

# COMPORTAMIENTO DE UN MICRO-REACTOR DE FLUJO CRUZADO EN EL ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA EN FASE LÍQUIDA DE 1-BUTINO EN PRESENCIA DE 1-BUTENO.

Germán García Colli<sup>a, b</sup>, Javier A. Alves,<sup>a, b</sup> Osvaldo M. Martínez<sup>a, b</sup>, Guillermo F. Barreto<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> PROIRQ, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería (UNLP), La Plata, CP1900 - Argentina

<sup>b</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: barreto@quimica.unlp.edu.ar

## Introducción.

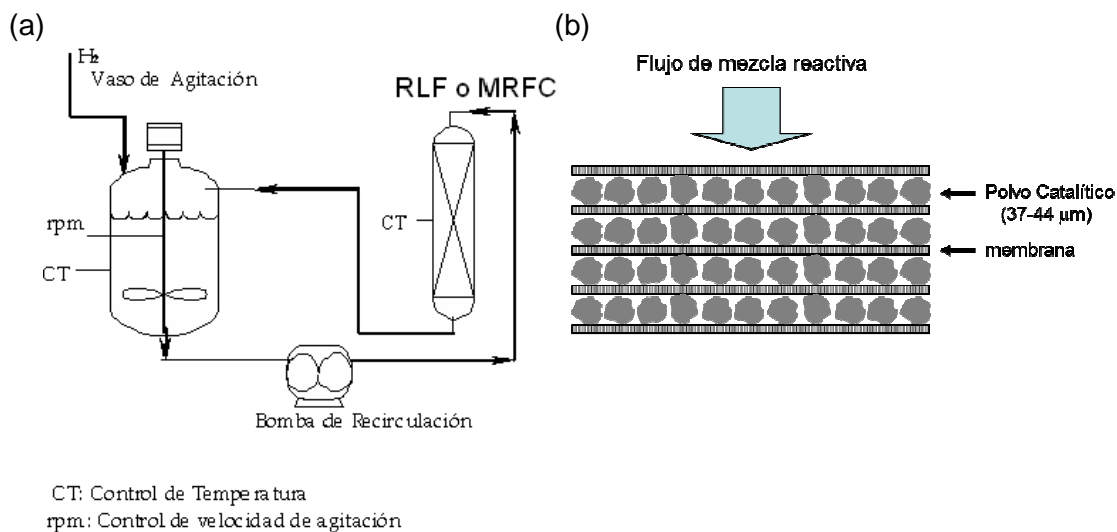
La utilización, en procesos de polimerización a escala industrial, del 1-Buteno (1BE), requiere de la eliminación por hidrogenación selectiva catalítica, de dienos y acetilénicos. Las tecnologías corrientes utilizan un reactor catalítico de lecho fijo con la mezcla de hidrocarburos e H<sub>2</sub> fluyendo en co-corriente en flujo ascendente o descendente. Se ha verificado [1,2] que, a pesar de emplearse comercialmente catalizadores de tipo *egg-shell*, la existencia de fuertes resistencias difusionales en la capa activa del catalizador provoca una significativa pérdida en la selectividad de la sustancia a purificar, 1BE.

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 novedoso microreactor de flujo cruzado (MRFC) que emplea el catalizador comercial molido a un tamaño de partícula de entre 37 y 44 micrones.

## Experimental

En la Fig. 1a se presenta un esquema simplificado del equipo experimental. El mismo opera en forma discontinua para los hidrocarburos, con alimentación continua de H<sub>2</sub>. Un vaso de agitación de 100 ml de capacidad nominal, aloja el lote de mezcla líquida reactiva, constituida por los hidrocarburos insaturados disueltos en n-hexano y conectado a una línea de suministro de H<sub>2</sub>, cuya presión parcial permanece constante durante la reacción. Las reacciones se llevan a cabo alternativamente en los reactores que funcionan externamente al vaso. Una bomba permite la recirculación de la mezcla reactiva entre el tanque y el reactor. Durante el desarrollo de los ensayos se analizan cromatográficamente las muestras líquidas extraídas. Detalles adicionales se encuentran en [1].

