



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

---

### Hidrogenación selectiva de 1-butino en un reactor de membrana catalítica

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

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería (UNLP), 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.

e-mail: [germangarciacolli@gmail.com](mailto:germangarciacolli@gmail.com)

**Palabras Claves:** hidrogenación selectiva, reactor de membrana, 1-butino, 1-buteno, Paladio

---

#### Resumen

Se desarrolló un reactor de membrana catalítica (CMR) a fin de intensificar la hidrogenación selectiva de 1-butino en presencia de 1-buteno. El mismo opera en forma discontinua para la fase líquida y continua para el H<sub>2</sub>. La reacción se llevó a cabo en fase líquida, a 44 °C y con presiones parciales de hidrógeno en el rango de 1 a 5 bar. La construcción del CMR se realizó a partir de impregnar una membrana cerámica comercial con el metal catalíticamente activo, Pd. Los resultados experimentales alcanzados se compararon con los obtenidos en un reactor de lecho fijo convencional, que utiliza pastillas enteras de un catalizador comercial tipo *egg-shell*, y un microreactor, que emplea el mismo catalizador comercial molido. El sistema desarrollado presenta una alta actividad y selectividad, comparables a los valores intrínsecos del catalizador comercial, resultando, ambos parámetros, notablemente superiores a los obtenidos para el catalizador comercial empleando su tamaño original. Se obtuvieron los parámetros cinéticos de la hidrogenación de 1-butino a partir de la regresión de los datos experimentales.

#### Abstract

A catalytic membrane reactor (CMR) was developed in order to enhance the selectivity in the hydrogenation of 1-butyne in the presence of 1-butene. The operation was batch for liquid phase and continuous for H<sub>2</sub>. The reaction was carried out in liquid phase, at 44 °C, and partial pressures of hydrogen in the range of 1 to 5 bar. The construction of the CMR was carried out by impregnating a commercial ceramic membrane with Pd. Experimental results were compared with those obtained in a conventional fixed bed reactor, using a commercial catalyst of egg-shell type in its original size, and a microreactor, which uses the same commercial catalyst milled. The CMR presents a high activity and selectivity, comparable to the intrinsic values of the commercial catalyst. Both parameters are higher than those obtained for the commercial catalyst using its original size. Kinetic parameters for the hydrogenation of 1-butyne were obtained from the regression of the experimental data.

---



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Introducción

La purificación de cortes ricos en C<sub>4</sub>'s para la obtención industrial de 1-buteno (1BE) de alta pureza se realiza mediante la hidrogenación selectiva de cantidades indeseables de las impurezas (dienos y acetilénicos) sobre catalizadores de Pd. El proceso de purificación industrial se lleva a cabo en un reactor catalítico de lecho fijo con la mezcla de hidrocarburos e H<sub>2</sub> fluyendo en cocorriente, descendente o ascendente. Las temperaturas de operación van desde niveles ambientales hasta alrededor de 50-60 °C. Presiones entre 8 y 20 bar permiten mantener los hidrocarburos en fase líquida [1]. Los catalizadores comerciales son fabricados por impregnación de una fina capa externa de material activo sobre alúmina. El contenido de Pd se ubica entre 0.1-0.5 % p/p. Si bien estos catalizadores son intrínsecamente selectivos [2], se ha verificado [3, 4] que existen fuertes resistencias difusionales en los catalizadores comerciales, lo que provoca que en la operación en las plantas industriales se generen pérdidas significativas de 1BE, que pueden alcanzar hasta el 30-40 %.

Teniendo en cuenta que en este caso el problema no es la selectividad intrínseca del material catalítico, sino características propias del proceso, se debe buscar un sistema alternativo que permita eliminar, o al menos minimizar, los problemas de transporte. En este sentido, el empleo de membranas catalíticas constituye una promisoriosa alternativa, en particular en la modalidad denominada *flow through catalytic membrane reactor*, identificado como CMR en el presente trabajo. En la concepción de esta aplicación, la totalidad de la corriente de reactivos es forzada a fluir a través de los poros de la membrana. El acceso de los reactivos a los centros activos sobre las paredes de los poros, mediante transporte convectivo, elimina el contraproducente efecto que tienen los gradientes de concentración derivados de las restricciones difusionales. Schmidt y col. [5, 6] y Purnama y col. [7] demostraron las ventajas de este tipo de reactores para diferentes sistemas reactivos.

