

## ANÁLISIS DE UN REACTOR DE MEMBRANA TIPO *FLOW-THROUGH* COMO ALTERNATIVA PARA EL PROCESO DE PURIFICACIÓN COMERCIAL DE 1-BUTENO

García Colli, G. \*, Alves, J. A., Martínez, O. M., Barreto, G. F.

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J. J. Ronco” CONICET, La Plata, 1900

\*german.garciacolli@ing.unlp.edu.ar

Palabras claves: HIDROGENACIÓN SELECTIVA, PURIFICACIÓN 1-BUTENO, REACTOR DE MEMBRANA *FLOW-THROUGH*, INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS, SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

### RESUMEN

Se simuló el comportamiento de un reactor de membrana catalítica en modo *flow-through* (FTCMR) a escala comercial para la purificación de 1-buteno de alta pureza contaminado con 1-butino (BY) y 1,3-butadieno (BD), en condiciones típicas del proceso industrial. Su desempeño se comparó con el de un reactor convencional tipo *trickle-bed* (TBR).

Los resultados en el FTCMR muestran que, en las condiciones estudiadas, se alcanzan los requerimientos de impurezas con menores pérdidas de 1-buteno que en el TBR. Esto se debe a que el FTCMR opera sin resistencias significativas a la transferencia de materia.

### Introducción

Actualmente el proceso industrial para obtener 1-buteno de alta pureza a partir de un corte C4 se realiza a través de la hidrogenación selectiva en reactores de lecho fijo con flujo bifásico. Los catalizadores utilizados poseen una elevada selectividad intrínseca, pero presentan resistencias a la transferencia de materia intrapartícula importantes, lo que deteriora la selectividad del sistema generando pérdidas significativas de 1-buteno (1BE) por hidrogenación a butano [1, 2].

En trabajos previos [3], se comprobó que un reactor de membrana a escala laboratorio con una configuración *flow-through* (FTCMR) presenta valores de actividades y selectividades globales

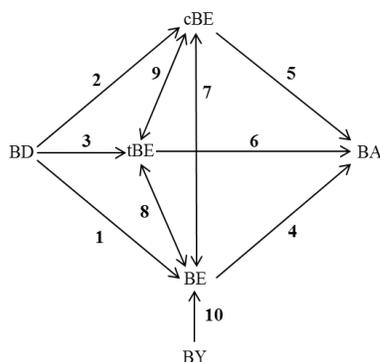
equivalentes a los intrínsecos de los catalizadores comerciales. En estos reactores la corriente de reactivos fluye a través de los poros, reduciendo significativamente las resistencias a la transferencia de materia.

A partir de estos resultados, se desarrolló un modelo de un FTCMR con el objetivo de simular la hidrogenación selectiva de un corte C4 contaminado con BD y BY, destinado a la obtención de 1BE de alta pureza [4]. Por otro lado, se cuenta con un modelo de un reactor industrial TBR [5].

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos de la simulación del FTCMR en las condiciones actuales del proceso industrial. También se compara la selectividad y la cantidad de catalizador requerida con los resultados de la simulación del TBR actualmente utilizado.

### Condiciones operativas y Modelo del FTCMR

Las condiciones operativas consideradas fueron tomadas de un proceso industrial [4] en el cual se debe reducir la concentración molar de las impurezas, BD (0,7%) y BY (0,3%) a una concentración total de salida de 10 ppm. Los otros componentes son 1BE, trans 2-buteno (tBE), cis 2-buteno (cBE) y BA, con concentraciones de entrada de 21%, 36%, 13% y 29%. La presión y temperatura de entrada al reactor es 1100 kPa y 44°C. El esquema de reacciones se presenta en la Figura 1. Las expresiones cinéticas y sus parámetros fueron obtenidos a partir de estudios experimentales sobre un catalizador comercial [5].



**Figura 1:** Esquema de reacciones

El modelado en la membrana se realizó a partir de la formulación de Kerkhof [6], quien plantea balances de cantidad de movimiento para las especies individuales dentro de una matriz porosa, el desarrollo completo se encuentra en García Colli [4]. Teniendo en cuenta los valores del diámetro de poro  $d_p$  y la presencia de flujo convectivo, se llega a un planteo convencional, adicionando un aporte convectivo y uno difusivo en la forma de la ley de Fick. Por otra parte, como el aporte convectivo es dominante frente al difusivo es posible simplificar el tratamiento introduciendo coeficientes de

transferencia modificados de acuerdo con el desarrollo de Balakotaiah [7]. De esta forma, los balances por componente resultan:

$$\frac{dx_j}{d\theta} = -\frac{4}{d_p} k_{mi}^* (x_j - \chi_j); \quad \frac{1}{k_{mi}^*} = \frac{1}{k_{mi}} + f \frac{1}{k_{mi}^{corr}}; \quad k_{mi}^{corr} = \frac{u^2 d_p}{4D_i} \quad (1 \text{ a, b, c})$$

donde  $x_j$  y  $\chi_j$  representan la fracción molar en el seno del líquido y en la superficie del catalizador,  $\theta$  es el tiempo de residencia,  $u$  es la velocidad,  $D_i$  el coeficiente de difusión,  $k_{mi}^*$  los coeficientes de transferencia modificados,  $i$  representa al hidrógeno y a la mezcla de hidrocarburos y  $j$  a todos los componentes de la mezcla.