El polvo catalítico en el MRFC está dispuesto en cuatro microlechos catalíticos, de aproximadamente 45 micrones de altura y 4 cm de diámetro cada uno, dispuestos sobre discos de membranas de nylon comercial (0.8 micrones de diámetro de poro) (Ver Fig. 1b). De esta forma el área de flujo es lo suficientemente alta como para minimizar la pérdida de carga.



Figuras 1

## Resultados y discusión

En la Figura 2 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 1-butino (BY) satura la superficie catalítica, inhibiendo las reacciones de las olefinas, verificándose un orden de reacción negativo durante su consumo.

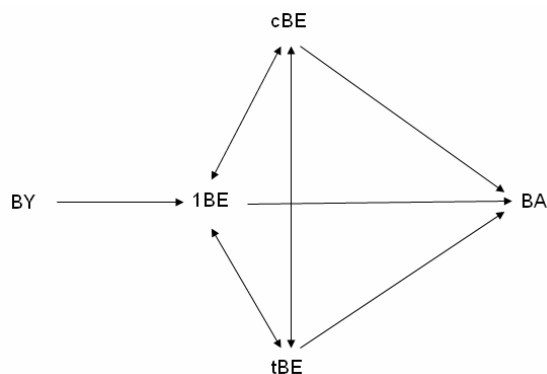


Figura 2

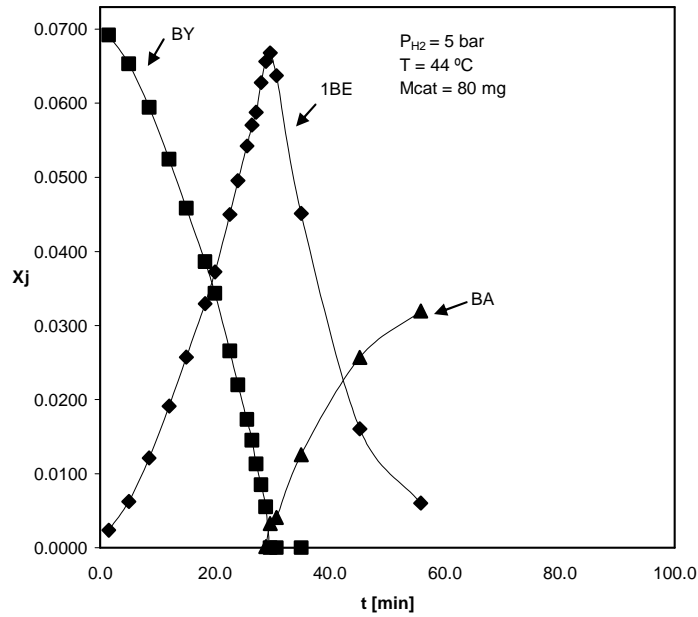
En el ensayo realizado con el MRFC, Figura 3 (a), se aprecia que solo cuando el BY prácticamente se extingue, se hace evidente el consumo de 1BE para producir BA y cis y trans 2-butenos (cBE, tBE) (no representados en las Figuras). El Criterio de Weisz [3] demostró que no existen resistencias al transporte de materia dentro de las partículas del catalizador molido.

