

MEMBRANE NELLA PRODUZIONE DI BUTENI



NEL PRESENTE LAVORO SONO MOSTRATI I VANTAGGI INTRODOTTI DALLA TECNOLOGIA A MEMBRANA NELLA PRODUZIONE E SEPARAZIONE DI BUTENI. AD UN PRIMO STADIO COSTITUITO DA UN REATTORE A MEMBRANA DI Pd/Ag, CHE SEPARA SELETTIVAMENTE L'IDROGENO, SEGUE LA SEPARAZIONE GASSOSA A MEMBRANA IN CONFIGURAZIONE MULTISTADIO PER IL RECUPERO DEI BUTENI

A fronte della crescente richiesta energetica mondiale che si contrappone con una sempre minore quantità di risorse fossili, l'industria di processo è sempre più proiettata ad una sua rimodulazione che persegue i principi della *process intensification strategy* [1]. Quest'ultima è una nuova filosofia progettuale che mira al migliore utilizzo delle risorse, ad un minore consumo energetico, a ridurre i volumi di impianto ecc. [2]. Appare, dunque, necessario sviluppare processi che mirino alla produzione selettiva di una specie, minimizzando la formazione di sottoprodotti e, allo stesso tempo, abbattendo la spesa energetica. Uno dei processi che può ben adattarsi a questa logica è quello di produzione dei buteni, i quali, ad oggi, vengono ottenuti principalmente come sottoprodotti di processi tradizionali. La crescente richiesta energetica ha portato, in particolare, ad un aumento globale della richiesta di isobutene, intermedio di notevole importanza per la sintesi di composti come l'MTBE e le gomme butiliche. Le problematiche di sviluppo, che trovano risposta nella *process intensification*, hanno spostato, negli ultimi decenni, l'attenzione verso una produzione più sostenibile di queste specie di notevole interesse industriale. Un importante ruo-

lo tra le tecnologie che meglio rispondono alle logiche della *process intensification* è rivestito dai sistemi a membrana. L'inferiore richiesta energetica per la loro operatività, la compatibilità ambientale dei processi e la possibilità di utilizzare sistemi di minore dimensione, fanno sì che le membrane vengano considerate come alternativa di processo in moltissimi settori dell'industria moderna. Le operazioni a membrana sono, ormai, una realtà industriale da molti decenni, ricoprendo un ruolo leader nel trattamento delle acque. Nell'ultimo ventennio si è affermato anche un notevole interesse per le applicazioni nel campo della separazione gassosa. A partire dai primi utilizzi industriali attraverso il sistema Prism della PERMEA [3] per la separazione di idrogeno da correnti di spurgo del reattore per la produzione di ammoniaca, la ricerca scientifica ha rivolto l'attenzione verso il possibile impiego in altre applicazioni industriali. Ad oggi, attraverso questa logica, le membrane possono innovare il processo di produzione diretta dei buteni. Oggigiorno la produzione di queste specie è riservata principalmente al *fluidized catalytic cracking* (FCC), con cui viene soddisfatto circa il 70% della richiesta mondiale e agli impianti di steam cracking [4].

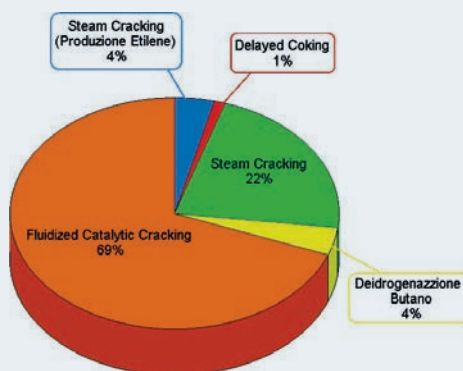


Fig. 1
Distribuzione percentuale volumetriche della produzione mondiale di buteni mediante i processi tradizionali

La Fig. 1 evidenzia chiaramente il forte legame della produzione dei buteni a processi tradizionali della petrolchimica. Anche se ancora di nicchia, ma in crescente aumento, una piccola percentuale del fabbisogno mondiale, viene soddisfatto mediante deidrogenazione del butano. Tuttavia, il principale svantaggio di questa tecnologia è la bassa conversione di reazione. Di fronte alla richiesta di sistemi più performanti e mirati, si propone, quindi, il sistema di produzione innovativo dei buteni, con particolare interesse all'isobutene, mediante la tecnologia a membrana.