La transferencia de materia de cada componente hacia la pared de los poros se vincula con las velocidades de reacción del sistema presentado en la Fig. 1.

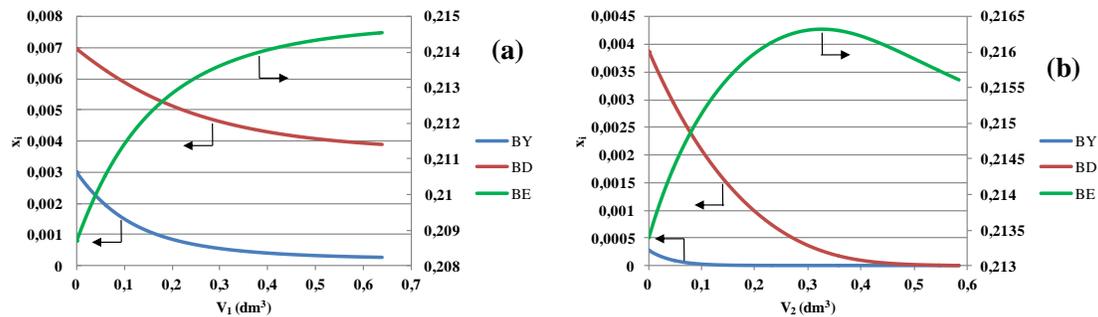
Para el planteo de los balances de energía en el reactor de membrana se consideró que la conductividad es lo suficientemente alta como para que la temperatura de la membrana ( $T^w$ ) sea uniforme [8]. De la resolución del balance de energía se obtiene que, debido a los altos coeficientes de transferencia de energía, el reactor opera isotérmicamente. El valor de  $T^w$  se obtiene considerando que el calor generado por reacciones químicas es igual al intercambiado con la corriente de fluido.

## Resultados y discusión

Definidas las condiciones operativas para la resolución del sistema, se adopta un diámetro de poro en la membrana de 1  $\mu\text{m}$ , siendo la porosidad de la misma de 0,53.

En las condiciones operativas el hidrógeno es el reactivo limitante, por esta razón se consideran dos etapas consecutivas de reacción considerando que la corriente se satura con hidrógeno previamente a cada etapa.

En la Figura 2 se presenta la concentración del BY, BD y 1BE en función del volumen de membrana en cada etapa. En este sistema reactivo el BY se adsorbe más fuertemente, por esta razón, a pesar de la menor concentración de alimentación, se consume en primer lugar. El BD reacciona en parte en la primera etapa y luego, en la segunda, especialmente al haber desaparecido la competencia por sitios activos con el BY. El 1BE tiene una producción neta en la primera etapa y en parte de la segunda etapa, solo hacia el final, al tener el BD valores bajos de concentración, el 1BE comienza a reaccionar en mayor medida. No obstante, en forma global, se observa un aumento de 1BE de 2,8% en el proceso. De esta forma se verifica que se alcanza una excelente selectividad, lo cual es debido a la alta selectividad intrínseca del catalizador y a la ausencia de resistencias significativas al transporte de materia.



**Figura 2:** Composición de BY, BD y 1BE a lo largo de las membranas catalíticas. (a) 1ª Etapa. (b) 2ª Etapa.

Comparando el desempeño global del reactor FTCMR con el TBR se observa un aumento del 14% en la producción de 1BE, teniendo en cuenta la ganancia observada en el FTCMR y la pérdida de 9,8% en el reactor convencional. Adicionalmente, la mayor actividad en el reactor de membrana genera una reducción muy importante en la masa de catalizador requerida. También se genera una reducción del 56,5% en la cantidad de hidrógeno consumida.

## Conclusiones

El modelo del FTCMR permite simular el reactor para las condiciones industriales.

Los resultados obtenidos demuestran que el FTCMR tiene un mejor desempeño que el TBR en las condiciones estudiadas, mejorando la selectividad y aumentando la actividad global del proceso.

A partir de estos resultados se deberán analizar diferentes condiciones operativas a efectos de realizar una comparación más extendida entre el FTCMR y los reactores convencionales.

## 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] G. García Colli, J.A. Alves, O.M. Martínez, G.F. Barreto; Chem. Eng. Process. 142, art 107518 (2019).
- [4] G. García Colli; Tesis Doctoral, (2018) Universidad Nacional de La Plata.
- [5] J.A. Alves, G. García Colli, O.M. Martínez, G.F. Barreto; Int. J. Chem. React. Eng. (2023)
- [6] P.J.A.M. Kerkhof; Chemical Engineering Journal, 64 (1996) 319–443
- [7] V. Balakotaiah; Korean J. Chem. Eng., 21(2004) 318–328
- [8] T. Westermann, E. Kretzschmar, F. Pitsch, T. Melin; Chemical Engineering Journal 155 (2009) 371–379d