



Esterificación de ácido acético por metanol en zeolita H-ZSM-5: Estudio teórico de especies adsorbidas.

Glaucio José Gomes,^{1,3} Cleber A. Lindino³, María F. Zalazar,^{1,2*} Nélida M. Peruchena^{1,2}

¹Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), Universidad Nacional del Nordeste, Facultad de Ciencias Exactas, Naturales y Agrimensura, Avenida Libertad 5460, 3400, Corrientes, Argentina. mfzalazar@conicet.gov.ar

²Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA) UNNE-CONICET.

³Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroquímica Ambiental, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Rua Universitária, 2069 – Jardim Universitário, CEP 85819-110-Cascavel, Brasil.

Palabras Claves: esterificación, zeolitas, catálisis heterogénea, adsorción

Resumen

En este trabajo estudiamos la adsorción de ácido acético y metanol sobre H-ZSM-5 siguiendo los mecanismos propuestos por Kirumakki et al. [1] and Bedard et al. [2]. Se evaluaron diferentes modelos de adsorción de ácido acético y metanol sobre la superficie de la zeolita H-ZSM-5 con el fin de proveer información que pueda ser de ayuda en la interpretación del primer paso del mecanismo de la reacción de esterificación de ácido acético por metanol en H-ZSM-5. El catalizador se representó con un modelo de agregado 46T con una composición total $H_{49}O_{68}Si_{45}Al$. El estudio se realizó usando un esquema ONIOM de dos capas 3T/46T denotado M06-2X/6-31G(D):PM6 y el método M06-2X/6-31G(D). Nuestros resultados preliminares proveen información acerca de los parámetros energéticos y geométricos involucrados en la etapa de adsorción de ácido acético y metanol. Se desprende que es más favorable la adsorción de metanol y posterior co-adsorción de ácido acético dando lugar al complejo más estable (-31,1 Kcal/mol). Por otra parte la adsorción del complejo ácido acético/metanol sobre el sitio ácido de Brønsted (-23,4 Kcal/mol) es más favorable que la adsorción de ácido acético y posterior co-adsorción de metanol.

Abstract

In this work we studied the adsorption of acetic acid/methanol on H-ZSM-5 following the mechanisms proposed by Kirumakki et al. [1] and Bedard et al. [2]. Different models of adsorption of acetic acid and methanol on the surface of H-ZSM-5 zeolite have been studied in order to provide information that could be helpful in the interpretation of the first step of the mechanism of acetic acid esterification with methanol on H-ZSM-5 zeolite. The zeolite catalyst has been modeled by an extended cluster model 46T, with an overall composition $H_{49}O_{68}Si_{45}Al$. In this work, the adsorption of acetic acid and methanol in H-ZSM-5 has been systematically studied using a 2-layer 3T/46T ONIOM(M06-2X/6-31G(D):PM6) scheme and M06-2X/6-31G(D) methods. Our preliminary results provide information about the energetic and geometrical parameters involved in adsorption of acetic acid and methanol. The methanol adsorption and acetic acid co-adsorption give rise to the more stable complex (-31,1 Kcal/mol). Moreover, the adsorption of acetic acid/methanol complex on the Brønsted acid site (-23,4 Kcal/mol) is more favorable than acetic acid adsorption followed by methanol co-adsorption.

Introducción

La reacción de esterificación de ácidos carboxílicos catalizada por sólidos ácidos es de gran importancia para el uso de materias primas con alta concentración de ácidos grasos libres (AGL's) y de bajo costo [1], y en la producción de esteres orgánicos que representan una gran cantidad de productos químicos utilizados en la química fina, medicamentos, plastificantes, conservantes para alimentos, solventes y cosméticos [2]. Los mecanismos de esterificación de ácidos catalizados por catalizadores homogéneos están bien establecidos, sin embargo los mecanismos de reacción que involucran catalizadores heterogéneos son aun cuestión de debate. Entre los catalizadores sólidos ácidos que pueden ser utilizados para producir esteres se encuentran las zeolitas.

