

## **Abstract**

The present dissertation deals with the study of the propylene and propyne hydrogenation reactions in an isothermal polymeric catalytic membrane reactor (pCMR). A poly(dimethylsiloxane) (PDMS) dense membrane, embedding the palladium nanoclusters catalyst, was used.

The work starts with the determination of the reaction kinetics of propylene and propyne hydrogenations in a closed reactor and of the transport properties of these reactants and reaction products in the dense catalytic membrane. The research work ends with the study of both hydrogenations in an open pCMR. A mathematical model was developed for describing the pCMR which is compared critically with the experimental results. Such model is an important tool for understanding the catalytic membrane reactors operating with a dense membrane.

Thus, surfactant-stabilized palladium nanoclusters were first used to catalyze the propylene hydrogenation in a batch reactor at 308 K. The method of initial rates was employed to propose a reaction mechanism and a rate equation was derived. Although the method adopted did not exclude other reaction schemes, it was shown that a Langmuir-Hinshelwood (L-H) rate equation represents well the reaction data. The proposed mechanism involves competitive adsorption of the reagents, with dissociation of hydrogen on the catalyst surface, and where surface reaction is the limiting step.

The kinetics of propyne hydrogenation over surfactant-stabilized palladium nanoclusters was also studied in the same reactor and at

the same temperature. The reaction mechanism proposed was also obtained using the method of initial rates. It was found that experimental rate data agree well with a L-H mechanism involving non-competitive adsorption between propyne and hydrogen for the catalyst surface, where hydrogen addition in the surface reaction(s) is the limiting step. The reaction rate is also well fitted using a power-law equation. Apparent kinetic orders of -0.02 and 1.09 for propyne and hydrogen partial pressures, respectively, were obtained.

Concerning the mass transport characterization, two different methods were employed: the so-called sorption and time-lag methods. Sorption, diffusion and permeability coefficients of argon, hydrogen, propane, propylene and propyne were determined at 308 K for a plain PDMS membrane and for a composite one, filled with palladium nanoclusters (5 wt. %), both with ca. 300  $\mu\text{m}$  thickness.

For steady-state permeation, the relevant transport parameters are the sorption and diffusion coefficients in the polymeric phase (which are not affected by the presence of the catalyst nanoclusters), the catalyst volume content and the tortuosity factor. The presence of the palladium nanoclusters modifies the mass transport mainly during the transient regime, not only due to tortuosity but also because the nanoclusters can act as adsorption wells (mainly in the case of hydrogen).

The polymeric catalytic membrane used was ca. 4-  $\mu\text{m}$  thick and also loaded with 5 wt. % nano-sized Pd clusters. Results indicated that higher hydrocarbon conversions are obtained for feed hydrogen/hydrocarbon molar ratios that assure nearly maximum reaction rate conditions at catalyst surface. Validation of the mathematical model developed was then performed, and for that the

relevant kinetic and mass transport parameters concerning propyne and propylene hydrogenations were inserted in the phenomenological model of the pCMR and results compared with the experimental ones obtained at 308 K. However, it was concluded that the surfactant used to stabilize the nanoclusters during the batch experiments affects the reaction kinetics, mainly hydrocarbons adsorption. For that reason, the parameters related with these reactants were obtained by fitting the pCMR experimental results. Finally, it was concluded that the model proposed predicts quite well the experimental data regarding the flow rates and mixture compositions in both retentate and permeate chambers as well the general performance of the pCMR.

## **Sumário**

Neste trabalho estudou-se a hidrogenação do propeno e do propino num reactor de membrana catalítica polimérica em condições isotérmicas. A membrana utilizada é de polidimetilsiloxano (PDMS) com nanopartículas de catalisador de paládio dispersas na fase polimérica.