El objetivo de este trabajo fue la aplicación de un CMR al proceso de hidrogenación selectiva de 1-buteno (BY). Los resultados alcanzados son comparados con los obtenidos en dos reactores utilizados en trabajos previos [2, 3], empleando un catalizador comercial. En un caso se utiliza la pastilla en su tamaño original, en un reactor de lecho fijo convencional (FBR), y en el otro se muele el catalizador y se aloja en un microreactor (MR). En esta primera etapa solo se empleó 1-buteno como insaturado, generándose el 1-buteno a partir del mismo. La comparación del CMR con los reactores FBR y MR, permite mostrar similitudes y diferencias de comportamiento y resaltar las ventajas del CMR sobre los sistemas convencionales (FBR) en la hidrogenación selectiva de BY.

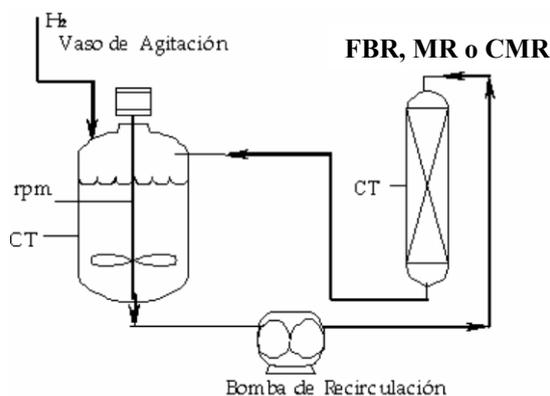
### Experimental

Teniendo en cuenta los objetivos planteados se llevaron a cabo ensayos empleando tres tipos de reactores diferentes, pero insertos en una unidad común a todos, y siguiendo protocolos similares para todos los ensayos. En consecuencia, se presentarán en primer lugar aquellos aspectos comunes a los tres reactores y se focalizará el detalle de la construcción del reactor de membrana catalítica. Los reactores FBR y MR han sido descriptos detalladamente en trabajos previos [2, 3]. El catalizador utilizado para estos dos sistemas fue un catalizador comercial de hidrogenación selectiva, de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de tipo *egg-shell*. La información derivada de su caracterización fue reportada previamente [4].

#### *Unidad de ensayos cinéticos y procedimiento experimental*

En la Fig. 1 se presenta un esquema simplificado del equipo experimental. El reactor esquematizado representa cualquiera de los tres reactores FBR, MR o CMR. El sistema opera en forma semicontinua, siendo discontinuo para los hidrocarburos y con alimentación continua de H<sub>2</sub>. Un tanque con agitación, con una turbina impulsada mecánicamente, de 100 ml de capacidad nominal aloja el lote de mezcla líquida reactiva, constituida por los hidrocarburos insaturados e H<sub>2</sub>, disueltos en un solvente inerte, n-hexano. El suministro de H<sub>2</sub> es regulado automáticamente para mantener la presión total (P) del sistema al nivel requerido. Una microbomba de engranajes, de accionamiento

magnético (Micropump 200), mantiene la recirculación de la mezcla de reacción entre el tanque y el reactor, donde circula en forma descendente. El caudal es de 700 ml/min, correspondiente al máximo alcanzable por la microbomba de engranajes. Todo el circuito de recirculación funciona bajo composiciones de mezcla reactiva y nivel de temperatura uniformes durante el transcurso de la reacción. Una vez que el solvente, n-hexano, es introducido al vaso de agitación (Fig. 1), se disuelven las cantidades deseadas de BY. A continuación se conecta la alimentación de  $H_2$ , fijándose la presión, y se lleva el sistema a la temperatura requerida para la realización de los experimentos. Durante el desarrollo de los ensayos se extraen muestras de la fase líquida que posteriormente se analizan cromatográficamente [4]. De esta manera se obtienen valores de composición en el seno de la fase líquida para cada tiempo de muestreo. Detalles adicionales del equipo y procedimiento experimental han sido descriptos previamente [3, 4].



