

INTENSIFICACIÓN DEL PROCESO DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 1-BUTINO MEDIANTE EL EMPLEO DE UN MICRO-REACTOR.

García Colli, Germán ^{a, b}; Alves Javier A., ^{a, b}; Martínez, Osvaldo M. ^{a, b}; Barreto, Guillermo F. ^{a, b}

^a PROIRQ, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería (UNLP), CP1900, La Plata, Argentina.

^b Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J. J. Ronco” (CINDECA) CCT-La Plata-CONICET- UNLP, calle 47 No. 257, CP 1900, La Plata, Argentina.
e-mail: jalves@quimica.unlp.edu.ar

Palabras claves: hidrogenación, selectiva, intensificación, reactor, 1-butino

1. Introducción

La purificación de cortes provenientes de procesos de “cracking” para la obtención industrial de 1-Buteno (1BE), requiere la eliminación por hidrogenación selectiva catalítica de las impurezas (dienos y acetilénicos). El 1BE es empleado como copolímero en la producción de polietileno de alta densidad. Reactores catalíticos de lecho fijo con la mezcla de hidrocarburos e H₂ fluyendo en co-corriente en flujo ascendente o descendente son la tecnología normalmente utilizada a escala industrial [1]. Las temperaturas de operación van desde valores ambientes hasta alrededor de 50-60 °C. Las presiones de entre 8 y 20 bar, son lo suficientemente altas como para mantener los hidrocarburos en fase líquida. Concentraciones típicas para el BD y el 1-butino (BY) en estos cortes son de alrededor del 1% molar. Luego de la purificación catalítica de esta corriente el contenido de diolefinas y compuestos acetilénicos no debe superar las 20 ppm.

Se ha verificado [2, 3, 4] que existen fuertes resistencias difusionales en el catalizador comercial, lo cual provoca significativas pérdidas de la sustancia a purificar, 1BE. Los reactores tipo slurry o moving bed, con pastillas de catalizador lo suficientemente pequeñas, permitirían evitar las restricciones difusionales, pero su aplicación industrial no es conveniente debido a la erosión de los equipos, atrición del catalizador y las costosas etapas de filtración que serían necesarias.

Si bien en la bibliografía existen numerosos estudios sobre adsorción estática e hidrogenación selectiva de compuestos insaturados, la mayoría se centraron en los efectos del tamaño de partícula del metal, la distribución de productos, intermediarios de reacción, mecanismos catalíticos, y la influencia de los oligómeros, promotores y aditivos sobre la actividad y selectividad de los catalizadores ([5], [6]). Tal como fuera analizado por Alves y colab. [7], son escasos los estudios en los cuales se reportan expresiones cinéticas y valores de los parámetros de las mismas que sean aplicables al estudio del comportamiento del reactor industrial.

En el grupo de trabajo se ha logrado caracterizar cinéticamente un catalizador comercial para el sistema reactivo en estudio ([3], [4], [7]). Las experiencias se llevaron a cabo empleando pastillas enteras del catalizador comercial. El análisis incluyó el tratamiento de las restricciones difusionales dentro de la capa activa del catalizador. Dada la importancia

central que tienen los datos cinéticos en el diseño de reactores químicos a escala industrial y en la dilucidación de mecanismos catalíticos, hubiera sido ventajoso obtener los datos de velocidades de reacción libres de la influencia de los efectos difusionales. Aunque se hicieron intentos utilizando un reactor slurry de laboratorio, ya que es considerado como el sistema más adecuado para ensayar catalizadores, desafortunadamente problemas presentados durante la operación hizo que la opción fuera descartada [2].

