

## INTENSIFICACIÓN DE LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 1-BUTINO MEDIANTE UN MICRO-REACTOR DE LECHOS MÚLTIPLES

Germán García Colli<sup>1,2</sup>, Javier Alves<sup>1,2</sup>, Osvaldo M. Martínez<sup>1,2</sup>, Guillermo F. Barreto<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>PROIRQ, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería (UNLP), 1 y 47 CP1900, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup>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.

[germangarciacolli@gmail.com](mailto:germangarciacolli@gmail.com)

**RESUMEN:** Un Micro-Reactor (MR) fue desarrollado para estudiar los efectos de la intensificación de la hidrogenación selectiva de 1-butino (BY). La reacción se llevó a cabo en fase líquida, a tres niveles de temperatura y cubriendo un rango de presiones parciales de hidrógeno entre 1 y 5.6 atm. La expresión cinética propuesta, basada en un mecanismo de etapas elementales, predice los datos experimentales con una desviación promedio de 3.7%. Se demostró que los ensayos se llevaron a cabo en ausencia de efectos difusionales. Estos resultados se compararon con los obtenidos previamente sobre el mismo catalizador, pero empleando pastillas enteras de 2.3 mm, en un reactor de lecho fijo convencional (RLF).

**PALABRAS CLAVE:** Micro-Reactor, hidrogenación selectiva, intensificación.

La purificación de cortes provenientes de procesos de craqueo, para la obtención industrial de 1-buteno (1BE), requiere la eliminación por hidrogenación selectiva catalítica de las impurezas (dienos y acetilénicos) a valores por debajo de las 20 ppm. El 1BE es empleado como copolímero en la producción de polietileno de alta densidad. A escala industrial las tecnologías actuales utilizan reactores catalíticos de lecho fijo con la mezcla de hidrocarburos e H<sub>2</sub> fluyendo en co-corriente en flujo ascendente o descendente [1]. La temperatura de operación varía entre temperatura ambiente y 50-60°C. La presión de operación entre 8 y 20 bar permite mantener los hidrocarburos en fase líquida. Las concentraciones típicas de 1,3-butadieno y BY en estos cortes son de alrededor del 1% molar.

En el grupo de trabajo se ha caracterizado cinéticamente un catalizador comercial para el sistema reactivo completo en estudio ([2], [3], [4]), empleando pastillas enteras del catalizador de tipo egg-shell (2.3 mm) en un reactor de lecho fijo convencional de laboratorio (RLF). El análisis incluyó el modelado de las restricciones difusionales dentro de la capa activa del catalizador, lo que permitió estimar parámetros cinéticos intrínsecos, y revelar fuertes restricciones difusionales que deterioran severamente la selectividad y la eficiencia en el uso del material catalítico. Los micro-reactores podrían ser empleados en el laboratorio para estudiar este sistema reactivo. La principal ventaja de estos reactores no convencionales, es que reducen drásticamente las resistencias de los procesos de transferencia, evitando sus efectos sobre las reacciones químicas.

En este trabajo se describe el comportamiento de un micro-reactor (MR) experimental, desarrollado específicamente para estudiar la hidrogenación de BY, y la regresión de los datos experimentales resultantes. El MR emplea el catalizador comercial de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molido a un tamaño de partículas en un rango de 37 a 44 μm. El polvo catalítico está dispuesto en cuatro delgadas capas de aproximadamente 44 μm de altura y 4 cm de diámetro cada una, separados por discos de membranas de nylon comercial (0.8 micrones de diámetro de poro), ver Figura 1. La

reacción se llevó a cabo en fase líquida, a tres niveles de temperatura y cubriendo un rango de presiones parciales de hidrógeno entre 1 y 5.6 atm.

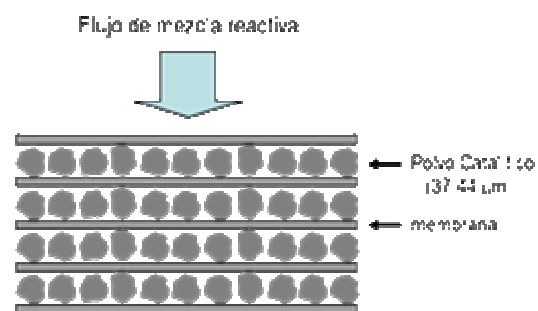


Figura 1. Esquema del MR con cuatro lechos

Los resultados alcanzados en el MR son contrastados con los obtenidos previamente en el RLF sobre el mismo catalizador, pero empleando pastillas enteras de 2.3 mm de diámetro y que, como se señalara, en operación exhibió fuertes efectos difusionales. El MR presenta, respecto del RLF, un considerable incremento de actividad catalítica, 12.5 veces mayor, y de selectividad, disminuyendo las pérdidas de 1BE, esto puede observarse en la Figura 2.

Se observa en la Figura 3 que la expresión cinética propuesta, derivada de un mecanismo de etapas elementales, predice los datos experimentales con una desviación promedio de 3.7%. El criterio de Weisz y Hicks [5] demostró que no existen resistencias al transporte de materia durante la operación.

Por otro lado, como puede verse en la Figura 4, se verificó que los resultados del ajuste de los datos experimentales del MR son consistentes con los datos obtenidos en los ensayos realizados en el RLF. Todo indica que el MR es una herramienta adecuada para el estudio cinético de catalizadores. Esto permite disponer de una descripción confiable de la cinética intrínseca de las reacciones, lo cual es esencial en el diseño de reactores químicos, convencionales o no, a escala industrial.