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

Figura 1: Esquema del sistema experimental

### Reactor de Membrana Catalítica (CMR)

Las membranas catalíticas se obtuvieron a partir de discos de membranas cerámicas comerciales de alúmina, utilizadas comúnmente en micro filtración, marca Whatman, de  $0.2 \mu\text{m}$  de tamaño de poro y  $60 \mu\text{m}$  de espesor. La deposición del metal activo, Pd, sobre los discos de las membranas cerámicas se llevó a cabo por impregnación húmeda con una solución acuosa de  $3.33 \text{ mg/ml}$  de  $\text{PdCl}_2$ . La sal fue disuelta, calentando suavemente, en una solución  $0.1\text{M}$  de  $\text{HCl}$  para generar un cloro complejo de paladio soluble en agua. Un volumen de solución, calculado para alcanzar un contenido de  $0.2 \%$  p/p de Pd, se adicionó por goteo sobre los discos de membranas cerámicas. La cantidad de Pd a impregnar se eligió de manera tal de satisfacer requerimientos de conversión en tiempos razonables de reacción. La membrana fue dejada en contacto con la solución durante 24 h, al cabo de los cuales se secó en estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. Posteriormente, se realizó la calcinación a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h. La reducción del Pd se realizó sumergiendo los discos de membranas impregnados, durante 1 h, en una solución acuosa  $0.059 \text{ mol/l}$  de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente se lavaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente. Una vez que la membrana fue ubicada dentro del reactor, se hizo circular una mezcla de  $200 \text{ ml/min}$  de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  en relación 1:1 durante 8 hs a una temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este protocolo es similar al recomendado para los catalizadores de hidrogenación selectiva comerciales por las empresas proveedoras de los mismos. La membrana catalítica fue caracterizada por las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), área superficial (BET), microscopio electrónico de barrido (SEM), dispersión de rayos X (EDS), microscopio electrónico de transmisión (TEM) y espectrometría de absorción atómica (AAS). Resultados alcanzados a partir de estas medidas se resumen en la Tabla 1.

En la Fig. 2 se presenta en forma esquemática el reactor de membrana catalítica. En el mismo, el disco de membrana cerámica (5) activada catalíticamente se encuentra ubicado entre otros dos discos de membranas de nylon comercial (4) de  $0.1 \text{ mm}$  de espesor y  $0.8 \mu\text{m}$  de diámetro de poro, provistas por OSMONICS, que facilitan el sellado y sirven como protección de la membrana. Este conjunto de membranas se encuentra soportado por un disco de bronce sinterizado (6) de  $50 \mu\text{m}$  de diámetro de poro. Dos anillos de viton (1) y cinta de

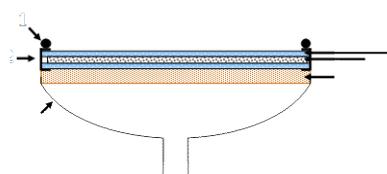


Figura 2: reactor de membrana catalítica



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

teflón (2) fijan las membranas y evitan la fuga periférica de fluido durante la operación (Fig. 2). Un cuerpo formado por dos piezas de bronce (3), maquinadas convenientemente, aloja todos los accesorios. El caudal recirculatorio asegura conversiones por paso inferiores, en promedio, a 3% en el reactivo limitante.