Micro-reactores, reactores de membrana, o reactores monolíticos podrían ser empleados en el laboratorio para estudiar el sistema reactivo. La pequeña escala en la que las reacciones se llevan a cabo es la principal ventaja de esta tecnología, ya que favorecen los procesos de transferencia. Estos reactores pueden ser incluidos en lo que se ha dado en denominar "intensificación del proceso". Este término se puede entender como una estrategia para reducir drásticamente el tamaño de una planta química, de 10 a 1000 veces, para un dado objetivo de producción [8]. Schmidt [9, 10] y Purnama [11] realizaron estudios de hidrogenación selectiva de diferentes compuestos orgánicos insaturados, demostrando las ventajas de la intensificación del proceso, alcanzada a partir de reactores de membrana, sobre el resto de los reactores convencionales.

En este trabajo se presenta un estudio experimental de actividades y selectividades obtenidas en dos reactores de laboratorio. El comportamiento de un reactor de lecho fijo convencional (RLF), que emplea pastillas enteras del catalizador comercial tipo *egg shell* en base Pd, es comparado con un micro-reactor (MR) que fue diseñado y construido específicamente para ensayar el catalizador comercial. El mismo emplea el catalizador comercial molido a un tamaño de partícula conveniente.

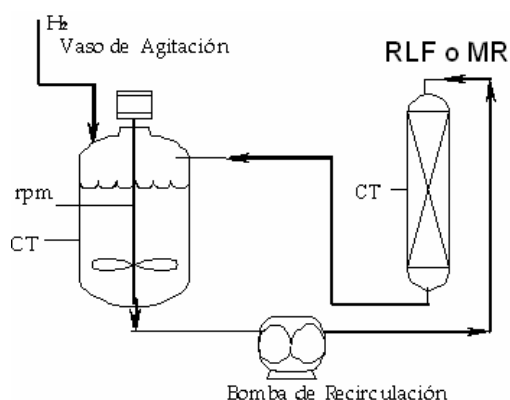
2. Parte experimental

2.1 Materiales utilizados

Los ensayos cinéticos con el RLF fueron realizados empleando un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃ del tipo egg-shell, de geometría esférica de 2.34 mm de diámetro, con un contenido de Pd de 0,2% en peso. El MR emplea este mismo catalizador comercial molido hasta obtener un tamaño de partícula entre 37 y 44 micrones. H₂ (99.999%), N₂ (99.999%) provistos por Linde-AGA. El 1-butino: 99.999% y el Propano: 99.999% provistos por Alphagas. Se emplea como solvente inerte n-hexano (HPLC 95%) marca UVE.

2.2 Unidad de ensayos cinéticos

En la Fig. 1 se presenta un esquema simplificado del equipo experimental. El mismo opera en forma discontinua para los hidrocarburos, con alimentación continua de H₂. Un vaso con agitación mecánica de 100 ml



CT: Control de Temperatura
rpm: Control de velocidad de agitación

Figura 1

de capacidad nominal, aloja el lote de mezcla líquida reactiva, constituida por los hidrocarburos insaturados e hidrógeno disueltos en el solvente inerte, n-hexano. Una línea de suministro de H_2 , cuya presión parcial permanece constante durante la reacción, permite saturar la mezcla reactiva. Las reacciones se llevan a cabo alternativamente en los reactores, MR o RLF, que funcionan externamente al vaso. Una micro- bomba de acople magnético permite la recirculación a altos caudales (700 ml/min) de la mezcla reactiva entre el tanque y el reactor. El sistema cuenta con una consola de control de velocidad de agitación y de temperatura. Detalles adicionales del sistema experimental se describen en [2].

2.2.1 Reactor de lecho fijo (RLF)

El RLF consiste en un tubo de acero inoxidable de 4 mm de diámetro interno y 30 cm de longitud, en cuyo interior se alojan las pastillas esféricas del catalizador comercial en su tamaño original. Este tubo está calefaccionado por medio de una camisa por la que circula agua termostatazada, con el fin de mantener isotérmico el reactor.

2.2.2 Micro-reactor (MR).

Diseños Preeliminares del reactor para la intensificación del proceso.

