

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN E HIDROGENACIÓN DE ACETONITRILLO SOBRE UN FILM DE PLATINO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN FASE LÍQUIDA (ATR) Y MODELADO TEÓRICO

Vogt, Lautaro^{A,B}

^A*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) –
Universidad Nacional del Litoral, CONICET*

^B*PRELINE, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral*

Área: Ciencias Exactas
Sub-Área: Química
Grupo: X

Palabras clave: Hidrogenación, Espectroscopia infrarroja, modelado molecular

INTRODUCCIÓN

Las aminas son compuestos químicos de gran importancia industrial ya que son utilizadas en una gran cantidad de aplicaciones, tales como producción de medicamentos, polímeros, textiles, agroquímicos, entre otras. La forma más frecuente de sintetizarlas es mediante la aminación de alcoholes o carbonilos, y mediante la hidrogenación de nitrilos, produciendo una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias. No obstante, las especificaciones de pureza de las aminas son usualmente estrictas, por lo que es necesario controlar la distribución de productos o llevar a cabo operaciones de separación que conllevan un aumento de costos. Por tal motivo, es necesario controlar la selectividad de la reacción mediante el control de las condiciones de operación (concentración de reactivos, solvente y condiciones de presión y temperatura) y, sobre todo, mediante la utilización de un sistema catalítico adecuado. Por estos motivos, existe una constante búsqueda para desarrollar nuevos catalizadores para este proceso. Así, la hidrogenación catalítica de nitrilos ha sido estudiada principalmente sobre catalizadores de metales de transición: Ni, Co, Ru, Rh, Pt y Pd.

Por otra parte, los estudios del mecanismo de reacción se han realizado mayormente empleando técnicas de ciencias de superficies, bajo condiciones de ultra alto vacío. Mientras que estudios in situ en fase líquida y condiciones similares a las de reacción son aún escasos.

Recientemente se han comenzado a emplear todas las ventajas de la espectroscopia IR para “mirar dentro del reactor”, es decir, para estudiar la reacción y el catalizador bajo condiciones operativas reales (e.g. alta presión y temperatura, fase condensada, etc.) para obtener información relevante que permita discernir entre espectadores e intermediarios, midiendo sus evoluciones bajo diferentes tipos de perturbaciones. En este caso se dice que las espectroscopias trabajan en modo operando.

Para estos fines, en los últimos años, se viene desarrollando una novedosa metodología para realizar estudios de mecanismos de reacción mediante el análisis de perturbaciones periódicas de un sistema reaccionante. Esta técnica, formalizada a Proyecto: PICT-2014-1084 y PICT-2014-0497 de la ANPCYT

Director del proyecto: Sebastian Collins

Director del becario: Sebastian Collins

partir del trabajo pionero de Baurcht y Fringeli, se conoce como espectroscopia con excitación modulada (MES). Los experimentos de MES están basados en la perturbación de un sistema en estado estacionario (ee) por una variación periódica de un parámetro (o estímulo) cuidadosamente elegido, tal como la temperatura, presión, o concentración de un reactivo. Así, experimentos de MES monitoreados por espectroscopia IR tienen el potencial de detectar selectivamente especies directamente involucradas en una reacción. Específicamente para investigar reacciones en la interfaz líquido-sólido se utiliza la espectroscopia FTIR en modo de reflexión total atenuada (ATR). Adicionalmente, el análisis espectral de sistemas modulados mediante la técnica de detección sensible a la fase (PSD, phase-sensitive detection) permite separar selectivamente las señales de los intermediarios de reacción y diferenciarlas de las señales estáticas del catalizador, del solvente y de las especies espectadoras de la reacción.

Asimismo, el modelado molecular empleando la teoría del funcional de densidad (DFT) permite obtener información complementaria a los datos experimentales y facilitar la interpretación de los mecanismos de reacción en la superficie del catalizador.

OBJETIVOS

Estudiar el rol de las especies adsorbidas durante la adsorción e hidrogenación de acetonitrilo (AN) sobre un film de platino combinando técnicas avanzadas de espectroscopia infrarroja en modo ATR en fase líquida con modelado teórico basado en cálculos de primeros principios.

