

Estudos cinéticos e espectroscópicos de mecanismos catalíticos: O método ACT (Análise de Cobertura Transiente) aplicado à hidrodesoxigenação de um composto modelo de biomassa

S. Ted Oyama^{1,2,3}

¹ Universidade de Tóquio. Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos. ² Universidade de Fuzhou e ³ Virginia Tech, Departamentos de Engenharia Química. oyama@vt.edu

Resumo/Abstract

O estudo dos mecanismos de reação é uma área ativa da cinética química, embora seja geralmente aceito que os mecanismos não podem ser comprovados com base apenas na cinética. Este trabalho mostra que dados de reatividade, espectroscópicos e transitórios, podem ser combinados para fornecer uma imagem unificada de um mecanismo de reação. A reação estudada é a hidrodesoxigenação de um composto modelo líquido de pirólise, gama-valerolactona (GVL). Faz-se uso de espectroscopia no infravermelho in situ e espectroscopia de absorção de raios X in situ para sondar as espécies adsorvidas e a natureza da superfície do catalisador em condições de reação. Um novo método, chamado Análise de Cobertura Transiente (ACT) é usado para provar que uma espécie adsorvida é um intermediário real de reação. O método ACT é geral e pode ser usado com qualquer técnica espectroscópica.

A aplicação do trabalho está na conversão de líquidos de pirólise derivados de biomassa, cujo alto teor de oxigênio (~40 wt.%) resulta em baixo poder calorífico (cerca de metade do poder calorífico do óleo combustível derivado do petróleo), alto teor de ácido (levando a problemas de corrosão), e baixa estabilidade (resultando no aumento da viscosidade com o armazenamento). O catalisador estudado é um membro de uma nova família de catalisadores, os fosfetos de metais de transição, que possuem destacada atividade de remoção de heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio, de correntes de alimentação de hidrocarbonetos.

Um estudo de tempo de contato permitiu a determinação de uma sequência de reação para o HDO de GVL sobre Ni₂P/SiO₂ e descobriu-se que a clivagem da ligação C-O do anel lactona para gerar ácido n-pentanóico foi a etapa determinante da velocidade de reação. Isso foi seguido por etapas de transferência de hidrogênio para produzir compostos livres de oxigênio, n-pentano ou n-butano. O ajuste dos resultados que considera intermediários adsorvidos indica que as espécies de superfície do GVL adsorvido são espécies majoritárias. Medições de espectroscopia de absorção de raios X na região próxima à borda in situ usando o método ACT fornecem fortes evidências para demonstrar o mecanismo de reação.