En el ensayo realizado utilizando el RLF, Figura 3 (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

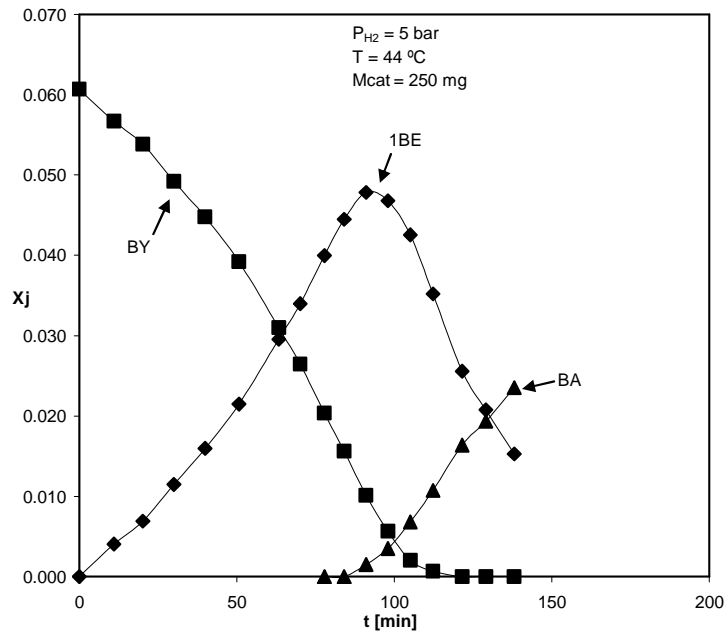
agota en el interior del catalizador, permitiendo que el 1BE se adsorba reaccionando con el  $H_2$ .

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 MRFC (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 MRFC respecto al RLF.

(a)



(b)



Figuras 3

En la Figura 4 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.  $x_{1BE}^0$  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 MRFC, particularmente en la zona en que se agota el BY.

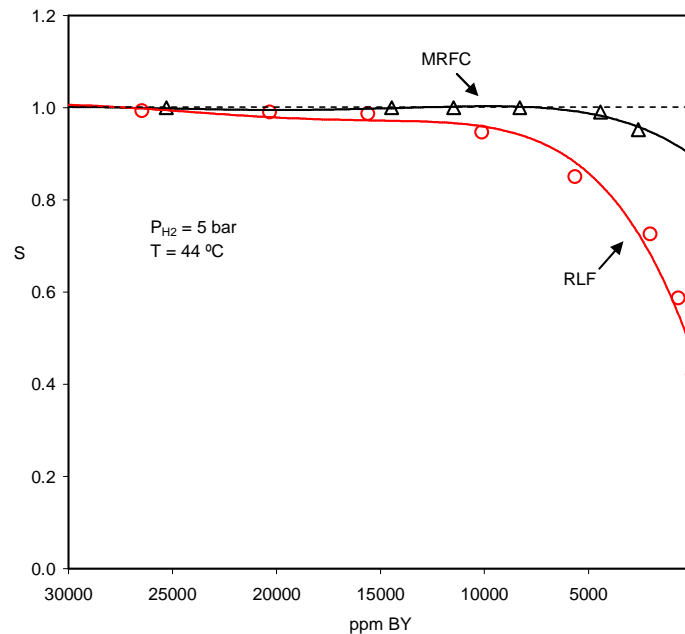


Figura 4

## Conclusiones

En este trabajo se presenta un estudio de hidrogenación catalítica selectiva de un corte C4, empleando un reactor no convencional, denominado micro-reactor de flujo cruzado, y comparando su comportamiento con un sistema convencional.

Debido a la ausencia de restricciones difusionales, el MRFC presenta un considerable incremento de actividad catalítica y selectividad respecto del RLF y lo convierte en una herramienta adecuada para el ensayo de catalizadores. En el MRFC se observa una actividad de un orden 12.5 veces mayor que en el RLF. En la continuidad del trabajo se prevé la regresión de los resultados experimentales obtenidos del MRFC para obtener los parámetros óptimos del modelo cinético propuesto y abordar el desarrollo de un simulador de un reactor de membrana catalítica a escala industrial.

## Referencias

- [1] J.A. Alves, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 2009.
- [2] Javier A. Alves, Sergio P. Bressa, Osvaldo M. Martínez, Guillermo F. Barreto, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 5849-5861.
- [3] Weisz, P.B., Hicks, J.S., 1962. *Chem. Eng. Sci.* 17, 265-275.