O estudo começa com a determinação das cinéticas de hidrogenação do propeno e do propino em reactor fechado e com a determinação das propriedades de transporte dos reagentes e produtos de reacção na membrana catalítica. O trabalho termina com o estudo das reacções de hidrogenação num reactor aberto de membrana catalítica polimérica. Desenvolveu-se um modelo matemático do reactor de membrana que foi validado

experimentalmente. Este modelo é uma ferramenta importante para uma melhor compreensão da operação de reactores de membrana catalítica polimérica densa.

Primeiramente utilizaram-se nanopartículas de paládio estabilizadas num tensioactivo para conduzir a hidrogenação do propeno em reactor fechado a 308 K, tendo-se usado o método das velocidades iniciais com o intuito de se obter o mecanismo da reacção e a respectiva equação de velocidades. Verificou-se que os dados experimentais obtidos são bem representados por uma equação de velocidades do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H), cujo mecanismo envolve a adsorção competitiva dos reagentes, com dissociação do hidrogénio na superfície do catalisador, onde o passo limitante é a reacção superficial.

Seguidamente, estudou-se a cinética de hidrogenação do propino, também em reactor fechado a 308 K, tendo-se utilizado as mesmas nanopartículas de paládio estabilizadas num tensioactivo. O mecanismo reaccional proposto foi também determinado utilizando o método das velocidades iniciais. Os dados experimentais são coerentes com um mecanismo do tipo L-H, o qual envolve adsorção não-competitiva entre o propino e o hidrogénio à superfície do catalisador, onde a(s) reacção(ões) superficial(is) é(são) o passo limitante. A equação de velocidades mostrou ainda ser correctamente descrita por uma lei de potências, obtendo-se ordens de reacção aparentes de -0,02 e 1,09 para as pressões parciais do propino e hidrogénio, respectivamente.

Relativamente à caracterização do transporte de massa, adoptaram-se os métodos de sorção e de *time-lag*. Os coeficientes de sorção, difusão e permeabilidade do árgon, hidrogénio, propino, propeno e

propano nas membranas de PDMS, com e sem nanopartículas de paládio (5 % m/m), foram então determinados a 308 K em membranas com cerca de 300  $\mu\text{m}$  de espessura.

Em estado estacionário, os parâmetros de transporte de massa relevantes são os coeficientes de sorção e difusão no polímero (que não são afectados pela presença das nanopartículas de catalisador), a fracção volúmica de catalisador e a tortuosidade. A presença das nanopartículas de paládio modifica principalmente o transporte de massa durante o regime transiente, pois além de aumentarem a tortuosidade, podem actuar como um poderoso poço de adsorção (principalmente no caso do hidrogénio).

A membrana catalítica de PDMS utilizada no reactor de membrana tem uma espessura de cerca de 4  $\mu\text{m}$  e uma fracção mássica de catalisador de 5 %. Os resultados dos ensaios efectuados indicam que são obtidas conversões mais elevadas de hidrocarboneto para razões molares de hidrogénio/hidrocarboneto na corrente de alimentação que assegurem velocidades de reacção próximas das velocidades máximas na superfície do catalisador. Efectuou-se então uma validação experimental do modelo matemático proposto para descrever o reactor de membrana catalítica polimérica densa. Deste modo, os parâmetros cinéticos e de transporte de massa relevantes para a hidrogenação do propeno e do propino foram inseridos no modelo matemático e os resultados da simulação comparados com os experimentais, obtidos a 308 K. Concluiu-se, no entanto, que o tensioactivo utilizado para estabilizar as nanopartículas de paládio, durante os ensaios em reactor fechado, afecta a cinética da reacção, nomeadamente a adsorção dos hidrocarbonetos. Deste modo, os parâmetros relacionados com

estes reagentes foram obtidos através de ajuste aos resultados experimentais do reactor contínuo de membrana catalítica polimérica.

Finalmente, concluiu-se que o modelo matemático proposto para o reactor contínuo de membrana prevê correctamente os resultados experimentais, nomeadamente os caudais e as composições das correntes gasosas nas câmaras do retido e permeado, bem como o desempenho geral do reactor contínuo de membrana catalítica polimérica densa.