Bedar y colaboradores estudiaron la reacción de esterificación de ácido acético con etanol utilizando zeolitas ácidas H-BEA, H-FER, H-MFI y H-MOR sugiriendo que tres mecanismos podrían explicar sus resultados experimentales [3]. El primer mecanismo (M_1) involucra como primer paso la adsorción de etanol sobre el sitio ácido de Brønsted (SAB), formación de un alcóxido enlazado a la superficie y posterior reacción con el ácido acético (AcOH) para formar el éster. El segundo mecanismo (M_2) involucra la adsorción del ácido acético sobre el sitio ácido de Brønsted, para formar un acetil enlazado a la superficie y posterior reacción con el etanol. Por último, el tercer mecanismo (M_3) implica la co-adsorción sobre la superficie del catalizador de un complejo acético/metanol y posterior reacción del complejo o dímero para formar el éster. A partir de sus resultados experimentales concluye que tanto el metanol como el ácido acético deben estar involucrados en el paso determinante de la velocidad, y que la velocidad de reacción puede describirse por un camino de reacción que es consistente con la formación de un complejo adsorbido acético/metanol sobre el sitio activo de la zeolita. Por otra parte Kirumakki propone una reacción por el mecanismo de Eley-Rideal (ER), donde se tiene la adsorción y activación del ácido acético sobre el sitio ácido de Brønsted y la reacción ocurre por la interacción del alcohol en fase gaseosa con el ácido acético adsorbido [4].

En este trabajo nos focalizamos en analizar el primer paso del proceso de reacción que involucra la adsorción de los sustratos a la zeolita, previo a la reacción catalítica, con el fin de aportar luz sobre la elucidación del mecanismo de la reacción. Se evaluaron diferentes modelos de adsorción de ácido acético y metanol sobre la superficie de la zeolita H-ZSM-5, con el fin de modelar las estructuras más estables que intervienen en la etapa de adsorción para los diferentes mecanismos propuestos en la reacción de esterificación de ácido acético por metanol en zeolitas.

Experimental

La zeolita H-ZSM-5 presenta canales rectos y en zigzag que van desde 0,51 nm hasta 0,56 nm de diámetro. La adsorción de metanol y ácido acético sobre la zeolita H-ZSM-5 ha sido inicialmente estudiada usando un modelo de agregados atómicos. Para simular la misma, la estructura cristalina del catalizador se tomó de la base de datos de zeolitas [5], el agregado formado se saturó con átomos de hidrógeno para evitar enlaces colgantes, para generar el sitio ácido se reemplazó un átomo de silicio por aluminio. Se utilizó un modelo de agregado 46T (T representa átomos tetraédricos de Si y Al) con una composición total $H_{49}O_{68}Si_{45}Al$, donde el sitio activo se ubica en la intersección del canal.

Debido al tamaño del sistema, inicialmente las optimizaciones geométricas se realizaron utilizando el método ONIOM de dos capas [6]. Dentro del esquema ONIOM, la zeolita se representó por un modelo 3T/46T para la capas tratadas a alto y bajo nivel respectivamente. La región del sitio activo ($Si_2O_{10}AlH$) se dejó relajar, mientras los otros átomos presentes en el agregado se fijaron a las posiciones cristalográficas para evitar la deformación de la red. La capa interna 3T donde ocurre la adsorción sobre el SAB, así como las moléculas orgánicas confinadas en su interior fueron calculados con el funcional híbrido Meta GGA M06-2X [7] utilizando la función base 6-31G (D); la capa externa fue calculada con el método semiempírico PM6. El esquema fue denotado ONIOM (M06-2X/6-31G(D):PM6). Para las especies más estables encontradas se realizaron cálculos a nivel M06-2X/6-31G(D), donde se relajaron las moléculas orgánicas y el sistema 3T, el resto del sistema se mantuvo fijo. Las optimizaciones geométricas y caracterización de puntos estacionarios de las estructuras se realizaron empleando el programa Gaussian 09[8].

