

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MEXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ANÁLISIS MULTIESCALA DE UN REACTOR DE
LECHO PERCOLADO PARA UN PROCESO DE
HDS MEDIANTE CFD**

Presenta

Mario Edgar Cordero Sánchez

Tesis doctoral presentada al posgrado de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de México en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de Doctor en Ciencias

Toluca, Estado de México

Dirigido por:

Dra. Reyna Natividad Rangel
Dr. José Antonio Hernández Servín
Dr. Luis G. Zárate López

Índice

Índice.....	2
Índice de Tablas.....	4
Nomenclatura	5
Letras griegas	7
Subíndices y superíndices.....	7
1 Protocolo de Tesis.....	8
1.1 Resumen	8
1.2 Introducción	9
1.3 Estado del Arte	13
1.4 Planteamiento del Problema.....	47
1.5 Justificación.....	49
1.6 Hipótesis.....	51
1.7 Objetivos Generales	51
1.8 Objetivos Particulares	51
1.9 Metodología	52
2 Artículos.....	84
3 Resultados y discusión.....	149
3.1 Escala poro	149
3.2 Escala catalizador	156
3.3 Escala reactor	165
3 Conclusiones.....	177
4 Trabajo futuro.....	181
5 Bibliografía.....	182
Apéndice A. Código: Determinación de las dimensiones del modelo del reactor que ajusta al valor de $\epsilon_B=0.63$.....	194
Apéndice B. Condiciones de frontera	197
B1. Condiciones de contorno de Dirichlet.....	197
B2. Condición de frontera de Neumann	197

B3. Condiciones de frontera de Robin o Mixta	197
B4. Condiciones de frontera de Cauchy	198

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Estudio de la hidrodinámica de TBR's</i>	14
<i>Tabla 2. Estudio en CFD de TBR's</i>	17
<i>Tabla 3. Parámetros cinéticos experimentales para el modelo de HDS</i>	52
<i>Tabla 4. Parámetros geométricos de los modelos de TBR generados ($\varepsilon_b = 0.63$)</i>	72
<i>Tabla 5. Condiciones de frontera usadas en el modelo CFD</i>	77
<i>Tabla 6. Parámetros físicos y condiciones de operación usados en el modelo CFD.</i>	78
<i>Tabla 7. Evaluación del el coeficiente efectivo de difusividad de modelos de la literatura.</i>	80
<i>Tabla 8. Casos de estudio implementados en la evaluación del coeficiente efectivo de conductividad térmica.</i>	81
<i>Tabla 9. Casos de estudio implementados para la evaluación del comportamiento cinético y térmico de un solo catalizador</i>	81
<i>Tabla 10. Casos implementados para determinar el efecto de modelos de intercambio de momento entre las fases</i>	82
<i>Tabla 11. casos de estudio implementados para determinar el efecto de la geometría y de la microestructura sobre el comportamiento cinético del reactor</i>	83
<i>Tabla 12. Valores para el coeficiente de difusión efectiva a partir de los modelos de las diferentes RUC's, acoples de las RUC's, el modelo realístico y modelos de literatura.</i>	154
<i>Tabla 13. Valores para el coeficiente de conductividad térmica efectiva a partir de los modelos de las diferentes RUC's, acoples de las RUC's, el modelo realístico y modelos de literatura.</i>	156
<i>Tabla 14. Comparación de caída de presión a baja presión contra datos reportados en la literatura</i>	166

Nomenclatura

a_v	Razón entre el área interfacial fluido-sólido al interior del catalizador y el volumen del catalizador $[m^2/m^3]$
a_s	Altura de la partícula sólida en la RUC RA $[m]$
a_{RUC}	Altura de la RUC RA $[m]$
$\mathcal{A}_{\beta\omega}$	Área interfacial gas-sólido al interior del catalizador $[m^2]$
$\mathcal{A}_{\gamma\omega}$	Área interfacial fluido-sólido al interior del catalizador $[m^2]$
\mathcal{A}_ω	Área interfacial total de la fase sólido al interior del catalizador $[m^2]$
\mathcal{A}_{ey}	Área de entrada al dominio fluido que está al interior del catalizador $[m^2]$
\mathbf{b}_j	Vector de cerradura para la fase i
C_i^j	Concentración de la especie j en la fase i $[mol/m^3]$
$\langle C_A^\omega \rangle^\omega$	Promedio intrínseco de fase de la concentración de las especies sulfuradas en la Pseudo-fase constituyente de las partículas catalíticas $[mol/m^3]$
\tilde{c}_i^j	Desviación de la concentración de la especie $[mol/m^3]$
C_P	Capacidad calorífica a presión constante $[J/mol \cdot K]$
d_{dis}	Distancia entre capas y entre catalizadores $[m]$
d_p	Diámetro del poro en la RUC $[m]$
D_p	Diámetro del catalizador $[m]$
d_{RUC}	Diámetro de la RUC $[m]$
D_R	Diámetro del reactor $[m]$
d_s	Diámetro de la partícula sólida en la RUC $[m]$
\mathcal{D}_j	Difusividad de la especie estudiada en la fase i $[m^2/s]$
\mathcal{D}_{eff}	Difusividad efectiva del catalizador catalítico de la especie i $[m^2/s]$
$(-\Delta H)$	Calor de reacción $[J/mol]$
E_a	Energía de activación para la reacción de HDS $[J/mol]$
f	Eficiencia de mojado del catalizador
G	Flujo másico de la fase líquida $[kg/m^2s]$
Ga	Número de Galileo $(g\rho_i^2l)/\mu_i^2 = \frac{\text{Fuerza de gravedad}}{\text{Fuerza viscosa}}$
I	Tensor unitario
k	Constante de reacción $[hr/Pa]$

k_i	Conductividad de la fase i $[W/(m \cdot K)]$
K_{eff}	Conductividad efectiva de la especie i en el catalizador $[W/(m \cdot K)]$
k_0	Factor pre-exponencial de Arrhenius $[(hr Pa)^{-1}]$
k_A^0	Factor pre-exponencial de tipo Arrhenius para la constante de equilibrio de adsorción de la especie sulfurada $[ppm^{-1}]$
k_H^0	Factor pre-exponencial de tipo Arrhenius para la constante de equilibrio de adsorción del hidrógeno $[Pa^{-1}]$
K_A	Constante de equilibrio de Adsorción de las especies sulfuradas $[mol/m^3]$
K_H	Constante de equilibrio de Adsorción del hidrógeno $[Pa^{-1}]$
l_γ	Longitud característica de la fase γ contenida en el volumen promediante
L	Flujo másico de la fase gas $[kg/m^2s]$
L_p	Longitud del catalizador $[m]$
L_R	Longitud del reactor $[m]$
\mathbf{n}_{jk}	Vector normal unitario que apunta de la fase j a la fase k
N	Razón de diámetro del reactor a diámetro del catalizador D_R/d_p
$\langle P_{H_2} \rangle^\omega$	Promedio intrínseco de fase de la presión parcial del hidrógeno $[Pa]$
P	Presión total $[Pa]$
P_i	Presión de la fase i $[Pa]$
Pr	Numero de Prandtl $C_p \mu_i / k_i = \frac{\text{Velocidad de difusión de momento}}{\text{Velocidad de difusión de calor}}$
Q_A	Energía de adsorción de la especie sulfurada $[J/mol]$
Q_H	Energía de adsorción del hidrógeno $[J/mol]$
r_0	Radio del volumen promediante
\mathbf{r}_i	Vector de posición que localiza posiciones en la fase del volumen promediante
r_A	Velocidad local de reacción de la especie sulfurada $[mol/(m^2 \cdot s)]$
$\langle r_A \rangle^i$	Promedio intrínseco en la fase o pseudo-fase i de la velocidad de reacción de la especie sulfurada $[mol/(m^3 \cdot s)]$
Re	Número de Reynolds $\rho_i v_i l / \mu_i = \frac{\text{Fuerzas inerciales}}{\text{Fuerzas viscosas}}$
t	Tiempo $[s]$
T_j	Temperatura de la fase i $[K]$
V_i	Volumen de la fase i $[m^3]$
\mathcal{V}	Volumen del catalizador $[m^3]$
\mathbf{x}	Vector de posición que localiza el centróide del volumen promediante

y_i Vector de posición relativo al centróide, que localiza posiciones en la fase del volumen promediante

Letras griegas

β	Fase gas, número de Prater $\beta = (-\Delta H_{rxn}) \mathcal{D}_{eff} C_A^0 / K_{eff} T_S^0$
γ	Fase líquida, energía de activación adimensional $\gamma = E_a / R_g T_S^0$
λ	Fase fluida (fase representativa de la fase gas y de la líquida en el espacio intersticial del lecho catalítico)
ϕ	Módulo de Thiele (Velocidad de reacción)/(velocidad de difusión)
μ_i	Viscosidad dinámica de la fase i [$Pa \cdot s$]
ρ_i	Densidad de la fase i [kg/m^3]
σ	Fase sólida (matriz sólida del catalizador)
ω	Pseudofase representativa del catalizador (constituida por la matriz sólida y por el líquido que llena los poros del catalizador)
ε	Velocidad de disipación turbulenta
ε_i	Fracción volumen de la fase i
κ	Razón de las conductividades de la matriz sólida del catalizador y la fase fluida Energía cinética turbulenta

Subíndices y superíndices

0	A condiciones de entrada
A	Especie sulfurada
B	Fase sólida constituyente del lecho catalítico
S	Evaluado a condiciones de la superficie del catalizador

1 Protocolo de Tesis

1.1 Resumen

En este trabajo se presenta un análisis multiescala de un reactor de lecho percolado en el que tiene lugar una reacción de Hidrodesulfurización de gasóleo ligero y en donde la velocidad de reacción sigue una cinética heterogénea del tipo Langmuir/Hinshelwood Hougen/Watson (LHHW).

Las escalas estudiadas fueron: (1) escala a nivel de poros en el catalizador, (2) escala a nivel de una partícula catalítica y (3) escala de un clúster de partículas catalíticas, representando al reactor. El estudio se llevó a cabo mediante la técnica de Computer Fluid Dynamics (CFD por sus siglas en inglés). En las diferentes escalas se tienen diversos objetivos de estudios:

- A escala poros se analizó el efecto de la microestructura de la red de poros en el comportamiento cinético, térmico y el factor de efectividad de un catalizador.
- A escala catalizador se analizó el efecto de la representación de geométrica de la microestructura de la red de poros en el pelle catalítico sobre los coeficientes efectivos de transporte y sobre el comportamiento cinético, térmico y el factor de efectividad de un catalizador.
- A escala de un conjunto de partículas catalíticas (Modelo representativo del Reactor) se estudió: (a) el efecto de la geometría del catalizador en el comportamiento hidrodinámico del Reactor de lecho escurrido (TBR por sus siglas en inglés) en donde dos fases fluidas interactúan con una fase sólida; (b) el efecto de los diferentes modelos de intercambio de momento entre fases sobre el comportamiento hidrodinámico del TBR; (c) el efecto de la geometría del catalizador y del modelo de intercambio de momento entre fases sobre el comportamiento hidrodinámico, cinético y térmico del TBR; y (d) el efecto de la representación geométrica de la microestructura de los poros del catalizador sobre el comportamiento cinético y térmico del TBR a través de los valores calculados de los coeficientes efectivos de transporte de energía y masa.

1.2 Introducción

1.2.1 Proceso de Hidrodesulfurización

La fuente de energía mayoritariamente usada en el mundo proviene de los combustibles fósiles (Edenhofer, Pichs Madruga y Sokona 2012) y que aunque las fuentes renovables están ganando terreno (~10.2%) se espera que los combustibles fósiles sigan dominando el mercado de la energía por mucho tiempo, de hecho las proyecciones para el 2035, para las fuentes de energía son prácticamente las mismas que en 2012 (U.S. Department of transportation 2014).

En los combustibles fósiles como gasóleo se encuentran una gran variedad de contaminantes entre los cuales está el azufre, contaminante que es de interés de este trabajo. Asociado a este contaminante, durante la combustión de los combustibles fósiles se pueden formar componentes sulfurados como el Anhídrido sulfuroso (SO_2) y el anhídrido sulfúrico, que ya en la atmósfera pueden convertir a ácido sulfuroso (H_2SO_3) o ácido sulfúrico (H_2SO_4) que son gases corrosivos y provocan lluvia ácida. Por lo tanto es necesario quitar tanto como sea posible del contenido de azufre de las fracciones derivadas del petróleo bruto, tales como la gasolina, el diésel, gasóleos y similares. La remoción del azufre se realiza mediante el proceso de hidrotratamiento de corrientes de petróleo, y más en concreto a partir de proceso de hidrodesulfuración (HDS), proceso que permite remover contaminantes tales como el azufre, el nitrógeno, algunos metales y oxígeno de las fracciones del petróleo, que de no ser removidos podrían tener efectos negativos sobre el equipo, los catalizadores y la calidad final del producto (Fogler 2006).

Por otra parte, hoy en día existen límites legales, que determinan el contenido máximo permitido de algunas impurezas como el azufre (Wauquier 2004), que se vuelen cada vez más estrictas. Dado lo anterior, los procesos de hidrotratamiento requieren ser modificados y mejorados para conseguir lo que se denomina como diésel de ultra bajo contenido de azufre o Ultra Low Sulfur Diesel o (ULSD).

En el proceso de HDS, el equipo de proceso clave es el reactor catalítico de lecho percolado o como se le conoce en inglés, Trickle Bed Reactor (TBR); en este, se encuentra una fase gaseosa (hidrógeno), una fase líquida (gasóleo), y una fase sólida (el lecho catalítico), las cuales se hacen interactuar a presión y temperatura de reacción.

El proceso de HDS es un proceso catalítico en donde el hidrógeno gaseoso reacciona con el gasóleo líquido en un reactor de lecho percolado. El reactor de lecho percolado del proceso de HDS, es un reactor de lecho catalítico fijo, donde las fases gas y líquida son alimentadas en la parte superior y descienden a co-corriente, generalmente trabajando en el régimen de baja interacción o de escurrimiento conocido como Trickle flow regime (Mederos y Ancheyta 2007), en este régimen, el líquido escurre en forma de películas o filamentos sobre las partículas catalíticas, mientras el gas es la fase continua que llena el resto de los intersticios dejados por el catalizador (Westerterp y Wammes 2000). El proceso de hidrotratamiento gasóleos atmosféricos es usualmente llevado a cabo a temperaturas entre 315 y 400°C y presiones de entre 30 y 100 bar, además el flujo de hidrógeno se establece de 3–4 veces mayor al que se espera que consuma la reacción (Hoekstra 2007). La razón de hidrógeno a gasóleo está en el rango típico de 70–1000 Nm de hidrógeno por metro cúbico de alimentación líquida. Por otra parte, el tiempo de contacto entre la mezcla reaccionante y el catalizador se expresa usualmente en términos de la velocidad horaria espacial del líquido (LHSV o Liquid Hourly Space Velocity), la cual está definida como el cociente del caudal volumétrico a condiciones de entrada \dot{Q}_0 en m^3/hr entre el volumen de reactor en m^3 , aunque también puede estar referido a volumen de catalizador (1.1.2).

$$LHSV = \frac{\dot{Q}_0}{V_R} \quad (1.1.1)$$

$$WHSV = \frac{\dot{Q}_0}{V_{Cat}} \quad (1.1.2)$$

Los valores típicos para la ULSD para la velocidad espacial horaria en base a la masa del catalizado ($WHSV$) por están en el intervalo de 0.5–3 hr^{-1} . La [Figura 1](#) muestra un esquema de un reactor trifásico de lecho empacado trabajando en el régimen de escurrimiento.

1.2.2 Simulaciones CFD del TBR

Como se ha mencionado, existen requerimientos altamente demandantes para los TBR's, consecuencia de las nuevas regulaciones que se han puesto a los procesos químicos existentes y al surgimiento de procesos emergentes. El cumplimiento de dichos requerimientos depende de la mejor comprensión de los fenómenos que afectan la hidrodinámica de los TBR's y de su relación con el comportamiento cinético y térmico del reactor. La dificultad para alcanzar la tarea mencionada, recae en lo complicado de medir y

describir tanto la compleja interacción entre las fases gas-líquido, gas-sólido y líquido-sólido y la intrincada geometría que aparece debido al tamaño, forma y método de empaquetamiento de las partículas que constituyen el lecho catalítico (Ranade, Chaudhari y Gunjal 2011).

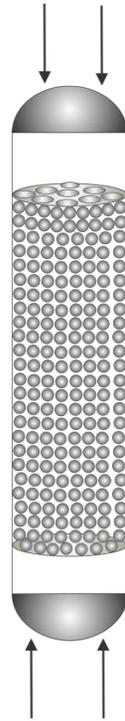


Figura 1. Esquema de un reactor de lecho percolado

Los primeros esfuerzos para la comprensión física de estas complejas interacciones, estuvieron basadas en simplificaciones tanto de los modelos de interacción entre fases, como de la geometría de los lechos catalíticos (Saez y Carbonell 1985), (Levec, Saez y Carbonell 1985), (Al-Dahhan, Khadilkar, y otros, Prediction of Pressure Drop and Liquid Holdup in High-Pressure Trickle-Bed Reactors 1998) y (Attou, Boyer y Ferschneider 1999). Aunque muchos de los modelos tienen potencial para predecir parámetros hidrodinámicos globales, como la retención de líquido o mejor conocido como “holdup” de líquido y la caída de presión, esta idealización de la geometría intersticial del lecho también provoca la inapropiada predicción de algunos fenómenos experimentalmente observados como la mala distribución del líquido o la formación de puntos calientes, los cuales son debidos a las no homogeneidades de los espacios intersticiales del lecho catalítico.

Recientemente, como un intento de tomar en cuenta el efecto de las no homogeneidades de los espacios intersticiales del lecho catalítico sobre los parámetros hidrodinámicos como el holdup y la caída de presión se han implantado desarrollos en la dinámica de fluidos computacional o CFD (computational fluid dynamics) por sus siglas en inglés bajo un marco de referencia Euleriano, esto es, en donde las fases fluidas se consideran continuas e inter-penetrantes y por lo general, las interfaces no están caracterizadas o determinadas. El enfoque Euleriano inclusive permite modelar los sistemas sin la necesidad de la geometría detallada del espacio intersticial del lecho (S. Mitra 2011). Por otra parte, el conjunto de ecuaciones que describen la hidrodinámica de las fases fluidas en contacto con la fase sólida estática, es un conjunto de ecuaciones “promedio”, que en principio son aplicables a cualquier configuración geométrica del sistema multifásico, por lo que gran parte de la descripción física se introduce a través de las cerraduras que se han propuesto para describir las interacciones entre las fases (expresiones, modelos de fenómenos para los cuales no existe un base teórica bien fundamentada, pero que permiten especificar completamente un modelo, para fines de su solución). Dado lo anterior la correcta selección del modelo de intercambio de momento que sirve de cerradura para las ecuaciones de transporte de momento es de crucial importancia para modelar el comportamiento correcto del comportamiento hidrodinámico del TBR.

1.3 Estado del Arte

1.3.1 Reactores de Lecho Percolado.

Los reactores de lecho percolado o TRB', son sistemas de naturaleza multifásica y multiescala de uso extendido en la industria química (Dudukovic, Larachi y Mills 1999), en donde las fases gas y líquida son usualmente alimentadas en la parte superior del reactor y descienden a co-corriente por los intersticios dejados por los catalizadores que están empaquetados formando un lecho catalítico fijo. La razón del éxito de dichos sistemas es porque su comportamiento es muy cercano al flujo tapón y permite alcanzar conversiones altas, hay muy poca pérdida de catalizador, permiten la operación a presiones y temperaturas altas, permite gran variabilidad en las condiciones de flujo y de régimen de flujo y es recomendado para reacciones limitadas por el gas (Gianetto y Specchia 1992), (Satterfield 1975), (Mederos y Ancheyta 2007), y (Mederos, Ancheyta y Chen 2009). Por otra parte los TBR's también tienen desventajas y serios problemas, como baja efectividad del catalizador, caídas de presión altas con catalizadores menores a 1 mm mal distribución, acanalamiento, mojado incompleto de los catalizadores a velocidades bajas de líquido y a relaciones bajas de diámetro de reactor/diámetro del catalizador (N) y sensibles a efectos térmicos (Mederos y Ancheyta 2007), (Mederos y Ancheyta 2007).

La hidrodinámica de los TBR's está marcadamente influenciada por las propiedades del gas y el líquido; las velocidades de flujo; la presión de operación; la forma, el tamaño y la orientación de las partículas catalíticas en el lecho; la metodología de empaquetamiento de los catalizadores; el diseño del distribuidor de los fluidos en el reactor; la longitud del reactor, la razón de diámetro de reactor a diámetro de catalizador y del mojado de los catalizadores (Kuzeljevic 2010).

1.3.2 Regímenes de flujo.

Por otra parte, dependiendo de las velocidades de flujo del gas y líquido, se ha encontrado que el TBR puede estar en una de las cuatro fronteras de los denominados "Régimen de flujo": régimen de goteo (trickle), de pulso (pulsing), de rocío (spray) y régimen burbujeante (bubbly) (Charpentier y Favier 1975), (Satterfield 1975) (Al-Dahhan, y col., 1997). Aun ahora no hay un consenso completo sobre el criterio adecuado para la predicción del régimen de flujo, más aún, los mapas de regímenes de flujo siguen basados en un gran empirismo. Para fines de este trabajo se considera que el TRB opera en el régimen de goteo o Trickle, debido que el proceso de HDS usualmente opera en (Mederos y Ancheyta

2007). Este régimen se caracteriza por las bajas velocidades de gas y líquido y porque la fase líquida escurre sobre la superficie del empaque formando riachuelos y películas, y donde el gas ocupa todo el espacio restante.

1.3.3 Caída de Presión y Holdup

Para la predicción de los parámetros hidrodinámicos como la caída de presión, el holdup, se pueden encontrar al menos una decena de trabajos en la literatura; sin embargo, no hay algún método que sea claramente superior a otros, sin embargo, los métodos basados en modelos semi-teóricos y fenomenológicos parecen más confiables que los que están basados solamente en correlaciones. La [Tabla 1](#) es una adaptación de lo presentado por Lappalainen y muestra algunos trabajos encontrados en la literatura para la predicción de la caída de presión y el holdup (Lappalainen 2009).

Tabla 1. Estudio de la hidrodinámica de TBR's

Modelos empíricos		Objetivo del estudio
(Specchia y Baldi 1977)		<i>Caída de presión y holdup</i>
(Rao, Ananth y Varma 1983)		
(Larachi, y otros 1991)		
(Wammes, y otros 1991)		
(Pinna, Tronconi y Tagliabue 2001)		
(Sai y Varma 1987)		
(Ellman, Midoux, y otros 1987)		
(Ratnam, Ananth y Varma 1993)		
(Sai y Varma 1988)		
(Ellman, Modoux, y otros 1990)		
(Tung y Dhir 1988)		
(Benkrid, Rode y Midoux 1997)		
(Xiao, y otros 2000)		
Modelos fenomenológicos		Objetivo del estudio
	Característica importante del modelo	
(Saez y Carbonell 1985)	Permeabilidad relativa	No incluye fuerza de interacción Gas-líquido
(Attou, Boyer y Ferschneider 1999)		Los modelos son derivados en base a
(Narasimha, y otros 2002)		

	Balance de Fuerza para la fase gas y líquida	balances de fuerza para el gas y el líquido
(Holub, Dudukovic y Ramachandran 1993)		
(Al-Dahhan y Dudukovic 1994)		
(Al-Dahhan, Khadilkar, y otros 1998)		
(Illiuta, Larachi y Al-Dahhan 1999)		Flujo local modelado dentro de una
(Illiuta, Larachi y Al-Dahhan 2000a)	Modelo de la rendija	rendija cuadrangular

Respecto al análisis de la hidrodinámica de TBR's , de manera general, se ha concluido que: i) dada una densidad, la caída de presión de dos fases fluidas incrementa cuando se incrementan las velocidades de superficiales del gas y líquido, y la viscosidad del líquido; ii) El holdup del líquido incrementa con el incremento de la velocidad másica y superficial del líquido y con la viscosidad del líquido, pero decrece con el incremento de la velocidad másica y superficial del gas; iii) dada una velocidad de gas, cuando se incrementa la densidad del gas, la caída de presión crece y el holdup decrece.

También existen trabajos respecto a los fenómenos de Histéresis (Gunjal, Ranade y Chaudhari, Liquid distribution and RTD in trickle bed reactors: experiments and CFD simulations 2003) y eficiencia de mojado (Dudukovic, Larachi y Mills 1999); sin embargo, para fines de este trabajo sólo se tiene interés en la predicción de la caída de presión.

1.3.4 Modelos CFD

En un esfuerzo de proveer una mejor comprensión del comportamiento de los TBR's, las técnicas de Dinámica Computacional de Fluidos se han convertido en una alternativa a los estudios experimentales, cada vez más usada. Las principales razones de ello son porque permiten un importante ahorro de tiempo y de realización de experimentos, y porque permiten el acceso a información a escala local de diversos fenómenos (que difícilmente pueden ser observados o medidos por métodos experimentales). Las técnicas de CFD también nos permiten monitorear el efecto de propiedades “reales” tales como condiciones de temperatura y presión alta (Augier, Idoux y Delenne 2010).

En general se pueden encontrar modelos en donde no existe una descripción detallada de la fracción hueca del lecho catalítico y por lo tanto los modelos que describen la hidrodinámica son relativamente simples y no requieren recursos computacionales (velocidad de cálculo y memoria RAM) altos. También se encuentran trabajos en CFD respecto a TBR's, en donde se considera la descripción de la fracción hueca del lecho, en su mayoría, se han desarrollado trabajos que involucran una geometría muy

simplificada y en donde se involucran valores pequeños de la razón diámetro de reactor a diámetro de partícula catalítica (N) y se han analizado diversos aspectos como estudios de transferencia de calor (Dalman, Merkin y McGreavy, Fluid flow and heat transfer past two spheres in a cylindrical tube 1986), (Dalman, Merkin y McGreavy 1984), (Dalman, Merkin y McGreavy 1986), (Logtenberg y Dixon, Computational fluid dynamics studies of fixed bed heat transfer 1998) y (Logtenberg, Nijemeisland y Dixon 1999) y el acoplamiento entre la hidrodinámica y la transferencia de masa y energía para una sola fase fluida (Augier, Koudil, y otros 2010) y (Reddy y Joshi 2010). Algunos detalles de estos trabajos se muestran en la [Tabla 2](#).

En modelos que consideran la descripción geométrica del lecho, se encuentran una serie de trabajos desarrollados por Quinta-Ferreira y colaboradores; quienes realizaron simulaciones en CFD de flujo de dos fases a presiones altas (Lopes y Quinta-Ferreira 2007) y (Lopes y Quinta-Ferreira 2008), del efecto del diseño del distribuidor del reactor y para el caso en donde no se consideran el transporte de materia y energía (Lopes y Quinta-Ferreira 2009), y simulaciones en CFD del comportamiento del reactor bajo condiciones reactivas utilizando catalizadores esféricos (Lopes y Quinta-Ferreira 2010) y cilíndricos (Ferreira y Quinta-Ferreira 2010).

Muchos de los estudios en CFD están caracterizados por un énfasis la hidrodinámica del flujo de una sola fase fluida e involucrando valores bajos de la razón diámetro de reactor a diámetro de catalizador ($N = D_R/d_p$). La mayoría de estos modelos se realizaron considerando catalizadores esféricos y hacen análisis de la transferencia de calor y masa, abordando en la mayoría de los casos, la predicción de coeficientes de película y explorando el efecto del contacto de los catalizadores y el efecto de pared del reactor. Por otra parte los trabajos Quinta-Ferreira y colaboradores también muestran un fuerte énfasis en la hidrodinámica, pero en este caso de dos fases fluidas; y sólo hacen una discusión marginal respecto al transporte de masa y energía, que prácticamente se redujo a la validación del modelo con resultados experimentales.

De lo discutido con anterioridad se puede inferir que los estudios en donde se acoplan los tres fenómenos de transporte, masa, energía y momento en el estudio CFD de TBR's son muy escasos y limitados en cuanto a los detalles que se han considerado en dichos modelos: Por otra parte, estudios que además consideren el análisis de los tres fenómenos, en conjunción con el efecto de la forma de

catalizador, son prácticamente inexistentes y por tanto, mayor investigación al respecto es requerida

La tabla 2 es una adaptación de la reportada por Atta y colaboradores (Atta, Roy y Nigam 2007) y muestra una breve compilación de trabajos en CFD de algunos aspectos estudiados de los TBR's.