Inicialmente se conjeturó con la implementación de un reactor de flujo a través de una membrana catalítica. La misma sería fabricada a partir del polvo del catalizador comercial. Para ello se requería la molienda y posterior tratamiento térmico por arriba de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ para lograr el sinterizado del polvo catalítico. Esta alternativa fue desechada ya que la temperatura de sinterización del Pd es de $450\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que el tratamiento térmico implicaría el crecimiento de las partículas de metal, y por consiguiente se verían modificadas las propiedades catalíticas originales.

Otra alternativa fue la obtención de pastillas en forma de discos que fueron elaboradas por prensado en frío del polvo del catalizador obtenido por molienda, pero la baja resistencia mecánica de los mismos hizo inviable su utilización para la reacción.

Finalmente un micro-reactor de tipo tubular, con un lecho catalítico de 1 mm de diámetro y 15 mm de longitud, fue ensayado pero el casi nulo caudal alcanzado por la mezcla reactiva, debido a la elevada pérdida de carga, no aseguraba la operación tipo diferencial que sería ventajosa.

Diseño definitivo del MR para la intensificación del proceso.

En el diseño definitivo del MR el polvo catalítico está dispuesto en cuatro microlechos catalíticos, de aproximadamente 45 micrones de altura y 4 cm de diámetro cada uno, separados por discos de membranas de nylon comercial (0.8 micrones de diámetro de poro) (Ver Fig. 2). Un disco de bronce sinterizado de 50 micrones de diámetro de poro, actúa como soporte de las membranas y el lecho catalítico. Dos anillos de viton fijan el conjunto de las membranas y los microlechos al disco de bronce y evitan las pérdidas de fluido durante la operación. Este conjunto de accesorios se encuentra alojado dentro de un cuerpo formado por dos piezas de bronce maquinadas convenientemente. Una cinta calefactora eléctrica, controlada por un reóstato, permite el mantener constante la temperatura a lo largo del reactor.

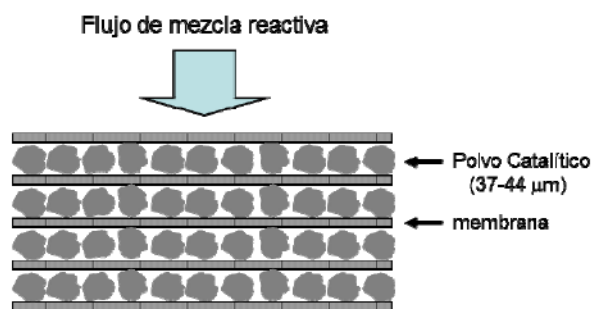


Figura 2

La caída de presión a través de las membranas de nylon es mucho más grande que la caída a través del lecho catalítico. Así, las variaciones en la longitud del lecho catalítico tienen mínimo efecto sobre la distribución del flujo en el reactor. La no uniformidad del flujo conduciría a resultados erróneos. El área de flujo del reactor es lo suficientemente alta como para minimizar la pérdida de carga y así obtener los caudales de la mezcla reactiva que requiere la operación diferencial del reactor. La simplicidad y bajo costo de la construcción del MR desarrollado, a partir de materiales disponibles comercialmente, hacen ventajosa su aplicación por sobre otras alternativas de fabricación, como por ejemplo [12].

Método experimental

La reducción previa del catalizador se realiza de acuerdo a lo recomendado por el fabricante, temperatura de 100 °C y mezcla reductora de 200ml/min de N₂ e H₂ en relación 1:1 durante 8 hs. A continuación se introduce el n-hexano al tanque y se disuelven las cantidades deseadas de 1-butino y de ser necesario de propano, ya que es utilizado cuando se trabaja a baja presiones para poder extraer las muestras líquidas.

Finalmente se conecta la alimentación de H₂, fijándose de esta manera la presión total del sistema y se establece la temperatura de operación. Previo al inicio de las experiencias, el n-hexano es purificado recirculándolo durante 1 hora a través de un lecho de sacrificio constituido por pastillas enteras del catalizador previamente reducido. Durante el desarrollo de los ensayos se procede a extraer muestras de la fase líquida que posteriormente son analizadas por cromatografía gaseosa. De esta manera se obtienen valores de composición en el seno de la fase líquida para cada tiempo de muestreo. La presión parcial de hidrógeno es monitoreada por medio del análisis de muestras tomadas de la fase gaseosa en un cromatógrafo provisto de un detector de conductividad.