Resultados y discusión

Adsorción de ácido acético

En la Figura 1 se muestran las especies más estables encontradas para la adsorción de ácido acético sobre H-ZSM-5. La adsorción del ácido puede ser por interacción del protón del sitio ácido de Brønsted (H_Z) de la zeolita con el oxígeno del grupo alcohol (O_A) ó bien por interacción con el oxígeno del grupo carboxílico (O_B) del ácido. Para identificar el modo de adsorción más estable del ácido acético (primer paso del mecanismo M_2 y paso elemental involucrado en la formación del complejo acético/metanol del mecanismo M_3) se analizaron las energías de adsorción de los diferentes modelos propuestos, las mismas se informan en la Tabla 1. En la Tabla 2 se informan los parámetros geométricos principales para los complejos encontrados.

Tabla 1. Energía relativa (E_r) y energía de adsorción (E_{ads}) para la adsorción de ácido acético en H-ZSM-5, calculadas a nivel ONIOM (M06-2X/6-31g(d):PM6) en Kcal/mol.

Complejos adsorbidos	E_r	E_{ads}
ads_acid1	0,0	-14,0
ads_acid2	2,9	-11,1
ads_acid3	6,3	-7,7
ads_acid4	7,3	-6,7

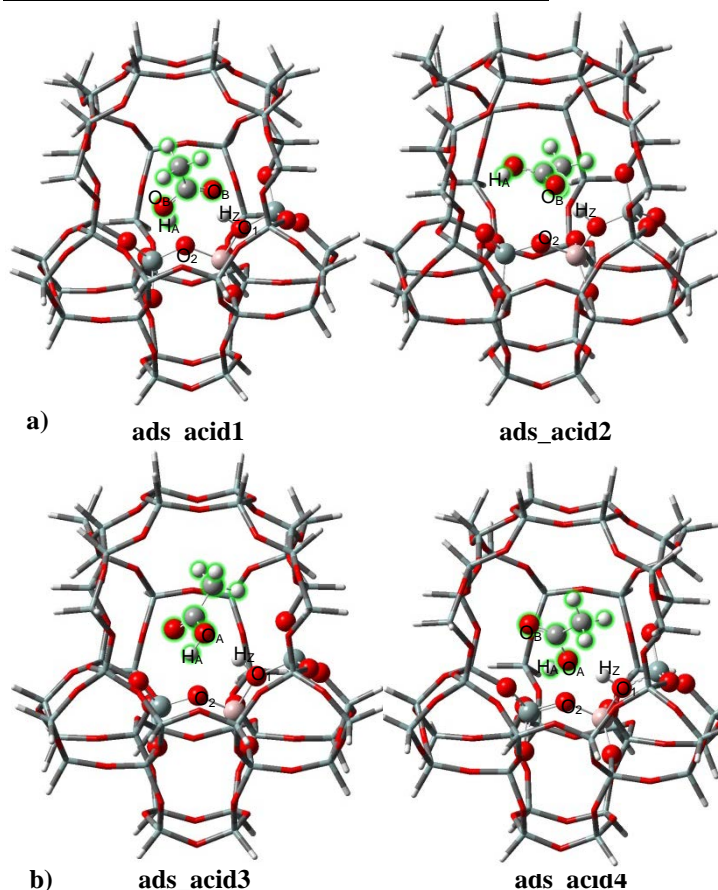


Tabla 2. Parámetros geométricos principales para las especies de ácido acético adsorbido en H-ZSM-5.