Tabla 2. Estudio en CFD de TBR's

Autor	Características importantes del modelo	Observaciones
(Attou, Boyer y Ferschneider 1999)	<i>El modelo considera ecuaciones de momento y masa promedio para cada fase. El gradiente de presión capilar fue deducido a partir del análisis del balance de cantidad de momento en la interface gas-líquido. Las fuerzas de interacción líquido-sólido y gas-líquido fueron formulados a partir de la ecuación de Kozeny-Carman.</i>	<i>El modelo es unidimensional y no toma en cuenta la variación de la distribución la porosidad radial del lecho.</i>
(Propp, y otros 2000)	<i>El flujo es gobernado por una ecuación de flujo en medio poroso. Se usó un método de diferencias finitas para discretizar la ecuación gobernante. Se analizaron los efectos de la ecuación de Ergun, la presión capilar y de la variación de la porosidad.</i>	<i>El código no fue explícitamente validado con resultados experimentales para los diferentes parámetros hidrodinámicos presentados</i>
(Souadnia y Latifi 2001)	<i>Modelo computacional unidimensional y usando la técnica del Volumen finito en combinación del método de Godunov. Las fuerzas de arrastre se incluyeron a través de la ecuación desarrollada por (Saez y Carbonell 1985). La porosidad del lecho se consideró constante.</i>	<i>El desarrollo del modelo en 2D requiere de mejor precisión de los parámetros</i>
(Y. Jiang, M. R. Khadilkar, y otros 2002a), (Y. Jiang, M. R. Khadilkar, y otros 2002b)	<i>Esquema de dos fluidos usando CFDLIB. Los coeficientes de intercambio de arrastre se calcularon mediante el modelo de (Attou, Boyer y Ferschneider 1999). La presión capilar se incorporó mediante la función J. La estructura del lecho fue introducido a través de una implementación estadística de porosidades seccionales.</i>	<i>Es capaz de capturar algunas características claves de la hidrodinámica.</i>
(Gunjal, Ranade y Chaudhari, Liquid distribution and RTD in trickle bed reactors: experiments and CFD simulations 2003)	<i>Esquema de dos fluidos usando la cerradura de (Attou, Boyer y Ferschneider 1999) en geometrías 2D y 3D. La distribución del fluido y RTD fueron estudiadas incorporando el efecto de la presión capilar y la variación de la porosidad</i>	<i>La estructura del lecho está incorporada mediante la porosidad</i> <i>Fue el primer esfuerzo de simular un reactor en 3D.</i> <i>Se realizó una predicción cuantitativa de la histéresis.</i>
(Gunjal, Kashid, y otros 2005)	<i>Simulación del régimen de spray y de la histéresis sobre la caída de presión</i>	<i>Se utilizó un flujo periódico para comprender algunas características importantes.</i>

Modelos que estudian la hidrodinámica sin la descripción detallada de la fracción hueca

(Y. Jiang, M. Khadilkar, y otros	<i>Simulación CDF del fenómeno de mal distribución de un flujo multifásico en condiciones estacionarias</i>	<i>Para reactores cilíndricos y rectangulares escala laboratorio.</i>
----------------------------------	---	---

2001)		
(Bazmi, Hashemabadi y Bayat 2012)	<i>Simulación CDF Euleriana de tres fases del fenómeno de mal distribución de un flujo en un TBR aleatorio. El modelo presentado predice mejor que los modelos que ocupan el concepto de medio poroso.</i>	Se considera una porosidad de celda pseudo-aleatoria Se consideró una distribución radial de la porosidad. Usando dos tipos de distribuidor del flujo de entrada. Validación con datos experimentales de catalizadores trilobulares y con otros estudios usando el concepto de permeabilidad relativa
(M. Bazmi 2011)	<i>Estudio CFD de una y dos fases fluida de lechos cargados de manera media y densa de catalizadores trilobulares para la predicción de la caída de presión del flujo del gas y el holdup dinámico del líquido para el flujo de dos fases</i>	Se proponen diferentes correlaciones para la distribución de la porosidad radial

Modelos que estudian la hidrodinámica con la descripción detallada de la fracción hueca

(Derx y Dixon 1996)	<i>Simulación en CFD de la hidrodinámica y el transporte de calor empleando una geometría simplificada (arreglos de tres esferas) involucrando razones de diámetro de reactor a diámetro de catalizador (N) bajos.</i>	Valor de $N = 2.14$, para rangos del número de Reynolds y Prandtl de $25 \leq Re \leq 101$, $0.7 \leq Pr \leq 0.72$ respectivamente y conductividades térmicas en el rango de $0.25 \leq k \leq 0.48 [W/(m \cdot K)]$
(Dalman, Merkin y McGreavy 1984)	<i>Simulación en CFD de la hidrodinámica y el transporte de calor e involucrando el efecto de la pared del tubo empleando una geometría de reactor constituida por barras rectangulares compactas</i>	$Re \geq 200$, $Pr = 0.72$ y $0.25 \leq k \leq 0.48 [W/(m \cdot K)]$
(Dalman, Merkin y McGreavy 1984)	<i>Simulación en CFD de la hidrodinámica y el transporte de calor empleando una geometría simplificada (arreglos de dos esferas) involucrando razones de diámetro de reactor a diámetro de catalizador (N) bajos.</i>	$0 \leq Re \leq 100$ y $0.7 \leq Pr \leq 0.72$
(Dalman, Merkin y McGreavy 1986)	<i>Simulación en CFD de la hidrodinámica y el transporte de calor e involucrando el efecto de la pared del tubo empleando una geometría de reactor constituida por dos barras rectangulares compactas</i>	$0 \leq Re \leq 50$ y $0.7 \leq Pr \leq 0.72$
(Nijemeisland y Dixon 2001)	<i>Simulación en CFD de la hidrodinámica y de la transferencia de calor con énfasis en la región cercana a la pared, e incorporando algunos modelos de turbulencia, empleando una geometría de reactor que considera 44 esferas sólidas e involucrando razones de diámetro de reactor a diámetro de catalizador (N) bajos.</i>	Valor de, con comparación experimental que involucra "ajustes debido a las no idealidades de los experimentos y fenómenos no tomados en cuenta en el modelo en CFD"
(Lopes y Quinta-Ferreria 2009)	<i>Simulación en CFD de la hidrodinámica en 3D de TBR a presión alta, bajo un esquema Euleriano-Euleriano, fueron probados cuatro modelos RANS de turbulencia.</i>	Se consideró $P = 30 \text{ bar}$, el modelo de turbulencia $K - \epsilon$ dio las mejores predicciones
(Lappalainen 2009)	<i>Simulación en CFD con dispersión radial debida a la dispersión mecánica y capilar, considerando varios tamaños de partículas, se consideró el efecto de la</i>	Se realizó validación experimental, se propusieron mecanismos separados para la dispersión

	<i>distribución de tamaño de partículas sobre la porosidad del lecho.</i>	
(Augier, Idoux y Delenne 2010)	<i>Simulación en CFD de la hidrodinámica, transferencia de calor, con efectos de pared por parte del reactor y empleando una geometría simplificada involucrando razones de diámetro de reactor a diámetro de catalizador (N) bajos.</i>	
(Augier, Idoux y Delenne 2010)	<i>Simulación CFD de la hidrodinámica y transporte de materia con reacción usando método del Volumen de fluido (VOF). Se evaluó la eficiencia de tres diferentes formas de catalizador a diferentes números de módulos de Thiele e involucrando la eficiencia de mojado</i>	Se usó un módulo de Thiele (ϕ) modificado por la eficiencia de mojado (f), esto es ϕ/f . Modelo geométrico con apenas 7 partículas catalíticas Modelo Isotérmico Simulación de una sola fase fluida con $N=5$, con 151 catalizadores acomodados en 8 capas de catalizadores El dominio simulado fue de $(1\text{ m} / 0.05\text{ m})$ en la razón de longitud a diámetro interno (L_R / D_R) , con 800,000 elementos de malla y $N=25$
(Reddy y Joshi 2010)	<i>Simulación en CFD de la hidrodinámica, analizando el efecto de la pared sobre la caída ecuación de Ergun. El modelo incorporó turbulencia.</i>	Se usaron diámetros de catalizadores de 1, 2, 3 y 4 mm, se ocuparon 1×10^6 elementos de malla, y el dominio simulado fue de $(L_R / D_R = 1 / 0.05)$.
(Lopes y Quinta-Ferreira 2007)	<i>Análisis mediante un modelo k-fluid Euleriano de la caída de presión y del holdup de un TBR, tomando en cuenta la transferencia de masa y energía.</i>	Se usó el modelo de turbulencia de fase dispersa $\kappa-\varepsilon$ estándar, y el modelo de intercambio de momento entre fases de (Attou, Boyer y Ferschneider 1999)
(Lopes y Quinta-Ferreira 2008)	<i>Simulación CFD de la hidrodinámica y transporte de masa en las fases gas, líquida y sólida, se evaluaron el holdup y la caída de presión en un amplio rango de flujos máscicos de ambas fases ($G = 0.1 - 0.7\text{ kg} / \text{m}^2\text{ s}$) y ($L = 1 - 15\text{ kg} / \text{m}^2\text{ s}$)</i>	Identificación de zonas secas y fenómenos de acanalamiento
(Lopes y Quinta-Ferreria 2009)	<i>Simulación CFD para la evaluación el holdup y la caída de presión en régimen trickling, se usaron tres diferentes tipos de distribuidores.</i>	
(Lopes y Quinta-Ferreira 2010)	<i>Modelo CFD de la hidrodinámica acoplada con un modelo de difusión-convección con reacción con el método del volumen del fluido</i>	

1.3.5 Cerraduras de intercambio de momento y modelos de intercambio de momento

En la literatura relacionada a simulaciones CFD de TBR'S multifásicos, se pueden distinguir tres tipos de contribuciones para representar el intercambio de momento entre las fases implicadas: (i) Modelos empíricos y fenomenológicos (Holub, Dudukovic y Ramachandran, A phenomenological model of pressure drop, liquid holdup and flow regime transition in gas-liquid trickle flow 1992), (Holub,

Dudukovic y Ramachandran, Pressure drop, liquid holdup, and flow regime transition in trickle flow 1993), (Al-Dahhan y Dudukovic 1994), (ii) Modelos de interacción fluido-fluido (Attou, Boyer y Ferschneider 1999) y (Y. Jiang, M. R. Khadilkar, y otros 2002a); y (iii) Modelos de permeabilidad relativa (Saez y Carbonell 1985), (G. B. Damjan Nemeć 2001) y (I. J. Damjan Nemeć 2005).

1.3.6 Modelos Fenomenológicos

Entre este tipo de desarrollos, podemos encontrar los trabajos de (Holub, Dudukovic y Ramachandran 1992), (Holub, Dudukovic y Ramachandran 1993), quienes en lugar de utilizar ecuaciones promedio de momento, modelaron el flujo local del gas y líquido alrededor de las partículas del reactor de lecho escurrido, mediante un modelo simplificado de la geometría del lecho, el que consiste en una rendija por cuyo interior existe un flujo. Una característica importante de dicho modelo, es que de la rendija está relacionada con la fracción hueca del lecho catalítico, además se asume que el fluido fluye de manera idéntica tanto por la superficie superior, como por la inferior de la rendija, el factor de tortuosidad del lecho se relacionó con el ángulo de inclinación de la rendija, el área superficial por unidad de volumen de sólido de la rendija es igual al del reactor, y el grosor de la película de líquido fluyendo en la rendija puede ser relacionada con el holdup líquido total. Además el flujo de ambas fases se considera como flujo turbulento completamente desarrollado. Sólo se consideró como relevante para esta geometría la región laminar de distribución de velocidad universal y el factor de fricción en la superficie sólido-líquido se tomó como igual al factor de fricción de la interface gas-líquido. El modelo satisface los balances locales de materia y momento para el líquido y el gas, debido a esto, conduce a un acoplamiento similar entre el holdup y la caída de presión del líquido que lo encontrado en los modelos de permeabilidad relativa.

También (Holub, Dudukovic y Ramachandran 1992), (Holub, Dudukovic y Ramachandran 1993) introdujeron el concepto de salto en los campos de velocidad y esfuerzos en la interfase:

$$v_{i,\beta} = f_v v_{i,\gamma} \quad (1.1.3)$$

$$\tau_{i,\beta} = f_s \tau_{i,\gamma} \quad (1.1.4)$$

Sí los factores de deslizamiento (f_v, f_s) , que son parámetros ajustables, diferentes a 1, hay una discontinuidad de los campos de velocidad del gas y del líquido en la interface y corresponde a una discontinuidad del esfuerzo de corte. Bajo condiciones de la operación del reactor de lecho percolado

(TBR) y desde el punto de vista hidrodinámico, no es razonable que dichas discontinuidades existan (la condición de no deslizamiento no se satisface por flujos a baja presión o flujo de Knudsen, y en el caso del flujo de polímeros altamente visco-elásticos que son capaces de deslizarse a lo largo de las paredes de un conducto. La condición de no deslizamiento se asume normalmente como válida en los flujos de medios continuos. Sin embargo en el análisis de (Holub, Dudukovic y Ramachandran 1992), (Holub, Dudukovic y Ramachandran 1993) las ecuaciones (1.1.3) y (1.1.4) constituyen la posibilidad de dos constantes ajustables (f_v, f_s), para reproducir los datos experimentales. Si dichos parámetros no son introducidos, el modelo derivado no contiene parámetros ajustables, además cuando esos parámetros son tomados iguales a 0, se obtiene el modelo de permeabilidad relativa (1.1.10) de (Saez y Carbonell 1985).

Más tarde los factores de deslizamiento (f_v, f_s) se modificaron para ser funciones de los números de Reynolds (Al-Dahhan, Khadilkar, y otros 1998) en la siguiente forma:

$$f_s = -4.4 \times 10^{-2} \text{Re}_\beta^{0.15} \text{Re}_\gamma^{0.15} \quad (1.1.5)$$

$$f_v = -2.3 \times 10^{-2} \text{Re}_\beta^{0.05} \text{Re}_\gamma^{-0.05} \quad (1.1.6)$$

Sin embargo, a partir de estas ecuaciones no es posible determinar los detalles del flujo alrededor de las partículas en un reactor empacado real a partir del modelo de rendija. Por otra parte (Iliuta y Larachi 1999) desarrollaron un modelo generalizado de rendija, el que permite un rendija completamente mojada y otra que está completamente seca; este modelo permite simular situaciones en donde los catalizadores no están completamente cubiertos por líquido.

Recientemente (Iliuta, Larachi y Al-Dahhan 2000), desarrollaron un modelo de doble rendija, para predecir la caída de presión de dos fases, el holdup líquido externo, la eficiencia de mojado externa del catalizador y las áreas interfaciales gas-líquido en un TBR a flujo co-corriente descendente operado en condiciones de régimen de flujo de goteo; como parte del modelo se obtuvieron dos funciones de factor de deslizamiento mejoradas, mediante el uso de un análisis dimensional de una red neuronal artificial y para la validación se realizó la comparación con 1200 mediciones experimentales.

1.3.7 Modelos de Permeabilidad Relativa

Los modelos de permeabilidad relativa para cada fase (k_i), son comúnmente usados en el análisis del flujo de dos fases fluida en un medio poroso para escribir la fuerza de arrastre por unidad de volumen de cada fluido (Saez y Carbonell 1985):

$$\frac{F_i}{\varepsilon_i} = \frac{1}{k_i S_i} \left(A \frac{\text{Re}_i}{\text{Ga}_i} + B \frac{\text{Re}_i^2}{\text{Ga}_i} \right) \rho_i g \quad (1.1.7)$$

En dicho esquema, se considera que las permeabilidades relativas del gas y del líquido son función principal de la saturación de cada fase S_i , esto es, la razón de la fuerza de arrastre de una sola fase a la velocidad superficial y la fuerza de arrastre bajo condiciones del flujo de dos fases. La saturación de la fase está dada por la expresión:

$$S_i = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon} \quad (1.1.8)$$

En la ecuación (1.1.7) las constantes A y B son las constantes de Ergun para el flujo de una sola fase. Además los números adimensionales de Reynolds (Re_i) y Galileo (Ga_i) para la fase i , se evalúan a la velocidad superficial de cada fase ($u_i = \varepsilon_i v_i$), el diámetro equivalente d_e del catalizador.

$$\begin{aligned} \text{Re}_i &= \frac{\rho_i \varepsilon_i v_i d_e}{1 - \varepsilon} \\ \text{Ga}_i &= \frac{\rho_i^2 g d_e^3 \varepsilon_i^3}{\mu_i^2 (1 - \varepsilon)^3} \\ d_e &= \frac{6V_p}{A_p} \end{aligned} \quad (1.1.9)$$

Para la dependencia de la permeabilidad relativa y la saturación de cada fase Saez (Saez y Carbonell 1985) propuso la siguiente correlación:

$$\begin{aligned} k_\gamma &= \delta_\gamma^{2.43} \\ k_\beta &= S_\beta^{4.8} \end{aligned} \quad (1.1.10)$$

δ_γ es la saturación reducida, $S_\gamma^0 = \varepsilon_\gamma^0 / \varepsilon$ y ε_γ^0 el holdup estático:

$$\delta_\gamma = \frac{S_\gamma - S_\gamma^0}{1 - S_\gamma^0} \quad (1.1.11)$$

Aunque el método es semi-empírico y requiere de la evaluación de los coeficientes de Ergun, puede conducir a buenas correlaciones del holdup líquido y la caída de presión para el flujo de dos fases fluidas.

Por otra parte, el modelo de (Al-Dahhan y Dudukovic 1994), (Holub, Dudukovic y Ramachandran 1992) y (Holub, Dudukovic y Ramachandran 1993) asumen que la intrincada geometría de los espacios vacíos en el lecho empacado pueden ser representados por un modelo simple de rendija y los resultados encontrados para la caída de presión y la saturación de la fase líquida son idénticos a los de Sweeney (Sweeney 1967). El modelo de Sweeney considera que el esfuerzo de corte en la interfase gas-líquido es cero, lo que implica que no hay influencia del flujo del gas sobre el flujo del líquido. Sin embargo la evidencia experimental muestra que el flujo de gas tiene un efecto considerable sobre la hidrodinámica del TBR (Wammes, y otros 1991) y en especial a altas presiones (Al-Dahhan y Dudukovic 1994).

De lo anterior se infiere que las interacciones entre las fases líquidas y gas no deben despreciarse en los mecanismos de transporte de momento, y esto quedará en evidencia más tarde durante el desarrollo de este trabajo.

1.3.8 Modelos de Fuerza interfacial Fluido-Fluido

Tanto los modelos empíricos como los que se basan en el concepto de permeabilidad relativa y los modelos fenomenológicos involucran parámetros ajustados con datos de flujo; por tanto dichos no son universales. Más aun, las correlaciones provenientes de los modelos empíricos y de permeabilidad relativa son cerraduras y no permiten detalles de las interacciones hidrodinámica de las fases involucradas en los TBR's.

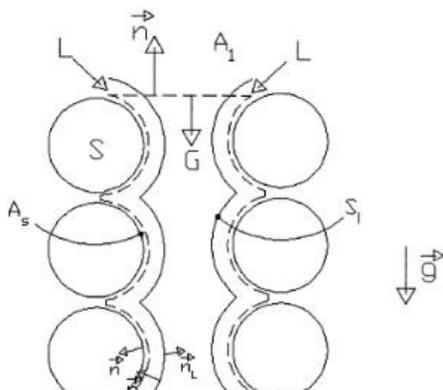
Por otra parte Attou y colaboradores (Attou, Boyer y Ferschneider 1999) desarrollaron un modelo de fuerzas de arrastre, un balance de fuerza, a partir de las leyes macroscópicas de masa y momento. En este modelo, el arrastre líquido-sólido y las interacciones gas-líquido (por ejemplo, el arrastre gas-líquido debido al movimiento relativo entre los fluidos y las fuerzas por las cuales el gas empuja al líquido contra el sólido) se evalúan mediante consideraciones teóricas. Una de las características ventajosas de este modelo respecto a los modelos empíricos y los basados en permeabilidad relativa, es que este modelo carece de constantes ajustables. En cuanto a otras características del modelo, se puede

mencionar que el flujo de dos fases fluidas newtonianas, está completamente desarrollado, dichas fases se consideran isotérmicas, y en estado estacionario. La fase líquida se considera incompresible y la gas sigue el comportamiento de un gas ideal.

El modelo de distribución de fases desarrollado por Attou y colaboradores (Attou, Boyer y Ferschneider 1999) se desarrolló para un régimen de goteo (trickle regime), y se consideró como un flujo anular de dos fases que están completamente separadas por una interface suave y estable; en dicho modelo cada región se considera como continua. Los detalles de la representación geométrica del modelo empleado se muestran en la [Figura 2](#). La justificación de considerar que los catalizadores están completamente mojados recae en el hecho de que la mayoría de los reactores industriales trabajan cerca de la región de transición entre el régimen de goteo y el de pulso (Satterfield 1975) y este régimen se presenta a velocidades de gas bajas y a velocidades de líquido tales que el mojado parcial se convierte en mojado completo.

Las leyes de conservación se aplicaron al volumen de control representado en la figura 2, el fluido se consideró newtoniano. El modelo requirió de una cerradura “relación entre las presiones de las fases fluidas p_β y p_γ ”, por lo que se recurrió al uso de la presión capilar (p_c) dada por la función de Leverett $p_c = p_\beta - p_\gamma$. Esta expresión ha sido usada extensivamente por varios autores (Saez y Carbonell 1985) e implica que el gradiente de presión capilar es proporcional al gradiente de la fracción líquida y como dicha fracción no cambia significativamente con la posición axial del reactor (z), esto es, $dp_c/dz \approx 0$ y en consecuencia se tiene:

$$\frac{dp_\beta}{dz} \approx \frac{dp_\gamma}{dz} \approx \frac{dp}{dz} \tag{1.1.12}$$



Aquí $\mathbf{n}_i = \bar{n}_i$ el vector normal que apunta hacia afuera de la fase, L, G y S son las fases líquida, gas y sólida respectivamente, \mathbf{g} es la fuerza gravitacional, A_1, A_2 son las áreas transversales al flujo a la entrada y salida y A_s es el área superficial del catalizador.

Figura 2. Representación esquemática del flujo descendente gas-líquido a co-corriente a través del espacio intersticial del lecho empacado (Attou, Boyer y Ferschneider 1999).

Es importante resaltar que la validez de dicha representación para TBR's no ha sido establecida o demostrada (Attou, Boyer y Ferschneider 1999); aunque a favor de su uso, se puede argumentar que esta aproximación es aceptable para modelar el comportamiento hidrodinámico promedio en estado estacionario de un lecho empacado, debido a que sólo una pequeña fracción del lecho está sujeta a efectos capilares (Attou, Boyer y Ferschneider 1999).

En cuanto a la interacción hidrodinámica entre las fases, para la interacción con la fase gas, sólo se consideran efectos localizados en la interface gas-líquido (ver [Figura 2](#)) e involucra dos componentes: la fuerza de arrastre resultante del esfuerzo de corte (τ_β) ejercida sobre la frontera del gas localizada en la vecindad con el líquido y la fuerzas ejercida sobre el gas debido al movimiento relativo entre los fluidos.

En cuanto al líquido, existe un componente de fuerza de arrastre ejercida sobre el líquido debido al esfuerzo de corte (τ_γ) en la frontera líquido en la vecindad del empaque sólido y el segundo componente es la fuerza de arrastre $f_{\beta\gamma}$ resultado del movimiento de deslizamiento entre los fluidos.

El modelo usa como base la ecuación de Kozeni-Carman (1.1.13) e incorpora las propiedades físicas y la velocidad superficial del líquido y la fracción vacía del lecho, la tortuosidad del lecho θ supuesto como inversamente proporcional a la fracción volumen del lecho o porosidad del lecho.

$$\frac{\Delta p}{L_R} = \frac{180\mu (1-\varepsilon_B)^2}{\Phi_s^2 d_p^2 \varepsilon_B^3} v_s \quad (1.1.13)$$

Donde Φ_s es la esfericidad de la partícula, v_s es la velocidad superficial, L_R es la longitud del lecho y Δp es la caída de presión. En este modelo, la fracción vacía del lecho con la que participa el

catalizador en el arrastre líquido-sólido no es ε_B , sino $(1-\alpha)\varepsilon_B$, debido a que la película del líquido contribuye con su espesor.

En cuanto al gas, el aspecto importante es considerar una velocidad relativa representativa del movimiento relativo gas-líquido, además de un criterio similar para la corrección del diámetro efectivo es incorporado debido a la película del líquido $[(1-\alpha\varepsilon_B)/(1-\varepsilon_B)]^{1/3} d_p$. La predicción del modelo de los parámetros hidrodinámicos cae en el rango de error mostrado por otras correlaciones y muestra errores respecto a los datos experimentales de gradiente de presión y saturación de líquido de (Al-Dahhan y Dudukovic 1994) de 40% y 15% respectivamente.

Por otra parte Mitra (Mitra 2011) realizó un conjunto de simulaciones en CFD a diferentes velocidades de líquido incorporando diversos modelos de fuerza interfacial fluido-fluido y fluido sólido reportados en la literatura, entre estos destacan los modelos de intercambio de momento interfacial de (Naumann y Schiller 1935), (Gidsapow y Ding 1990), (Wen y Yu 1966) y (Syamlal y O'Brien 1989). Con dichos modelos realizó la simulación de una serie de casos de estudio en un modelo de TBR en 2D, para determinar algunos parámetros hidrodinámicos y su conclusión fue que ningún modelo fue capaz de predecir a las diferentes condiciones de operación exploradas. Cabe resaltar que varios de los modelos empleados (S. Mitra 2011) son típicamente utilizados en otro tipo de reactores y que es requerido mayor estudio al respecto

1.3.9 Valores de N

La relación $N = D_R/d_p$ ha sido un tema de discusión recurrente en los análisis en CFD en sistemas que involucran lechos empacados, el aspecto en cuestión es de qué tamaño debe ser del sistema para desprestigiar al efecto de pared, sobre algún aspecto particular estudiado. De manera general se sabe que existe un valor crítico para N , tal que la dependencia o el efecto de pared sobre la hidrodinámica, el comportamiento térmico de un lecho puede desprestigiar. No existe un criterio único respecto a cuál debe ser este valor crítico de N , y pueden identificarse dos tendencias *i)* valores relativamente altos para N en trabajos experimentales y *ii)* valores relativamente bajos para N en trabajos en CFD.

Por otra parte, cabe mencionar que existen algunas revisiones respecto a los valores usados de N en

diferentes tipos de estudios de lechos empacados (Mederos, Ancheyta y Chen 2009), pero estas revisiones sólo mencionan el valor usado en los trabajos revisados, y los valores críticos (N_c). Lo anterior debido a que muchos de los trabajos revisados no se enfocan en análisis de este parámetro y sólo mencionan un valor de N , que en principio estaría por arriba del valor crítico, de acuerdo a los autores de los trabajos correspondientes.

En todo caso, para los trabajos en CFD se pueden encontrar el de Dixon y colaboradores quienes encontraron para su estudio de flujo de fluidos y transferencia de calor en un lecho empacado que el número de Péclet para la transferencia de calor radial Pe_r , no muestra dependencia significativa para un valor $N \approx 6$ (Nijemeisland y Dixon 2001), tal y como lo muestra la figura 2 de (Nijemeisland y Dixon 2001) y que se reproduce en la [Figura 3](#) de este trabajo.

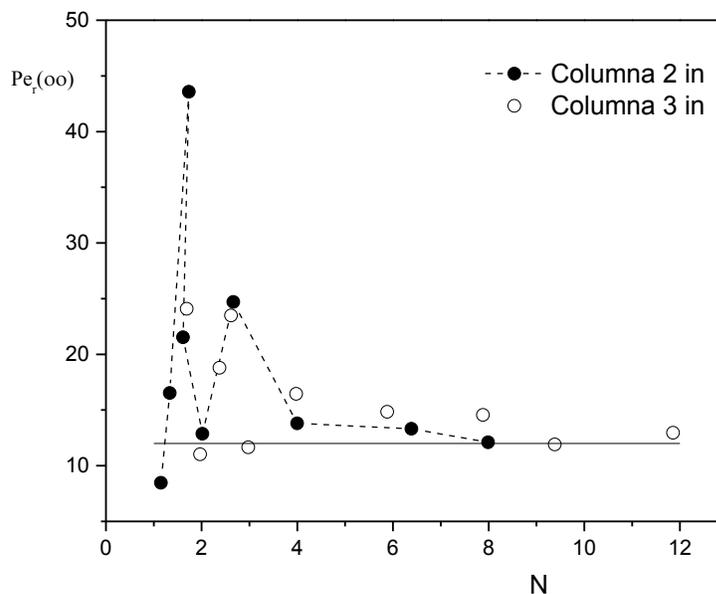


Figura 3. Dependencia en el número de Péclet para la transferencia de calor radial en la relación diámetro de columna a diámetro de catalizador (Nijemeisland y Dixon 2001).

Más aun, de acuerdo a (Dixon 1977) un valor $N = 2$ proporciona valores similares a sistemas de relación D_R/d_p mayores. Por otra parte en el trabajo de (Calis, Nijenhuis, y otros 2001) analizaron diferentes modelos de celdas representativas del lecho empacado y en la figura 3 de dichos estudios y que se muestra en la [Figura 4](#), se puede apreciar que la fracción vacía del lecho pierde dependencia a un valor

cercano a $N = 4$.

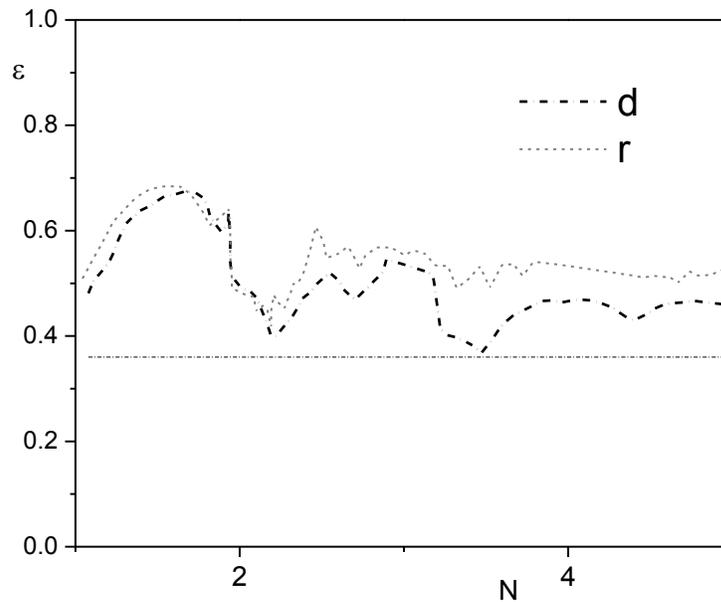


Figura 4. Dependencia de la fracción vacía del lecho empacado con esferas uniformes como una función de la relación del diámetro del canal de la celda a diámetro del catalizador (Calis, Nijenhuis, y otros 2001) .

Por otra parte Guardo y colaboradores (2006) en su análisis de en CFD de las características de transferencia de calor en la convección forzada a baja presión y convección mixta (libre y forzada) a alta presión del flujo de CO_2 en un lecho empacado, realizaron pruebas para descartar efectos de pared sobre los perfiles de temperatura y velocidad y encontraron que dichos efectos estuvieron presentes hasta cuatro diámetros del catalizador como se muestra en las [Figuras 5](#) y [6](#), que corresponden a las figuras 2 y 3 del trabajo de (Guardo y col., 2006).