Sostituire i sistemi a membrana alla tecnologia tradizionale, permette di abbattere i costi energetici necessari alle tradizionali tecniche di de-metanazione, de-etanazione e de-propañazione che impiegano colonne di distillazione criogeniche (fino a -100 °C) operate ad alta pressione (fino a 20 bar). Tutto ciò implica la riduzione sia del carico energetico che della dimensione dell'impianto, in completa coerenza con le regole della *process intensification*.

Con l'obiettivo di ottenere una corrente concentrata in buteni, il processo è stato sviluppato ripensando sia il sistema di reazione, con l'utilizzo di un reattore a membrana metallica di Pd/Ag e sia il sistema di separazione, utilizzando membrane polimeriche dense.

La reazione in oggetto è la deidroisomerizzazione del *n*-butano a dare *iso*-butene che può essere schematizzata mediante due step in serie:

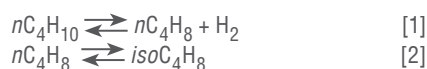


Fig. 2
Schema di un reattore a membrana

Il reattore a membrana considerato in Fig. 2 è un dispositivo con una configurazione tubo in tubo in cui il volume di permeazione è delimitato dalla membrana di Pd/Ag mentre il tubo esterno delimita il volume di reazione in cui è allocato, in un letto fisso, il catalizzatore. La reazione avviene quindi nell'anulus e la membrana di Pd/Ag, permeabile al solo idrogeno, consente, attraverso una differenza di pressione, l'allontanamento selettivo di quest'ultimo, favorendo quindi la conversione e consentendo di recuperare una corrente pura di H₂.

È da tempo riconosciuto il vantaggio apportato da un reattore a membrana e i parametri che ne influenzano le prestazioni, quali la pressione parziale della specie da separare nella corrente di permeato [5]. La reazione globale di deidroisomerizzazione è una reazione con incremento del numero di moli che, nei sistemi tradizionali, impone la necessità di lavorare a bassa pressione per avere un vantaggio termodinamico. Al contrario, anche in questi casi di reazione con aumento del numero di moli, nei reattori a membrana è conveniente lavorare con sistemi ad alta pressione, consentendo maggiori forze spingenti per la permeazione dell'idrogeno e, pertanto, maggiore conversione [6]. La corrente di retentato del reattore, ricca di buteni, è inviata ad un blocco di separazione a membrana. L'analisi è stata condotta considerando membrane commerciali, sia di tipo vetroso (PSf o Matrimid) che gommoso (PTMSP).

Fissati i target di funzionamento del dispositivo, le condizioni operative sono state scelte

mediante mappe di funzionamento (Fig. 3) dell'unità di separazione in cui vengono studiati gli andamenti dei profili di concentrazione di uno specifico componente contro il suo recupero all'interno di una corrente desiderata. Le curve sono state costruite fissando il rapporto di pressione, definito come il rapporto tra la pressione di retentato e quella di permeato, al variare del "permeation number", che confronta il trasporto trans-membrana con il trasporto in alimentazione [7]. La Fig. 3 mostra come sia possibile raggiungere una corrente a concentrazione di buteni intorno al 50%. Per recuperi più alti del 60%, la concentrazione dei buteni nel permeato è risultata pressoché costante fino a recuperi del 97%. Per valori più alti, le curve mostrano un andamento decrescente della concentrazione. Il comportamento del sistema è spiegato dall'aumento della concentrazione delle specie meno permeabili rispetto i buteni che diluiscono la corrente di permeato.

La Fig. 4 mostra lo schema di processo sviluppato per la produzione e la separazione dei buteni. In particolare, sono mostrati i due blocchi principali del processo che corrispondono all'unità di reazione (MR) e a quella di separazione (GS). Il sistema di reazione prevede un solo reattore, mentre, per lo stadio di separazione sono stati utilizzati differenti unità a membrana disposti in serie e/o parallelo.