3. Resultados y discusión

En la Figura 3 se muestra el esquema global de reacciones. En las Figuras 3 se presentan dos ensayos realizados con ambos reactores en las mismas condiciones operativas: presión parcial de hidrógeno de 5 bar y temperatura de 44 °C. Se grafica la evolución típica de la composición (fracciones molares) de los hidrocarburos en función del tiempo. En ambos reactores se observa que a tiempos cortos de reacción el (BY) satura la superficie catalítica, inhibiendo las reacciones de las olefinas, verificándose un orden de reacción negativo durante su consumo.

En el ensayo realizado con el MR, Figura 4 (a), se aprecia que solo cuando el BY prácticamente se extingue, se hace evidente el consumo de 1BE para producir BA y cis y trans 2-butenos (cBE, tBE) (no representados en las Figuras). El Criterio de Weisz [13] demostró que no existen resistencias al transporte de materia dentro de las partículas del catalizador molido.

En el ensayo realizado utilizando el RLF, Figura 4 (b), el efecto de las fuertes resistencias difusionales dentro de la capa activa del catalizador produce que las reacciones de consumo del 1BE se verifiquen aun cuando se encuentran cantidades significativas de BY. Esto ocurre porque el BY se convierte en reactivo limitante y se agota en el interior del catalizador, permitiendo que el 1BE se adsorba reaccionando con el H₂.

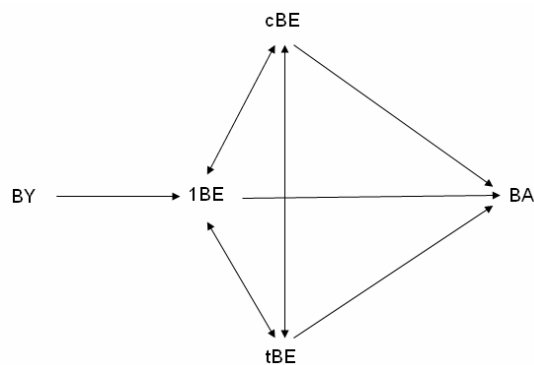
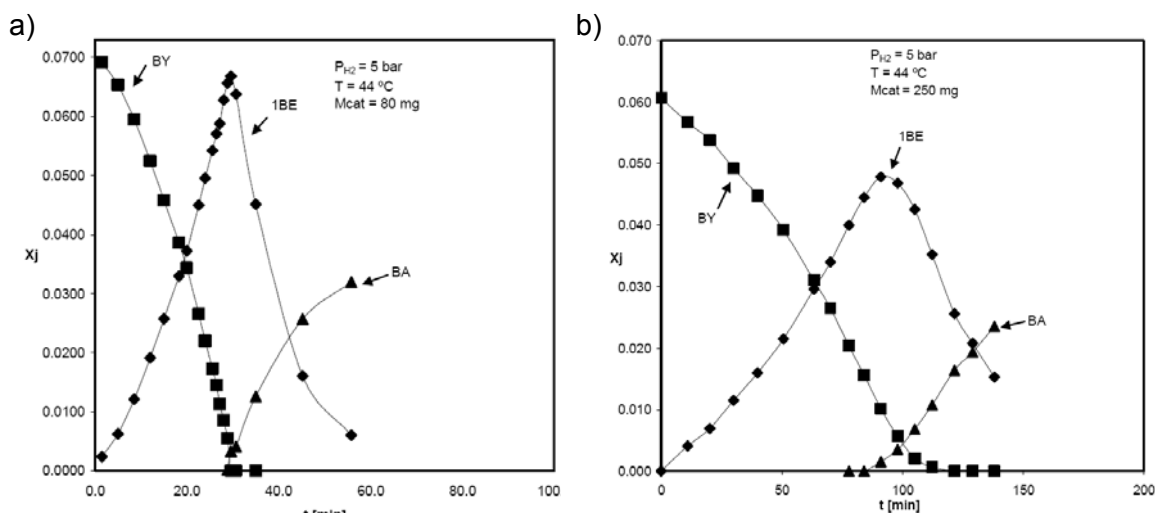


