículas (NPs) pre-sintetizadas con una estrecha distribución de tamaño. Como reacción test se ha elegido la reducción selectiva de acetofenona.

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 trifenilfosfina (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 XRD, DLS-QELS, TEM, SAED, FT-IR, M vs H. El contenido de Ni de la suspensión fue determinado por AA.

Preparación del soporte mesoporoso.

El SiO₂ mesoporoso fue sintetizado por el método sol-gel utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) disuelto en 2-propanol y HCl, a 25 °C. El pH de la mezcla fue ajustado a 5 por adición de una solución acuosa amoniacal. El proceso de gelación fue realizado a 50 °C durante 5 h. Posteriormente el gel fue introducido en agua desionizada a 50 °C durante 24 h, lavado con 2-propanol y puesto en contacto con una solución 80 % TEOS y 20 % 2-propanol, a la misma temperatura, durante 48 h. Finalmente fue lavado con 2-propanol, y secado y calcinado en flujo de aire por 3 h a 600 °C. El sólido obtenido fue caracterizado por adsorción de N₂ y TEM.

Preparación y caracterización del catalizador soportado.

Las NPs fueron soportadas sobre SiO₂ mesoporoso empleando el método de impregnación a humedad incipiente. Con el fin de eliminar la capa que rodea a las partículas de fosfuro de níquel se estudiaron dos tratamientos alternativos: tratamiento del catalizador durante 24 en flujo de Ar y lavado del sistema con CHCl₃. El sólido fue caracterizado por FT-IR, TGA-DTA, AA y EDAX.

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 utilizaron 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

Muchos estudios han demostrado que la morfología de la fase activa de fosforo de níquel tiene influencia en la performance catalítica [2]. Con el propósito de obtener NPs monodispersas es importante regular la velocidad de nucleación y crecimiento de las mismas. Para ello, se ha empleado OA como solvente, agente reductor y para controlar la velocidad de nucleación y TF como fuente de P y regulador del tamaño de las NPs [8]. En estudios previos 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. Para la relación molar propuesta en el presente trabajo, 1:0,8:10 (Ni:TF:OA), los resultados de caracterización por DLS muestra que las NPs son monodispersas (polidispersidad 0,09 ± 0,03) y con un diámetro medio de 10 nm. Estos resultados han sido confirmados por TEM, tal como se muestra en la figura 1.

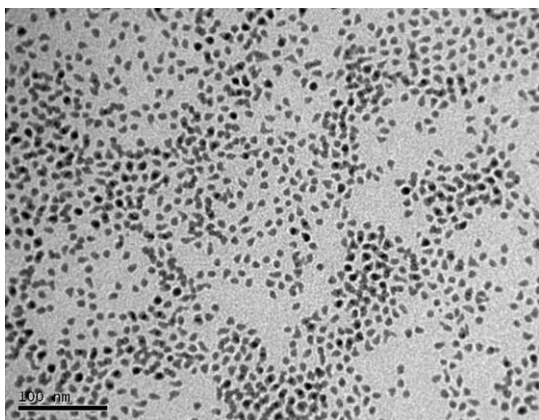


Figura 1. Ensayo TEM de la suspensión de NPs de Ni₁₂P₅.

Una vez confirmada la obtención de la fase sintetizada, Ni₁₂P₅, y las características del soporte las NPs fueron soportadas sobre SiO₂ mesoporoso, obteniéndose el sistema denominado Ni₁₂P₅/SiO₂. A partir de los ensayos de caracterización pudo comprobarse que el soporte está constituido de esferas de sílice de aproximadamente 200 nm con canales interparticulares y su superficie específica es 508 m²/g. El contenido de Ni fue 5% p/p, determinado por AA. En la Figura 2 a) se muestra la imagen obtenida por SEM del soporte sintetizado, compuestos de esferas entre 150 y 200 nm. En la Figura 2 b) se reporta el resultado de TEM realizado sobre las NPs de Ni₁₂P₅ soportadas. A partir de ensayos FTIR del sólido se ha determinado que tanto la OA como la TF actúan como ligandos, coexistiendo sobre la superficie de las NPs. El espectro IR muestra señales características de la presencia