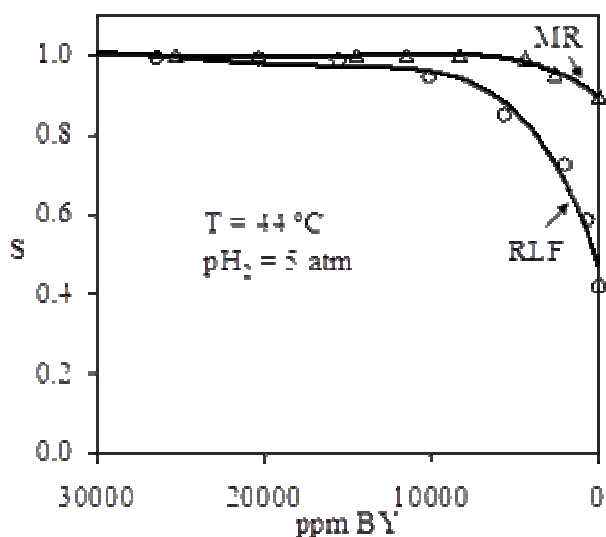


Figura 2. Comparación de la selectividad en el MR y RLF.

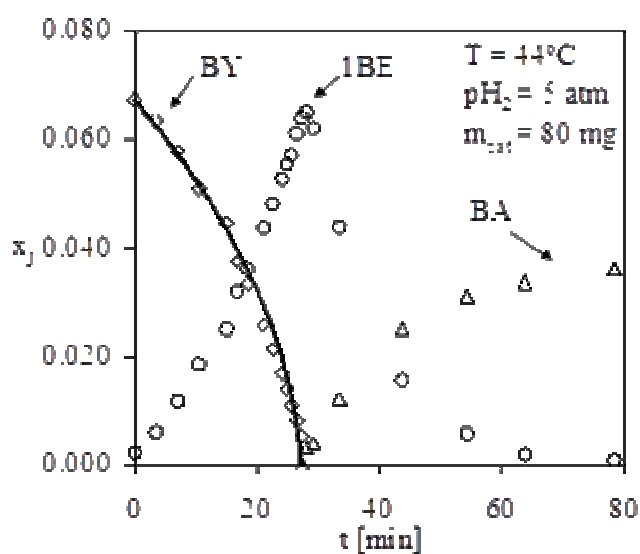


Figura 3. Ajuste de los parámetros cinéticos obtenidos a los valores experimentales en el MR.

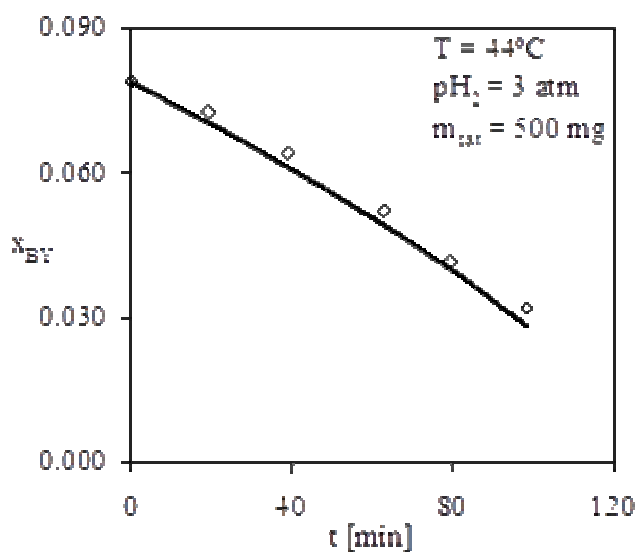


Figura 4. Comparación de la predicción de la evolución de la concentración de BY y los valores obtenidos experimentalmente en el RLF.

En la continuidad del trabajo se abordará el diseño y construcción de un reactor experimental con flujo a través de una membrana de alúmina anodizada impregnada con Pd, y la realización de ensayos cinéticos y de permeabilidad sobre el mismo. La expectativa es que tal sistema opere sin restricciones difusionales y que el mismo pueda escalarse a fin de intensificar el proceso de hidrogenación selectiva de diolefinas y acetilénicos en cortes de C4 en escala comercial. Esta "intensificación del proceso" se entiende como una estrategia para reducir drásticamente el tamaño de una planta para un dado objetivo de producción [6].

#### REFERENCIAS

- [1] M. L. Derrien, "Selective Hydrogenation Applied to the Refining of Petrochemical Raw Materials Produced by Steam Cracking", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 27, **1986**, 27, 613-666.
- [2] N. O. Ardiaca, S. P. Bressa, J. A. Alves, O. M. Martínez y G. F. Barreto, "The Case of Liquid-Phase Hydrogenation of 1,3- Butadiene and n-Butenes on Commercial Pd Catalysts", *Catal. Today* 64 (3-4), **2001**, 205-215.
- [3] J. A. Alves, S.P. Bressa, O.M. Martínez, G. F. Barreto, "Study of the Selective Catalytic Hydrogenation of 1,3-Butadiene in a Mixture of n-Butenes", *J. Ind. Eng. Chem.* 18, **2012**, 1353-1365.
- [4] J.A. Alves, S.P. Bressa, O.M. Martínez, G.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", *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, **2013**, 5849-5861.
- [5] Weisz, P.B., Hicks, J.S., "The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects", *Chem. Eng. Sci.* 17, **1962**, 265-275.
- [6] C. Ramshaw, Proceedings, "1st Intl. Conf. Proc. Intensif. for Chem. Ind.", 18, BHRGroup, London, **1995**, 1.