METODOLOGÍA

Estudio ATR in situ

Se depositó un film de platino de ca. 10 nm de espesor sobre un cristal trapezoidal de ZnSe (45°, 80 x 10 x 4 mm) mediante la técnica de evaporación física (PVD) a partir de un alambre de Pt 99,999%. Se utilizó una celda de ATR de flujo pasante, con una fluidodinámica optimizada, fabricada en el grupo de INTEC. Los espectros IR se colectaron con un espectrofotómetro FTIR Nicolet 8700 (Thermo Electron). Para la circulación de las soluciones se empleó una bomba peristáltica libre de pulsaciones (Ismatec ICP4), una válvula de tres vías neumática para las conmutaciones periódicas controlada por un programa de PC. Todas las experiencias se llevaron a cabo bajo flujo de reactivos empleando tolueno (Cicarelli, 99,5%) como solvente. Se utilizaron cuatro recipientes conteniendo: i) tolueno puro; ii) AN/tolueno (Cicarelli, 99,5%) 690 mM, ambos purgados continuamente con N₂ (20 mL/min); iii) tolueno saturado con H₂ puro (20 mL/min); y iv) AN/tolueno, 690 mM, saturado con H₂ puro (20 mL/min). La concentración de saturación de H₂ en tolueno a la temperatura utilizada es de 4 mM. Todos los recipientes y la celda se calefaccionaron a 333, 313 y 293 K mediante un baño termostático. Previo a los experimentos, el film de platino fue reducido a 200°C bajo flujo de hidrógeno (ex situ). Seguidamente, se colocó el cristal de ATR en la celda y se trató in situ bajo flujo de H₂ puro a 60°C. Una vez tratado el film se realizaron las experiencias de adsorción, desorción e hidrogenación de AN en escalón y modulación periódica de reactivos (MES). Los experimentos de espectros modulados se procesaron mediante el algoritmo de detección sensible a la fase (PSD).

Estudios teóricos de DFT

Los cálculos de DFT periódicos se basaron en ondas planas (PW) según está implementado en el código VASP. Las interacciones electrón-ion fueron descritas a través de pseudopotenciales, mientras que los electrones de valencia se trataron con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la versión PBE. La adsorción del

AN fue investigada sobre una superficie de Pt(111), la cual fue modelada por una supercelda de (3x3) con 5 capas de metal. En todos los cálculos, un vacío de 10 Å fue considerado. Una molécula de AN por celda unidad fue localizada sobre los diferentes sitios de alta simetría. Se tuvieron en cuenta dos configuraciones para la adsorción de la molécula, perpendicular y paralelo al plano superficial. Para las relajaciones, las tres últimas capas metálicas se mantuvieron fijas a la distancia calculada de primeros vecinos correspondiente al material masivo, mientras que todas las demás se dejaron optimizar, así como también la molécula. El criterio de convergencia se logró cuando las fuerzas totales fueron menores a 0.02 eV/Å. Finalmente, análisis energético (estabilidad), configuracional (geométrico), de estructura electrónica (naturaleza del enlace) y vibracional fueron llevados a cabo como complemento de los estudios experimentales.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Figura 1 se observa los espectros resueltos en fase luego de realizar el análisis de un experimento MES-ATR mediante el algoritmo de PSD durante la adsorción/desorción de AN en tolueno. Los espectros resueltos en el tiempo no se muestran por brevedad. Se pueden distinguir dos señales correspondientes al AN en solución (2254 y 2290 cm^{-1}) y un hombro a 2266 cm^{-1} que se puede asignar al AN adsorbido a la superficie de Pt. Es importante destacar aquí que esta señal sólo fue posible observarla luego de tratar los espectros con el algoritmo PSD.

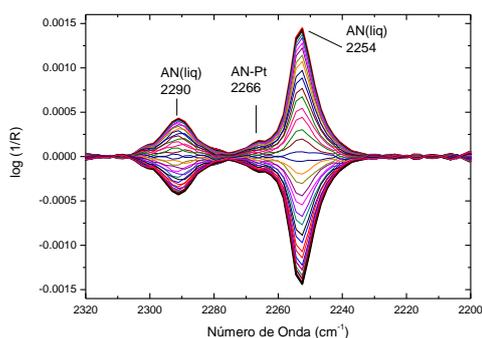


Figura 1. Espectros infrarrojos resueltos en fase luego de aplicar el algoritmo PSD durante la adsorción de AN. Cambios de AN/tolueno a tolueno, 2 ml/min, 313 K, $\omega = 833$ mHz.