En las condiciones de esta síntesis pueden producirse: Ni⁰, NiO, Ni₁₂P₅ y Ni₂P. Con el propósito de identificar la especie obtenida se realizaron medidas de microdifracción de electrones, EDAX, ciclos de magnetización vs. campo aplicado y DRX. De acuerdo a los ensayos de magnetización, la fase obtenida puede ser Ni₂P o Ni₁₂P₅, no pudiéndose distinguir entre ambas. Los espaciados cristalinos, el difractograma y la relación Ni:P (no mostrados aquí) demuestran que la fase obtenida es Ni₁₂P₅.

de OA a aproximadamente 3400 cm^{-1} (estiramiento N-H); 2900 y 2800 cm^{-1} (estiramiento C-H de metilo y metileno, respectivamente) y 1620 cm^{-1} (estiramiento C=C). Por otro lado, puede confirmarse la presencia de TF a través de las señales encontradas a aproximadamente 1060 y 950 cm^{-1} (C-H aromático) y 740 y 700 cm^{-1} (vibraciones fuera del plano). Al realizar la reacción de hidrogenación propuesta, hemos observado que este recubrimiento inhibe la actividad catalítica y por tanto es necesario eliminarlo antes de la hidrogenación. A partir de 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. Con el objetivo de encontrar un método alternativo de eliminación del recubrimiento, se realizaron sucesivos lavados del catalizador con CHCl_3 cuya función es remover los ligandos que

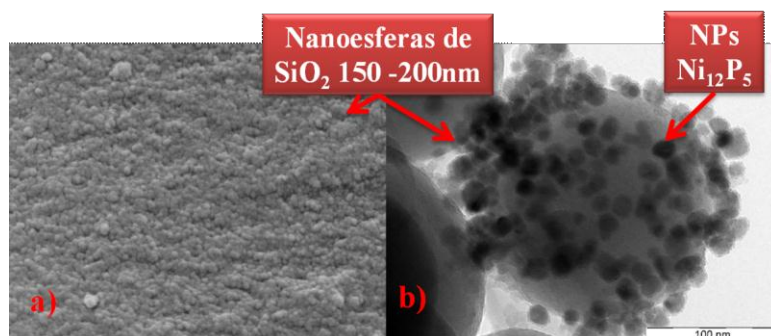


Figura 2. a) SEM del soporte mesoporoso. b) TEM de las NPs Ni_{12}P_5 soportadas.

recubren las NPs [6]. La actividad y selectividad alcanzada con ambos tratamientos fue similar (tabla 1), siendo la eliminación con CHCl_3 un método más ágil, ya que permite reducir significativamente el tiempo de preparación

del sólido catalítico. Es importante destacar que a partir de ensayos EDAX no se ha detectado presencia de cloro, que podría envenenar el catalizador. Ensayos TEM realizados sobre los catalizadores tratados y utilizados en el test catalítico muestran que las partículas no se han sinterizado, manteniendo sus características morfológicas. El ensayo TPR del catalizador $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{SiO}_2$ realizado entre 20 y 900 °C no muestra consumo de H_2 , confirmando que la fase sintetizada no necesita un tratamiento de reducción antes de ser empleada en la reacción de

Tabla 1. Conversión y selectividad a 1-feniletanol luego de 7 h de reacción para $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{SiO}_2$ con diferentes tratamientos.

Tratamiento	Conversión %	$S_{1\text{-feniletanol}}$ %
Sin tratamiento	0	-
Calcinación en Ar	28	90
Lavado CHCl_3	30	92

hidrogenación.

Como test catalítico se utilizó la hidrogenación quimioselectiva 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). El producto buscado es el FE, utilizado en la industria química y farmacéutica. Como se muestra en la figura 3, 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 performance catalítica para la hidrogenación. Por un lado, produce un efecto ligando conduciendo a especies metálicas $\text{Ni}^{\delta+}$ que actúan como sitios ácidos de Lewis y también como sitios

metálicos para la hidrogenación [9]. Por otro lado, la presencia de P provee un efecto de ensamble que modifica la geometría de los sitios activos. De acuerdo a lo reportado por Cheng y colaboradores para la hidrogenación de AF sobre superficies de Pt, existen dos modos preferenciales de adsorción. En uno de ellos, del tipo $\eta^1(\text{O})$, la molécula de AF se coordina a la superficie a través del oxígeno del grupo $\text{C}=\text{O}$, quedando el anillo aromático paralelo a la superficie y, por tanto, susceptible a ser hidrogenado. El otro modo de adsorción es del tipo $\eta^2(\text{C},\text{O})$, en éste caso el grupo carbonilo interacciona con la superficie a través de los electrones π , quedando el anillo aromático inclinado respecto a la superficie [10]. Los efectos geométricos y/o 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. Este modo de adsorción preferencial ha sido observado también en la hidrogenación de otros compuestos carbonílicos sobre catalizadores a base de Ni modificados [11].