	ads_acid1	ads_acid2
Distancias (Å)		
$O_B \cdots H_Z$	1,58	1,50
$O_2 \cdots H_A$	1,88	3,33
Ángulos ($^\circ$)		
$O_1-H_Z \cdots O_B$	152,4	172,9
$O_2 \cdots H_A-O_A$	172,9	84,9
	ads_acid3	ads_acid4
Distancias (Å)		
$O_A \cdots H_Z$	1,75	1,80
$O_2 \cdots H_A$	1,87	2,04
Ángulos ($^\circ$)		
$O_2 \cdots H_A-O_A$	131,0	115,3
$O_1-H_Z \cdots O_A$	173,0	170,1

Figura 1: Estructuras más estables encontradas para la adsorción de ácido acético sobre el sitio ácido de Brønsted de la zeolita H-ZSM-5. Adsorción del ácido en el SAB mediante a) grupo carboxilo b) grupo hidroxilo.

Se observa que la estructura más estable corresponde al complejo ads_acid1 ($E_{ads} = -14,0$ Kcal/mol), en este complejo el ácido acético se adsorbe al sitio ácido de Brønsted por interacción del oxígeno del grupo carboxílico con el H_Z (distancia $O_B \cdots H_Z$ de 1,58 Å), a su vez el grupo alcohol del reactivo se acomoda en la cavidad de forma a interactuar con el sitio básico de Lewis adyacente mediante un enlace de hidrógeno $O_2 \cdots H_A$ (1,88 Å). Se observan en la Figura 1a los dos modos de adsorción por el

grupo carboxílico, en ads_acid1 se aprecia una interacción principal $O_B \cdots H_Z$ y a su vez una interacción secundaria $O_2 \cdots H_A$, esta última está ausente en el complejo ads_acid2. Los otros posibles complejos adsorbidos superan en alrededor de 7-8 Kcal/mol a la especie más estable, para estos la interacción con el sitio ácido del catalizador es a través del oxígeno del grupo alcohol ($O_A \cdots H_Z$) e interacción con el oxígeno del sitio básico ($O_2 \cdots H_A$), por otra parte el grupo carboxílico se direcciona hacia los átomos de oxígeno de la red del catalizador, sin posibilidad de formar ningún puente de hidrógeno que ayude a estabilizar la estructura (Figura 1b).

Adsorción de metanol

En la Figura 2 se muestran las especies más estables encontradas para la adsorción de metanol sobre H-ZSM-5 (primer paso del mecanismo M_1 y paso elemental involucrado en la formación del complejo acético/metanol del mecanismo M_3). En la Tabla 3 se informan las energías y en la Tabla 4 los parámetros geométricos principales para los complejos más estables encontrados. La diferencia radica en la posición del grupo metilo, que se orienta hacia el canal sinusoidal ó hacia el canal recto. La energía de adsorción es cercana al valor experimental reportado por Lee y colaboradores [9].

La adsorción de metanol presenta dos interacciones de enlace de hidrógeno (EH) principales, una entre el oxígeno del metanol (O_M) y el protón del sitio ácido de Brønsted (H_Z); y otra entre el hidrógeno del hidroxilo del metanol (H_M) y el oxígeno del sitio básico de la zeolita (O_2). La distancia $O_M \cdots H_Z$ es del orden de 1,5 Å mientras que $O_2 \cdots H_M$ ronda los 2,4 Å. Los valores concuerdan con los reportados por Svelle y colaboradores en un trabajo previo donde informan una configuración similar para el alcohol dentro de la cavidad del catalizador [10]. A nivel M06-2X/6-31G(d) la energía de la especie más estable es de -30 Kcal/mol.

Tabla 3. Energía relativa (E_r) y energía de adsorción (E_{ads}) para la adsorción de metanol en H-ZSM-5, calculadas a nivel ONIOM (M06-2X/6-31g(d):PM6) en Kcal/mol.