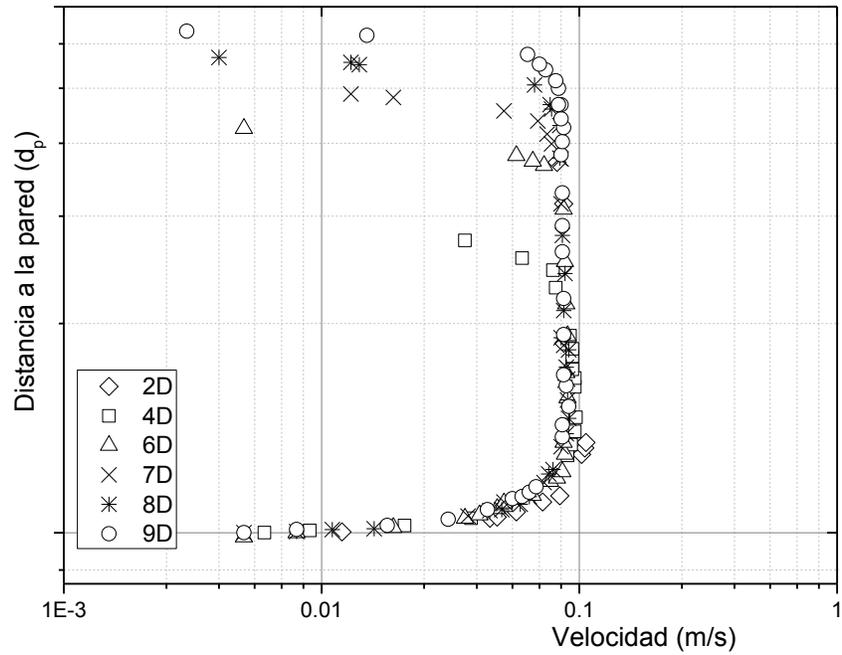


Figura 5. Prueba para despreciar los efectos de pared en el perfil de velocidad sobre la superficie a $Re \approx 300$, Figura 2 de (Guardo, y otros 2006).

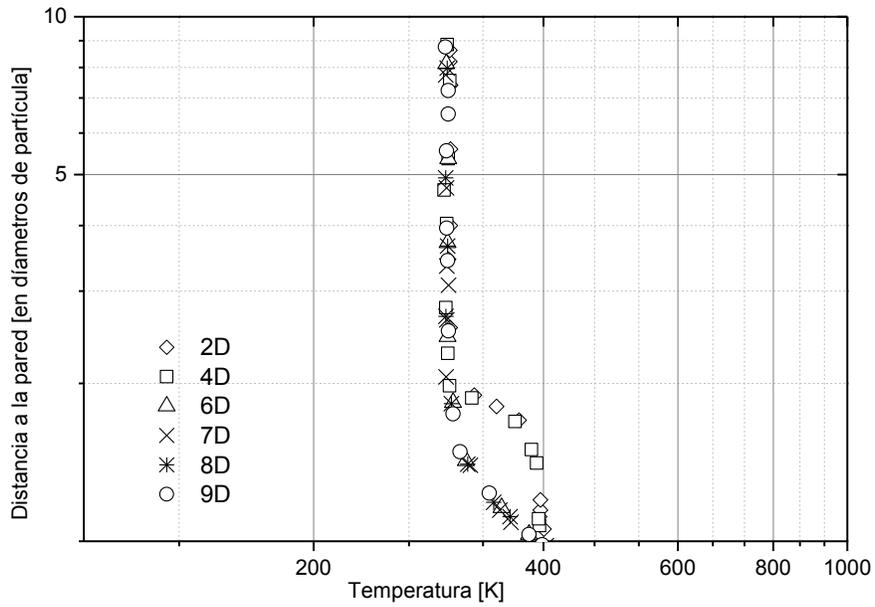


Figura 6. Prueba para despreciar los efectos de pared en el perfil de temperatura sobre la superficie a $Re \approx 300$ Figura 3 de (Guardo, y otros 2006).

El trabajo de (Taskin 2007) hace una revisión bibliográfica del valor de N que permite independencia de los resultados de los efectos de pared y encontró que valores $5 \leq N \leq 6$ muestran una correlación adecuada con la distribución de la fracción hueca (Zeiser y col., 2002); por otra parte, valores de $1 \leq N \leq 2$ fueron adecuados para obtener desviación del 10% respecto a datos experimentales obtenidos para la caída de presión y los perfiles locales de velocidad obtenidos de Anemometría Doppler laser (LDA) de un fluido puro en régimen laminar fluyendo a través de un lecho empacado con 8-16 catalizadores (Calis, Nijerhuis y col., 2001); también respecto a la caída de presión (Freund, y otros 2003) encontró que con $N = 4, 6.15$ los resultados de CFD tienen apego con los obtenidos de caída de presión de mediciones y de las correlaciones existentes, en su análisis de la hidrodinámica del lecho empacado con catalizadores esféricos, en el intervalo de $0.1 \leq Re \leq 100$. También (Magnico 2003) para un valor de $N = 5.98$, encontró buen apego de los valores de caída de presión normalizada con la ecuación de Ergun en el rango de $0.1 \leq Re \leq 200$; además realizó la comparación con datos experimentales de los perfiles de porosidad y velocidad superficial axial y encontró buen ajuste.

Por otra parte, en particular en los experimentos de la hidrodinámica de TBR's se ha encontrado que existe un efecto del diámetro de partícula en la precisión de la predicción de gradiente de presión, debido a la relación (D_R/d_p) se vuelve pequeño (Attou, Boyer y Ferschneider 1999), (Specchia y Baldi 1977). Existe un diámetro crítico para el cual la distribución radial del líquido es uniforme y dicho aspecto es válido para todos los regímenes de flujo. En los trabajos de (Herskowitz y Smith 1978), se usó $N = 18$, (Al-Dahhan y Dudukovic 1994) reportaron valores $N > 20$.

También se puede encontrar una revisión de “reglas de dedo para los efectos de pared” por parte de Mederos y colaboradores (2009) en la tabla 3 de dicho trabajo y que se reproduce en la [Figura 7](#).

Autor	d_{re} / d_{pe}	Condiciones
Baker et al. [61]	>12	Partículas grandes con agujero a condiciones de operación de una columna de absorción
Hoflyzer [67]	>10	Regla práctica para evitar la influencia de la pared en la posición del empaque
Porter et al. [68,69]	20-25	Partículas grandes con agujero con flujo de agua-aire a condiciones de operación de una columna de absorción
Mear [1,4]	>4	Para ganar isotermicidad
Butt and Weekman [7]	>100	Resistencias a la transferencia de calor en la pared es despreciable
Doraiswamy and Tajbl [3]	>10-20	Para controlar los gradientes de temperatura radial
Specchia et al. [23]	>23	Flujo de líquido uniforme al equilibrio; lecho de vidrio con 0.64 -0.98 cm en tamaño; régimen de escurrimiento.
Prehlik et al. [70,71]	>25	Flujo en la pared menor al 10%; partículas de 0.64-0.98 cm de tamaño (forma desconocida), régimen de escurrimiento sin flujo de gas
Satterfield [15]	>10	Decremento de los problemas hidrodinámicos asociados a la distribución del líquido y al flujo de pared
Herskowitz and Smith [72]	>18	Regímenes de gas continuo y escurrimiento, aire-agua a 25°C, 1 atm de presión $d_R/d_{pe} < 30$, partículas de tamaños 0.26 a 1.1 cm, con geometrías granular, esférica y cilíndrica; dos columnas de 4.08 y 11.4 cm I.D., L_B de 26 in y 70 in; $u_L = 0.1-0.5$ cm/s, $u_G = 0.1-5.0$. Resultados con 10% de reproducibilidad.
Froment and Bischoff [44]	>20-25	Para evitar desviación en el líquido en la pared
Gierman [32]	>16	Para evitar flujo de pared
Chu and Ng [73]	>25	Sistema no reactivo, con una sola fase incompresible (agua) en un medio poroso; modo de operación pseudo-estacionario (flujo laminar); esferas de tamaño casi uniforme de 0.024 a 0.16 cm y densidad de 2.5 g/cm ³ ; tubos experimentales de 0.273, 0.491, 0.802, 0.957 y 1.89 cm de I.D. Valor obtenido de la medición de velocidad radial asumiendo parte grande inerte del lecho, aun si hay flujo.
Larachi et al. [74,75]	>11.5	Para partículas de 2 mm de diámetro
Sie [28]	>25	Para evitar la desviación (por ejemplo, debido a efectos de pared) sea significativa
Al-Dahhan and Dudukovic [76]	>20	Para minimizar la no-uniformidad de la distribución de flujo del líquido a presiones elevadas
Sie and Krishna [17]	>20	Valor propuesto desde la dependencia de la porosidad y permeabilidad del lecho sobre la razón de los diámetros del lecho al de la partícula
Attou et al. [77]	>12-14	Régimen de escurrimiento con flujo a co-corriente del gas-líquido; 0.1-10 MPa
Perego and Peratello [26]	>25	De Sie [28]
Kumar et al. [46]	>4	De una buena distribución de líquido sin acanalamiento y sin efectos de transferencia de calor en la pared del reactor

Figura 7. Reproducción de la Tabla 3 de de heurísticas para efectos de pared (Mederos, Ancheyta y Chen 2009).

Al respecto se puede comentar a manera de ejemplo que el valor de $N = 20$ utilizado por (Al-Dahhan y Dudukovic 1994) y referenciado en la tabla 3 de (Mederos, Ancheyta y Chen 2009) (Ver [Figura 7](#)) como un valor de N_c ; en realidad es sólo el valor utilizado en su conjunto de experimentos; en ninguna parte del artículo se menciona que este sea N_c , y tampoco se aborda de manera alguna un estudio del efecto de la relación D_R/D_p sobre los parámetros hidrodinámicos estudiados y por tanto no se realizó un estudio de un valor de N_c adecuado que garantice la independencia los parámetros hidrodinámicos de los efectos de pared en el reactor.

Por otra parte, el trabajo de (Chu y Ng 1988) si es un estudio del efecto de N sobre la porosidad y la permeabilidad del lecho y los autores sugieren $N_c \approx 8$. Como podrá deducirse, la tabla 3 de Maderos y colaboradores (2009) es una combinación de trabajos que sí analizan el efecto de N sobre algunas variables en TBR's con trabajos que no abordan dicho problemática, lo anterior explica la gran variabilidad de los valores mostrados en la [Figura 7](#).

En este trabajo, por consideración de recursos computacionales, se ha optado seleccionar $N \approx 6$ en base a los resultados de (Nijemeisland y Dixon 2001), (Calis, Nijerhuis, y otros 2001), (Guardo, y otros 2006), etc.

1.3.10 Geometrías del catalizador

En un trabajo experimental Carruthers y DiCamillo (1988) investigaron la actividad de catalizadores cilíndricos de 3.2, 0.8 y 1.6 mm de diámetro y catalizadores trilobulares de 1.6 mm (Figura 8) y concluyó que los catalizadores trilobulares muestran mayor actividad, esto debido a la relación de la actividad y el tamaño de partícula debido a limitaciones difusionales.

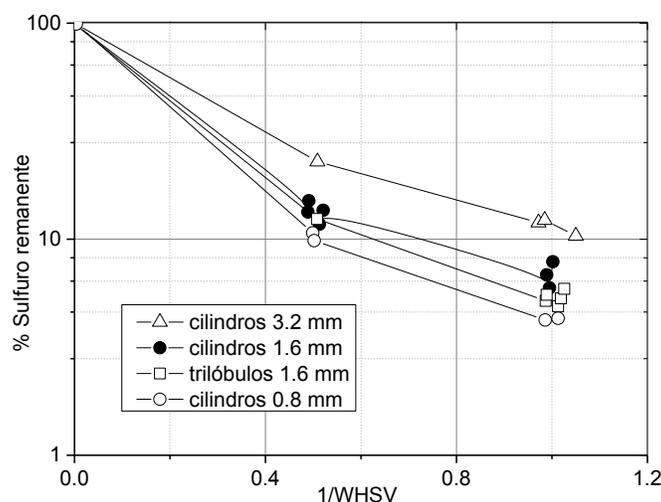


Figura 8. Influencia del tamaño y forma del catalizador sobre la remoción del sulfuro de un VGO, correspondiente a la Figura 2 de (Carruthers y DiCamillo 1988).

Sin embargo se atribuye el decremento de actividad, al incremento de área superficial, mostrada en algunas geometrías sin más evidencia que el análisis de las relaciones de áreas de diferentes tipos de geometrías y también no es muy claro qué geometrías muestran mayor actividad que otras, por tanto no se puede concluir que el incremento de área da por resultado el incremento de actividad, dicho incremento podría deberse también a la distorsión de la hidrodinámica provocada por la geometría de los catalizadores y muchos otros factores asociados. Por otra parte Nigam (Nigam 1985) investigó la variación de los factores de efectividad con la desactivación por envenenamiento como resultado de una impureza en la corriente de alimentación, para catalizadores cilíndricos anulares (Hollow cylinders). Con anterioridad Aris ya había usado catalizadores cilíndricos anulares, para analizar la difusión-reacción en catalizadores permeables (Aris 1975).

Otro trabajo en donde se evalúa el efecto de la geometría del catalizador sobre el comportamiento de un lecho empacado es el de Afandizadeh y Foumeny (2001), en concreto se investiga el efecto de las relaciones de aspecto de diferentes catalizadores con diferentes geometrías (Figura 9) sobre la actividad mostrada en algunos trabajos y se concluye que los catalizadores cilíndricos muestran un mejor comportamiento, debido a que exponen 14.5% mayor área superficial que los catalizadores esféricos teniendo ambos lechos el mismo volumen equivalente.

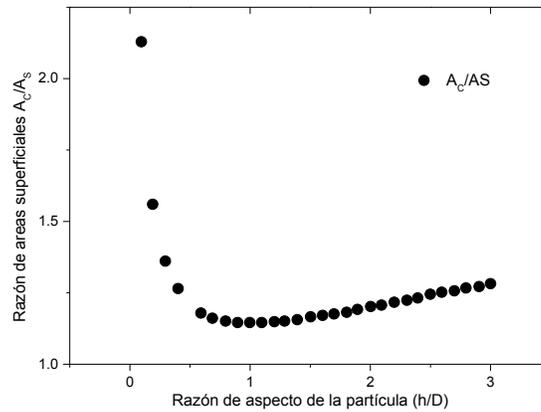


Figura 9. Variación de la razón de área superficial (cilindro sólido/esfera) con la relación de aspecto de los catalizadores, correspondiente a la Figura 2 de (Afandizadeh y Foumeny 2001).

Afandizadeh y Foumeny también encontraron que los cilindros con agujeros longitudinales exhiben ventajas respecto a los cilíndricos por razones semejantes, y que el diseño adecuado es cuando se presenta una relación $0.75 \leq h/D \leq 1.5$. Los autores exploraron otro tipo de geometrías, como anillos Raschig, y de red en cruz. Posteriormente en un trabajo de modelado matemático (Ostrovskii 2006) realizó un estudio parecido, respecto al efecto de la forma del catalizador sobre la eficiencia de la reacción, en este caso sobre el factor de efectividad. De nueva cuenta el efecto de la geometría del catalizador fue incorporado a través del factor de forma $F_j = V_p / A_s$, donde V_p es el volumen y A_s es el área superficial del catalizador respectivamente; y este factor de forma modifica al módulo de Thiele de la forma:

$$\phi_M = \frac{\phi}{3} F_j \tag{1.1.14}$$

Aquí ϕ_M es el módulo de Thiele modificado.

El autor concluye que geometrías más complejas muestran ventajas debido a su mayor diámetro y en consecuencia menor caída de presión en el lecho. Por otra parte en el factor de forma se pueden

considerar dos casos: (a) cuando $d_p = d_e$, por tanto $F_j = 6V_p/d_e A_s$ y (b) cuando los catalizadores tienen el mismo volumen y en consecuencia $F_j = A_e/A_s$. En el primer caso los factores de efectividad son mayores mientras la geometría del catalizador es más compleja, y en el segundo caso geometrías de catalizadores con huecos conducen al decremento de la cantidad de catalizador para el mismo volumen de lecho. Por eso catalizadores sin agujeros, como los catalizadores cilíndricos son más eficientes debido a que el diámetro decrece con el incremento de $V_p = V_e$. Este comportamiento se muestra en las [Figura 10](#).

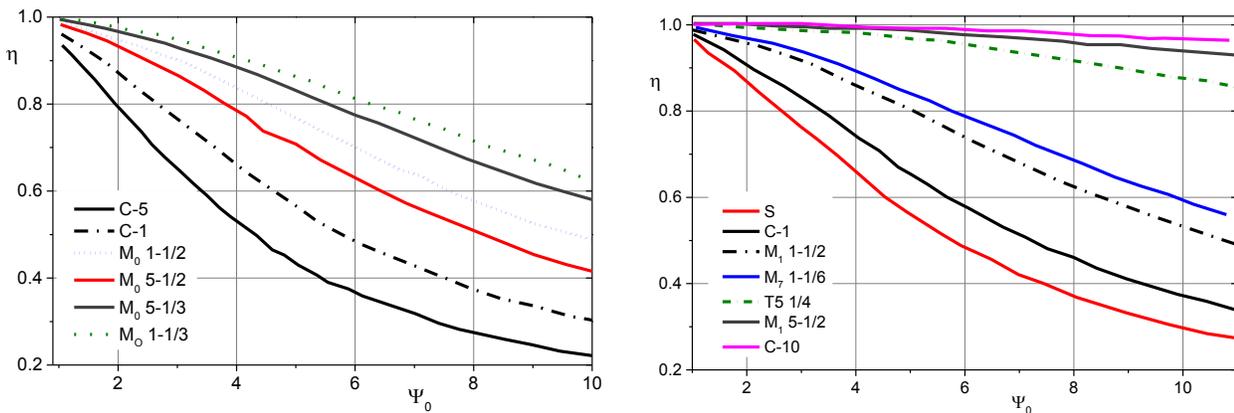


Figura 10. Dependencia del módulo de Thiele sobre el factor de efectividad (a) ($d = d_e$) y (b) ($V = V_e$) (Ostrovskii 2006).

Esfera	cilindro	Trilóbulo	Macaroni	Minilith
S	C-□	T-□-□	M _γ -□-□	M _γ -□-□
				
S	C-3	T-2-1/4	M _γ -5-1/2	M _γ -1-1/3
				M _γ -1-1/6
$\frac{D}{6}$	$\frac{D}{2} \frac{\beta}{1+2\beta}$	$\frac{D}{2} \frac{\beta}{1+\beta/\gamma}$	$\frac{D}{2} \frac{\beta}{1+2\beta(1+\gamma)/(1-\gamma)^2}$	

En un trabajo muy revelador (Macías y Ancheyta 2004) realizaron un estudio experimental del efecto de la geometría del catalizador (esferas, cilindros, di-lobular, tri-lobular y tetra-lobular) sobre el holdup líquido, caída de presión, los gradientes de concentración en el seno del fluido y en el catalizador, y composición de los compuestos sulfurados de un reactor catalítico de hidrodesulfurización. En dicho estudio se evaluó el factor de efectividad mediante la ecuación (1.1.15) y la constante cinética de reacción (k) para extruidos tri-lobulares mediante datos experimentales utilizando la ecuación (1.1.16).

$$\eta = \frac{2\mathbf{D}_{eff} \left(A_p / V_p \right)^2}{(n+1) k_{ap} C_{R-S}^{n-1} \rho_P} \quad (1.1.15)$$

$$k = k_{ap} / \eta \quad (1.1.16)$$

Aquí D_{eff} es la difusividad efectiva del catalizador, C_{R-S} es la concentración del compuesto sulfurado en la superficie del catalizador, n el orden de reacción, ρ_p la densidad del catalizador y k_{ap} es la constante de reacción aparente (medida de los experimentos).

La constante cinética (1.1.16) obtenida para tri-lóbulos se usa para calcular el factor de efectividad para otras geometrías mediante:

$$\eta = \frac{3[\phi \coth(\phi) - 1]}{\phi} \quad \text{esferas} \quad (1.1.17)$$

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad \text{otras formas} \quad (1.1.18)$$

Cabe mencionar que el efecto de las diferentes geometrías se incorpora a través de la relación (A_s/V_p) , de acuerdo a la siguiente [Figura 11](#), que corresponde a la tabla 1 de Macías y Ancheyta (2004).

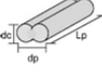
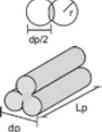
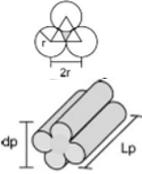
Geometría	d_p (cm)	l_p (cm)	d_{peq} (cm)	S_p (cm ²)	r_c (cm)	L_{25}/d_{peq}	
esferas		0.314	---	0.314	0.3098	0.16	76.93
pellet		0.274	0.274	0.274	0.3546	0.14	83.87
cilindro		0.210	0.468	0.257	0.378	0.11	89.42
2-lóbulos		0.242	0.544	0.229	0.4234	0.074	100.16
3-lóbulos		0.23	0.52	0.222	0.4381	0.058	103.62
4-lóbulos		0.22	0.491	0.199	0.4878	0.046	115.40
							

Figura 11. Características geométricas de los diferentes catalizadores (Macías y Ancheyta 2004)

Es importante mencionar que se asumió que operación isotérmica, que el catalizador está uniformemente mojado, las velocidades del gas y líquido son constantes en todo el reactor, el comportamiento del reactor corresponde al modelo de flujo tapón y más importante aún, que el factor de efectividad

corresponde al régimen de limitaciones difusionales, esto es cuando $\eta = 1/\phi$. Sin embargo los valores obtenidos para $1.5 \leq \phi \leq 7.5$ no necesariamente corresponde al régimen de limitaciones difusionales en el catalizador.

Un trabajo importante respecto al efecto de la geometría de los catalizadores sobre parámetros hidrodinámicos y que proporciona datos reveladores, sobre el estado del arte a este respecto es el trabajo de Trivizadakis (Trivizadakis, Giakoumakis y Karabelas 2006), encontraron que existe una diferencia evidente entre el comportamiento de partículas esféricas y cilindros anulares. Respecto al holdup y la caída de presión las esferas conducen a valores más grandes. Este efecto se atribuye a la anisotropía y la no uniformidad de los espacios intersticiales de los ánnulos en el lecho. También concluyen que el diámetro equivalente, la relación volumen a área superficial, la fracción hueca no son suficientes para obtener buena predicción en los parámetros hidrodinámicos del lecho obtenidos experimentalmente, como las que se consiguen con las correlaciones de literatura (Larachi, y otros 1991), (Ellman, Modoux, y otros 1990), (Levec, Saez y Carbonell 1985) y son requeridas más características geométricas, como la tortuosidad para conseguir mejor predicción.

Existen otro tipo de trabajos que exploran el efecto de la geometría del catalizador sobre otros aspectos de del TBR's, por ejemplo, Inglezakis, investigó el efecto de la geometría sobre las no idealidades del flujo en TBR's, a través de los coeficientes de dispersión axial (Inglezakis 2010). Existen inclusive otros trabajos que estudian el efecto de la geometría de las partículas sólida, pero en micro-reactores de lecho empacado, sobre la caída de presión, la transición del régimen de flujo e histéresis en el mojado de los catalizadores (Faridkhou y Larachi 2014).

De lo anterior revisado, se puede afirmar de forma general, que los estudios que investigan el efecto de la geometría del catalizador, ya sea sobre la hidrodinámica o sobre el comportamiento cinético y/o la efectividad de los catalizadores, se basan en incorporar una forma de relación de aspecto, que puede ser mediante el diámetro equivalente d_e o la relación (V_p/A_p) : (1) en las ecuaciones de transporte y (2) en el mejor de los casos se realizaron pruebas experimentales de carga de los reactores y se determinaron distribuciones de fracción hueca y de esto se realizaron conjeturas sobre la actividad del sistema. Sin embargo, de acuerdo a (Trivizadakis, Giakoumakis y Karabelas 2006) la relación volumen a área superficial, la fracción hueca no son suficientes para obtener buena predicción en los parámetros hidrodinámicos del lecho obtenidos experimentalmente, como las que se consiguen con las correlaciones

de literatura; por lo que se requieren más estudios sobre el efecto de la geometría de los catalizadores que consideren algo más que el diámetro equivalente d_e o la relación (V_p/A_p) .

1.3.11 Método del Volumen Promediante

El método del volumen promediante es una metodología que se ha usado para obtener de manera rigurosa ecuaciones de medio efectivo (ecuaciones continuas) para sistemas multifásicos y ha sido empleada para la obtención de modelos para una variedad importante de fenómenos físicos (Referencias). De manera concreta, esta técnica permite que ecuaciones que son sólo válidas dentro de una fase, se suavicen espacialmente para producir ecuaciones que son válidas en todas partes. Esta metodología, además de conducir a ecuaciones de transporte promediadas (espacialmente alisadas o suavizadas), también permite desarrollar el denominado “problema de cerradura” de las desviaciones de la variable promedio y es un medio riguroso para entender físicamente y predecir los valores de los coeficientes efectivos que aparecen en la ecuaciones promedio.

El proceso de promediado volumétrico consiste en la asociación de cualquier punto en el espacio del sistema multifásico, que en este caso es un sistema trifásico y que es ilustrado por la [Figura 12](#), con un volumen promediante \mathcal{V} , definido de tal forma que es invariante en el tiempo y el espacio, para casos en los cuales en contacto una fase sólida (ω) y dos fases fluidas (β, γ), el volumen promedio está definido como:

$$\mathcal{V} = V_{\omega}(\mathbf{x}) + V_{\beta}(\mathbf{x}, t) + V_{\gamma}(\mathbf{x}, t) \quad (1.1.19)$$

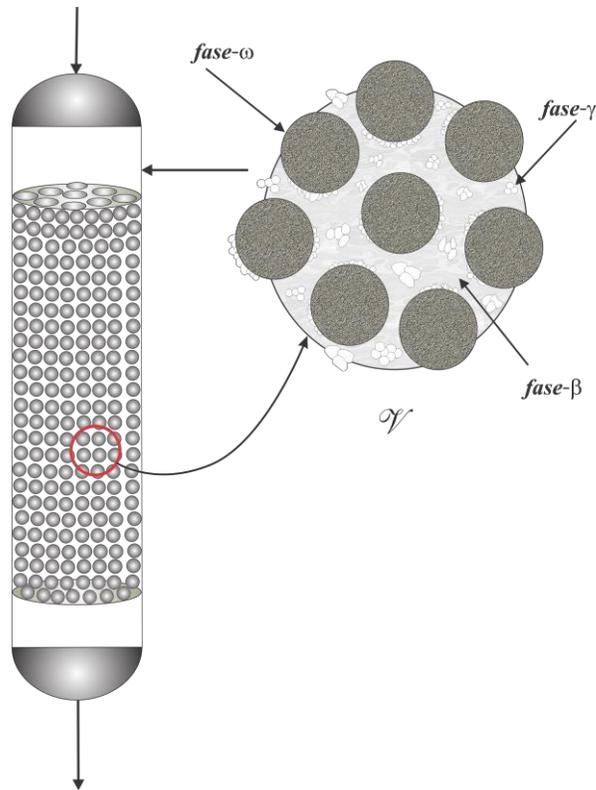


Figura 12. Esquema de un Reactor trifásico de lecho empacado operando en régimen de goteo.

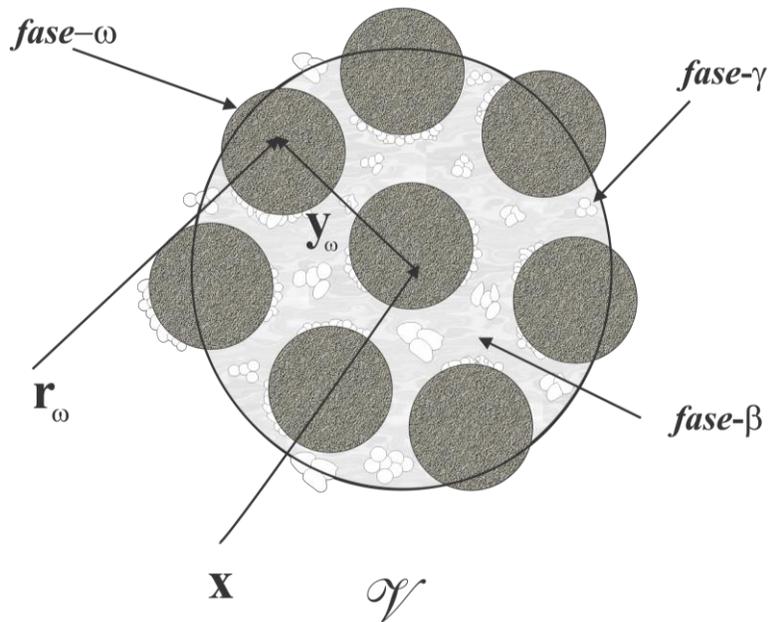


Figura 13. Características del volumen promediante para el sistema de tres fases en consideración

Algunos detalles del volumen promediante ν se muestran en la [Figura 13](#), en donde los vectores \mathbf{x} y \mathbf{r}_ζ localizan respectivamente el centróide y puntos en la fase ζ (donde ζ puede ser ω , γ y β) y el

vector \mathbf{y}_ζ localiza puntos de la fase ζ relativos al centróide de \mathcal{V} .