È stato considerato un reattore operato a 10 bar e a 550 °C con una pressione del permeato di 0,1 bar (Fig. 4). Attraverso l'analisi di simulazione condotta sul processo, è stato dimostrato come il reattore consente, tra

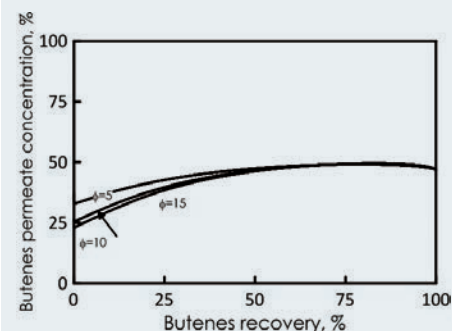
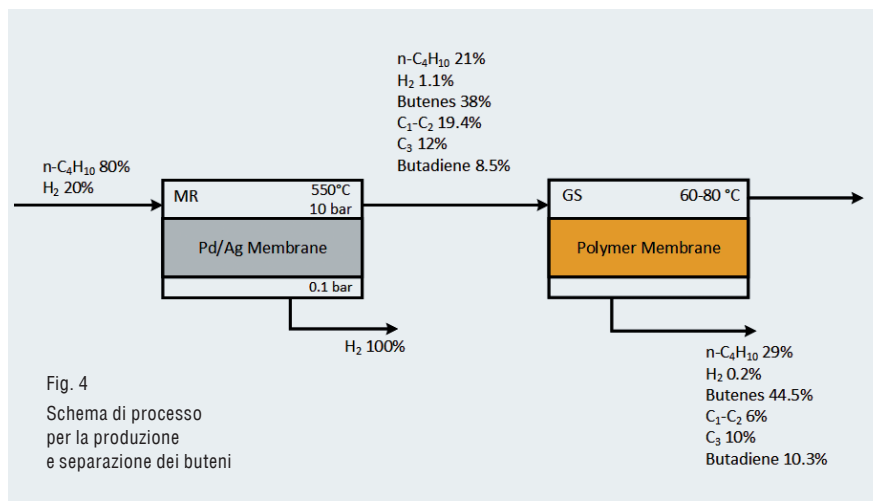


Fig. 3
Mappa di funzionamento del separatore a membrana GS1 di Fig. 5



l'altro, di recuperare il 99% di idrogeno puro nella corrente di permeato. È stata raggiunta una conversione di equilibrio nel reattore a membrana 5 volte più alta rispetto ad un reattore tradizionale operato nelle stesse condizioni, risultato analogo a quello ottenuto da Al-Megren *et al.* [8]. La corrente di retentato in uscita dal reattore ricca di buteni, è stata inviata ad un blocco di separazione a membrana composto da più stadi. Il permeato, contenendo idrogeno puro, non ha avuto la necessità di essere trattato all'interno di unità di separazione. La corrente a 10 bar in uscita dal retentato del reattore a membrana, garantisce la pressione necessaria per la forza spingente all'intero sistema di separazione. La scelta della natura delle membrane e le condizioni operative sono state effettuate sulla base dei target prefissati. In generale, per recuperare incondensabili sono state utilizzate membrane polimeriche "vetrose", mentre, per gli idrocarburi membrane polimeriche "gomose". La configurazione del sistema che è stata studiata ha permesso il recupero del 97% dei buteni prodotti in una corrente che, rispetto a quella in uscita dal reattore, presenta un aumento del contenuto di queste specie del 20%. La Fig. 5 mostra il sistema di separazione a membrana, rappresentato già in maniera compatta nello schema di Fig. 4. Il primo vantaggio, mostrato dalla tecnologia a membrana all'interno di questa filiera di produzione, è l'assenza di dispositivi intermedi di compressione per le unità di separazione a membrana. Inoltre, perseguendo l'ottica del risparmio energetico, si è avuto un vantaggio

sui sistemi di scambio termico, utilizzati solo in uscita dal reattore e operanti in condizioni più blande rispetto le tecnologie di separazione tradizionali.