**Tabla 1:** Propiedades de las membranas

Masa de la membrana	0.1 g	Dispersión	21%
Diámetro de la membrana	47 mm	Tamaño medio de partícula metálica	5.2 nm
Diámetro medio de poro	0.23 $\mu\text{m}$	Área metálica	0.17 $\text{m}^2/\text{g}$
Diámetro máximo de poro	0.32 $\mu\text{m}$	Contenido de Pd	0.18% p/p
Diámetro mínimo de poro	0.15 $\mu\text{m}$	Área específica BET	9.3 $\pm$ $\text{m}^2/\text{g}$
Densidad de la membrana	1239 $\text{kg}/\text{m}^3$	Porosidad	0.53

### Esquema de reacciones y Modelo cinético

A partir de la hidrogenación del BY se produce sólo 1BE. Este puede isomerizar, a cis 2-buteno (cBE) o a trans 2-buteno (tBE) o hidrogenarse a n-butano (BA). A su vez, los 2-butenos pueden isomerizar entre si o hidrogenarse a BA. Las reacciones de isomerización e hidrogenación del 1BE deben ser evitadas, ya sea para preservar el 1BE formado o, industrialmente, inicialmente presente en la corriente. Ello es posible dado que el BY se adsorbe preferencial y fuertemente sobre los sitios activos de manera tal que los mismos no se encuentran disponibles para la adsorción del 1BE, aún a muy bajas concentraciones de BY.

En este trabajo solo se presentará el ajuste cinético de la reacción de hidrogenación de BY, que se conoce procede esencialmente hasta su extinción con ordenes negativos [4]. El mecanismo catalítico adoptado y las suposiciones empleadas para alcanzar la expresión cinética general resultante han sido discutidos en trabajos previos [2, 4]. Si bien la expresión general alcanzada tiene una mayor complejidad, a los efectos del ajuste, y para el rango de valores de  $x_{\text{BY}}$  y  $p_{\text{H}_2}$  empleados, la expresión resultante a utilizar en la regresión, es:

$$r = \frac{k}{1 + K_{\eta} x_{\text{BY}}} \frac{x_{\text{H}_2}}{1 + \delta x_{\text{H}_2}^{0.5}} \quad (1)$$

donde  $x_{\text{BY}}$  y  $x_{\text{H}_2}$  son las fracciones molares de BY e hidrógeno,  $K_{\eta}$  es una constante de adsorción [2],  $k$  es la constante cinética y  $\delta$  es un parámetro empírico de ajuste.

## Resultados y discusión

### Comparación del comportamiento entre CMR, FBR y MR.

En la Fig. 3a se presentan datos experimentales de la evolución típica de las fracciones molares de los hidrocarburos, en función del tiempo de reacción, para ensayos realizados en el CMR (no se incluyeron las fracciones molares del tBE, ya que están casi superpuestas con las del BA). Puede apreciarse el orden negativo de la hidrogenación de BY prácticamente hasta completar su consumo, característica observada en trabajos previos empleando catalizadores comerciales [2, 4]. En la Fig. 3b se presenta solo la evolución del BY y BA para ensayos realizados en el CMR, el FBR, utilizando el catalizador comercial entero, y en el MR, utilizando el catalizador comercial molido, para las mismas condiciones experimentales,  $p_{\text{H}_2}$ , temperatura y concentración inicial de BY.

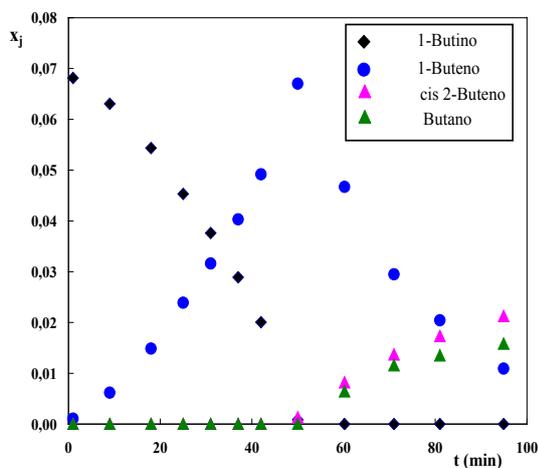


Figura 3a: evolución de las composiciones en función del tiempo para el CMR.