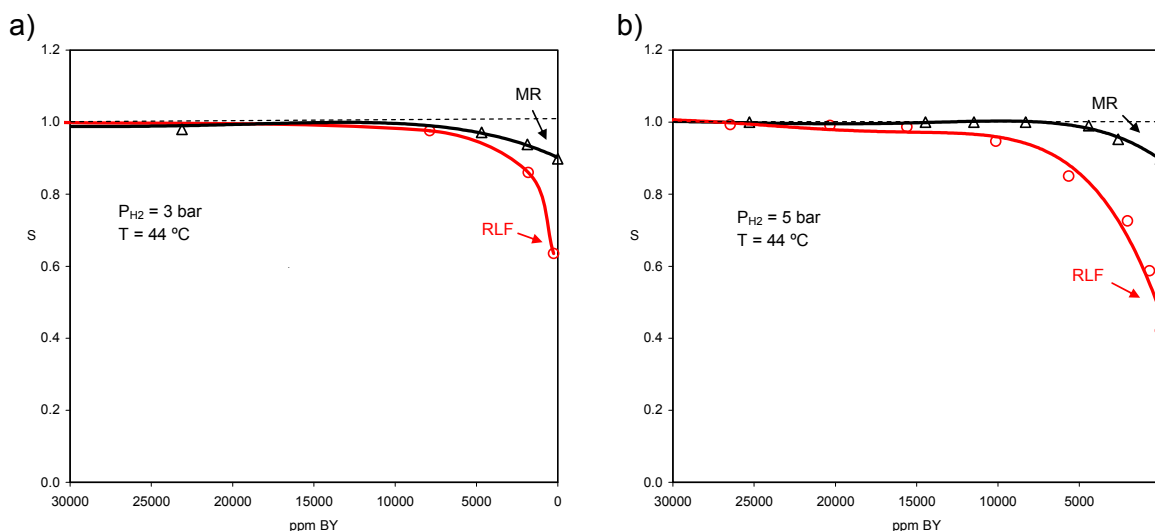
Figura 3

Para comparar las actividades entre los reactores se tomará como referencia el tiempo de reacción en el cual se consume totalmente el BY. En el MR (masa de catalizador 80 mg) se requieren solo 30 min., mientras que en el ensayo realizado en el RLF (masa de catalizador de 250 mg) dicho tiempo es de 120 min. Esto implica velocidades observadas de consumo de BY 12.5 veces mayores en el MR respecto al RLF.

En las Figuras 5 se presenta la selectividad hacia la formación de 1BE, expresada como: $S = (x_{1BE} - x_{1BE}^0) / (x_{BY}^0 - x_{BY})$ en función de las ppm de BY para ambos reactores, a dos presiones parciales de hidrógeno distintas, 5 bar y 1 bar. x_{1BE}^0 y x_{BY}^0 son las fracciones molares iniciales del 1BE y BY. Se aprecia claramente que se alcanza una selectividad mucho mayor en el MR, particularmente en la zona en que se agota el BY. Así, cuando el BY se encuentra prácticamente extinguido, mientras en el MR la selectividad alcanzada para ambas presiones parciales de hidrógeno es mayor al 90%, para el RLF las selectividades alcanzan valores de 40 y 60 % para presiones parciales de 5 y 3 bar respectivamente.



Figuras 4



Figuras 5

4. Conclusiones

En este trabajo se presenta un estudio de hidrogenación catalítica selectiva de un corte C4, empleando un reactor no convencional, MR, y comparando su comportamiento con uno

convencional, RLF. Debido a la ausencia de restricciones difusionales, el MR presenta, respecto del RLF, un considerable incremento de actividad catalítica, 12.5 veces mayor, y de selectividad, disminuyen las pérdidas de 1BE. Estos indicadores convierten al MR en una herramienta adecuada para el estudio cinético de catalizadores.