Complejos adsorbidos	E_r	$E_{ads}^a)$
ads_met1	0,00	-28,7
ads_met2	0,23	-28,4

^{a)} Experimental: 27,5 Kcal/mol [9]

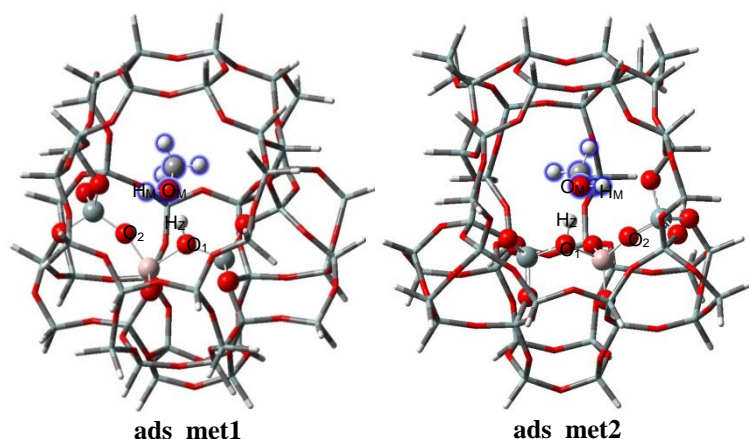


Figura 2: Estructuras más estables encontradas para la adsorción de metanol sobre el sitio ácido de Brønsted de la zeolita H-ZSM-5.

Tabla 4: Parámetros geométricos principales para la adsorción de metanol sobre H-ZSM-5.

	ads_met1	ads_met2
Distancias (Å)		
$O_M \cdots H_Z$	1,49	1,47
$O_2 \cdots H_M$	2,45	2,44
Ángulos (°)		
$H_Z \cdots O_M - H_M$	110,1	109,1
$O_2 \cdots H_M - O_M$	106,3	107,2
$O_1 - H_Z \cdots O_M$	175,2	168,0

Adsorción del complejo ácido acético/metanol

Para formar el complejo adsorbido ácido acético/metanol consideramos pasos elementales de adsorción física, en primera instancia que metanol en fase gaseosa se adsorba sobre el sitio ácido de Brønsted seguido de co-adsorción de AcOH, la otra posibilidad es adsorción del AcOH en fase gaseosa sobre el SAB seguido de co-adsorción del metanol, otra propuesta es adsorción del complejo ácido acético/metanol sobre el SAB. También se analizó la estructura de un dímero de metanol de acuerdo a la propuesta de Bedard [3]. Los mínimos encontrados se muestran en la Figura 3, sus energías en la Tabla 5 y los parámetros geométricos principales en la Tabla 6. Se encontraron también

otros posibles complejos adsorbidos que superan en alrededor de 10 Kcal/mol a la especie más estable, por lo que no serán considerados.

Tabla 5: Energías de adsorción (E_{ads}) y de co-adsorción (E_{coads}) involucradas en la adsorción del complejo ácido acético/metanol en H-ZSM-5, calculadas a nivel ONIOM (M06-2X/6-31g(d):PM6) en Kcal/mol.

Complejos adsorbidos	E_{ads}	E_{coads}
ads_met-coads_acid	-28,7	-2,4
ads_acid-coads_met	-14,0	-14,1
ads_acid/met	-23,4	-
ads_dimer_met	-28,7	-13,0