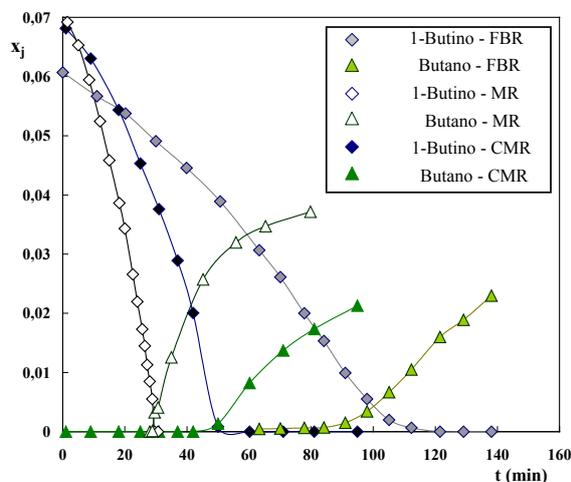


Figura 3b: comparación de la evolución de las composiciones de BY y BA en función del tiempo para el CMR, el FBR y el MR.

La diferencia entre las curvas del FBR y el MR, dado que se trata del mismo material catalítico, se explica por la incidencia de la transferencia de materia que existe en el FBR, el cual emplea las pastillas en su tamaño comercial, mientras que el MR fue diseñado para eliminar dichas resistencias [2]. El CMR tiene un comportamiento análogo al MR, aunque la velocidad de hidrogenación del BY es algo más lenta, pero mucho mayor que en el FBR. La actividad catalítica observada del CMR es aproximadamente la mitad de la observada en el MR y más de seis veces superior a la observada en el FBR. Estos resultados permiten extraer como primera conclusión la posibilidad de obtener membranas catalíticas con actividades intrínsecas similares a las de los catalizadores comerciales. En ambos sistemas, CMR y MR, el BA comienza a generarse cuando prácticamente se ha extinguido el BY, pero en el FBR aparece antes de la extinción del BY, lo que es atribuible a los problemas de transporte [4], y revela el deterioro de la selectividad. A efectos de tener un visión más amplia de la selectividad en los diferentes reactores, y poder analizar la influencia de la presión parcial de  $H_2$ , en la Fig. 4 se representa la selectividad,  $S$ , en función de las ppm remanentes de BY, expresada como:

$$S = [(X_{1BE} - X_{1BE0}) / (X_{BY0} - X_{BY})] * 100 \quad (2)$$

El CMR presenta una selectividad excelente, ligeramente superior a la selectividad intrínseca de un catalizador comercial, reactor MR, y claramente superior a la del mismo catalizador en su tamaño comercial, FBR, donde la selectividad se ve fuertemente afectada por los problemas de transporte. Para los dos niveles de presión representados en la Fig. 4 la selectividad del CMR es superior al 85% cuando la concentración de BY es inferior a la que detecta el sistema cromatográfico (alrededor de 100 ppm de BY), lo cual posiciona ventajosamente el uso de un reactor de membrana en el rango de interés de los procesos industriales. En el CMR (y el MR) la selectividad es prácticamente independiente de  $p_{H_2}$ , mientras que en el FBR disminuye la selectividad al aumentar  $p_{H_2}$ .

#### Regresión de los datos experimentales en el CMR

Un conjunto de seis ensayos experimentales, realizados en el CMR, fueron empleados a fin de ajustar los parámetros del modelo cinético de la ec. (1), a una temperatura de 44 °C y diferentes niveles de  $p_{H_2}$ . El procedimiento de regresión ha sido detallado previamente [2]. La ec. (1) predice los datos experimentales con una desviación promedio de 3.7%, con  $k = (2.447 \pm 0.017) 10^5 \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}_{Pd}^{-1}$ ,

$K_{\eta} = (191 \pm 12)$  y  $\delta = (10.04 \pm 0.19)$ . Los intervalos de confianza corresponden a una probabilidad de 95 % de la distribución normal. En la Fig. 5 se presenta la comparación de valores predichos y experimentales, representados por líneas continuas y símbolos respectivamente.