1.3.11.1 Operador promedio

Por otra parte en el método del promedio volumétrico existen tres tipos de promedios usualmente usados en el análisis de los fenómenos de transporte en medios porosos; el primero de estos es el *promedio espacial* de una función de interés, cualquiera ψ_α (por ejemplo la concentración o la velocidad, etc.) definida en todo punto en el espacio de la región multifásica, este promedio está definido como:

$$\langle \psi \rangle_{\mathbf{x}} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} \psi_\alpha |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\alpha} dV \quad (1.1.20)$$

Es frecuente el interés en el promedio de alguna cantidad asociada a una sola fase, por lo que se ha definido un segundo promedio denominado *promedio de fase* de esa misma función de interés, que puede ser escalar o vectorial, la cual se define como:

$$\langle \psi_\alpha \rangle_{\mathbf{x}} = \frac{1}{V_\alpha(\mathbf{x})} \int_{V_\alpha(\mathbf{x})} \psi_\alpha |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\alpha} dV \quad (1.1.21)$$

El tercer tipo de promedio es el *promedio intrínseco de fase*, que es una cantidad más representativa para una fase en cuestión, y se define como:

$$\langle \psi_\alpha \rangle_{\mathbf{x}}^\alpha = \frac{1}{V_\alpha(\mathbf{x})} \int_{V_\alpha(\mathbf{x})} \psi_\alpha |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\alpha} dV \quad (1.1.22)$$

En las ecs. (1.1.20) a (1.1.22), $V_\alpha(\mathbf{x})$ es el volumen de la fase α que está contenida en el volumen promediante \mathcal{V} , además se observa claramente que las cantidades promediadas volumétricamente están sólo asociadas al centróide y que a la región al interior del volumen promediante (localizable por su centróide) se le asigna el valor promedio de la fase α en la región multifásica a su interior.

Por otra parte el “*Promedio de fase superficial*” y el “*Promedio de fase intrínseco*” están relacionados por la siguiente relación:

$$\langle \psi_\alpha \rangle_{\mathbf{x}} = \varepsilon_\alpha \langle \psi_\alpha \rangle_{\mathbf{x}}^\alpha \quad (1.1.23)$$

Las fracciones volumen para las tres fases en el volumen promediante, quedan definidas como:

$$\varepsilon_\omega = \frac{V_\omega}{\mathcal{V}}, \varepsilon_\beta(t) = \frac{V_\beta(t)}{\mathcal{V}} \text{ y } \varepsilon_\gamma(t) = \frac{V_\gamma(t)}{\mathcal{V}} \quad (1.1.24)$$

Evidentemente se tiene que:

$$\varepsilon_\omega + \varepsilon_\beta(t) + \varepsilon_\gamma(t) = 1 \quad (1.1.25)$$

Antes de avanzar, cabe mencionar que un procedimiento parecido de promediado dio origen a las ecuaciones de cantidad de momento aplicables en sistema turbulento que aparecen en los libros de texto de ingeniería Química, por lo que dichas variables en esas ecuaciones están promediadas temporalmente, por ejemplo, la velocidad de dicha ecuación es una velocidad promediada en el tiempo \bar{v} . Más tarde, las metodologías de promediado que dieron origen a las ecuaciones de transporte de cantidad de momento turbulento, fueron extrapoladas para sistemas en donde las fluctuaciones no sólo son temporales, sino que también se presentan fluctuaciones espaciales, como sucede en sistemas heterogéneos multifásicos.

1.3.11.2 Descomposición de escalas y otras herramientas

Una vez definidos los operadores promedio, se procede a promediar las ecuaciones locales-instantáneas válidas para cada fase individual; la tarea de promediado es laboriosa y nada sencilla, para conseguirlo se recurre al uso de una descomposición de escalas (Gray, A derivation of the equation for multi-phase transport 1975), mostrada en la ecuación (1.1.26).

$$\tilde{\psi}_\alpha = \psi_\alpha + \langle \psi_\alpha \rangle^\alpha \quad (1.1.26)$$

Donde $\langle \psi_\alpha \rangle^\alpha$ es el promedio de la función ψ_α definida en la fase α y $\tilde{\psi}_\alpha$ es la desviación de ψ_α respecto al promedio. La ecuación (1.1.26) representa una descomposición de escalas, porque las variaciones de $\tilde{\psi}_\alpha$, ψ_α , y $\langle \psi_\alpha \rangle^\alpha$ son significativas a diferentes longitudes características.

También se recurre al uso del *teorema del promediado espacial* para una cantidad de escalar ψ_α y para una cantidad vectorial $\mathbf{\psi}_\alpha$ asociadas con la fase cualquiera ζ toma la forma mostrada abajo en (1.1.27) y (1.1.28) respectivamente (Howes y Whitaker 1985).

$$\langle \nabla \psi_\omega \rangle = \nabla \langle \psi_\omega \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{A}_{\omega\beta}} \mathbf{n}_{\omega\beta} \psi_\omega dA + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{A}_{\omega\gamma}} \mathbf{n}_{\omega\gamma} \psi_\omega dA \quad (1.1.27)$$

$$\langle \nabla \cdot \Psi_\omega \rangle = \nabla \cdot \langle \Psi_\omega \rangle + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{A}_{\omega\beta}} \mathbf{n}_{\omega\beta} \cdot \Psi_\omega dA + \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{A}_{\omega\gamma}} \mathbf{n}_{\omega\gamma} \cdot \Psi_\omega dA \quad (1.1.28)$$

En las expresiones anteriores \mathbf{n}_{ij} es el vector unitario normal a la interface $i-j$ y que apunta hacia la fase j y \mathcal{A}_{ij} es el área interfacial entre las fases $i-j$.

Por otra parte, en las expresiones anteriores relacionan las integrales de derivadas superficiales con la derivada espacial de una integral de superficie en el volumen promediante, que es de tamaño y orientación constante, pero que se encuentra en cada punto en el espacio. Aunque \mathcal{V} no varía con el espacio, la cantidad de interfaz dentro de \mathcal{V} y los valores de los integrandos, dependerá de la ubicación del volumen de promediado (Gray y Hassanizadeh 1989). Por lo tanto intercambiar el orden de integración y diferenciación no es trivial, precisamente esta es la utilidad de estos teoremas radica en permiten intercambiar los operadores diferencial e integral que aparecen durante el proceso de promediado. Por otra parte se requiere del desarrollo de integrales geométricas que se relacionan a la estructura del medio poroso. Quintard y colaboradores han desarrollado un conjunto de *teoremas geométricos* para relacionar las integrales con los momentos espaciales del medio poroso en el caso de sistemas de dos fase (Quintard y Whitaker 1994):

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{A}_\omega} \mathbf{n}_\omega dA &= -\nabla \langle 1 \rangle = -\nabla \varepsilon_\omega \\ \int_{\mathcal{A}_\omega} \mathbf{n}_\omega \mathbf{y}_\omega dA &= -\nabla \langle \mathbf{y}_\omega \rangle \\ \int_{\mathcal{A}_\omega} \mathbf{n}_\omega \mathbf{y}_\omega \mathbf{y}_\omega dA &= -\nabla \langle \mathbf{y}_\omega \mathbf{y}_\omega \rangle \end{aligned} \quad (1.1.29)$$

en donde $\mathbf{n}_\omega = \mathbf{n}_{\omega\beta} + \mathbf{n}_{\omega\gamma}$ y $\mathcal{A}_\omega = \mathcal{A}_{\omega\beta} + \mathcal{A}_{\omega\gamma}$. Estas integrales geométricas están relacionadas a la estructura del medio poroso y $\langle 1 \rangle$, $\nabla \langle \mathbf{y}_\omega \rangle$, y $\nabla \langle \mathbf{y}_\omega \mathbf{y}_\omega \rangle$ son los momentos espaciales de superficie de orden cero, primer y segundo orden de la fase γ contenida en el volumen promediante

1.3.11.3 Ecuaciones promedio

La aplicación de los operadores promedio, las herramientas mencionadas en la sección anterior y análisis de magnitud permiten la obtención de ecuaciones promedio. En este caso en particular, es de nuestro interés los problemas de *difusión-reacción y conducción-generación de energía por reacción* en una partícula catalítica, para los cuales ya existen en la literatura (Whitaker 1999) los desarrollos que

condujeron a las ecuaciones promedio a partir de las ecuaciones locales válidas en cada fase. Las ecuaciones promedio se muestran para el caso de transporte de materia (1.1.30) y para el caso de transporte de energía (1.1.31).

$$\varepsilon_\gamma D_{eff} \nabla^2 \langle C_A^\omega \rangle^\omega = \langle r_A \rangle^\omega \quad (1.1.30)$$

$$-K_{eff} \nabla^2 \langle T \rangle^\omega = (-\Delta H) \langle r_A \rangle^\omega \quad (1.1.31)$$

En las expresiones anteriores, los términos en corchetes $\langle \rangle$ son cantidades promedio, válidas en todo el dominio del catalizador, el cual es considerado como un dominio pseudo-homogéneo, en donde ya no hay distinción entre la matriz sólida (dominio sólido) y los poros del catalizador (espacio intersticial ocupado por la fase líquida). D_{eff} , K_{eff} son la difusividad y la conductividad efectiva, $(-\Delta H)$ el calor de reacción y $\langle r_A \rangle^\omega$ la velocidad de reacción que tiene lugar en todo el volumen del catalizador.

1.3.11.4 Transporte homogéneo vs transporte heterogéneo de materia y energía

Las ecuaciones locales instantáneas válidas en las fases individuales a partir de las que se obtienen las ecuaciones (1.1.30) y (1.1.31), son bastante conocidas y no requieren de mayor atención, a continuación se muestran las ecuaciones de transporte difusivo con reacción química y transporte conductivo con generación de energía por reacción.

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_A^\gamma) = 0 \quad \text{en la fase } \gamma \quad (1.1.32)$$

$$-k_\gamma \nabla^2 T_\gamma = 0 \quad \text{en la fase } \gamma \quad (1.1.33)$$

$$-k_\sigma \nabla^2 T_\sigma = 0 \quad \text{en la fase } \sigma \quad (1.1.34)$$

En las expresiones anteriores, C_A^γ , T_γ y T_σ son las concentración y temperaturas de las fases individuales γ , y σ , y \mathcal{D}_γ , k_γ y k_σ son los coeficientes de difusión y conductividad.

A pesar de que las ecuaciones anteriores son bastante conocidas, su utilización ha sido muy limitada y en realidad, prácticamente nula en los problemas difusión-reacción en las partículas catalíticas, lo anterior es porque su aplicación requiere de conocer de manera precisa la ubicación de las áreas interraciales entre

el dominio sólido de la matriz porosa de los catalizadores y región ocupada por el fluido que ocupa el espacio de los poros $\mathcal{A}_{\sigma\gamma}$. La ubicación exacta de la interface es muy difícil de conocer y que en caso de conocerse, el esfuerzo de cómputo requerido para la evaluación del problema local es de gran envergadura. Estas razones han marcado el camino de usar modelos o ecuaciones promedio, en las cuales, la complejidad de la geometría de las fases continuas y de las interfaces que separan a estas, se “incorpora” a través de los valores que toman los denominados coeficientes de transporte efectivos. Al respecto, en principio, debería ser equivalente resolver el modelo pseudo-homogéneo (ecuaciones promedio) y el modelo heterogéneo (ecuaciones locales válidas para cada fase). La validez de esto es explorado como parte de los objetivos de este trabajo.

1.3.11.5 Coeficientes de transporte efectivo

Como se ha mencionado con anterioridad, la metodología del volumen promediado además permite la posibilidad de evaluación de los coeficientes efectivos de transporte, en este caso en particular, los coeficientes de interés se pueden evaluar a partir de expresiones encontradas en la literatura (Whitaker 1999).

$$\mathbf{D}_{eff} = \mathcal{D}_{\gamma} \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_{\gamma}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\sigma}} \mathbf{n}_{\gamma\sigma} \mathbf{b}_{\gamma} dA \right) \quad (1.1.35)$$

$$\frac{\mathbf{K}_{eff}}{k_{\gamma}} = (\varepsilon_{\gamma} + \varepsilon_{\sigma} \kappa) \mathbf{I} + \frac{(1 - \kappa)}{\mathcal{V}_{\gamma}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\sigma}} \mathbf{n}_{\gamma\sigma} \mathbf{b}_{\beta} dA \quad (1.1.36)$$

En la expresión anterior \mathbf{I} es el tensor identidad, $\kappa = k_{\sigma}/k_{\gamma}$ es la razón de conductividades, y \mathbf{b}_{γ} y \mathbf{b}_{β} son los vectores del problema de cerradura y se obtienen de los problemas de valor a la frontera mostrados en las ecuaciones (1.1.40) a (1.1.45) también ya ampliamente discutidas en la literatura (Whitaker 1999). Aquí lo importante es resaltar que los problemas de valor a la frontera del vector de cerradura se resuelven usualmente en una región representativa del medio poroso en estudio y es entonces a través de este vector que parte de la información geométrica de del medio poroso es capturada y llevada a los coeficientes de transporte (1.1.35) y (1.1.36). En la siguiente sección se abordarán algunos detalles de las representaciones geométricas del medio poroso.

1.3.11.6 Representación de la matriz porosa

Usualmente se utiliza una celda representativa del medio poroso que es invariante con la traslación de coordenadas del tipo $\mathbf{r} = \mathbf{r} + \ell_i$, donde \mathbf{r} es un vector de posición y ℓ_i es una longitud característica ($\ell_i \ll r_0$) más pequeña que el radio del volumen promediante y está relacionada con la magnitud $A_{\gamma\omega}/\mathcal{V}$, de tal forma que esta representación sea isotrópica, homogénea con respecto al proceso de difusión. Usualmente dichas representaciones fueron en 2D y consistían en arreglo de geometría simples como arreglos de cuadrados en 2D y 3D, también celdas unitarias para representar anisotropía (Ryan 1983), también se pueden encontrar otro tipo de celdas sencillas como la denominada celda de Chang (Chang 1982) y modificaciones (Ochoa-Tapia, Del Río y Whitaker 1993) y aunque se han realizado modificaciones para tratar de representar medios anisotrópicos (Ochoa Tapia, Stroeve y Whitaker 1994), las celdas tienen la peculiaridad de que son representaciones relativamente sencillas y para nada cercanas a la geometría real del medio poroso.

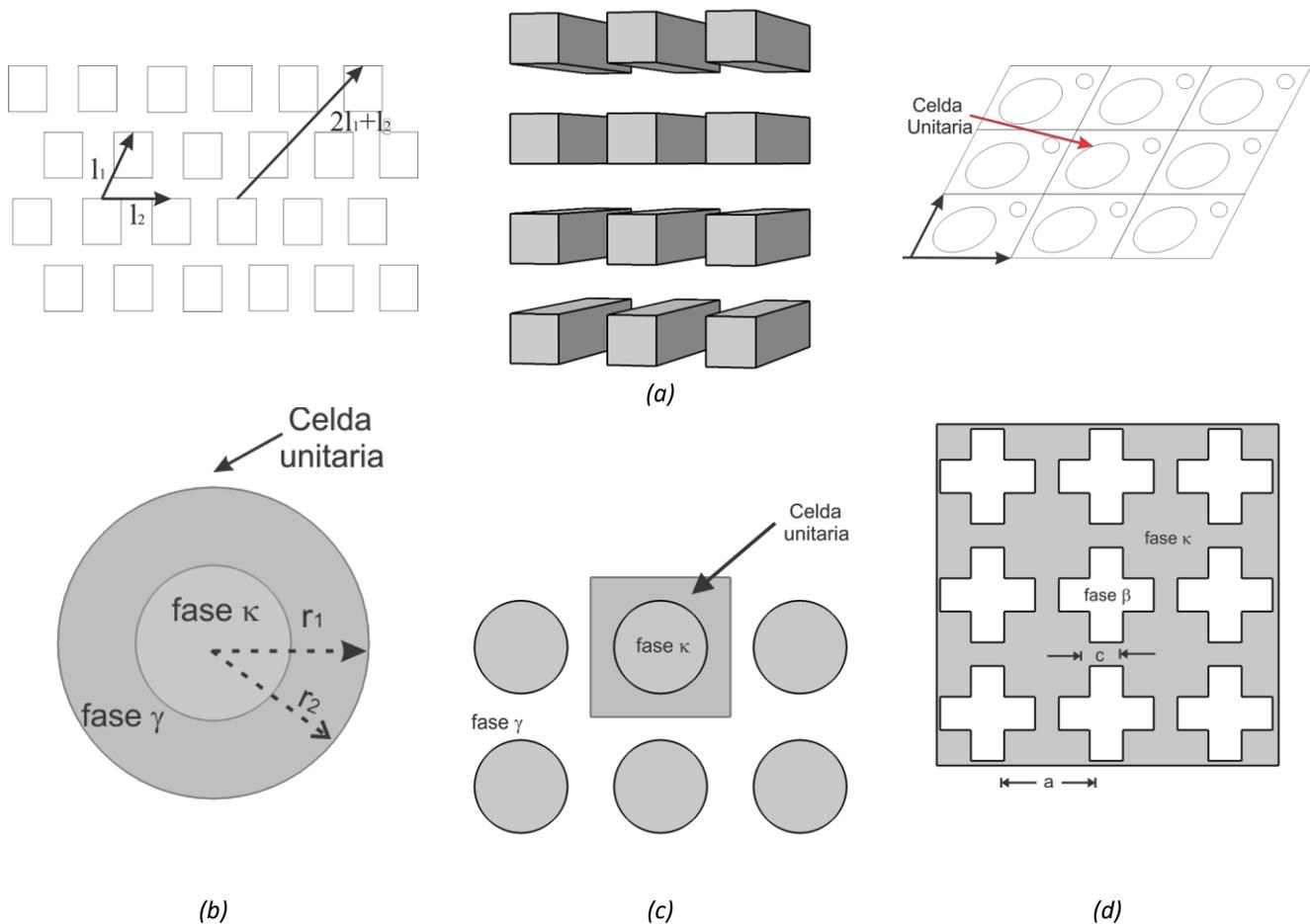


Figura 14. Modelos de representativos de la geometría de medio poroso: (a) (Ryan 1983), (b) (Chang 1982), (c) (Ochoa-Tapia, Del Río y Whitaker 1993) y (d) (Ochoa Tapia, Stroeve y Whitaker 1994)

Debido a la demanda de recursos computacionales, en el pasado se había optado por el uso de las denominadas Celdas unitarias representativas o RUC por sus siglas en inglés (Representative unitary cell), para las cuales, la [Figura 14](#) muestra algunos ejemplos. Hoy en día es posible utilizar una representación más realística de la geometría del medio poroso y esta tarea ha sido realizada en estudio.

1.3.11.7 Transporte de información desde escala poro a escala reactor

A pesar de la simplicidad de las representaciones geométricas, usualmente los valores predichos de los coeficientes efectivos de transporte, son bastante buenos respecto a los valores experimentales. Se atribuye la “buena” predicción a que poco más la información de la fracción hueca pasas por los denominados filtros de la cerradura para el caso de difusión-reacción en una partícula catalítico.

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\kappa}} \mathbf{n}_{\gamma\kappa} \tilde{c}_{A_\gamma} dA = \left\{ \begin{array}{l} \text{Filtro de la} \\ \text{desviación} \\ \text{espacial} \end{array} \right\} \quad (1.1.37)$$

Esta integral sólo permite pasar alguna información desde la ecuación puntual para C_{A_γ} y sus condiciones de frontera hacia la ecuación promedio para $\langle C_{A_\gamma} \rangle^\gamma$, por esa razón se le denomina como filtro. En concreto, para el caso del transporte difusivo, está asociada con la condición de frontera en las entradas del dominio fluido (1.1.38) y la simplificación necesaria para utilizar RUC's (1.1.39), para este último caso, el problema de valor a la frontera para las desviaciones de la concentración, permitiría evaluar \tilde{C}_{A_γ} más una constante aditiva, la cual se puede despreciar, debido a que dicha constante no pasa el filtro (1.1.37).

$$\tilde{c}_{A_\gamma} = \mathcal{H}(\mathbf{r}, t) \quad \text{en } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (1.1.38)$$

$$\tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{r} + \ell_i) = \tilde{c}_{A_\gamma}(\mathbf{r}) \quad \text{para } i = 1, 2, 3.. \quad (1.1.39)$$

1.3.11.8 Problemas de valor a la frontera para la Cerradura

Los coeficientes de transporte requeridos por los balances de materia y energía de medio efectivo, se

obtienen a partir de la solución de los problemas de cerradura respectivos. El problema de cerradura para el problema de transporte de materia con reacción pseudo-homogéneo es siguiente:

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\gamma = 0 \quad (1.1.40)$$

con las siguientes condiciones de frontera:

$$-\mathbf{n}_{\gamma\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma = \mathbf{n}_{\gamma\sigma} \quad \text{en } \mathcal{A}_{\gamma\sigma} \quad (1.1.41)$$

$$\mathbf{b}_\gamma(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}_\gamma(\mathbf{r}) \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1.42)$$

A continuación se presenta aquí el problema de cerradura para el problema de energía:

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\gamma^* = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{b}_\sigma = 0 \quad (1.1.43)$$

con las siguientes condiciones de frontera:

$$\mathbf{b}_\gamma^* = \mathbf{b}_\sigma; \quad -\mathbf{n}_{\gamma\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma^* = -\mathbf{n}_{\gamma\sigma} \cdot \kappa \nabla \mathbf{b}_\sigma + \mathbf{n}_{\gamma\sigma} (1 - \kappa) \quad \text{en } \mathcal{A}_{\gamma\sigma} \quad (1.1.44)$$

$$\mathbf{b}_\gamma^*(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}_\gamma^*(\mathbf{r}); \quad \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r}) \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots \quad (1.1.45)$$

donde \mathbf{b}_γ son los vectores de cerradura para los problemas de transporte de materia y energía (\mathbf{b}_γ^* , \mathbf{b}_σ). Como puede observarse, para el caso de materia, el vector sólo está definido en la fase fluida del catalizador y para el caso de energía están definidos tanto para la fase fluida (\mathbf{b}_γ^*), como para la fase sólida (\mathbf{b}_σ). En el establecimiento del problema de valor a la frontera de la cerradura, se pueden mencionar dos pasos i) la obtención de las ecuaciones diferenciales para las desviaciones de la concentración y de temperatura a partir de la resta de las ecuaciones locales puntuales (1.1.32) a (1.1.34) y las ecuaciones promedio y su posterior simplificación y ii) y dada la naturaleza lineal del problema de valores a la frontera de las desviaciones, se propone una solución (1.1.46) en términos de las fuentes de campo que aparecen en dicho problema de valores a la frontera .

$$\tilde{c}_A = \mathbf{b}_\gamma \cdot \nabla \langle c_{A_\gamma} \rangle_x^\gamma \Big|_x + S_\gamma \langle c_{A_\gamma} \rangle_x^\gamma \Big|_x + \psi_\gamma \quad (1.1.46)$$

Aquí S_γ, ψ_γ son dos escalares que se obtienen a partir de sus propios problemas de valor a la fronteras, sin embargo S_γ no se utiliza para evaluar los coeficientes efectivos de transporte (ecuaciones (1.1.35) y (1.1.36)) y ψ_γ no pasa el filtro (1.1.37); por esa razón no se escriben dichos problemas de valor a la frontera.

1.4 Planteamiento del Problema

Se realiza el modelado multiescala en CFD de los fenómenos de transporte de materia y energía de los fenómenos que tienen lugar en un TBR a dos diferentes escalas de longitud: (1) escala a nivel de poro de una partícula catalítica, (2) escala a nivel partícula catalítica y (3) escala a nivel clúster de catalizadores o región representativa de un lecho empacado.

A escala de poros de la matriz catalítica se desea saber qué efecto tienen la representación geométrica de la estructura porosa del catalizador sobre los coeficientes efectivos de transporte, sobre el comportamiento cinético y térmico de una partícula catalítica en donde tiene lugar una reacción de HDS de gasóleo ligero y finalmente sobre la eficiencia de la reacción, es decir, sobre el factor de efectividad. Por lo que se utilizan los resultados de la metodología del volumen promediante, para realizar la evaluación de los coeficientes de difusividad y conductividad efectiva a partir de una representación “realística” de una matriz porosa, proveniente de una micrografía de un medio poroso; estos resultados se comparan con los obtenidos al utilizar modelos representativos periódicos de la estructura porosa (RUC's). Se resuelven los balances locales de materia y energía (difusión y conducción con reacción y generación de energía por reacción en la superficie catalítica) válidos en cada fase para un modelo geométrico de un catalizador construido a través acoples del modelo realístico con el que se evaluaron los coeficientes efectivos (modelo heterogéneo) y se obtienen los campos de concentración, temperatura y se evaluaron los factores de efectividad.

A nivel de una partícula catalítica se desea determinar el efecto, a través de los coeficientes efectivo de transporte, de la representación geométrica de la microestructura porosa de catalizador sobre el comportamiento cinético, el comportamiento térmico, así como la eficiencia de la reacción en una partícula catalítica en el que tiene lugar una reacción de HDS de gasóleo ligero, por lo que se resuelven los balances volumétricamente promediados de materia y energía (difusión/reacción y conducción/con reacción y generación de energía en todo el dominio del catalizador) válidos en toda la pseudofase que constituye el catalizador, utilizando los valores predichos de los coeficientes efectivos provenientes de las diferentes representaciones geométricas (modelo realístico y RUC's) de la estructura porosa de la partícula catalítica, obteniéndose los campos promedio de concentración y temperatura y el factor de efectividad. Estos resultados se comparan con los obtenidos a partir del análisis a escala poro (modelo heterogéneo).

En cuanto al modelo geométrico de una región representativa del TBR (escala reactor), estamos interesados en: (a) el efecto del modelo de intercambio de fuerzas entre las fases, (b) el efecto de la geometría del catalizador, (c) el efecto de la microestructura transportada escala arriba a través de los coeficientes efectivos de transporte de masa y energía sobre el comportamiento hidrodinámico, cinético y térmico del TBR y (d) también de exploró de manera somera la evaluación de los coeficientes de película de masa y energía.

Para realizar lo anteriormente descrito, se ha desarrollado el modelo en CFD de un reactor de lecho percolado (TBR por sus siglas en inglés) que opera en un régimen de baja interacción el denominado régimen de goteo (Trickle flow regime) y donde tiene lugar una reacción de hidrodesulfurización (HDS) de gasóleo ligero y que sigue una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). El modelo CFD se encuentra dentro de lo que se conoce como el esquema Euleriano-Euleriano; en donde ambas fases fluidas se consideran continuas e inter-penetrantes y donde la distribución de las fases se representa mediante la probabilidad de ocurrencia de cualquiera de las fases en el sistema de múltiples flujos, a través de la fracción volumen ε_g . El modelo incorpora la hidrodinámica de dos fases fluidas, una fase gas (hidrógeno) y una líquida (gasóleo ligero), por lo que se tienen una ecuación continuidad y una de transporte de momento para cada fase fluida.

Por otra parte, la interacción entre las fases es incluida a través de diversos modelos de fuerza interfacial basados en la ecuación de Ergun modificada para tomar en cuenta la presencia de una segunda fase y en términos de coeficientes de Arrastre re-escritos para sistemas multifásicos (S. Mitra 2011): (a) Attou (Attou, Boyer y Ferschneider 1999), (b) Gidaspow (Gidsapow y Ding 1990), O'Brian (Syamlal y O'Brien 1989), Schiller (Schiller y Naumann 1935) y Wen Yu (Wen y Yu 1966). Para el caso del efecto de la geometría del catalizador sobre el comportamiento del TBR se consideraron diversas geometrías de catalizadores: esferas (S), ánuos (A), trilóbulos (T), cilíndricos con cuatro agujeros (HC) y cilíndricos con agujero en forma de cruz (CC).

El modelo CFD estuvo constituido por las ecuaciones promediadas volumétricamente de materia y energía para el dominio de las partículas catalíticas (ω) que forman el lecho empacado en el TBR y para el dominio fluido válida en los espacios intersticiales que deja el lecho catalítico (*pseudofase* λ), ecuaciones (1.1.84) y (1.1.86), y (1.1.83) y (1.1.85) respectivamente. Para llevar la información de la

representación geométrica de la matriz porosa de la partícula catalítica a nivel del TBR, se utilizaron los coeficientes efectivos de difusividad y conductividad térmica evaluados en este trabajo, a partir de los resultados del método del volumen promediante usando la representación realística y diversas las RUC's, y se usan en las ecuaciones de transporte difusivo-reacción y conductivo-generación de energía por reacción en el dominio de las partículas catalíticas. A partir de esto se evalúan los campos de concentración y temperatura en el TBR. Por último se evalúa el efecto de las velocidades del gas (G) y líquido (L) sobre los coeficientes de transporte convectivo de masa ($a_\lambda k_i$) y energía (h_i) a partir de correlaciones encontradas en la literatura, para procesos de HDS (Alvarez y Ancheyta 2008) y (Mederos y Ancheyta 2007).

1.5 Justificación.

Los TBR's son los reactores usados de manera más extensiva en el campo de la industria de refinación del petróleo, más específicamente, en el hidroprocesamiento de combustibles (por ejemplo el hidrot ratamiento, el hidro craqueo). Por lo tanto, estos reactores juegan un papel de gran importancia en el control de la contaminación ambiental. Con el interés actual en la hidrodesulfurización profunda que tiene como finalidad conseguir combustibles con niveles de ~ 10 ppm de azufre, lo anterior debido a la existencia legislaciones ambientales más rigurosas (Wauquier, J. ,2004), y que a su vez obligan a mejorar el comportamiento de los TBR's. Las mejoras en diseño de los TBR's, obligan al mejor entendimiento de lo que tienen lugar en los reactores multifásicos de proceso.

Por otra parte, mientras el escalado de los TBR's en el procesamiento del petróleo para una alimentación muy bien caracterizada de petróleo crudo está probablemente bien establecida como propiedad industrial patentada (aun así está basada en heurísticas y no totalmente científicamente fundamentadas), la predicción *a priori* del comportamiento de los TBR's o escalado de reactores de laboratorio para una nueva alimentación es todavía considerada como riesgosa y por lo tanto no considerada como confiable para el diseño. Una razón para esto es que, a pesar de décadas de esfuerzos de investigaciones, los procesos de transporte en los TBR's no están completamente entendidos y no totalmente cuantificados. También hay un acoplamiento muy fuerte entre las reacciones y la hidrodinámica, lo que hace que los modelos sean altamente no lineales y acoplados. Por lo tanto, una forma de abordar estas dificultades en el modelado de los TBR's es primero, mediante la evaluación de los parámetros hidrodinámicos y el

posterior acople de estos parámetros con la reacción para el diseño global de un TBR comercial.

