

Mecanismo de reação da catálise ácida de etanol em ZSM-5.

Carla C. V. Medeiros (IC)¹, Fernando S. da Silva (IC)¹ João B. L. Martins(PQ)¹. email: cccmedeiros@yahoo.com.br

1- Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, Brasília, DF, Brasil, CEP 70904970.

Palavras Chave: catálise heterogênea, ZSM-5, modelagem molecular.

Introdução

Reações de esterificação têm grande aplicação na indústria química. O processo de esterificação mais comum utiliza um álcool e um ácido carboxílico como reagentes e catalisadores ácidos [1]. Na maioria das vezes são utilizados como catalisadores o ácido sulfúrico ou ácido p-toluenosulfúrico que conduzem a bons rendimentos, observando-se a reversibilidade deste tipo de reação [2]. No entanto, a utilização deste tipo de ácidos gera vários problemas como dificuldade na separação do produto da reação, natureza corrosiva do catalisador, reações secundárias e problemas com a reutilização destes catalisadores [3].

Há várias propostas para se superar os problemas acima, uma delas é a utilização de catalisadores de fase heterogênea como as zeólitas.

Neste trabalho, busca-se investigar a reação de esterificação catalisada pela zeólita H-ZSM-5 através de métodos computacionais.

Resultados e Discussão

Foi utilizado um sistema contendo 19 unidades de SiO₂ e uma unidade de HAlO₂, sendo este último o sítio ácido do catalisador utilizado no processo de esterificação (Figura 1).

Foi utilizado o método semi-empírico AM1 disponível no aplicativo CaChe 7.5 para realização dos cálculos. A escolha do método deve-se a necessidade de aliar o tempo computacional com o nível de cálculo. Com base nos mecanismo clássico da reação de esterificação, buscou-se encontrar os possíveis estados de transição para cada etapa utilizando-se o método de varredura.

A entalpia envolvida na protonação do ácido acético é 25,45 kcal/mol, envolvendo uma energia de ativação de 26,98 kcal/mol.

A protonação do ácido carboxílico leva a um aumento da carga parcial do carbono da carboxila de 0,350 para 0, 446, favorecendo a segunda etapa da reação onde o ocorre o ataque nucleofílico da molécula de álcool no carbono desprotegido do ácido acético.

Na segunda etapa da reação ocorre o ataque nucleofílico da hidroxila presente no álcool ao carbono desprotegido no ácido carboxílico.

A entalpia envolvida neste ataque nucleofílico é de apenas 0,509 kcal/mol e a energia de ativação para

esta etapa da reação é de 1,654 kcal/mol. O estado de transição é caracterizado por um número de onda de -235.88 cm⁻¹. Serão realizados testes com modelos de ZSM-5 com maior número de átomos, para determinar a reprodutibilidade do método.

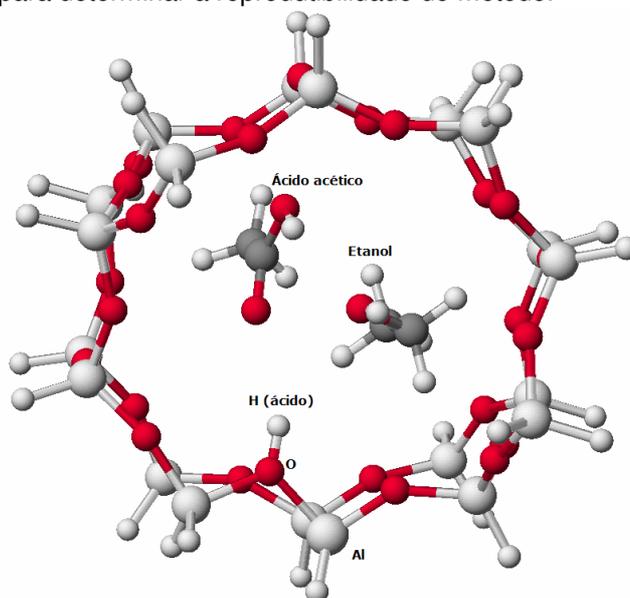


Figura 1 – Representação do modelo de ZSM-5 com ácido acético e etanol.

Conclusões

Catalisadores ácidos como a H-ZSM-5 são bastante eficientes, comparados com catalisadores de fase homogênea. O estudo teórico da reação de esterificação utilizando este tipo de catalisador é de fundamental importância para o desenvolvimento destes catalisadores. O estudo mostra a possibilidade de obter as etapas de uma reação dentro de uma cavidade. A primeira etapa mostrou-se de maior energia de ativação que a segunda etapa.

Agradecimentos

CNPq, Finatec, FUNPE/UnB.

¹ D.B. Keyes, Ind. Eng. Chem. 24 (1932) 1096.

² Thijs A. Peters, Nieck E. Benes, Anders Holmen, Jos T.F. Keurentjes. Appl. Catal. A: Gen. 297 (2006) 182-188.

³ B. Rabindran Jermy, A. Pandurangan. Journ. of Mol. Catal. A: Chen. 237 (2005) 146-154.