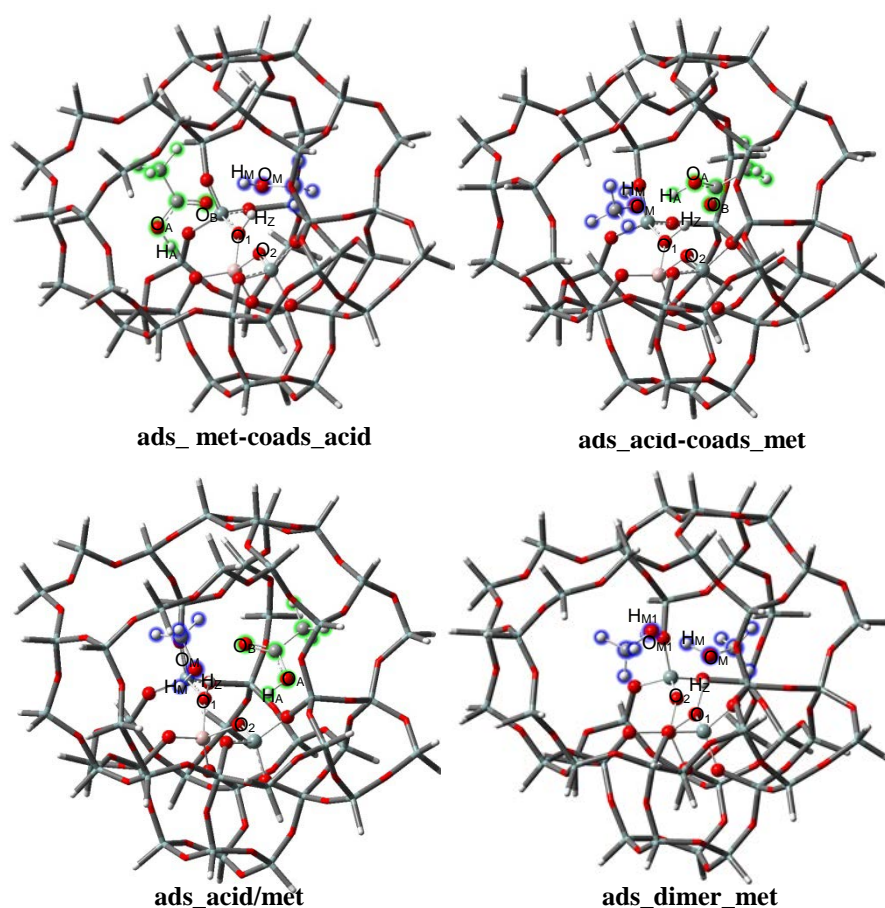


Figura 3: Estructuras más estables encontradas para la adsorción del complejo ácido acético/metanol sobre la superficie de la zeolita H-ZSM-5: ads_met-coads_acid (adsorción de M-OH sobre el SAB y co-adsorción de AcOH por el grupo carboxílico); ads_acid-coads_met (adsorción del AcOH sobre el SAB por el grupo carboxílico y co-adsorción de M-OH); ads_acid/met (adsorción de AcOH por grupo carboxílico y M-OH sobre el sitio ácido de Brønsted); ads_dimer_met (adsorción del dímero de metanol)

La especie ads_met-coads_acid describe la adsorción del M-OH sobre el SAB, seguido de co-adsorción de AcOH (por interacción del oxígeno carbonílico con el O-H del metanol) para formar el complejo acético/metanol adsorbido (Energía del complejo= -31,1 Kcal/mol). La especie ads_acid-coads_met describe la adsorción del AcOH sobre el SAB por interacción del grupo carboxílico con H_Z , a su vez el metanol se co-adsorbe orientando el oxígeno en dirección del grupo OH del ácido y del protón de la zeolita (Energía del complejo= -28,1 Kcal/mol). La especie ads_acid/met describe al complejo acético/metanol donde las dos especies orgánicas comparten el protón del sitio ácido de Brønsted. El alcohol se ubica en la intersección de los dos canales, mientras que el ácido acético se ubica en el canal sinusoidal interaccionando con H_Z a través del grupo carboxilo y con el O_2 del sitio básico a través del grupo hidroxilo. De acuerdo a la propuesta de mecanismo de Bedard, para que se forme el dímero acetico/metanol presente en el mecanismo M_3, el ácido acético se debe adsorber por el grupo alcohol, interesantemente el complejo encontrado implica la adsorción por el grupo

carboxílico (lo cual no permitiría que se forme el dímero propuesto por Bedard). A la fecha no hemos podido localizar una especie estable que implique la adsorción por el grupo alcohol.