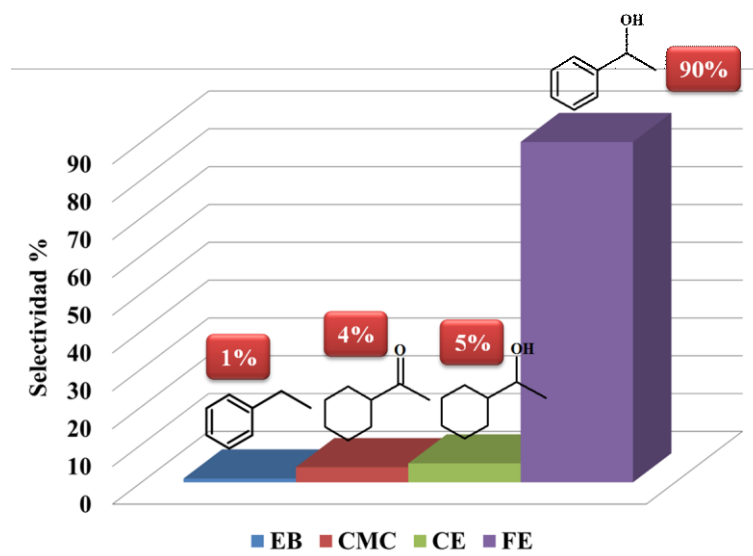


Figura 3. Selectividad a productos a 30 % de conversión.

Conclusiones

Las principales conclusiones del presente trabajo se resumen a continuación:

- ✓ Ha sido posible sintetizar y caracterizar NPs de Ni_{12}P_5 monodispersas, que fueron utilizadas como fase activa para la preparación del sistema $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{SiO}_2$.
- ✓ El catalizador $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{SiO}_2$ fue activo en la hidrogenación de acetofenona.
- ✓ El sistema $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{SiO}_2$ fue altamente selectivo al producto buscado, 1-feniletanol. Los efectos ligando y/o de ensamble debido a la presencia de P, inducirían un modo de adsorción de la molécula de acetofenona sobre el metal que conduce a la alta selectividad observada.

Agradecimientos

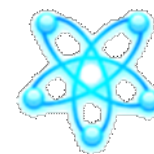
Este trabajo ha sido financiado con los proyectos X633 y X710 (UNLP, Argentina).



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA



SACat

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] T. Huang, W. Shi, J. Xu, Y. Fan; *Catal. Commun.* 93 (2017) 25-28.
- [4] V.O.O. Gonçalves, P.M. de Souza, V. Teixeira da Silva, F.B. Noronha, F. Richard; *Appl. Catal. B. Environ.* 205 (2017) 357-367.
- [5] Sha Zhao, Zhena Zhang, Kongying Zhu, Jixiang Chen, Hydroconversion of methyl laurate on bifunctional Ni₂P/AlMCM-41 catalyst prepared via in situ phosphorization using triphenylphosphine, *Applied Surface Science* <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.016>.
- [6] K. Senevirathne, A.W. Burns, M.E. Bussell, S.L. Brock; *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3933-3939.
- [7] P. Santhana Krishnan, R. Ramya, S. Umasankar, K. Shanthi; *Microporous Mesoporous Mater* 242 (2017) 208-220.
- [8] Y.Z. Chen, D.L. Peng, D.X. Lin, X.H. Luo; *Nanotechnology* 18 (2007) 505753-505759.
- [9] K. Li, R. Wang, J. Chen, *Energy Fuels* 25 (2011) 854–863.
- [10] Ch. Chen, H. Chen, W. Cheng; *Appl. Catal. A: Gen.* 248 (2003) 117-128.
- [11] S. Sitthisa, W. An, D. E. Resasco; *J. Catal.* 284 (2011) 90–101.