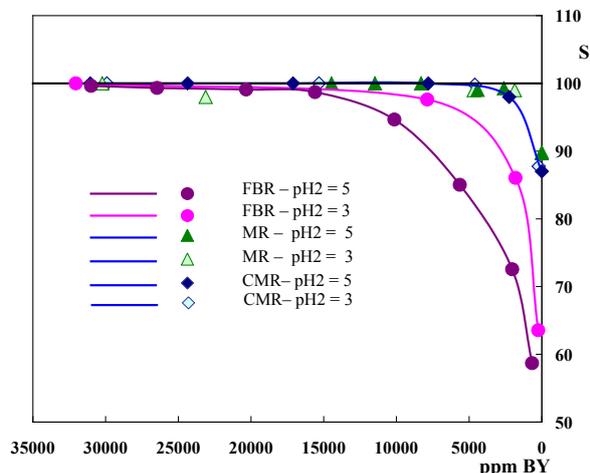


Figura 4: variación de la selectividad en función del BY remanente para los tres reactores empleados

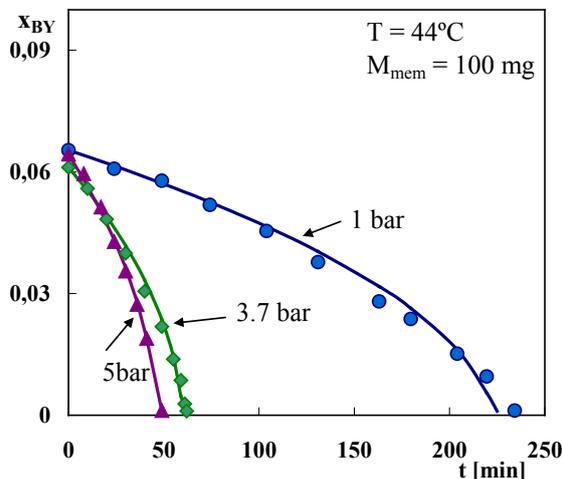


Figura 5: comparación de valores experimentales y calculados de la variación de la fracción molar de BY con el tiempo.

## Conclusiones

Se ha desarrollado un reactor de membrana catalítica, para operar en modo *flow through catalytic membrane reactor*, para llevar a cabo la hidrogenación catalítica selectiva de impurezas (diolefinas y acetilénicos) en un corte de  $C_{4s}$ . Las membranas se prepararon depositando Pd en las mismas como agente catalítico. Los ensayos se compararon con los obtenidos con catalizadores comerciales de hidrogenación selectiva. El sistema desarrollado presenta una alta actividad y selectividad, comparables a los valores intrínsecos de los catalizadores comerciales, resultando, ambos parámetros, notablemente superiores a los del catalizador comercial empleando su tamaño original, debido a que se eliminan los problemas de transporte que deterioran la selectividad en el proceso industrial. La regresión de los datos experimentales permitió obtener los parámetros cinéticos del sistema.

## Agradecimientos

Los autores agradecen los subsidios de las siguientes instituciones: ANPCyT- MINCyT (PICT'15 - 3546), CONICET (PIP 0018) y UNLP.

## Referencias

- [1] M. L. Derrien, Stud. Surf. Sci. Catal., 27 (1986) 613–666.
- [2] G. García Colli, J. A. Alves, O. M. Martínez, G. F. Barreto, Chem. Eng. Process. 105 (2016) 38–45.
- [3] N. O. Ardiaca, S. P. Bressa, J. A. Alves, O. M. Martínez, G. F. Barreto, Catal. Today 64/3-4 (2001) 205-215.
- [4] J. A. Alves, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata (2009).
- [5] A. Schmidt, R. Haidar, R. Schomäcker, Catal. Today 104 (2–4) (2005) 305–312.
- [6] A. Schmidt, A. Wolf, R. Warsitz, R. Dittmeyer, D. Urbanczyk, I. Voigt, G. Fischer, R. Schomäcker, AIChE J. 54 (1) (2008) 258–268.
- [7] H. Purnama, P. Kurr, A. Schmidt, R. Schomäcker, I. Voigt, A. Wolf, R. Warsitz, AIChE J. 52 (8) (2006) 2805–2811.