Por otra parte, en años recientes, debido al crecimiento del poder computacional y el desarrollo de las técnicas de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) y su uso extensivo en aplicaciones de modelamiento de flujos multifásicos (A. R. Atta 2007), (Gunjal, Ranade y Chaudhari 2003), (Y. Jiang, M. R. Khadilkar, y otros 2002b) y (Y. Jiang, M. R. Khadilkar, y otros 2002a), las técnicas de CFD se pueden utilizar para mejorar el entendimiento de los TBR's y en concreto en este trabajo, para explorar algunos detalles que como se discutió en el estado del arte, aún requieren de mayor investigación, como lo son: (1) el efecto que tienen la representación geométrica de la estructura porosa del catalizador sobre los coeficientes efectivos de transporte, sobre el comportamiento cinético y térmico de una partícula catalítica, (2) el efecto de la representación geométrica de la microestructura porosa de catalizador sobre el comportamiento cinético, el comportamiento térmico, así como la eficiencia de la reacción en un catalizador, (3) el efecto del modelo de intercambio de fuerzas entre las fases, (4) el efecto de la geometría del catalizador, (5) el efecto de la microestructura transportada escala arriba a través de los coeficientes efectivos de transporte de masa y energía sobre el comportamiento hidrodinámico, cinético y térmico del TBR y (6) también de exploró de manera somera la evaluación de los coeficientes de película de masa y energía. Con el análisis de los aspectos mencionados, se pretende conseguir un mejor entendimiento de los fenómenos que tienen lugar en en los TBR's en diferentes escalas de longitud.

1.6 Hipótesis

Es posible mediante un análisis multiescala mejorar el entendimiento de los fenómenos de transporte que tienen lugar de manera paralela escala abajo y escala arriba en un TBR, mediante información proveniente del comportamiento hidrodinámico a escala de un clúster de catalizadores o una sección representativa del reactor.

1.7 Objetivos Generales

Generar un modelo de distribución de las fases alrededor de una partícula catalítica, mediante un modelo hidrodinámico ya sea a escala de un clúster de partículas o bien a escala reactor, determinando el efecto de las resistencias internas y externas a la transferencia de materia y energía en los catalizadores sobre el factor de efectividad en una partícula catalítica que trabaja en condiciones típicas de un proceso de HDS.

1.8 Objetivos Particulares

- Evaluar los coeficientes efectivos de transporte a la transferencia de materia y energía para una partícula catalítica, mediante las herramientas del método del volumen promediado utilizando los modelos simplificados de celdas unitarias periódicas representativas y mediante un modelo más realista de la estructura del medio poroso y realizar la sucesiva comparación.
- Determinar el efecto de las resistencias internas y externas a la transferencia de materia y energía sobre el factor de efectividad en una partícula catalítica que trabaja en condiciones típicas de un proceso de HDS.
- Determinar la equivalencia entre los modelos pseudo-homogéneo y el modelo heterogéneo para descripción del transporte de materia y energía y la sucesiva evaluación de los factores de efectividad.
- Generar un modelo de distribución de las fases alrededor de una partícula catalítica (eficiencia de mojado), mediante un modelo un modelo hidrodinámico ya sea a escala de un clúster de partículas o bien a escala reactor.
- Evaluación de los coeficientes películas para la transferencia de masa y energía para el transporte entre las fases fluidas alrededor de una partícula catalítica.

1.9 Metodología

1.9.1 Modelo cinético del proceso de HDS.

El modelo cinético implementado es tomado de los trabajos de Botchwey y colaboradores (Botchwey 2010) y corresponde a una cinética del tipo de Langmuir-Hinshelwood/Hougen-Watson (*LHHW*) para un proceso de Hidrodesulfurización (HDS) de Gasóleo ligero (LGO) que utiliza un catalizador de Nickel-Tungsteno. En dicho modelo se considera las especies sulfuradas, y el hidrógeno se adsorben en dos sitios activos diferentes.

La expresión de velocidad de reacción y los parámetros de dicha expresión se muestra a continuación:

$$\langle r_A \rangle^\omega = \frac{k \langle C_{A_w} \rangle^\omega \langle P_{H_2} \rangle^\omega}{\left(1 + K_A \langle C_{A_w} \rangle^\omega\right) \left(1 + K_H \langle P_{H_2} \rangle^\omega\right)} \quad (1.1.47)$$

Los valores de los parámetros cinéticos como la constante de reacción $k(T)$ y las constantes de equilibrio de adsorción de las especies sulfuradas $k_A(T)$ y del hidrógeno $k_H(T)$ para dicha expresión, provistos por el mismo autor se muestran en la [Tabla 3](#):

Tabla 3. Parámetros cinéticos experimentales para el modelo de HDS (Bothwey 2010)

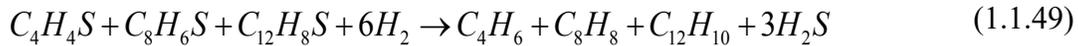
$k = k_0 e^{(-E/RT)}$	$[hr / Pa]$	$k_A^0 = 5.66 \times 10^3$	$[ppm^{-1}]$
$k_0 = 0.53$	$[hr / Pa]$	$Q_A = -60.96$	$[J / mol]$
$E_a = 65.95 \times 10^{-3}$	$[J / mol]$	$k_H^0 = 1.01 \times 10^8$	$[Pa^{-1}]$
$K_A = k_A^0 e^{(Q_A/RT)}$	$[ppm^{-1}]$	$Q_H = -179.76$	$[J / mol]$
$K_H = k_H^0 e^{(Q_H/RT)}$	$[Pa^{-1}]$	$L^n = 2$	$[hr^{-1}]$

Se consideró que el modelo expresado en (1.1.47) es una expresión válida en todo el dominio del catalizador, es decir, considerando al medio poroso constituyente del catalizador como una pseudofase. De lo anterior se entiende que las variables que aparecen en el modelo cinético son variables promedio. Por otra parte, la expresión cinética fue adaptada de la obtenida para el medio pseudohomogéneo y la expresión que relaciona la velocidad válida en todo el catalizador (reacción volumétrica) con la velocidad superficial en la interface fluido-catalizador de los poros del catalizador es la siguiente:

$$r_A = a_v \langle r_A \rangle^y \quad (1.1.48)$$

Donde $a_v = \mathcal{A}_{\gamma\sigma} / \mathcal{V}$ es la razón entre el área interfacial fluido-sólido y el volumen del catalizador (Whitaker 1999). El parámetro a_v fue evaluado a partir de la nuestra propuesta de modelo geométrico de la matriz porosa mostrada en la [Figura 19d](#) y el valor determinado es ($a_v = 114.587 m$).

Para modelar las especies sulfuradas se consideró una mezcla equimolar de Tiofeno, Benzotiofeno y Dibenzotiofeno que sigue la siguiente reacción global de hidrodesulfurización:



1.9.2 Geometría del medio poroso.

De acuerdo a algunos trabajos basados en el método del volumen promediante (J. Ochoa Tapia, Diffusion and reaction in heterogeneous media 1989), (Ochoa Tapia, Whitaker y del Río 1993), (Ochoa Tapia, Stroeve y Whitaker 1994) y (Whitaker 1999); una representación sencilla de la geometría de la microestructura de la matriz porosa de la partícula catalítica es suficiente para capturar la información indispensable que debe ser transportada escala arriba en términos del transporte de materia y energía. De hecho, según estos desarrollos, la información que logra pasar el denominado “filtro difusivo”, es apenas poco más que la fracción hueca del medio poroso y para el caso de que $k_\sigma / k_\beta \approx 1$, algunos detalles del contacto partícula-partícula pasan por el filtro conductivo.

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \int_{A_{\gamma\sigma}} \mathbf{n}_{\gamma\sigma} \tilde{c}_A^\gamma dA = \left\{ \begin{array}{l} \text{filtro de} \\ \text{desviación} \\ \text{espacial} \end{array} \right\} \quad (1.1.50)$$

En los desarrollos mencionados es común el uso de geometrías simples, construidas con características de simetría, de tal forma que pueda implementarse el concepto de periodicidad en la descripción geométrica de la matriz porosa ([Figura 15](#)), característica que es conveniente en términos de la cantidad de esfuerzo de cálculo invertido; a dichas representaciones simplificadas se les denominan Celdas unitarias representativas (o RUC por sus siglas en inglés).

1.9.2.1 Modelo simplificado de la estructura porosa.

Con fines de comparación y de verificación de la suposición de que una geometría simplificada es suficiente para capturar la información geométrica en el transporte de masa y energía, en este trabajo se construyeron tres diferentes tipos de celdas unitarias representativas, RUC cuadrangular centrada

(RUC CC), RUC Cuadrangular alternada (RUC CA) y RUC rectangular alternada (RUC RA).

La [Figura 15](#) muestra todos los modelos representativos de la matriz porosa y los detalles geométricos necesarios para su construcción. Los modelos de celda, se ajustaron para satisfacer con valores típicos de los sistemas de HDS, tales como el diámetro de poro $d_p = 20 - 250 \text{ nm}$ (Rana, y otros 2006), (Muramatsu, y otros 1989) y porosidad $0.3 \leq \varepsilon_\gamma \leq 0.6$ (Ranade, Chaudhari y Gunjal 2011) de los catalizadores utilizados en la literatura. Para fines de nuestro trabajo, se seleccionaron los valores de $d_p = 2.5 \times 10^{-9} \text{ m}$ y $\varepsilon_\gamma = 0.5465$, los cuales se seleccionaron por fines de comparación con el modelo realístico de la estructura porosa.

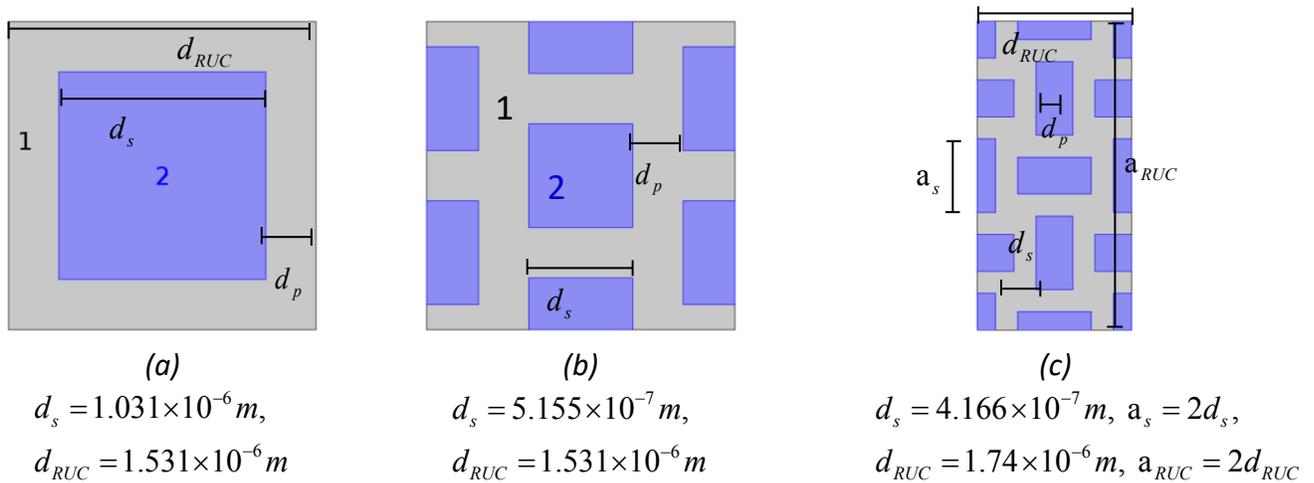
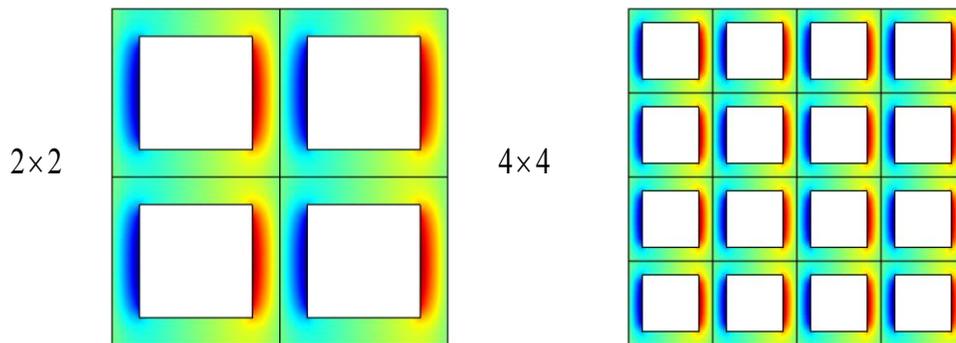


Figura 15. Se muestra los detalles de construcción de las diferentes RUC's, (a) RUC CC, (b) RUC CA y (c) RUC RA. Aquí los dominios líquido y sólido están indicados por los números 1 y 2 respectivamente y donde d_s es la longitud de la partícula sólida, d_p es el diámetro de poro y d_{RUC} es la longitud de la RUC.



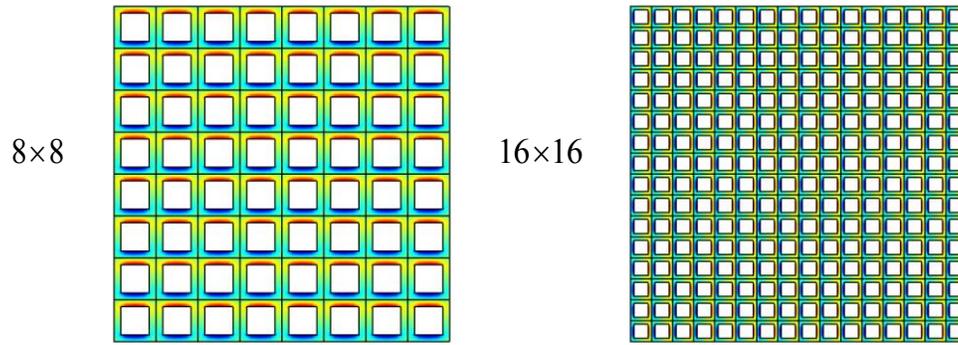


Figura 16. Acoples realizados con la RUC-CC

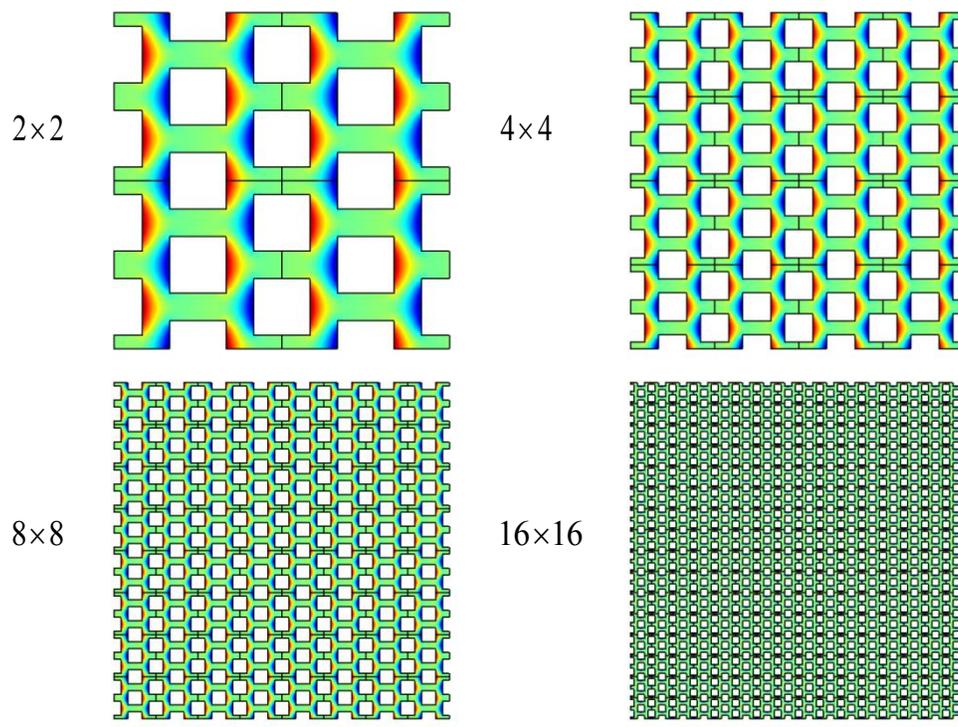


Figura 17. Acoples realizados con la RUC CA

También se realizaron una serie de acoples con la finalidad de verificar lo mencionado en la literatura, respecto a que una celda unitaria es suficiente para capturar la estructura porosa del medio y que no se requiere de reproducir una mayor fracción en tamaño de la matriz porosa a partir de la celda unitaria (Whitaker 1999). Las [Figuras 16](#), [17](#) y [18](#) muestran los acoples realizados con las diferentes RUC's.

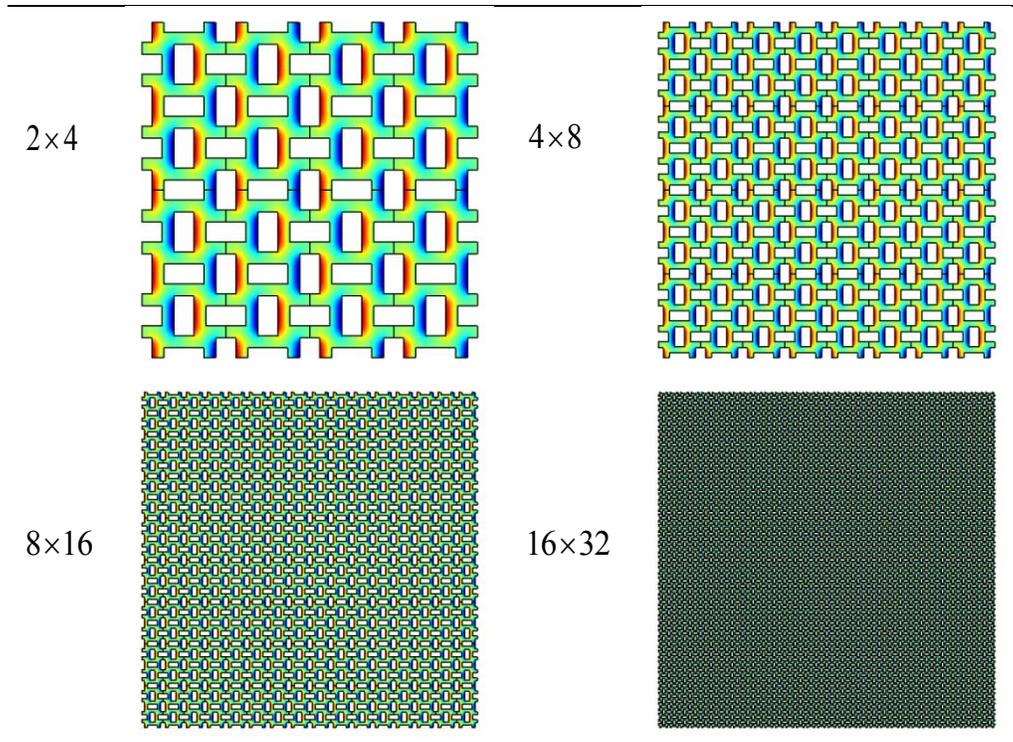
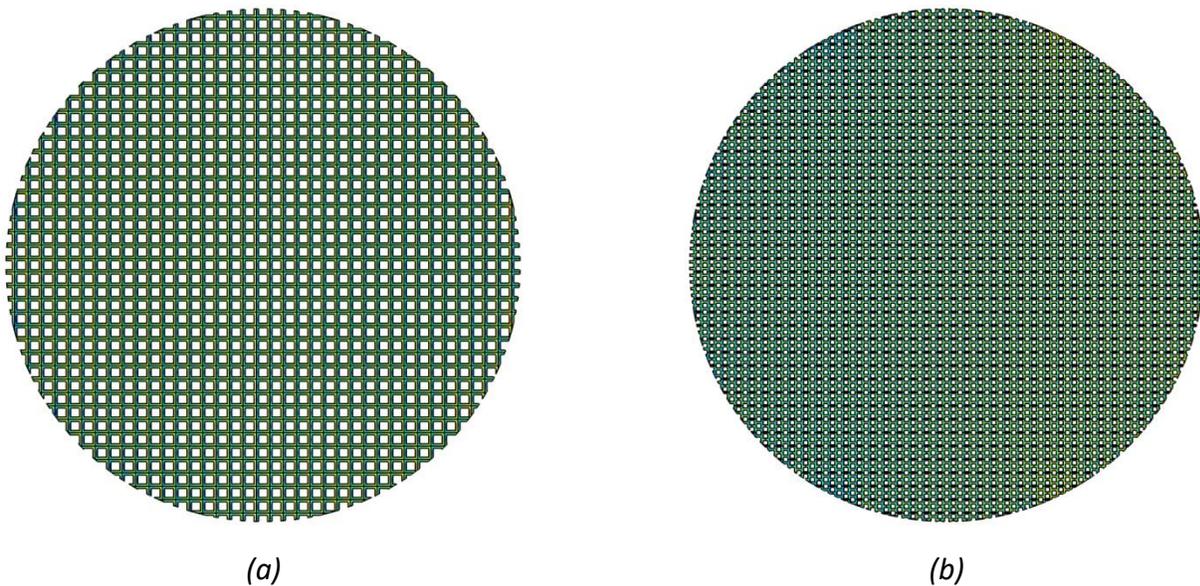


Figura 18. Acoples realizados con la RUC RA

Para analizar el efecto de la simplificación incorporada a través de la condición de periodicidad, también se implementaron modelos de partículas catalíticas completas construidas con las diferentes RUC's. La [Figura 19](#) muestra los modelos geométricos de la microestructura porosa de los catalizadores completos, en donde la geometría de la microestructura porosa se construyó a partir de las diversas RUC's.



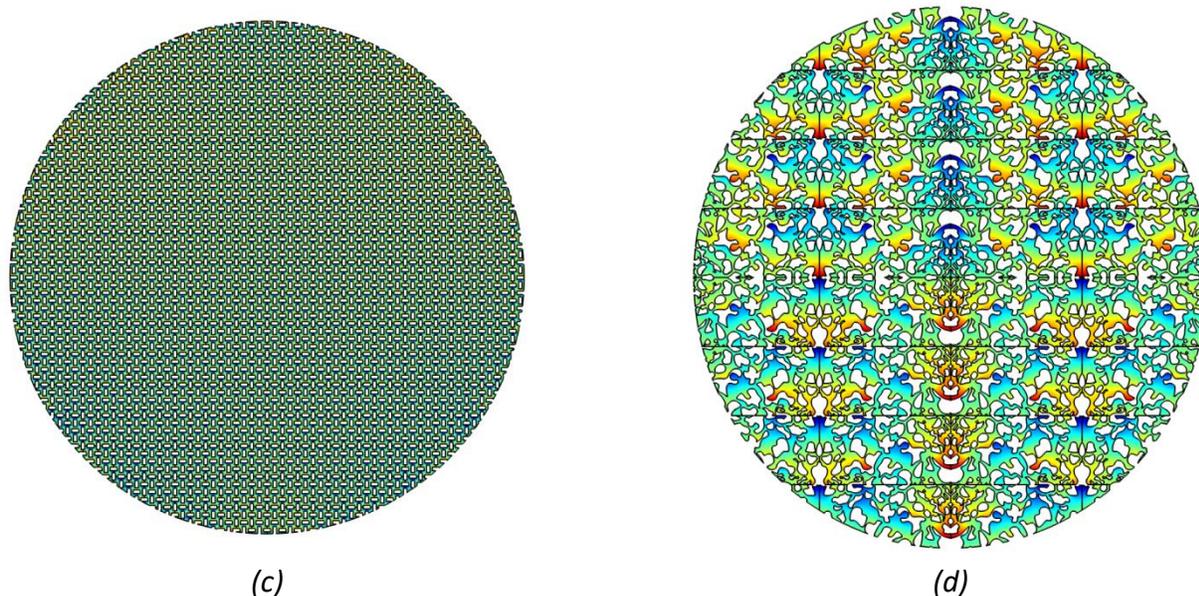


Figura 19. Se muestra los modelos geométricos de la matriz porosa de una partícula catalítica completa construida a partir de las diversas RUC's, (a) RUC CC, (b) RUC CA y (c) RUC RA. El catalizador tiene un diámetro de 1 mm y los valores mencionados de $d_p = 2.5 \times 10^{-9} \text{ m}$ y $\varepsilon_\gamma = 0.5465$. La figura 5d muestra la construcción del denominado "Modelo geométrico realístico" de la matriz porosa construida a partir de un micrografía y cuyos detalles se abordan en la sección 7.3.

1.9.2.2 Modelo realístico de la estructura porosa.

En este trabajo de investigación, es de interés el determinar el efecto de una representación geométrica más realística de la microestructura de la matriz porosa sobre (a) el transporte de materia con reacción y transporte de energía con generación debida a la reacción en una partícula catalítica, (b) el factor de efectividad isotérmico y no isotérmico en el catalizador, (c) sobre los coeficientes efectivos de transporte difusivo y conductivo del catalizador y (d) el transporte de materia y energía escala arriba en el reactor de HDS, esto es, a nivel de un clúster de partículas catalíticas. Dado lo anterior, se procedió a la construcción de un "modelo geométrico realístico" de la matriz porosa de una partícula catalítica (Figura 19d), para ello se recurrió al modelo vectorizado de la micrografía de un medio poroso real estudiado en la literatura (Sirivithayapakorn y Keller 2003). Dicho modelo se adaptó buscando que satisficiera con los valores para los parámetros $d_p = 2.5 \times 10^{-9} \text{ m}$ y $\varepsilon_\gamma = 0.5465$, que entran dentro de los valores típicos encontrados en los procesos de HDS. Es importante hacer notar que en la construcción de la geometría se seleccionó al azar un poro como representativo y se utilizó para escalar todo el modelo con la finalidad de que dicho poro representativo tuviese $d_p = 2.5 \times 10^{-9} \text{ m}$. Al modelo construido a partir de este

procedimiento, se le determinaron las fracciones de área para cada fase y se determinó que dicho modelo tenía como fracción de los poros $\varepsilon_p = 0.5465$ y con este valor, se construyeron los modelos de las RUC's.

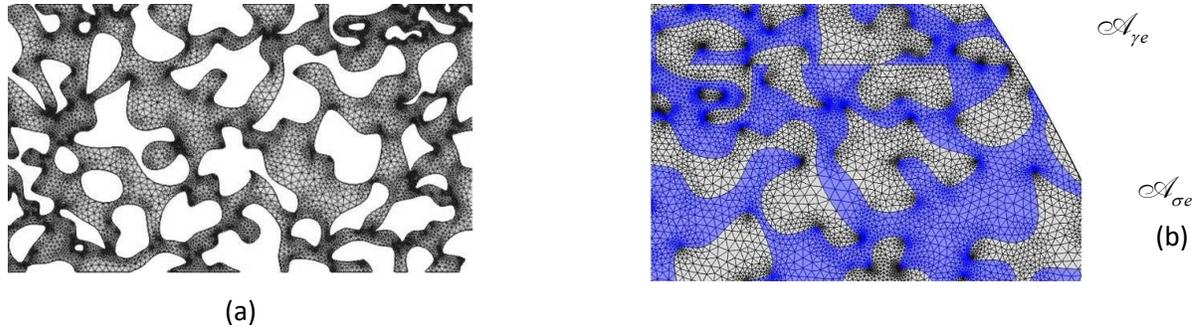


Figura 20. Muestra (a) una micrografía vectorizada de un modelo de distribución de poros y (b) una visión parcial del modelo geométrico a escala 4:1 de una partícula catalítica mostrando ambas fases, construido a partir de modelo de realístico.

La [Figura 20a](#) muestra el modelo vectorizado de la micrografía de un medio poroso real ajustado a $d_p = 2.5 \times 10^{-9} \text{ m}$ de acuerdo al procedimiento descrito, mientras la [Figura 20b](#) muestra una visión parcial del modelo geométrico del catalizador usando el modelo geométrico realístico a la escala 4:1 e incorporando ambas fases.

Por otra parte, debido a que siempre están presentes las restricciones de cómputo y de memoria RAM, se decidió construir dos modelos geométricos realísticos de distribución de poros en la partícula catalítica; un modelo a escala de 2:1 respecto a la escala real y otro a escala 4:1. Con ambos modelos se evaluaron los campos de los vectores de cerradura para el problema de difusión reacción y con estos el coeficiente de difusividad efectiva \mathcal{D}_{eff} .

A partir de los resultados obtenidos se concluyó que era suficiente trabajar con el modelo 4:1, ya que se obtuvieron esencialmente los mismos resultados con ambos modelos.