Tabla 6: Parámetros geométricos principales correspondientes a la adsorción de ácido acético y metanol sobre la zeolita H-ZSM-5. Calculadas a nivel ONIOM M06-2X/6-31g(d):PM6).

	ads_met-coads_acid	ads_acid-coads_met	ads_acid/met	ads_dimer_met
Distancias (Å)				
O _M ···H _Z	1,37	2,67	1,77	1,13
O _B ···H _Z	2,57	1,38	2,06	-
O _M ···H _A	-	1,60	-	-
O ₂ ···H _A			1,78	
O _B ···H _M	1,81	-	-	-
O _{M1} ···H _M	-	-	-	1,46
O ₂ ···H _{M1}	-	-	-	2,92

Se desprende que es más favorable la adsorción de metanol (etapa concordante con el mecanismo M_1) y posterior co-adsorción de AcOH dando lugar al complejo más estable ads_met-coads_acid (especie involucrada en el mecanismo M_3). Por otra parte la adsorción del complejo ácido acético/metanol es más favorable (-23,4 Kcal/mol) que la adsorción de AcOH (etapa del mecanismo M_2) y posterior co-adsorción de metanol. También se observa que la formación del dímero de alcohol es más favorable energéticamente por lo cual la formación del mismo inhibe la reacción en concordancia con la observación de Bedard [3]. Cuando analizamos la co-adsorción de acético/metanol se encuentran varias posibilidades en cuanto a cómo se acomodan las moléculas orgánicas dentro de la cavidad, el modelo propuesto de menor energía implica que el ácido se adsorba por el grupo carboxílico.

Conclusiones

En este trabajo se analizan las etapas elementales de adsorción de ácido acético y metanol involucradas en la reacción de esterificación de ácido acético por metanol sobre H-ZSM-5. Del análisis energético se desprende que es más favorable la adsorción de metanol y posterior co-adsorción de AcOH dando lugar al complejo más estable ads_met-coads_acid. Por otra parte la adsorción del complejo ácido acético/metanol es más favorable que la adsorción de AcOH y posterior co-adsorción de metanol. Cuando analizamos la co-adsorción de acético/metanol se encuentran varias posibilidades en cuanto a cómo se acomodan las moléculas orgánicas dentro de la cavidad, el modelo propuesto de menor energía implica que el ácido se adsorba por el grupo carboxílico. Estos resultados preliminares proveen información acerca de los parámetros energéticos involucrados en el proceso de adsorción de la primer etapa de la reacción, es necesario continuar el estudio a mayor nivel de cálculo para corroborar estos resultados.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero a CNPQ y UNIOESTE (Brasil); FONCYT-ANPCYT, CONICET y Universidad Nacional del Nordeste (Argentina)

Referencias

- [1] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. Jr. Goodwin; Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 5353-5363.
- [2] D. J. McCracken, P. F. Dickson; Ind. Eng. Chem. Proc. DD 6 (1967) 286-293.
- [3] J. Bedard, H. Chiang, A. Bhan; J. Catal. 290 (2012) 210-219.
- [4] S. R. Kirumakki, Nagaraju, K. V. R. Chary; Appl. Catal. A-Gen. 299 (2006) 185-192.
- [5] Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [6] F. Maseras, K. Morokuma; J. Comput. Chem. 16 (1995) 1170-1179.
- [7] Y. Zhao, D. G. Truhlar; J. Phys. Chem. C 112 (2008) 6860-6868.
- [8] M. J. Frisch, *et al.* Gaussian 09, revision A.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [9] C. C. Lee, J. Gorte, W. E. Farneth; J. Phys. Chem. B 101 (1997) 3811-3817.
- [10] S. Svelle, C. Tuma, X. Rozanska, T. Kerber, J. Sanes; J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 816-825.