All'interno del primo stadio è stata considerata una membrana di tipo "vetroso" (Matrimid). Questa ha permesso di allontanare le specie più leggere, come l'idrogeno e il metano, con l'obiettivo di concentrare una corrente di idrocarburi nel retentato. Entrambe le correnti in uscita dal GS1 sono state inviate a successive unità di separazione a membrana "gommosa" di PTMSP.

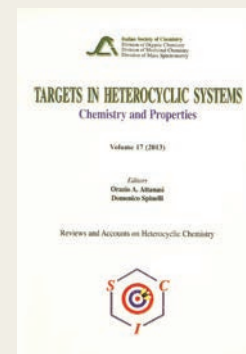
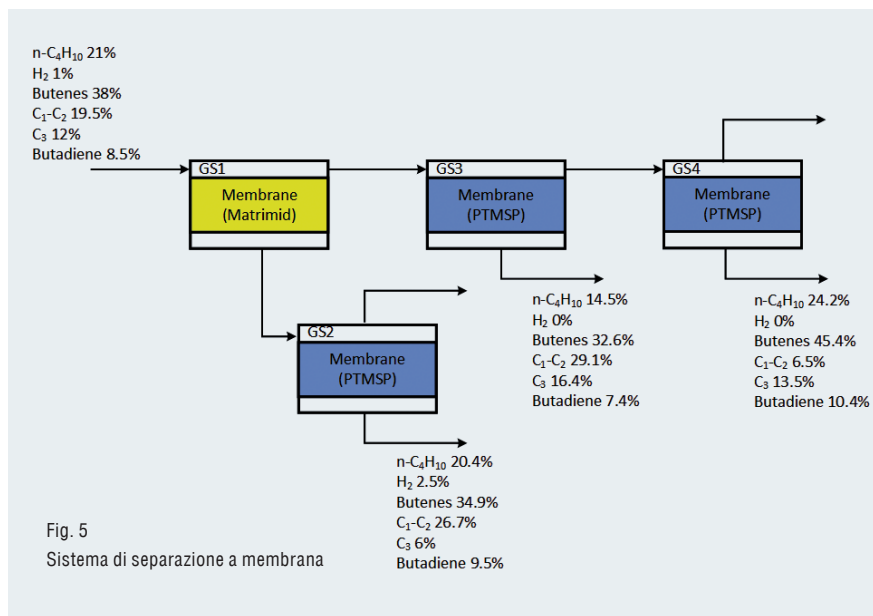
Allo stadio GS2 è stata alimentata la corrente di permeato dell'unità di separazione GS1, in cui sono state recuperate le specie leggere, come metano ed etano e una parte di buteni. L'unità GS2 è stata utilizzata appositamente per recuperare parte degli idrocarburi non ritenuti nel dispositivo precedente. La corrente di retentato del GS1 è stata inviata, invece, a due separatori a membrana in serie (Fig. 5). Brunetti *et al.* [9] hanno dimostrato i vantaggi nell'utilizzare separatori in serie per ottenere correnti a più alta concentrazione. Utilizzare un ulteriore stadio di separazione, a valle dell'unità GS3, ha permesso di recuperare una maggiore quantità di buteni senza ridurre la concentrazione della corrente. Dal dispositivo di separazione GS4, è stata ricavata una corrente di permeato al 45% di buteni e fino all'80% di C₄. Sfruttando il vantaggio dei due separatori in serie e utilizzando membrane selettive agli idrocarburi, sono stati ottenuti alti recuperi con notevole aumento delle concentrazioni.

L'utilizzo di separatori a membrana in PTMSP ha consentito di recuperare correnti a più alta concentrazione di buteni, che variano dal 33% al 45%. Analogo andamento è stato osservato considerando l'intero gruppo dei C₄, in particolare modo per l'*n*-butano che rappresenta la specie più permeabile per queste specifiche membrane. Per massimizzare il recupero è stata considerata come corrente di riferimento in uscita dal sistema la somma dei permeati degli stadi GS2, GS3 e GS4.