En la continuidad del trabajo se prevé abordar el diseño y fabricación de un reactor con flujo a través de membrana catalítica a escala de laboratorio. Para ello se impregnarán con paladio membranas cerámicas disponibles comercialmente. En una etapa posterior, se procederá al desarrollo de un simulador de un reactor de membrana catalítica a escala de producción industrial. Para ello se contará con la información cinética obtenida ya sea de los ensayos realizados con el MR o del reactor con flujo a través de membrana catalítica.

5. Referencias

- [1] Derrien, M. L. Selective Hydrogenation Applied to the Refining of Petrochemical Raw Materials Produced by Steam Cracking. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1986, 27, 613–666.
- [2] N. O. Ardiaca, S. P. Bressa, J. A. Alves, O. M. Martínez y G. F. Barreto, Experimental Procedure for Kinetic Studies on Egg-Shell Catalysts: The Case of Liquid – Phase Hydrogenation of 1,3- Butadiene and n-Butenes on Commercial Pd Catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 64/3-4, p 205 (2001).
- [3] Javier A. Alves, Sergio P. Bressa, Osvaldo M. Martínez and Guillermo F. Barreto, Kinetic study of the selective catalytic hydrogenation of 1,3-butadiene in a mixture of *n*-butenes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 1353-1365.
- [4] Javier A. Alves, Sergio P. Bressa, Osvaldo M. Martínez and Guillermo F. Barreto, Kinetic Evaluation of the Set of Reactions in the Selective Hydrogenation of 1-Butyne and 1,3-Butadiene in Presence of n-Butenes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 5849-5861.
- [5] J. Gaube, H.-F. Klein, Kinetics and mechanism of butene isomerización/hydrogenation and of 1.3-butadiene hydrogenation on palladium, *Applied Catalysis A: General* 470 (2014) 361-368.
- [6] Joaquin Silvestre-Albero, Günther Rupprechter, Hans-Joachim Freund, Atmospheric pressure studies of selective 1,3-butadiene hydrogenation on well-defined Pd/Al₂O₃/NiAl(110) model catalysts: Effect of Pd particle size, *J. Catal.* 240 (2006) 58.
- [7] J.A. Alves, Cinética de la Hidrogenación Catalítica Selectiva de 1,3-Butadieno y 1-Butino en Presencia de n-Butenos, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 2009.
- [8] Ramshaw, C., The Incentive for Process Intensification, *Proceedings, 1st Intl. Conf. Proc. Intensif. for Chem. Ind.*, 18, BHRGroup, London, p. 1 (1995).
- [9] A. Schmidt, R. Haidar, R. Schomäcker, Selectivity of partial hydrogenation reactions performed in a pore-through-flow catalytic membrane reactor, *Catal. Today* 104 (2–4) (2005) 305–312.
- [10] A. Schmidt, A. Wolf, R. Warsitz, R. Dittmeyer, D. Urbanczyk, I. Voigt, G. Fischer, R. Schomäcker, A pore-flow-through membrane reactor for partial hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene, *AIChE J.* 54 (1) (2008) 258–268.
- [11] H. Purnama, P. Kurr, A. Schmidt, R. Schomäcker, I. Voigt, A. Wolf, R. Warsitz, [alpha]-methylstyrene hydrogenation in a flow-through membrane reactor, *AIChE J.* 52 (8) (2006) 2805–2811.
- [12] Microfabricated cross-flow chemical reactor for catalyst testing, Sameer K. Ajmera, Cyril Delattre, Martin A. Schmidt, Klavs F. Jensen, *Sensors and actuators B* 82 (2002), 297 – 306.
- [13] Weisz, P.B., Hicks, J.S., The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects. 1962. *Chem. Eng. Sci.* 17, 265–275.