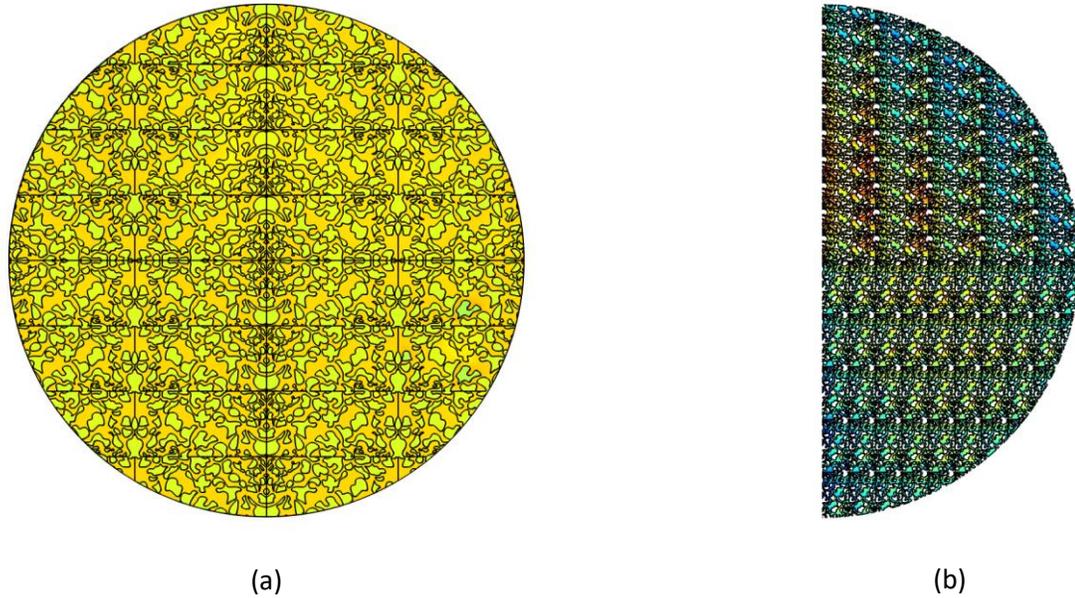


Figura 21. Muestra (a) un modelo de catalizador con modelo geométrico realístico incluyendo ambas fases y con una escala 4:1, y (b) una vista parcial del modelo de catalizador con modelo geométrico realístico incluyendo sólo la fase fluida y con una escala 2:1.

La [Figura 21a](#) muestra el modelo geométrico realístico adaptado para una escala 4:1 e incorporando los dominios sólido (σ) y fluido (γ). [La Figura 21b](#) muestra la mitad derecha del modelo geométrico realístico adaptado para una escala 2:1, dicho modelo sólo incluye la matriz de poros, esto es, sólo la fase fluida está incluida. Respecto a esto último, cabe señalar que mediante el procedimiento descrito en la sección 7.2.2, esto es, mediante acoples del modelo de la [Figura 20a](#) se obtiene el modelo geométrico para matriz de poros, es decir, para el dominio fluido en todo el catalizador; por lo que para obtener el dominio de la matriz sólida del catalizador se recurrió a operaciones primitivas y lógicas, como suma, resta, intersección, etc., que están disponibles en la herramienta de dibujo del software usado en nuestra simulaciones en CFD.

1.9.3 Evaluación de los coeficientes efectivos de transporte.

Una manera teórica de evaluación de los coeficientes efectivos de transporte difusivo y conductivo para el transporte es a través de los resultados del Método del Volumen Promediante (Whitaker 1999), (Brenner 1980) y (Kim, Ochoa y Whitaker 1987); tales estudios sugieren la dependencia de tales coeficientes con la estructura porosa.

Las expresiones que nos permite evaluar los coeficientes efectivos de transporte, obtienen los vectores de cerradura \mathbf{b}_γ y \mathbf{b}_β a partir de los problemas de valor a la frontera (PVF's) que se muestran en las ecuaciones (1.1.40) a (1.1.45). Dichos PVF son el resultado (a) del proceso de promediado volumétrico o alisamiento espacial de las ecuaciones locales de transporte de materia y energía con reacción y generación de masa y energía debido a la reacción química para las fases individuales, ecuaciones (1.1.32), y (1.1.51) a (1.1.59); (b) la descomposición de escalas (Gray, A derivation of the equation for multi-phase transport 1975) mostrada en la ecuación (1.1.26) de las ecuaciones locales de transporte y (c) una propuesta de solución para el problema del campo de desviaciones \tilde{c}_{A_γ} , expresada en función de los términos fuente (que originan el campo de las desviaciones) que aparecen durante la obtención del problema de valores a la frontera para la cerradura.

Las expresiones matemáticas para evaluar la difusividad efectiva \mathcal{D}_{eff} y la conductividad térmica \mathbf{K}_{eff} (Whitaker 1999).

$$\mathbf{D}_{eff} = \mathcal{D}_\gamma \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\sigma}} \mathbf{n}_{\gamma\sigma} \mathbf{b}_\gamma dA \right) \quad (1.1.35)$$

$$\frac{\mathbf{K}_{eff}}{k_\gamma} = (\varepsilon_\gamma + \varepsilon_\sigma \kappa) \mathbf{I} + \frac{(1-\kappa)}{\mathcal{V}_\gamma} \int_{\mathcal{A}_{\gamma\sigma}} \mathbf{n}_{\gamma\sigma} \mathbf{b}_\beta dA \quad (1.1.36)$$

donde κ es la razón de las conductividades del sólido de la matriz sólida del catalizador y la fase fluida que llena los poros (k_σ/k_γ), \mathbf{I} el tensor identidad y ε_σ la fracción volumen de la fase sólida que del catalizador.

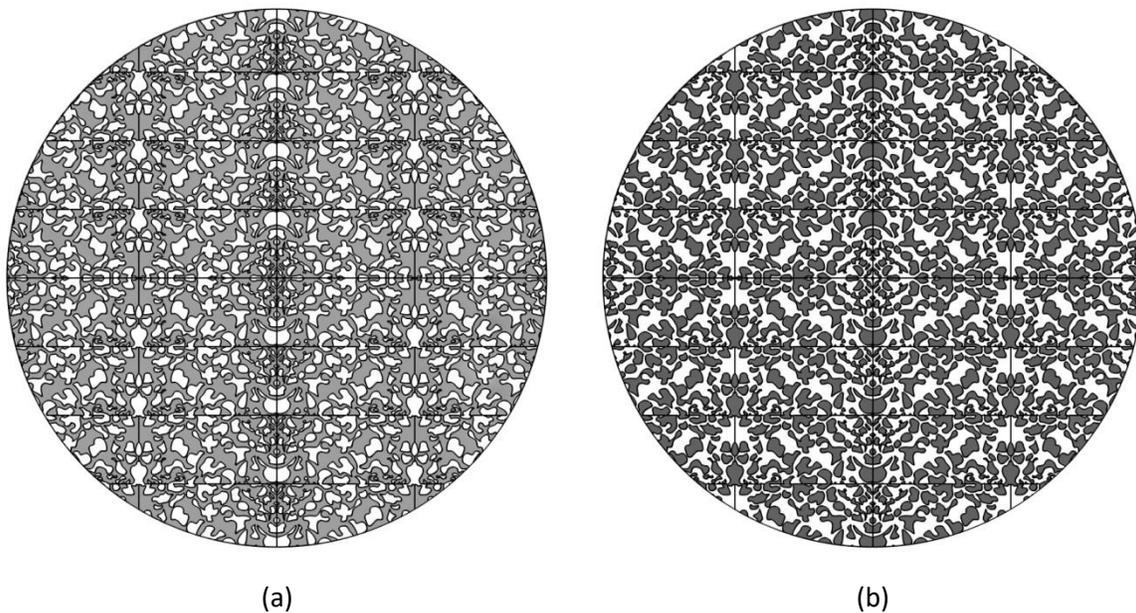
1.9.4 Simulación de transporte de materia y energía de la partícula catalítica (Modelo Heterogéneo).

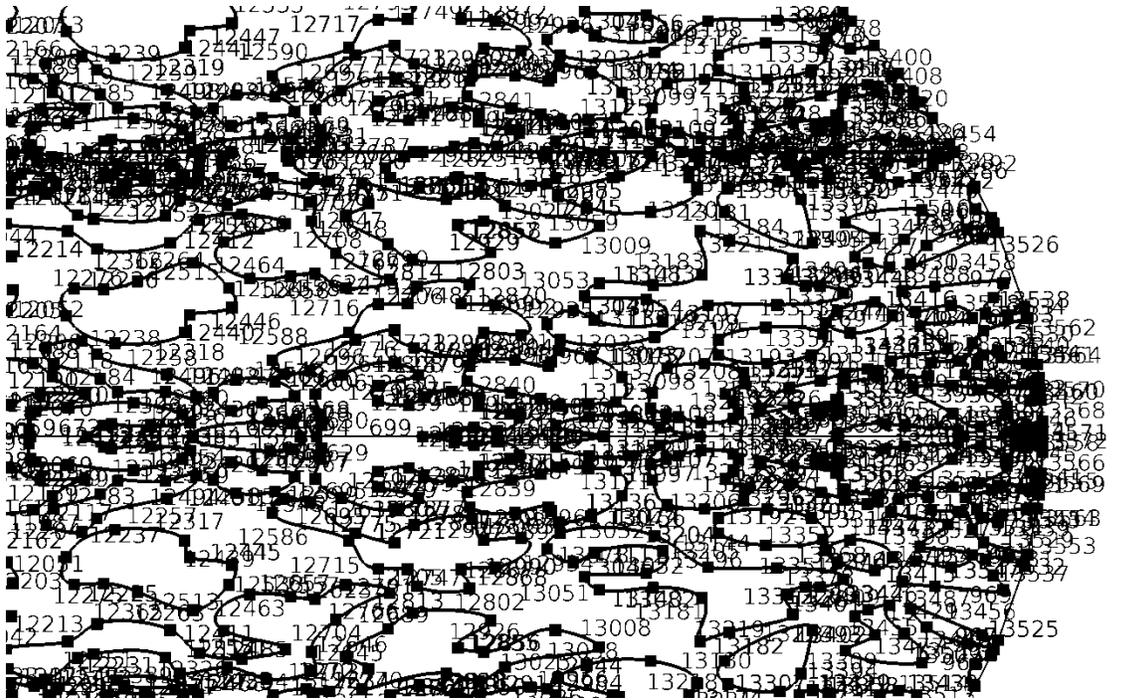
Como parte de los objetivos de este trabajo se desea comparar el comportamiento del transporte de materia y energía en una partícula catalítica bajo condiciones de un proceso de HDS para un modelo de transporte pseudohomogéneo y un modelo de transporte heterogéneo. En este apartado se describe el modelo heterogéneo de transporte de energía y materia con generación de materia y energía debida a una reacción de HDS en una partícula catalítica esférico.

1.9.4.1 Modelo heterogéneo de transporte de materia con reacción en una partícula catalítica esférica

En el caso del transporte de materia para el modelo heterogéneo, en donde se distinguen la fase sólida y la fase fluida que constituyen el medio poroso del catalizador, sólo es necesario considerar el transporte de materia en el dominio fluido ya que la fase sólida se considera impermeable y que contribuye al comportamiento del transporte de materia en el dominio fluido mediante dos formas distintas: (a) a través de lo intrincado de la geometría de la interface fluido-sólido \mathcal{A}_{σ} (asociado aspectos como la tortuosidad y el factor de constricción) y (b) debido a que en el área interfacial \mathcal{A}_{σ} tiene lugar la reacción química superficial.

La [Figura 22a](#) y [22b](#) muestra los detalles geométricos de los dominios fluido y sólido respectivamente, mientras que la compleja interface solido-fluido que separa a ambas fases y en la que se asume tiene lugar la reacción de HDS se muestra en la [Figura 22c](#).





(c)

Figura 22. Muestra (a) una geometría realística del dominio fluido en el catalizador; (b) una geometría realística del dominio sólido en la partícula catalítica, ambos modelos con escala y (c) una vista parcial de la geometría realística del área interfacial $\mathcal{A}_{\sigma\gamma}$ entre los dominios sólido y fluido en el catalizador con escala 4:1

La ecuación de transporte para el transporte del fluido que llena los poros del catalizador, sólo contempla el transporte difusivo:

1.9.4.1.1 Transporte de Materia

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_\gamma \nabla C_A^\gamma) = 0 \quad \text{en la fase } \gamma \quad (1.1.32)$$

La expresión anterior es una ecuación diferencial ordinaria homogénea de segundo orden, y lo que origina el campo de concentraciones en el catalizador, son las dos condiciones no homogéneas en las fronteras. El primer término fuente del campo “source” para el campo de la concentración en el dominio fluido que llena los poros del catalizador, es la reacción superficial en el área interfacial fluido-sólido $\mathcal{A}_{\sigma\gamma}$, representado por la ecuación (1.1.51), que indica que todo lo que llega por difusión a la interface $\mathcal{A}_{\sigma\gamma}$ desde el dominio fluido en los poros, reacciona siguiendo una cinética de LHHW para un proceso

de HDS (1.1.47). El segundo término fuente del campo implica que la concentración en las entradas al dominio fluido en la superficie del catalizador $\mathcal{A}_{e\gamma}$ es igual a la concentración en el seno de la fase en el reactor (1.1.52); esto implica que se desprecian las resistencias externas a la transferencia de materia.

1.9.4.1.2 Condiciones de Frontera para el transporte heterogéneo de materia

$$-\mathbf{n}_{\gamma\kappa} \cdot \left(\mathcal{Q}_{\gamma} \nabla C_A^{\gamma} \right) = r_A \quad \text{en } \mathcal{A}_{\sigma\gamma} \quad (1.1.51)$$

$$C_A^{\gamma} = C_A^{\gamma} \Big|_s \quad \text{en } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (1.1.52)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\sigma} \cdot \left(D_{\gamma} \nabla C_A^{\gamma} \right) = 0 \quad \text{en } \mathcal{A}_{\gamma e} \Big|_{X=0} \text{ y } \mathcal{A}_{\gamma e} \Big|_{Y=0} \quad (1.1.53)$$

1.9.4.1.2 Transporte de energía

En cuanto al transporte de energía en la partícula catalítica, también es del tipo molecular o conductivo, pero a diferencia del transporte de materia en donde el dominio sólido es una barrera física para el transporte de materia (sólido impermeable), la transferencia de energía no tiene esa restricción, por lo que para el transporte de energía se deben considerar ambas fases:

$$-k_{\gamma} \nabla^2 T_{\gamma} = 0 \quad \text{en la fase } \gamma \quad (1.1.33)$$

$$-k_{\sigma} \nabla^2 T_{\sigma} = 0 \quad \text{en la fase } \sigma \quad (1.1.34)$$

1.9.4.1.3 Condiciones de Frontera para el transporte heterogéneo de energía

Las condiciones de frontera para la ecuación de transporte de energía para sistema heterogéneo son análogas a las ecuaciones de transferencia de materia, con la salvedad de que en la interface sólido líquido sí se presenta transporte de energía y en consecuencia se tiene que incluir condiciones de frontera para las dos fases, dichas condiciones Para la ecuación de transporte de la fase fluida (*fase γ*) están dadas por:

$$-\mathbf{n}_{\gamma\sigma} \cdot \left(k_{\gamma} \nabla T_{\gamma} \right) = -(-\Delta H) r_A \quad \text{en } \mathcal{A}_{\gamma\sigma} \quad (1.1.54)$$

$$T_{\gamma} = T_{\gamma} \Big|_s = T_b \quad \text{en } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (1.1.55)$$

$$-\mathbf{n}_{\gamma\sigma} \cdot (k_{\gamma} \nabla T_{\gamma}) = 0 \quad \text{en } \mathcal{A}_{\gamma e}|_{X=0} \text{ y } \mathcal{A}_{\gamma e}|_{Y=0} \quad (1.1.56)$$

En la expresión anterior $\mathcal{A}_{\gamma e}$ es el área de entrada al dominio fluido mostrado en la [Figura 20b](#). Por otra parte, para la ecuación de transporte de la pseudofase sólida (*fase σ*) se tienen las siguientes condiciones de frontera:

$$-\mathbf{n}_{\sigma\gamma} \cdot (k_{\sigma} \nabla T_{\sigma}) = -\mathbf{n}_{\gamma\sigma} \cdot (k_{\gamma} \nabla T_{\gamma}) \quad \text{en } \mathcal{A}_{\gamma\sigma} \quad (1.1.57)$$

$$T_{\sigma} = T_{\gamma}|_s = T_b \quad \text{en } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (1.1.58)$$

$$-\mathbf{n}_{\sigma\gamma} \cdot (k_{\sigma} \nabla T_{\sigma}) = 0 \quad \text{en } \mathcal{A}_{\sigma e}|_{X=0} \text{ y } \mathcal{A}_{\sigma e}|_{Y=0} \quad (1.1.59)$$

Aquí $\mathcal{A}_{\sigma e}$ es el área de entrada al dominio sólido representado también en la [Figura 20b](#). Además, la condición (1.1.54) indica que sobre toda la interface sólido-fluido tiene lugar la generación de energía debido a la reacción química, mientras que las condiciones (1.1.55) y (1.1.58) especifican que la temperatura en las entradas al dominio fluido y las entradas al dominio sólido dentro del catalizador es la misma que la del seno de la fase fluida en el reactor (T_b). La condición (1.1.57) indica que en el área interfacial $\mathcal{A}_{\gamma\sigma}$ se impone la restricción de que el flux de calor sea continuo a ambos lados. Las condiciones (1.1.53), (1.1.56) y (1.1.59) son términos que implican que las áreas de entradas a los dominios la transferencia de energía es mediante convección.

1.9.5 Simulación de transporte de materia y energía de la partícula catalítica (Modelo Pseudo-homogéneo).

Como ya se ha mencionado con anterioridad, es de interés comparar el modelo heterogéneo (donde, se distinguen las fases fluida y sólida del catalizador) con el modelo que comúnmente se emplea en la literatura para modelar el transporte de masa y energía con generación debido a reacción química (Froment, Bischoff y De Wilde 2011), (Carberry 1976), (Rawlings y Ekerdt 2002) y (Whitaker 1999) que consiste en suponer a la partícula como una pseudofase homogénea en donde una sola concentración y temperatura es válida para ambas fases constituyentes de la partícula catalítica. De los resultados del método del volumen promediante, se puede observar que esta aproximación es razonable siempre y cuando se cumplan las restricciones de escala que el propio método impone y que el coeficiente efectivo de transporte capture la información geométrica mínima proveniente de la microestructura y que logre

pasar por el filtro de cerradura (1.1.50).

Dado lo anterior, las ecuaciones de transporte son ecuaciones de medio efectivo y la naturaleza de la microestructura de la matriz porosa del catalizador debe incorporarse a través de los valores que toman los coeficientes efectivos de transporte \mathbf{D}_{eff} y \mathbf{K}_{eff} .

1.9.5.1 Transporte Pseudo-homogéneo de Materia

La ecuación de transporte de materia, considerando al dominio como una pseudofase, incluye el transporte molecular de materia o transporte difusivo; y en este caso, el término de reacción aparece como un término volumétrico (válido en todo el catalizador).

$$\nabla \cdot (\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff} \cdot \nabla \langle C_A^\gamma \rangle^\gamma) = \langle r_A \rangle^\gamma \quad (1.1.60)$$

Por otra parte, si $\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff}$ no es función de la posición dentro del dominio de la ecuación diferencial, entonces la ecuación (1.1.60) se reduce a:

$$\varepsilon_\gamma \mathbf{D}_{eff} : \nabla \nabla \langle C_A^\gamma \rangle^\gamma = \langle r_A \rangle^\gamma \quad (1.1.61)$$

Sí de manera adicional, si el medio poroso es isotrópico, entonces $\mathbf{D}_{eff} = D_{eff}$ y en ese caso, la ecuación (1.1.61) se reduce a:

$$\varepsilon_\gamma D_{eff} \nabla^2 \langle C_A^\gamma \rangle^\gamma = \langle r_A \rangle^\gamma \quad (1.1.30)$$

Cabe recordar que las velocidades de reacción superficial o velocidad local r_A y la velocidad volumétrica o velocidad promedio $\langle r_A \rangle^\gamma$ están relacionadas mediante la ecuación (1.1.48).

1.9.5.2 Condiciones de Frontera para el transporte heterogéneo de materia

De nueva cuenta la ecuación (1.1.60) es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden, aunque en este caso es no homogénea, por lo que requiere de dos condiciones de frontera.

$$\langle C_A^\gamma \rangle^\gamma = \langle C_A^\gamma \rangle_s^\gamma \quad \text{en } r = R \quad (1.1.62)$$

$$\nabla \langle C_A^\gamma \rangle^\gamma = 0 \quad \text{en } r = 0 \quad (1.1.63)$$

En la ecuación (1.1.62) se considera no hay resistencias externas a la transferencia de masa, por lo que la concentración en la superficie del catalizador es la misma que la del seno de la fase fluida en el reactor, y la condición de frontera (1.1.63) es la imposición de continuidad en el campo de concentraciones en el centro del catalizador.

1.9.5.3 Transporte Pseudo-homogéneo de Energía

Como la ecuación de transporte de materia, la ecuación de transporte de energía considera al dominio como una pseudo-fase e incluye el transporte molecular de energía o transporte conductivo y también incluye el término de generación de energía debido a la reacción que aparece como un término volumétrico (válido en todo el catalizador).

$$-\nabla \cdot (\mathbf{K}_{eff} \cdot \nabla \langle T \rangle^\gamma) = (-\Delta H) \langle r_A \rangle^\gamma \quad (1.1.64)$$

De manera semejante a lo que sucede con la ecuación de transporte de masa, si \mathbf{K}_{eff} no es función de la posición dentro del dominio de la ecuación diferencial, entonces la ecuación (1.1.64) se reduce a:

$$-\mathbf{K}_{eff} : \nabla \nabla \langle T \rangle^\gamma = (-\Delta H) \langle r_A \rangle^\gamma \quad (1.1.65)$$

Aquí ":" significa el doble producto interno o producto diádico. Por otra parte, de manera adicional, si el medio poroso es isotrópico, entonces $\mathbf{K}_{eff} = K_{eff}$ y en ese caso, la ecuación (1.1.65) se reduce a:

$$-K_{eff} \nabla^2 \langle T \rangle^\gamma = (-\Delta H) \langle r_A \rangle^\gamma \quad (1.1.66)$$

En las expresiones anteriores ∇ es el operador *Nabla* o *Gradiente* definido por la ecuación (1.1.66), $\nabla \cdot$ es el operador *Divergencia* definido por (1.1.67) y ∇^2 es el operador *Laplaciano* mostrado en (1.1.68); todos ellos expresados en coordenadas cartesianas.

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x_1} \mathbf{e}_1 + \frac{\partial}{\partial x_2} \mathbf{e}_2 + \frac{\partial}{\partial x_3} \mathbf{e}_3 \quad (1.1.66)$$

$$\nabla \cdot = \left(\frac{\partial}{\partial x_1} \mathbf{e}_1 + \frac{\partial}{\partial x_2} \mathbf{e}_2 + \frac{\partial}{\partial x_3} \mathbf{e}_3 \right) \cdot \quad (1.1.67)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \quad (1.1.68)$$

1.9.5.4 Condiciones de Frontera para el transporte heterogéneo de Energía

De nueva cuenta la ecuación (1.1.31) es una ecuación diferencial ordinaria no homogénea de segundo orden, por lo que requiere de dos condiciones de frontera que son análogas a las condiciones de frontera para el transporte de masa (1.1.62) y (1.1.63). Esto es, que no hay resistencias a la transferencia de calor en la superficie del catalizador, por lo que la temperatura en la superficie es la misma que la temperatura del seno de la fase fluida en el reactor (1.1.69); y en el centro del catalizador, el campo de temperatura es continuo (1.1.70).

$$\langle T \rangle^{\gamma} = \langle T \rangle^{\gamma} \Big|_s \quad \text{en } r = R \quad (1.1.69)$$

$$\nabla \langle T \rangle^{\gamma} = 0 \quad \text{en } r = 0 \quad (1.1.70)$$

1.9.6 Factores de efectividad.

La solución del modelo transporte heterogéneo y pseudohomogéneo de materia y energía en el dominio mostrado en la [Figura 23a](#) y [23b](#) respectivamente, nos proporcionan los campos de temperatura y concentración como una función de la posición (\underline{x}) en todo el dominio de las ecuaciones (1.1.60), y (1.1.64) respectivamente.

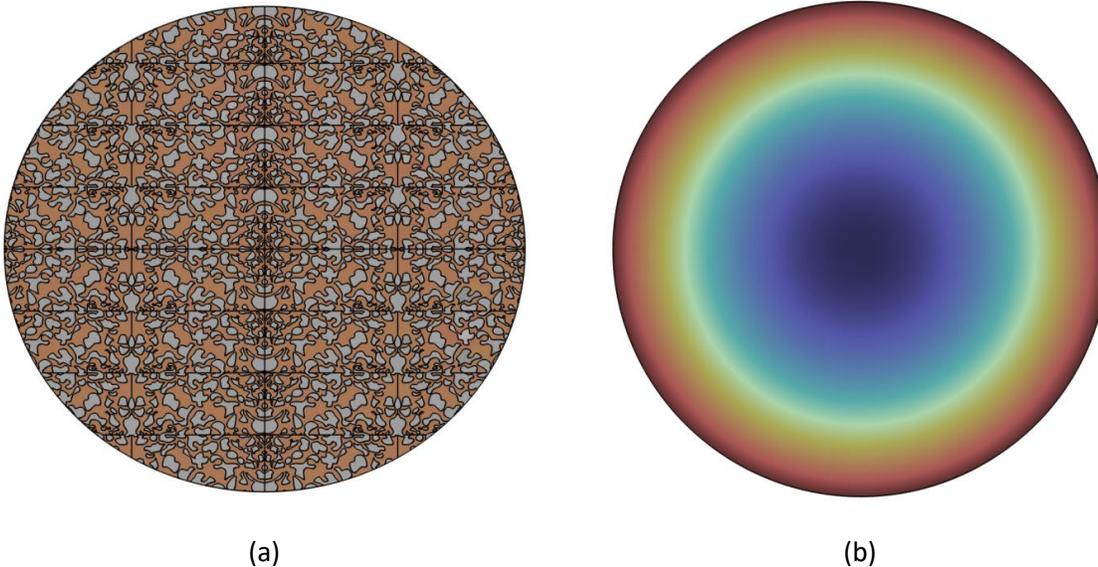


Figura 23. (a) Modelo geométrico realístico del catalizador incluyendo la fase sólida y fluida escala 4:1 , (b) Modelo geométrico pseudo-homogéneo del catalizador con escala.

Una vez que se cuenta con ambos campos es posible evaluar la velocidad de reacción en todo punto del

dominio y con esto último, también el factor de efectividad.

$$\eta = \frac{1}{W_C r_A' \Big|_s} \int r_A' dW_C \quad (1.1.71)$$

El factor de efectividad es una medida de la eficiencia de la velocidad de reacción en el catalizador.

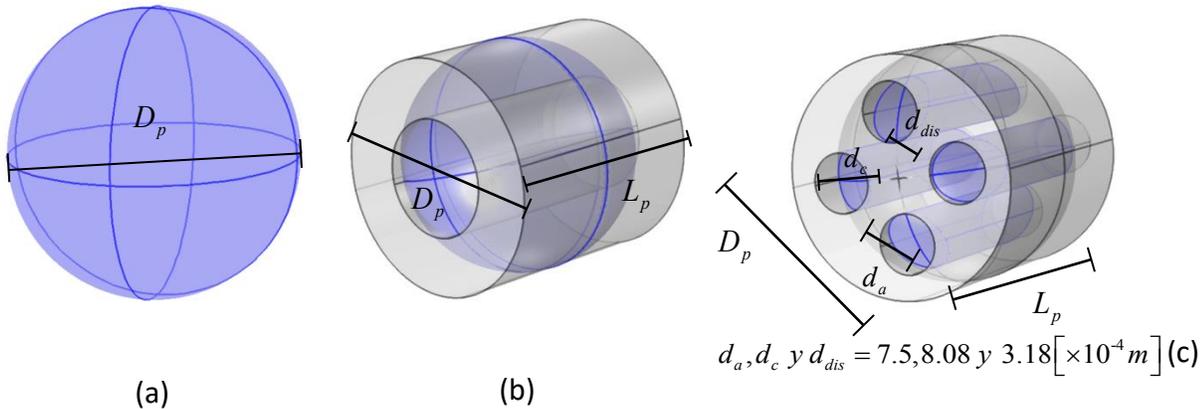
$$\eta = \frac{\text{Vel. de reacción a condiciones reales}}{\text{Vel. de reacción a condiciones de la superficie}} \quad (1.1.72)$$

En ciertas condiciones la velocidad de reacción puede verse limitada por la velocidad de transporte difusivo al interior de la partícula catalítica, tal que si el transporte difusivo es el mecanismo más lento ($\eta < 1$), la velocidad de reacción se verá limitada y la velocidad observable corresponderá a la velocidad de la etapa más lenta y no a la velocidad intrínseca de reacción. Por otra lado, si la velocidad de reacción intrínseca es la etapa más lenta ($\eta \cong 1$), el proceso difusivo no limita a la reacción y la velocidad observable corresponde a la velocidad intrínseca de reacción.

1.9.7 Construcción de la geometría de los catalizadores.

Uno de los objetivos de este trabajo es el de investigar el efecto de la geometría del catalizador sobre (a) el comportamiento hidrodinámico de dos fases fluidas interactuando con una sólida en el Reactor de lecho Percolado o TBR (Trickle Bed Reactor) por sus siglas en Inglés, y (b) sobre el comportamiento cinético y térmico de nuestro modelo de reactor.

En ese sentido, se construyeron diversas geometrías de catalizadores: esferas, ánuos cilíndricos, cilindros con cuatro agujeros, cilindros con agujeros en cruz y trilóbulos. La [Figura 24](#) muestra los detalles de su construcción.