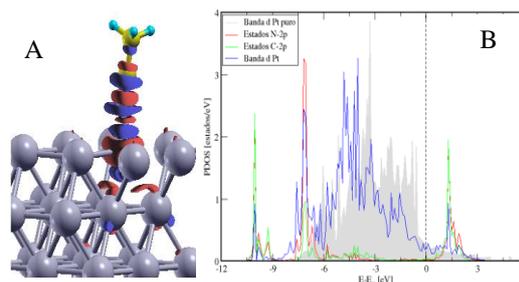


Figura 2. (A) Diferencia de densidad de carga volumétrica. Azul indica disminución electrónica, rojo indica concentración electrónica. (B) Densidad de estados proyectada de: la banda *d* del Pt puro (área gris), la banda *d* Pt con el AN adsorbido (azul), estados 2*p* del N (rojo) y 2*p* del C (verde).

Se modeló la adsorción de AN sobre todos los sitios de alta simetría de la superficie de Pt(111). Se observó que las energías de adsorción calculadas decrecen con el número de coordinación del adsorbato vertical siendo el más estable el on-top ($E_{\text{ads}} = -0.93$ eV), siguiendo el puenteado ($E_{\text{ads}} = -0.23$ eV) y finalmente el triplemente coordinado ($E_{\text{ads}} = -0.1$ eV). Nuestros resultados sugieren que el comportamiento adsorbato-superficie está gobernado por una alta densidad de carga electrónica originada entre el AN y la superficie de Pt(111), tal como se muestra en la Figura 2A. En la Figura 2 B se presentan las densidades de estados electrónicos para el AN on-top. Se observa la presencia de dos picos a ca. -10 eV y -8 eV lo que indica la participación de estos estados superficiales en el enlace químico con el Pt. La

frecuencia calculada para el modo $\nu(\text{CN})$ de la especie AN-Pt está a 2294 cm^{-1} , lo cual permite asignar a la señal observada experimentalmente a 2266 a la especie adsorbida verticalmente sobre Pt.

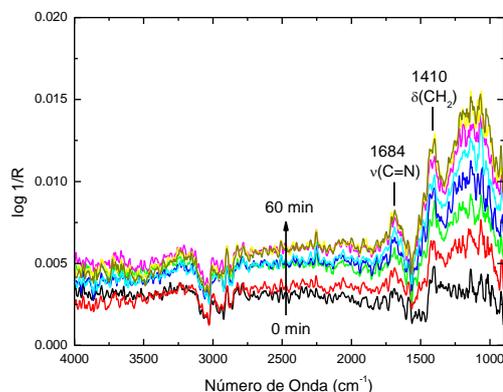


Figura 3. Espectros de de ATR-IR durante la reacción entre AN (690 mM) e H_2 (4 mM) en tolueno (2 mL/min, 333 K). La reacción se monitoreó durante 60 min, los espectros mostrados corresponde a intervalos de 10 min.

Finalmente se realizaron experiencias de ATR in situ monitoreando la hidrogenación de AN en fase líquida. En la Figura 3 se presenta espectros IR seleccionados durante la reacción. Se observó la acumulación en la superficie del film de platino de especies identificadas como grupos imina ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$) a 1684 cm^{-1} . Adicionalmente se registra un pico a 1410 cm^{-1} correspondiente al modo de estiramiento del grupo metileno, $\nu(\text{CH}_2)$, que puede corresponder a los productos etilamina, dietilamina y/o trietilamina pero por el momento no es posible su diferenciación.

Se postula que la especie AN adsorbida linealmente sobre Pt es hidrogenada en una primera etapa generando el intermediario imina, el cual es luego hidrogenado para producir las aminas correspondientes.

En continuidad con el trabajo de esta Cientibeca se realizarán mayores estudios experimentales de la reacción de hidrogenación, incluyendo el empleo de deuterio como reactivo, y modelado molecular de los posibles caminos de reacción.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Verlag, Weinheim, 2007, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7^o ed., Vol. 2, VCH
C. de Bellefon, P. Fouilloux, *Catal. Rev.* 36 (1994) 459.
J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* (1996) 77, 3865.
Aguirre A., Berli C., Collins S., *Catal. Today* (2016).
Aguirre A., Berli C., Collins S, Kler P., *Chem. Eng. Journal* 243 (2014) 197-206.