Lo studio condotto sul processo ha mostrato numerosi vantaggi sul sistema di reazione e su quello di separazione. Il reattore a membrana ha permesso di raggiungere una conversione 5 volte più alta rispetto a quella del reattore tradizionale corrispondente, oltre a recuperare una corrente pura di idrogeno. Il sistema di separazione, riuscendo a lavorare in assenza di compressioni e scambiatori di calore intermedi alle unità di separazione, permette un elevato risparmio energetico. I risultati ottenuti sulla corrente di riferimento in uscita dal processo, composta dal 45% di buteni e fino all'85% di C₄ con un recupero superiore al 97% delle specie in esame, hanno dimostrato la possibilità di impiegare la tecnologia a membrana per sostituire parti delle unità di produzione dei buteni, promuovendo un forte risparmio energetico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] http://www.3me.tudelft.nl/fileadmin/Faculteit/3mE/Actueel/Nieuws/2011/docs/DSD_Research_Agenda.pdf
- [2] A. Stankiewicz, J. Maulijn, *Chem. Eng. Prog.*, 2000, Jan., 5.
- [3] A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, *Membranes Applications in Oil Refining and Petrochemical Industry, Handbook of Membrane Separation*, 2014, CRC.
- [4] M. Bender, *Chem. Bio. Eng.*, 2014, 4, 136.
- [5] G. Marigliano *et al.*, *Chem. Eng. Proc.*, 2003, 42, 231.
- [6] G. Marigliano, G. Barbieri, E. Drioli, *Chem. Eng. and Processing*, 2003, 42, 231; dx.doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00092-2.
- [7] A. Brunetti *et al.*, *J. Mem. Sci.*, 2010, 392, 115.
- [8] H.A. Al-Megren *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 10380.
- [9] A. Brunetti *et al.*, *Int. J. Gre. Gas. Sep.*, 2015, 35, 18.



Targets
in Heterocyclic
Systems

Vol. 17

È uscito il 17°
volume
della serie
"Targets in
Heterocyclic
Systems", a
cura di Orazio A.
Attanasi
e Domenico
Spinelli.

Sono disponibili anche i volumi 1-16 della serie

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical

Membranes in Butenes Production

This manuscript shows the advantage of membrane technologies in the butenes production and separation. In the first stage, a Pd/Ag membrane reactor was prosed for increasing the conversion by selective removal of hydrogen, and a multistage membrane separation system for butenes recovery.

LEONARDO MELONE - ADELE BRUNETTI
ENRICO DRIOLI - GIUSEPPE BARBIERI

CNR - ISTITUTO PER LA TECNOLOGIA
DELLE MEMBRANE
RENDE (GS)

GIUSEPPE.BARBIERI@CNR.IT
G.BARBIERI@ITM.CNR.IT



Società Chimica Italiana

Roma, 8/7/2015
Prot. n. 2015-62

AI SOCI DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA
AI MEMBRI DEL CONSIGLIO CENTRALE
AL COLLEGIO DEI REVISORI DEI CONTI

L'Assemblea Generale dei Soci della Società Chimica Italiana è convocata per il giorno giovedì 1 Ottobre 2015, alle ore 7:00 in prima convocazione e alle ore 15:30 in seconda convocazione, presso l'Aula "La Ginestra" del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza" (P.le A. Moro), per discutere e deliberare sul seguente

Ordine del Giorno:

1. Comunicazioni
2. Relazione del Consiglio Centrale sull'attività dell'anno corrente
3. Attività 2014
4. Bilancio consuntivo 2014
5. Programma di attività 2016
6. Quote sociali ed abbonamenti 2016
7. Bilancio preventivo 2016
8. Designazione di due candidati alla Presidenza per il triennio 2017-2019
9. Soci Onorari
10. Proposte di modifica del Regolamento Generale di attuazione dello Statuto
11. Varie ed eventuali

Il Presidente
Prof. Raffaele Riccio