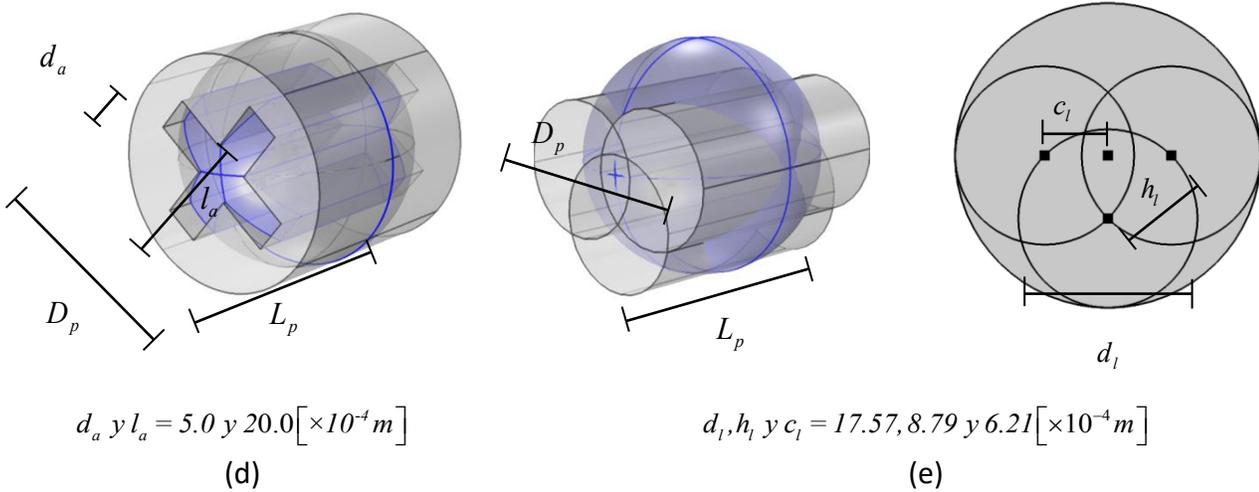
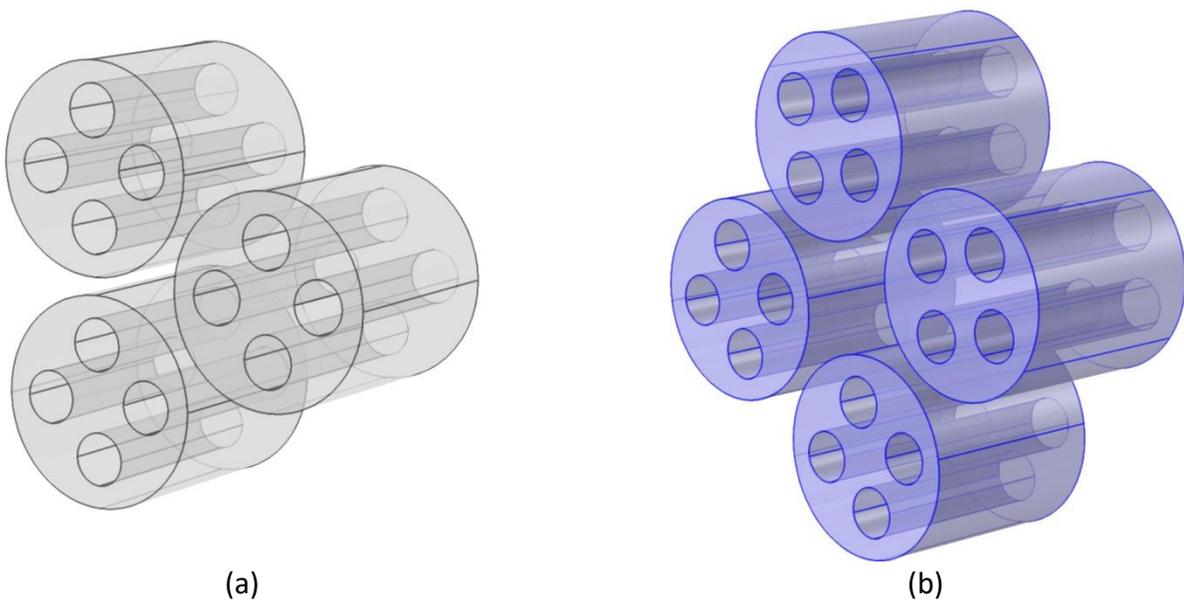


Figura 24. Se muestra los detalles de construcción de las diferentes geometrías de los catalizadores, (a) esférica, (b) Anular, (c) cilíndrica con 4 agujeros, (d) cilíndrica con agujero de cruz y (e) trilobular. Para todos ellos se tienen las siguientes dimensiones $D_p = 3 \times 10^{-3} \text{ m}$, $L_p = 3 \times 10^{-3} \text{ m}$

1.9.8 Representación geométrica del modelo del reactor.

Con las geometrías de los catalizadores construidas y mostradas en la [Figura 24](#), se procede a construir un modelo representativo del reactor de lecho empacado. Debido a limitaciones en recursos de cómputo y con fines de comparación con los trabajos reportados por Mitra (S. Mitra 2011), se decidió construir dos modelos diferentes: (a) un modelo de 3 catalizadores y (b) uno de 4 catalizadores por capa de catalizadores, ambos modelos constituidos de 14 capas. La [Figura 25](#) muestra los detalles de construcción de una capa de 3 y 4 catalizadores.



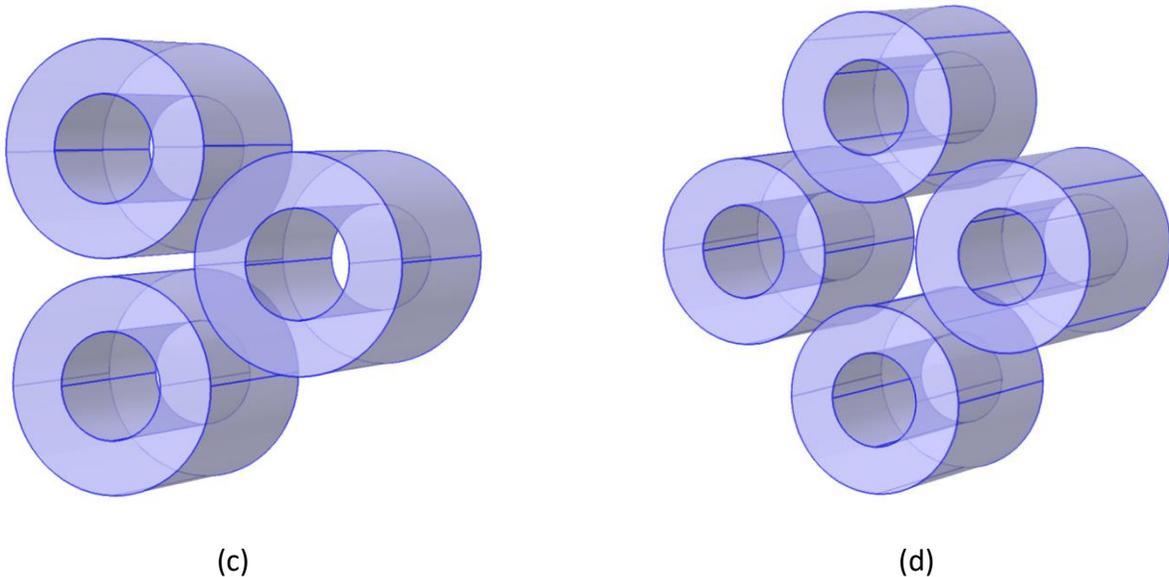
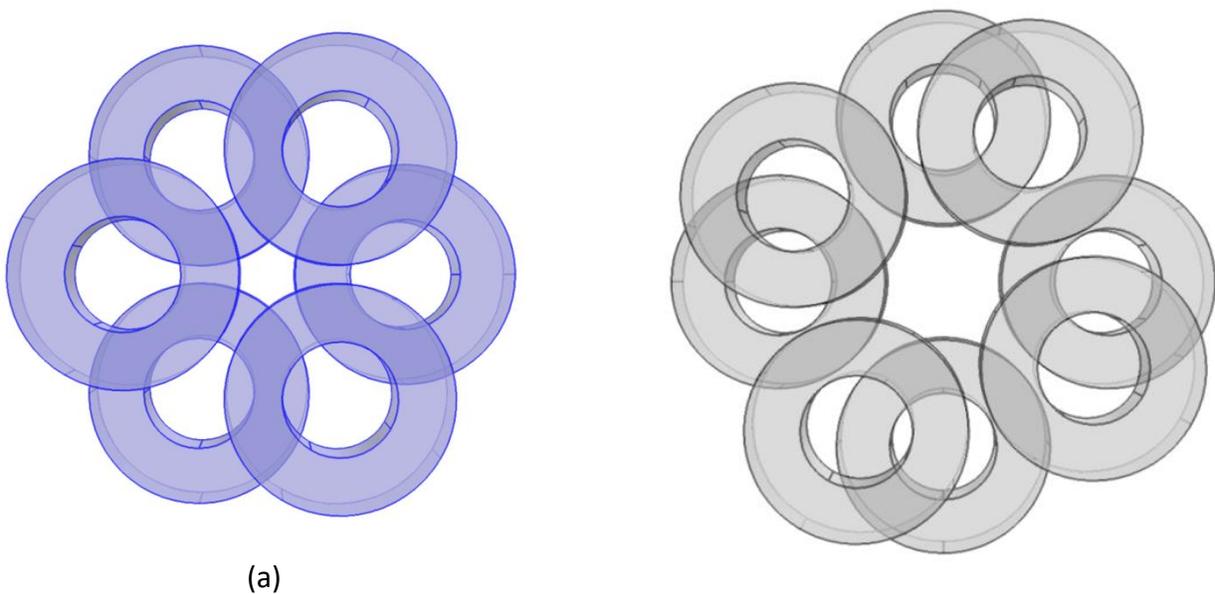


Figura 25. Se muestra los detalles de construcción de (a) una capa con 3 catalizadores cilíndricos con 4 agujeros, (b) capa de 4 catalizadores cilíndricos con 4 agujeros, (c) capa de 3 catalizadores anulares y (d) capa de 4 catalizadores anulares. Aquí $D_p = 3 \times 10^{-3} m$, $L_p = 3 \times 10^{-3} m$

Una vez que se construyó una capa, se incorporó uno segundo separado del primero por un d_{dis} , y con un ángulo de rotación respecto al primero de 60° y 45° para capas de 3 y 4 catalizadores respectivamente. Las [Figuras 26a](#) y [26b](#) muestra los detalles para catalizadores anulares de tres catalizadores y cuatro catalizadores; y las [Figuras 26c](#) y [26d](#) para tres catalizadores trilobulares y 4 cilindros con agujeros de cruz respectivamente.



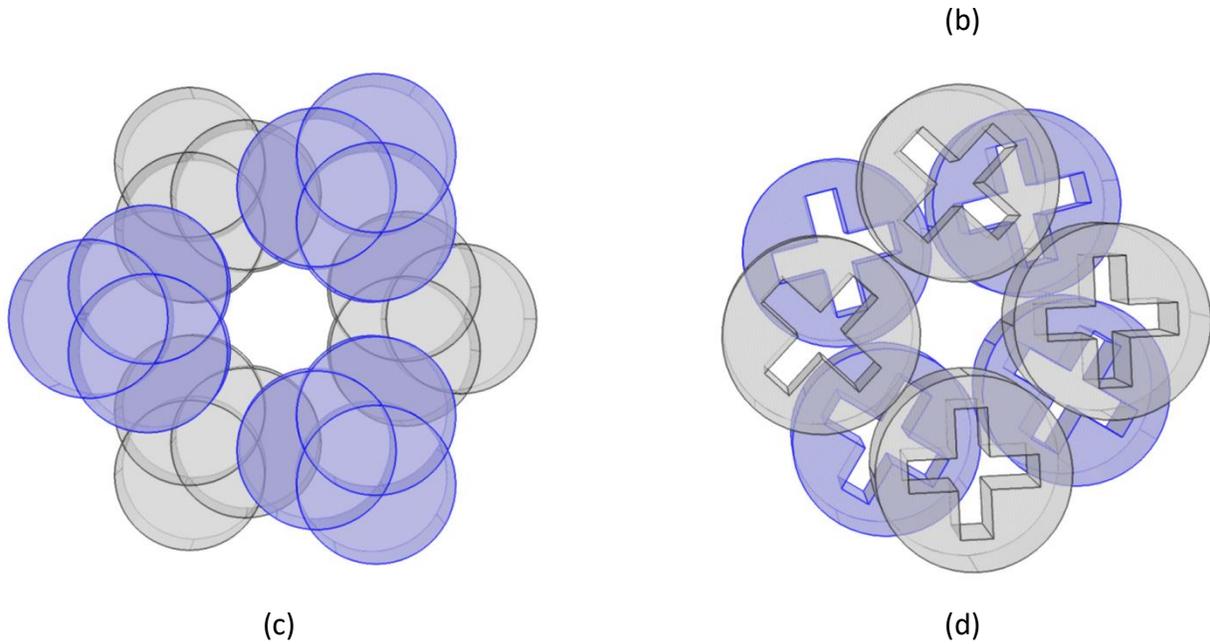
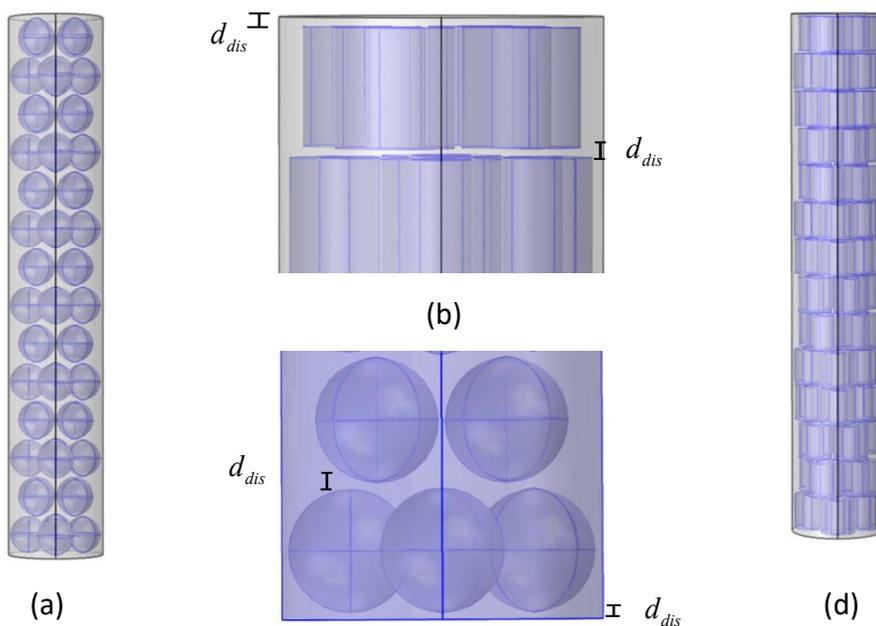


Figura 26. Se muestra los detalles de construcción de dos capas de (a) 3 catalizadores anulares, (b) 4 catalizadores anulares, (c) 3 catalizadores trilobulares y (d) 4 catalizadores cilíndricos con agujeros en cruz.

Este arreglo de 2 capas se repite siete veces hacia arriba, separados cada arreglo de dos capas por un d_{dis} . También es importante mencionar que el modelo de TBR construido, tiene un d_{dis} antes del primer catalizador y después del último catalizador. La [Figura 27](#) muestra el modelo de 14 capas construido a partir de los modelos de 2 capas.



(c)

Figura 27. (a) modelo del reactor con repetición de modelo de dos capas de 4 catalizadores esféricos, (b) vista parcial de la entrada del reactor de 4 catalizadores anulares mostrando la distancia (d_{dis}) de la entrada al primer catalizador y la distancia entre capas de catalizadores, (c) vista parcial de la salida del reactor de 4 catalizadores esféricos mostrando la distancia (d_{dis}) de la salida al último catalizador y la distancia entre capas de catalizadores, y (d) modelo del reactor con repetición de modelo de dos capas de 4 catalizadores esféricos anulares.

El parámetro d_{dis} se obtuvo ajustando al modelo del reactor, para que satisficiera la fracción hueca del lecho constante para todos los modelos del reactor usando los valores de $\varepsilon_B = 0.63$, y $\varepsilon_B = 0.415$. Para tales propósitos se buscó el valor de d_{dis} que satisficiera la igualdad indicada en la siguiente ecuación.

$$\varepsilon_B = \frac{V_\lambda}{V_\lambda + V_\sigma} \quad (1.1.73)$$

En el Apéndice A se muestran ejemplos de los cálculos realizados en Mathematica para ajustar los modelos de TBR a la fracción hueca del lecho. El diámetro y la longitud del modelo del reactor quedan expresados en términos del diámetro del catalizador (D_p) y del parámetro d_{dis} . Los valores obtenidos para el diámetro del reactor y el parámetro d_{dis} varían para las diferentes geometrías y el número catalizadores por capa. La [Tabla 4](#) muestra algunos detalles de las geometrías obtenidas.

Tabla 4. Parámetros geométricos de los modelos de TBR generados
($\varepsilon_B = 0.63$)

Geometría del catalizador	Parámetro d_{dis}	
	3 catalizadores por capa	4 catalizadores por capa
	$D_R = 9.785d_{dis} + 2D_p$	$D_R = 3D_p + 2\sqrt{2}(d_{dis} + D_p)$
Esferas	0.000190782	0.000172556
Ánulos	0.000126790	0.000272393
Cilindros con 4 agujeros	0.000127317	0.000273790

1.9.9 Modelo hidrodinámico de la representación del reactor

En este trabajo se implementó un esquema Euleriano-Euleriano de dos fases fluidas, donde ambas fases son consideradas como “inter-penetrantes”, es decir, que comparten el mismo dominio y donde una

ecuación gobernante promedio de momento y de conservación de materia se satisface para cada fase (Anderson y Jackson 1967), (Ishii 1975) y (Drew 1983). En este esquema, el concepto de fracción volumen para cada fase (ε_i), es usado para representar el espacio ocupado por cada fase. Cabe resaltar que las fracciones volumen están restringidas a satisfacer la condición de que $\sum_i \varepsilon_i = 1$.

1.9.9.1 Ecuación promedio de continuidad

El modelo hidrodinámico de dos fases fluidas, una gaseosa (β) que puede comprimirse y otra líquida (γ) que es considerada como incompresible, ambas fluyendo descendientemente a co-corriente por los intersticios que deja el empaquetamiento de los catalizadores, consiste está representado por una ecuación de continuidad y una ecuación de transporte de momento para cada fase fluida.

Las ecuaciones de continuidad para la fase líquida y la fase están dadas por las ecuaciones (1.1.74) y (1.1.75) respectivamente

$$\varepsilon_\gamma \rho_\gamma \nabla \cdot \mathbf{v}_\gamma = 0 \quad (\rho_\gamma = cte) \quad (1.1.74)$$

$$\varepsilon_\beta \nabla \cdot (\rho_\beta \mathbf{v}_\beta) = 0 \quad (1.1.75)$$

Aquí ρ_i , es la densidad de la fase i y es una magnitud escalar, mientras que \mathbf{v}_i es el vector local de velocidad intersticial para la fase i .

1.9.9.2 Ecuación promedio de conservación de cantidad de momento

Las ecuaciones de transporte de momento para la fase líquida y la fase gas en el dominio intersticial del TBR completan el modelo hidrodinámico en un esquema Euleriano-Euleriano, (Froment y Bischoff 1979) y (Auset y Keller 2004) las ecuaciones (1.1.76) y (1.1.77) son las ecuaciones de transporte de cantidad de momento que aplican para las fases líquida y gas respectivamente.

$$\varepsilon_\gamma \rho_\gamma (\mathbf{v}_\gamma \cdot \nabla) \mathbf{v}_\gamma = \varepsilon_\gamma \nabla \cdot \left[-P_\gamma \mathbf{I} + \mu_\gamma (\nabla \mathbf{v}_\gamma + (\nabla \mathbf{v}_\gamma)^T) \right] + \mathbf{F}_\gamma + \rho_\gamma \mathbf{g} \quad (1.1.76)$$

$$\varepsilon_\beta \rho_\beta (\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla) \mathbf{v}_\beta = \varepsilon_\beta \nabla \cdot \left[-P_\beta \mathbf{I} + \mu_\beta (\nabla \mathbf{v}_\beta + (\nabla \mathbf{v}_\beta)^T) - \frac{2}{3} \mu_\beta (\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta) \mathbf{I} \right] + \mathbf{F}_\beta + \rho_\beta \mathbf{g} \quad (1.1.77)$$

donde P_i y μ_i son respectivamente, la presión y la viscosidad de la fase i .

Las ecuaciones de momento incluyen los términos de transporte convectivo $\rho_i(\mathbf{v}_i \cdot \nabla)\mathbf{v}_i$, molecular $\mu_i \nabla \cdot (\nabla \mathbf{v}_i + (\nabla \mathbf{v}_i)^T)$, de presión $-\nabla \cdot P_i \mathbf{I}$, el término de gravedad $\rho_i \mathbf{g}$ y un término volumétrico para considerar otras fuentes de cantidad de momento \mathbf{F}_i . En este caso \mathbf{F}_i se considera el intercambio de momento debido a la interacción entre las dos fases fluidas y la fase sólida y está dado por

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j=1}^n K_{ji} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \quad (1.1.78)$$

En (1.1.78), el término $(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)$ es la denominada velocidad de deslizamiento entre las fases j and i , y K_{ji} es el coeficiente de intercambio de momento entre esas mismas fases.

1.9.9.3 Modelos de intercambio de momento entre las fases liquido-gas-sólido.

Para representar la interacción entre las fases liquido-gas ($K_{\gamma\beta}$), líquido-sólido ($K_{\gamma\omega}$) y gas-sólido ($K_{\beta\omega}$) fueron implementados cuatros diferentes modelos de intercambio de momento encontrados en la literatura, que están basados en modificaciones de la ecuación de Ergun para una sola fase (Saez y Carbonell 1985) para incorporar el efecto de una segunda fase: (a) modelo de Attoud (Attou, Boyer y Ferschneider 1999), (b) Gidasppow (Gidsapow y Ding 1990), (c) Wen Yu (Wen y Yu 1966), y (d) el modelo de Schiller (Schiller y Nauman 1935). Las ecuaciones (1.1.79) a (1.1.82), los cuatros modelos de intercambio de momento considerados:

Modelo de Attoud

$$(1.1.79)$$

$$K_{\beta\gamma} = \varepsilon_{\beta} \left[\frac{E_1 \mu_{\beta} (1 - \varepsilon_{\beta})^2}{\varepsilon_{\beta}^2 d_p^2} \left(\frac{\varepsilon_{\omega}}{1 - \varepsilon_{\beta}} \right)^{0.667} + \frac{E_2 \rho_{\beta} (\mathbf{v}_{\beta} - \mathbf{v}_{\gamma}) (1 - \varepsilon_{\beta})}{\varepsilon_{\beta} d_p} \left(\frac{\varepsilon_{\omega}}{1 - \varepsilon_{\beta}} \right)^{0.333} \right]$$

$$K_{\beta\omega} = \varepsilon_{\beta} \left[\frac{E_1 \mu_{\beta} (1 - \varepsilon_{\beta})^2}{\alpha_{\beta}^2 d_p^2} \left(\frac{\varepsilon_{\omega}}{1 - \varepsilon_{\beta}} \right)^{0.667} + \frac{E_2 \rho_{\beta} \mathbf{v}_{\beta} (1 - \varepsilon_{\beta})}{\varepsilon_{\beta} d_p} \left(\frac{\varepsilon_{\omega}}{1 - \varepsilon_{\beta}} \right)^{0.333} \right]$$

$$K_{\gamma\omega} = \varepsilon_{\gamma} \left[\frac{E_1 \mu_{\gamma} \varepsilon_{\omega}^2}{\varepsilon_{\gamma}^2 d_p^2} + \frac{E_2 \rho_{\gamma} \mathbf{v}_{\gamma} \varepsilon_{\omega}}{\varepsilon_{\gamma} d_p} \right]$$

Modelo de Gidasppow

$$K_{\gamma\omega} = E_1 \frac{\varepsilon_{\omega}^2 \mu_{\gamma}}{\varepsilon_{\gamma} d_p^2} + E_2 \frac{\rho_{\gamma} \varepsilon_{\omega} |\mathbf{v}_{\gamma} - \mathbf{v}_{\omega}|}{d_p} \quad \varepsilon_{\gamma} < 0.8 \quad (1.1.80)$$

Modelo de Wen Yu

$$K_{\omega\beta} = \frac{3 \rho_{\gamma} \varepsilon_{\omega} (1 - \varepsilon_{\beta})}{4 d_p} C_D |\mathbf{v}_{\omega} - \mathbf{v}_{\gamma}| \varepsilon_{\gamma}^{-2.65} \quad (1.1.81)$$

$$C_D = \frac{24}{\varepsilon_{\gamma} \text{Re}_{\omega}} \left[1 + 0.15 (\varepsilon_{\gamma} \text{Re}_{\omega})^{0.687} \right]$$

$$\text{Re}_{\omega} = \frac{\rho_{\gamma} d_p |\mathbf{v}_{\omega} - \mathbf{v}_{\gamma}|}{\mu_{\gamma}}$$

Modelo de Schiller-Naumann

$$K_{\beta\gamma} = 0.75 \frac{C_D \varepsilon_{\beta} \rho_{\gamma} (\mathbf{v}_{\beta} - \mathbf{v}_{\gamma}) |\mathbf{v}_{\beta} - \mathbf{v}_{\gamma}|}{d_b} \quad (1.1.82)$$

$$C_D = \frac{24}{\text{Re}} (1 + 0.15 \text{Re}^{0.687}) \quad \text{para } \text{Re} \leq 1000$$

$$\text{Re} = \frac{\rho_{\gamma} d_p |\mathbf{v}_{\beta} - \mathbf{v}_{\gamma}|}{\mu_{\gamma}}$$

donde C_D es el coeficiente de arrastre, d_b es el diámetro de burbuja, y $E_1 = 150$ y $E_2 = 1.75$ son las constantes universales de la ecuación de Ergun. Cabe destacar que el número de Reynolds (Re_{ω}) está definido en términos de la velocidad de deslizamiento.

1.9.9.4 Modelo de transporte de materia.

Para modelar el comportamiento cinético en el modelo de TBR en donde tiene lugar una cinética de HDS, se recurre a un modelo pseudohomogéneo para el transporte de materia con reacción en todo el volumen de los catalizadores que forman el lecho catalítico escrito para especie sulfurada, y un modelo para el transporte convectivo y difusivo de materia en la fase fluida.

1.9.9.5 Ecuación de transporte de materia de la especie sulfurada en la fase fluida

Para modelar el transporte convectivo y difusivo de materia de la especie sulfurada en el dominio del fluido intersticial del lecho catalítico, se recurrió a la siguiente ecuación local de transporte

$$\nabla \cdot (-\mathcal{D}_\lambda \nabla C_A^\lambda) + \mathbf{v}_\lambda \cdot \nabla C_A^\lambda = 0 \quad (1.1.83)$$

donde \mathbf{v}_λ es la velocidad de la fase fluida y se ha elegido a ser igual a la velocidad de la fase líquida (\mathbf{v}_γ), esto es ($\lambda = \gamma$). Lo anterior está en congruencia con el hecho de que sólo se está considerando el transporte de materia de la especie sulfurada.

1.9.9.6 Ecuación de transporte de materia de la especie sulfurada en la pseudofase sólida del lecho

Utilizamos una ecuación de transporte de materia promedio en la pseudofase ω de partículas catalíticas (Whitaker 1999) y (Kim, Ochoa y Whitaker 1987).

$$\nabla \cdot (\varepsilon_\omega \mathbf{D}_{eff} \cdot \nabla \langle C_A^\omega \rangle^\omega) = \langle r_A \rangle^\omega \quad (1.1.84)$$

donde ε_ω , $\langle C_A^\omega \rangle^\omega$ y $\langle r_A \rangle^\omega$ son la fracción volumen ocupada por las partículas catalíticas en el reactor, la concentración en la pseudo-fase catalítica y la velocidad de reacción promedio.

1.9.9.7 Modelo de transporte de energía.

Para modelar el comportamiento térmico en el modelo de TBR en donde tiene lugar la generación de energía debido a la reacción de HDS, se recurre a un modelo pseudohomogéneo para el transporte de

energía con generación de energía por reacción en todo el volumen de los catalizadores que forman el lecho catalítico escrito para especie sulfurada, y un modelo para el transporte convectivo y conductivo de energía en la fase fluida.

1.9.9.8 Ecuación de transporte de energía en la fase fluida

Para modelar el transporte convectivo y conductivo de energía en el dominio del fluido intersticial del lecho catalítico, se recurrió a la siguiente ecuación local de transporte

$$\nabla \cdot (-k_{\lambda} \nabla T_{\lambda}) + \rho_{\lambda} C p_{\lambda} \mathbf{v}_{\lambda} \cdot \nabla T_{\lambda} = 0 \quad (1.1.85)$$

donde ρ_{λ} , $C p_{\lambda}$ y k_{λ} son la densidad de la fase, la capacidad calorífica y la conductividad térmica de fluida; y si se considera que es válida la consideración de equilibrio térmico entonces $T_{\lambda} = T_{\beta} = T_{\gamma}$, hecho que hace sólo exista una ecuación de transporte de energía.

1.9.9.9 Ecuación de transporte de energía en la pseudofase sólida del lecho

Como en el caso del transporte de materia en los catalizadores, utilizamos una ecuación de transporte de energía promedio en la pseudo-fase ω de las partículas catalíticas (Whitaker 1999) y (Kim, Ochoa y Whitaker 1987).

$$-\nabla \cdot (\mathbf{K}_{eff} \cdot \nabla \langle T \rangle^{\omega}) = (-\Delta H) \langle r_A \rangle^{\omega} \quad (1.1.86)$$

Donde $\langle T \rangle^{\omega}$ es la temperatura promedio de los catalizadores y $(-\Delta H)$ es el calor de reacción. Por otra parte, \mathbf{D}_{eff} y \mathbf{K}_{eff} son los coeficientes efectivos de transporte en el catalizador, definidos en (1.1.35) y (1.1.36). Los paréntesis cuadrados implican que los catalizadores son considerados como un dominio pseudo-homogéneo y la propiedad dentro es una cantidad promedio valida en todo el dominio catalítico.

1.9.9.10 Condiciones de frontera del modelo CFD del reactor

En la [Tabla 5](#) muestra las condiciones de frontera usadas para el modelo de CFD del TBR.

Tabla 5. Condiciones de frontera usadas en el modelo CFD

Hidrodinámica

$$v_i = 0, \quad \text{en la interfase solido - líquido } A_{\lambda\omega} \quad (1.1.87)$$

$$v_i = 0, \quad \text{en la pared del reactor } r = r_R \quad (1.1.88)$$

$$\mathbf{v}_i = -\mathbf{n} v_i^0, \quad \text{en la entrada del reactor } z = L_R \quad (1.1.89)$$

$$p_i = -p_i^0, \quad \mathbf{n} \left[\mu_i \left(\nabla \mathbf{v}_i + (\nabla \mathbf{v}_i)^T \right) \right] = 0 \quad \text{en la salida del reactor } z = 0 \quad (1.1.90)$$

Masa y energía en el dominio sólido

$$\nabla \langle C_A^\omega \rangle^\omega = 0, \quad \nabla \langle T \rangle^\omega = 0 \quad \text{en el centro del pellet } R_p = 0; \quad (1.1.91)$$

$$\langle C_A^\omega \rangle^\omega = C_{A_\lambda}, \quad \langle T \rangle^\omega = T_\lambda \quad \text{en la superficie del pellet } r = R_p \quad (1.1.92)$$

Masa y energía en el dominio intersticial

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_A^\lambda = 0, \quad \text{en la interface sólido - líquido } A_{\lambda\omega} \quad (1.1.93)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_A^\lambda = 0, \quad \text{en la pared del reactor } r = R_R \quad (1.1.94)$$

$$C_A^\lambda = C_{A_0}^\lambda, \quad \text{en la entrada del reactor } z = L_R \quad (1.1.95)$$

$$-\mathbf{n} \times D_A^l \tilde{N} C_A^l = 0 \quad \text{en la salida del reactor } z = 0 \quad (1.1.96)$$

En cuanto a la condición (1.1.90), se asume que la cantidad de momento a la salida del reactor sólo se presenta el transporte convectivo o que la componente molecular del transporte de momento es cero.

1.9.9.11 Constantes termofísicas del proceso de HDS.

La [Tabla 6](#) muestra los parámetros termofísicos utilizados en el modelo.

Tabla 6. Parámetros físicos y condiciones de operación usados en el modelo CFD.

ε_ω	0.37	$\rho_{H_2O}(1 \text{ atm}, 298 \text{ K})$	$994.7 [\text{kg}/\text{m}^3]$
ε	0.63	$\rho_{H_2O}(30 \text{ bar}, 298 \text{ K})$	$998.4 [\text{kg}/\text{m}^3]$
ε_β	0.504	$\mu_{H_2O}(1 \text{ atm}, 298 \text{ K})$	$9.125 \times 10^{-4} [\text{Pa} \cdot \text{s}]$
ε_λ	0.126	$\mu_{H_2O}(30 \text{ bar}, 298 \text{ K})$	$8.935 \times 10^{-4} [\text{Pa} \cdot \text{s}]$
ε_γ	0.5465	$C_{p_{H_2O}}(1 \text{ atm}, 298 \text{ K})$	$4524.02 [J/(kg \cdot K)]$
ε_σ	0.4535	$C_{p_{H_2O}}(30 \text{ bar}, 298 \text{ K})$	$4520.78 [J/(kg \cdot K)]$

N	$D_R/D_p = 5.92$	$\rho_{aire} (1 atm, 298 K)$	$1.184 [kg/m^3]$
A_T	$1.1 \times 10^{-4} [m^2]$	$\rho_{aire} (30 bar, 298 K)$	$35.67 [kg/m^3]$
L_R	$0.02265 [m]$	$\mu_{aire} (1 atm, 298 K)$	$1.845 \times 10^{-5} [Pa \cdot s]$
a_v	$114.55 [m^{-1}]$	$\mu_{aire} (30 bar, 298 K)$	$3.025 \times 10^{-5} [Pa \cdot s]$
P^0	$30 [atm]$	$\rho_{Gasoil} (30 bar, 598 K)$	$723.95 [kg/m^3]$
T^0	$598 [K]$	$\mu_{Gasoil} (30 bar, 598 K)$	$3.687 \times 10^{-4} [Pa \cdot s]$
C_A^0	$54.8078 [mol/m^3]$	$Cp_{Gasoil} (30 bar, 598 K)$	$1905 [J/(kg \cdot K)]$
\mathcal{D}_A	$1.66 \times 10^{-9} [m^2/s]$	$(-\Delta H_{HDS})$	$251000 [J/mol]$
k_λ	$0.4535 [W/(m \cdot K)]$	$\rho_{H_2} (30 bar, 598 K)$	$1.206 [kg/m^3]$
k_σ	$0.61 [W/(m \cdot K)]$	$\mu_{H_2} (30 bar, 598 K)$	$1.435 \times 10^{-5} [Pa \cdot s]$
k_β	$0.23 [W/(m \cdot K)]$	h_0	$53.7029 [W/(m^2 K)]$
a_ω	$1110.1 [m^{-1}]$	$\mathcal{D}_{H_2}^L$	$1.33 \times 10^{-4} [cm^2/s]$
$\mathcal{D}_{H_2S}^L$	$1.11 \times 10^{-4} [cm^2/s]$	\mathcal{D}_{R-S}^L	$3.35 \times 10^{-5} [cm^2/s]$
$k_{H_2}^\omega$	$2.165 \times 10^{-5} [m/s]$	$k_{H_2S}^\omega$	$1.919 \times 10^{-5} [m^2/s]$
k_{R-S}^ω	$8.464 \times 10^{-6} [m/s]$	$k_{H_2}^\gamma$	$8.266 \times 10^{-5} [m^2/s]$
$k_{H_2S}^\gamma$	$7.551 \times 10^{-5} [m^2/s]$		

1.9.10 Consideraciones.

- No se consideran el resto de las reacciones que tienen lugar en el hidrotreamiento (HDN), como la hidrodensnitrificación, hidrodensmetalización (HDM) etc., y sólo tiene lugar la reacción de hidrodensulfurización (HDS) (por simplicidad).
- Las presiones de ambas fases son igual (usualmente adoptado en la literatura)
- Los poros del catalizador están completamente llenos de líquido, por efectos capilares (Ranade, Chaudhari y Gunjal 2011)
- Los partículas catalíticas están completamente mojados (Ranade, Chaudhari y Gunjal 2011)
- El reactor opera en el régimen “Trickle”, un régimen de baja interacción (Ranade, Chaudhari y Gunjal 2011)
- La pared del reactor está a temperatura constante, dado que el diámetro el reactor es pequeño.

- g) El diámetro de burbuja es constante 5 mm (S. Mitra 2011)
- h) El término de intercambio de materia entre las fases fluidas no es considerado
- i) Solo se considera el transporte de una sola fase fluida.
- j) No hay vaporización de la fase líquida (Mederos y Ancheyta 2007)
- k) Se considera una sola fase fluida para el transporte de materia de la especie sulfurada
- l) Las fases fluidas están en equilibrio térmico (Whitaker 1999)
- m) Para el modelo heterogéneo, la reacción toma lugar en toda la interface fluido-sólido de la matriz porosa del catalizador
- n) Para el modelo pseudo-homogéneo, la reacción toma lugar en todo el catalizador
- o) La desactivación del catalizador es despreciable (Mederos y Ancheyta 2007)
- p) El reactor opera en estado estacionario
- q) Los holdup de líquido y gas son constantes (Mederos y Ancheyta 2007)
- r) Las resistencias externas a la transferencia de masa y energía no son considerados. Lo anterior responde a la necesidad de simplificar el modelo por las limitaciones de recursos de cómputo.
- s) Para la expresión de velocidad de reacción experimental de Bothwey (Bothwey 2010) se tomó la velocidad intrínseca de reacción para nuestro modelo, es decir, se considera que los efectos de resistencias a la transferencia inter-partícula está desacoplados.

1.9.11 Casos de estudio.

1.9.11.1 Escala a nivel poro.

La evaluación de los coeficientes de difusión efectiva se realizó mediante la solución de los problemas de valor a la frontera (1.1.40) a (1.1.45); los cuales se resolvieron en los dominios geométricos mostrados en las Figuras 1, 2, 3, 4 y 5, y además se evaluaron los coeficientes de los modelos de literatura mostrados en la siguiente tabla ([Tabla 7](#)).

Tabla 7. Evaluación del el coeficiente efectivo de difusividad de modelos de la literatura.

Maxwell (Maxwell 1954)	Medio isotrópico, medio heterogéneo compuesto de n esferas diseminadas en el medio y cuyo radio es pequeño comparado con la distancia entre ellas.
Weisberg (Weissberg 1963)	Medio construido a partir de la superposición de esferas, cuyos centros se colocan al azar
Wakao (Wakao y Smith 1962)	Presión constante en medios porosos bi-dispersos, contempla las contribuciones de macro y micro poros

De igual manera, también se evaluaron los coeficientes de conductividad efectiva, la [Tabla 8](#) muestra los casos estudiados

Tabla 8. Casos de estudio implementados en la evaluación del coeficiente efectivo de conductividad térmica.

RUC CC
RUC CA
Modelo realístico
Maxwell (Maxwell 1954)

1.9.11.2 Escala a nivel catalizador.

Para los análisis a nivel de un único catalizador, se realizaron tanto (a) estudios de transporte de materia con reacción considerando un catalizador isotérmico (ecuaciones (1.1.32) y (1.1.51) a (1.1.53)), como (b) estudios de transporte de materia y energía con generación de materia y energía debido a la reacción considerando un catalizador no isotérmico (además las ecuaciones (1.1.33) a (1.1.34) y (1.1.54) a (1.1.59)). Los estudios antes mencionados se abordaron desde dos diferentes escalas de descripción (i) Un modelo pseudohomogéneo, donde todo el catalizador es considerado como una sola pseudofase, y en la cual no se distinguen el dominio de la matriz sólida, ni el dominio intersticial del catalizador y (ii) un modelo heterogéneo en donde se incorpora la descripción geométrica de la matriz sólida ([Figura 22a](#)), y de los espacios intersticiales de la estructura porosa de catalizador ([Figura 22b](#)), esto significa que se consideraron dos diferentes fases en el modelo, una fase sólida y una fluida. La [Tabla 9](#) muestra los diferentes casos implementados con los fines mencionados.

Tabla 9. Casos de estudio implementados para la evaluación del comportamiento cinético y térmico de un solo catalizador

Modelo Pseudohomogéneo

Isotérmico

Se usaron diferentes coeficientes de difusividad efectiva \mathbf{D}_{eff}^M , $\mathbf{D}_{eff}^{RUC\ CC}$, $\mathbf{D}_{eff}^{RUC\ CA}$, $\mathbf{D}_{eff}^{RUC\ RA}$, y \mathbf{D}_{eff}^{SC} , en un intervalo de módulos de Thiele de $0.01 \leq \langle \Phi_{iso} \rangle \leq 12$, con una energía de activación adimensional de $\gamma = 13.265$, y un parámetro de Prater de $\langle \beta \rangle = -0.58$ y $d_p = 1 \times 10^{-3} m$

No isotérmico

Se usaron diferentes valores de conductividad térmica efectiva \mathbf{K}_{eff}^M , $\mathbf{K}_{eff}^{RUC\ CC}$, $\mathbf{K}_{eff}^{RUC\ CA}$, y \mathbf{K}_{eff}^{SC} , usando \mathbf{D}_{eff}^W , en un rango de módulos de Thiele de $0.1 \leq \langle \Phi_{iso} \rangle \leq 10$, con $\gamma = 13.265$ y $d_p = 1 \times 10^{-3} m$

Modelo Heterogéneo

Isotérmico

Se utilizó el coeficiente $\mathcal{D}_A = 3.38 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, en un rango de módulos de Thiele de $0.01 \leq \langle \Phi_{iso} \rangle \leq 12$, con $\gamma = 13.265$ y

$$d_p = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$$

No isotérmico

Se usaron diferentes valores de conductividad térmica efectiva \mathbf{K}_{eff}^M , $\mathbf{K}_{eff}^{RUC\ CC}$, $\mathbf{K}_{eff}^{RUC\ CA}$, y \mathbf{K}_{eff}^{SC} , usando \mathbf{D}_{eff}^W , en un rango de módulos de Thiele de $0.1 \leq \langle \Phi_{iso} \rangle \leq 10$, con

$$\gamma = 13.265, \beta = -0.0010487 \text{ y } d_p = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$$

1.9.11.3 Escala a nivel Reactor.

A escala reactor, se implementaron varios estudios, con diferentes objetivos: (1) se busca analizar el efecto del modelo de intercambio de momento entre las fases sólida/liquida/gas, mostradas en las ecuaciones (1.1.79) a (1.1.82) sobre el comportamiento hidrodinámico del reactor; (2) analizar el efecto de la geometría del catalizador ([Figura 26](#)) sobre el comportamiento hidrodinámico del reactor; (3) determinar el efecto de la representación geométrica de la microestructura sobre el coeficiente de difusividad efectiva y sobre el comportamiento cinético del reactor; (4) analizar el efecto del modelo de intercambio de momento entre las fases sólida/liquida/gas sobre el comportamiento cinético y térmico del reactor; (5) analizar el efecto de la geometría del catalizador sobre el comportamiento cinético y térmico del reactor. La [Tabla 10](#) muestra los casos implementados para determinar el efecto de modelos de intercambio de momento entre las fases sobre el comportamiento hidrodinámico, térmico y cinético del reactor.

Tabla 10. Casos implementados para determinar el efecto de modelos de intercambio de momento entre las fases de las ecuaciones (1.1.79) a (1.1.82).

Código usado	$K_{\beta\gamma}$	$K_{\omega\beta}$	$K_{\omega\gamma}$
0	0	0	0
1	Attoud	Attoud	Attoud
2	Attoud	Attoud	Gidaspow
3	Attoud	Attoud	Wen Yu
4	Attoud	Gidaspow	Attoud
5	Attoud	Gidaspow	Gidaspow
6	Attoud	Gidaspow	Wen Yu
7	Attoud	Wen-Yu	Attoud
8	Attoud	Wen-Yu	Gidaspow
9	Attoud	Wen-Yu	Wen Yu

10	Schiller-Naumann	Attoud	Attoud
11	Schiller-Naumann	Attoud	Gidaspow
12	Schiller-Naumann	Attoud	Wen Yu
13	Schiller-Naumann	Gidaspow	Attoud
14	Schiller-Naumann	Gidaspow	Gidaspow
15	Schiller-Naumann	Gidaspow	Wen Yu
16	Schiller-Naumann	Wen-Yu	Attoud
17	Schiller-Naumann	Wen-Yu	Gidaspow
18	Schiller-Naumann	Wen-Yu	Wen Yu
19	Gidaspow	Attoud	Attoud
20	Gidaspow	Attoud	Gidaspow
21	Gidaspow	Attoud	Wen Yu
22	Gidaspow	Gidaspow	Attoud
23	Gidaspow	Gidaspow	Gidaspow
24	Gidaspow	Gidaspow	Wen Yu
25	Gidaspow	Wen-Yu	Attoud
26	Gidaspow	Wen-Yu	Gidaspow
27	Gidaspow	Wen-Yu	Wen Yu

La [Tabla 11](#) muestra los casos de estudio implementados para determinar el efecto de la geometría y de la microestructura sobre el comportamiento cinético del reactor.

Es importante mencionar que se implementó un código para identificar los diversos casos de estudio del tipo S1(SC), donde la primera letra representa la geometría del catalizador (S), el número indica el modelo de intercambio de momento entre las fases (1) y las letras entre paréntesis indica el modelo geométrico de la microestructura porosa utilizado para evaluar el coeficiente efectivo de difusividad (SC), de tal forma que S1(SC) indica un modelo donde se utilizaron catalizadores esféricos, un modelo de interacción Attoud/Attoud/Attoud para $K_{\beta\gamma} / K_{\alpha\beta} / K_{\alpha\gamma}$, y un modelo realístico para representar la microestructura de la matriz porosa y para evaluar el coeficiente efectivo de difusividad.

Tabla 11. casos de estudio implementados para determinar el efecto de la geometría y de la microestructura sobre el comportamiento cinético del reactor

Esferas (S)	RUC CC (CC)
Anular (A)	RUC CA (CA)
Cilindro con cuatro agujeros (F)	RUC RA (RA)
Cilindro con agujero de cruz (C)	SC (SC)
Trilobular (T)	Maxwell (M) Smith (S) Weisber (W)

Efecto de la geometría (usando los modelos SC y RUC CC para y el modelo de interacción 1) *Efecto de la representación geométrica de la matriz porosa de catalizadores esféricos (usando los modelos de interacción 0, 1 y 2)*

2 *Artículos*

Ms. Ref. No.: CATTOD-D-13-00120R1

Title: ESTIMATION OF EFFECTIVE DIFFUSION COEFFICIENT AND ITS EFFECT ON EFFECTIVENESS FACTOR FOR HDS CATALYTIC PROCESS: A MULTY-SCALE APPROACH

Catalysis Today

Dear Dr. Cordero Sánchez,

I am glad to be able to inform you that your paper has been accepted and has now been sent to Elsevier for production.

You will be contacted shortly with publication details.

When your paper is published on ScienceDirect, you want to make sure it gets the attention it deserves. To help you get your message across, Elsevier has developed a new, free service called AudioSlides: brief, webcast-style presentations that are shown (publicly available) next to your published article. This format gives you the opportunity to explain your research in your own words and attract interest. You will receive an invitation email to create an AudioSlides presentation shortly. For more information and examples, please visit <http://www.elsevier.com/audioslides>.

Thank you again for agreeing to submit a paper for this issue.

Kind regards,

Akila Sankar

Journal Manager



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



Estimation of effective diffusion coefficient and its effect on effectiveness factor for HDS catalytic process: A multi-scale approach

Mario E. Cordero^{a,*}, Reyna Natividad^b, Luis G. Zárate^a,
J.A. Hernandez-Servin^c, Jesús Salas^a

^a Escuela de Ingeniería Química, Universidad Popular Autónoma de Puebla, 21 Sur, Barrio de Santiago, C.P. 72410, Puebla, Mexico

^b Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atzacamalco km 14.5, Toluca Estado de México, Mexico

^c Fac. de Ing., Cerro de Coatepec, Ciudad Universitaria, C.P. 30100, Toluca, Estado de México, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 April 2013

Received in revised form 24 July 2013

Accepted 29 July 2013

Available online xxx

Keywords:

Hydrodesulphurization HDS

Effective transport coefficients

CFD

Pore structure modeling

Isothermal & non-isothermal effectiveness

factors

ABSTRACT

Effectiveness factors have great relevance in multiphase reactors modeling since they are the conventional way of incorporating the effects of intra-particle resistance reaction rate. This work determines the description level effect of catalytic pellet microstructure on mass and energy effective transport coefficients prediction, isothermal and no isothermal. For such a purpose some results about on evaluation of the effective diffusivity and conductivity with the methodology of volume averaging were applied. The obtained results along with a Langmuir–Hinshelwood/Hougen–Watson kinetic expression were applied to establish the concentration and temperature fields in a catalytic particle. The evaluation of concentration field and effectiveness factors were developed using two different models: pseudo-homogeneous mass and energy transport model for a catalytic particle with reaction in all domain, and heterogeneous mass and energy transport model with fluid-catalytic surface interphase reaction for a realistic porous structure model. The results show the differences in concentration and temperature profiles between both models and consequently in effectiveness factors. This could be ascribed to the form of evaluation of effective transport coefficients used in the pseudo-homogeneous model, and presumably to the simple shape of the unit cells used for the solution of the closure problem for the average transport equations with homogeneous reaction.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The development of modeling techniques for the description of diffusion and reaction in heterogeneous catalysis represents a challenge, mainly due to the limitations of the classical pseudo-homogeneous representations [1–3]. These macroscopic models for diffusion-reaction processes can only implicitly account for the geometrical features of real pore spaces [3–5]. For instance, the standard modeling approach is to consider the catalyst particle as a pseudohomogeneous system where reactants and products can diffuse (molecular or Knudsen diffusion) and react according to a given effective transport coefficient and an intrinsic reaction mechanism. Effective transport coefficients are then required for the evaluation of concentration and temperature fields and transport process that take place in complex porous media. Actually, these coefficients are of paramount importance to characterize the mass and energy transport towards and inside the catalyst. Its experimental

determination, however, is still challenging. In addition, such measurements are relatively expensive and time-consuming. It has also been recognized that effectiveness factors exhibit a complex dependence on the pore-level structure of the media [6]. Since the details of the pore-scale flow-pattern in the porous medium cannot be captured due to the macroscopic nature of the experimental approach, numerical and theoretical approximations have been reported with complex pore geometries that resemble more closely the real porous-media structures, i.e. ordered or random packing of different geometric configurations, such as square blocks, spheres, cylinders and parallelepipeds [7–11]. These geometries have been used to reconstruct the pore structure. In addition, Sapoval and co-workers [3] found that one can erroneously estimate the effectiveness factor of a catalyst if the geometrical homogeneities of the active surface are not properly considered. It is worth mentioning that in that study, the analysis of only one pore was considered, for which a complex geometry through fractal structures was built up. A revealing study [12] shows the importance of a realistic representation of the complex structure of the porous medium in the determination of effective transport coefficients. In such a work it was concluded that the porous media whose micro-structure was represented with regular unit

* Corresponding author.

E-mail addresses: marioedgar.cordero@upaep.mx,
mecocq@hotmail.com (M.E. Cordero).

0920-5861/\$ – see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.07.020>

Please cite this article in press as: M.E. Cordero, et al., Estimation of effective diffusion coefficient and its effect on effectiveness factor for HDS catalytic process: A multi-scale approach, Catal. Today (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.07.020>

cells does not describe the dispersion in a real porous medium. In studies related to theoretical prediction of effective transport coefficients [8–11] based on the volume averaging methodology, the periodic representation of the micro-structure of the porous medium has been found to be important. This representation of porous structure is motivated by computational limitations, and therefore it is desirable to develop a representation that captures the relevant aspects of the medium, as simple as possible though.

Despite the attempts [12–16] to make use of more realistic representations of the porous medium for the evaluation of transport coefficients, in some way or another it has been appealed to significant simplifications. In this sense, the used periodic unitary cells cannot be so complex because this makes difficult to maintain the periodicity condition and in the case of complex geometric representations of porous media, it has been appealed to the study of small portions for the analysis of transport processes with reaction in porous media, as it is the case of the analysis of a single catalytic pore or a portion of the catalyst represented as a pore network built from fractal structures. Therefore, the evaluation of the effect of more real porous micro-structure in the catalytic particles on effective transport coefficients is a not completed task yet [12]. In this context, there is a rigorous methodology that makes possible, at least in part, the understanding and analysis of phenomena that involve different scales, this is the volume averaging method [17]. By this methodology different systems have been studied, as the diffusion–reaction in a catalytic particle problem [8,9] and the energy and momentum transport in a porous medium problem [9,10]. By using this methodology is possible to develop effective means equations that are valid in the entire domain from equations that are only valid in each of the individual phases. The existing literature regarding volume averaging methodology usually deals only with the deduction and presentation of the equations of transport of effective medium along with the conditions under which they are applicable. More recently, volume averaging methodology has aided to establish adequate boundary conditions for transport equations [18]. It is not difficult neither to find the effective transport coefficients evaluation by means of such a methodology. In this context, what is scarce, however, is the application of these developments [19]. In this work, we intend to use the information of the effect of the porous micro-structure through the effective coefficients of transport on the effectiveness factors for catalytic pellets in which a hydrodesulfurization (HDS) reaction of light gasoil takes place. Evidently, the effectiveness factors have great relevance on the HDS reactors modeling and their value strongly influences the behavior of the reactor since they are the conventional form of incorporating the effects of intra-particle resistances to the reaction rate. For the case of Langmuir–Hinshelwood/Hougen–Watson's kinetic rate expressions (LHHW) of a HDS process, the effectiveness factors dependence is usually described in terms of the denominated corrected Module of Thiele [20]. The interest of accurate prediction of catalyst effectiveness factor of the gas oil hydrodesulfurization process has been previously reported [21]. This has been mainly pursued by approximate analytical methods [22,23], by establishing more accurate kinetic models of the HDS reaction, as LHHW [24,25] models, and by taking into account the geometry effect on effectiveness factors [26]. Regarding the effect of the micro-structure on effectiveness factors, network pores built from fractal structures have been employed [14,15,27,28]. The kinetics used in most of these studies has been rather simplistic (power law model) though and a realistic porous structure to determine the effective transport coefficients has not been employed. Thus, this work aims to evaluate the isothermal and no isothermal effectiveness factors for a spherical catalytic particle by means of a heterogeneous mass and energy model with reaction at the solid–fluid interphase at

Table 1

Kinetic experimental parameters for an HDS process.

$k = k_0 e^{-(E/RT)}$ [Pa h] ⁻¹	$k_a^0 = 5.66 \times 10^7$ ppm ⁻¹
$k_0 = 0.53$ [Pa h] ⁻¹	$Q_a = -60.96$ J/mol
$E = 05.95 \times 10^{-3}$ J/mol	$k_H^0 = 1.01 \times 10^4$ Pa ⁻¹
$k_a = k_a^0 e^{(Q_a/RT)}$ ppm ⁻¹	$Q_H = -179.76$ J/mol
$k_H = k_H^0 e^{(Q_H/RT)}$ = 2.004×10^{-8} Pa ⁻¹	

pore scale and pseudo homogeneous mass and energy model with reaction at all catalyst pellet using a realistic microstructure.

2. Theory

2.1. Kinetic model

In this work, we evaluate an effectiveness factor that involves a HDS process for light Gasoil following a previously reported LHHW kinetics [29],

$$(r_A)^{\gamma} = \frac{k(C_{A_p})^{\gamma}(p_{H_2})^{\gamma}}{(1 + k_A(C_{A_p})^{\gamma})(1 + k_H(p_{H_2})^{\gamma})} \quad (1)$$

This kinetic model considers that both the sulfured species and the hydrogen chemisorb on different active sites. The Table 1 shows the used parameters [29]. In the previous expression $(r_A)^{\gamma}$ is reaction rate, $(C_{A_p})^{\gamma}$ is sulphureted species concentration, $(p_{H_2})^{\gamma}$ is partial pressure of hydrogen, k , k_A and k_H are the rate and the adsorption constants for sulfured species and hydrogen, respectively.

In Table 1, k_0 , k_a^0 and k_H^0 are the pre-exponential factor for reaction constant and pre-exponential factor for adsorption constant for sulfured species and the hydrogen respectively; E , Q_a and Q_H are the activation energy and the characteristic energy of the adsorption constant for sulfured species and the hydrogen, respectively.

In Table 2, $(\omega_{A_p})^{\gamma}$, X , Y and (Φ) are the dimensionless concentration, dimensionless characteristics lengths and the Thiele modulus for pseudo-homogeneous model; while, ω_{A_p} and Φ are the dimensionless concentration and the Thiele modulus for the heterogeneous model.

The concentration and temperature fields are obtained from the solution of 2D mass and energy transport equations, by means of two different models, (a) the mass and energy with reaction in the whole domain (pseudo-homogeneous model), (b) the mass and energy transport heterogeneous model with reaction in the interface fluid–catalyst ($\gamma - \kappa$).

2.2. Pseudo-homogeneous transport model

The mass and energy transport equations at spherical catalytic particle scale are [30],

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{e}_y \right) \cdot \left[\varepsilon_{\gamma} D_{eff} \cdot \left(\frac{\partial (C_{A_p})^{\gamma}}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial (C_{A_p})^{\gamma}}{\partial y} \mathbf{e}_y \right) \right] = (r_A) \quad (2)$$

Table 2

Dimensionless parameters and variables.

$(\omega_{A_p})^{\gamma} = \frac{C_{A_p}^{\gamma}}{C_{A_p}^{\gamma,0}}$	$\omega_{A_p} = \frac{C_{A_p}}{C_{A_p}^0}$
$(\Phi) = \sqrt{\frac{r_A^0}{D_{eff} C_{A_p}^{\gamma,0}}}$	$\phi = \frac{1}{k_A C_{A_p}^{\gamma,0}}$
$(\psi) = \left(\frac{C_{A_p}^{\gamma}}{C_{A_p}^{\gamma,0}} \right)^{\gamma}$	$X = \frac{r}{R_p}$
$\Phi = \sqrt{\frac{k_A R_p}{D_{eff}}}$	$Y = \frac{r}{R_p}$

Please cite this article in press as: M.E. Cordero, et al., Estimation of effective diffusion coefficient and its effect on effectiveness factor for HDS catalytic process: A multi-scale approach, Catal. Today (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.07.020>

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{e}_y \right) \left[K_{eff} \cdot \left(\frac{\partial(T)}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial(T)}{\partial y} \mathbf{e}_y \right) \right] = -(\Delta H)r_A \quad (3)$$

where Eqs. (2) and (3) are for arbitrary domain. The boundary conditions are given by the following equations,

$$\begin{aligned} \frac{\partial(C_{A_\gamma})^\gamma}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial(C_{A_\gamma})^\gamma}{\partial y} \mathbf{e}_y &= 0, \\ \frac{\partial(T)}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial(T)}{\partial y} \mathbf{e}_y &= 0 \quad \text{at } r = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

$$(C_{A_\gamma})^\gamma = C_{A_\gamma}^*, (T) = (T)^* \quad \text{at } r = R_p \quad (5)$$

where R_p is the radius of the spherical catalytic particle. Here D_{eff} and K_{eff} are the effective diffusivity and thermal conductivity, ε_γ is the porosity, $-\Delta H$ is the reaction heat, (T) is the variable temperature, $C_{A_\gamma}^*$ and $(T)^*$ are the temperature and concentration at catalytic surface condition.

2.3. Heterogeneous transport model

In this model, at pore scale, the catalytic pellet is assumed to be constituted by liquid γ and solid κ phases, and the reaction takes place on the fluid–solid interphase $\gamma-\kappa$. The mass transport is given by [17],

$$D_\gamma \left(\frac{\partial^2 C_{A_\gamma}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{A_\gamma}}{\partial y^2} \right) = 0 \quad \gamma \text{ - phase} \quad (6)$$

The heterogeneous energy transport equation with reaction on the catalytic surface $A_{\gamma\sigma}$ at pore scale is

$$\begin{aligned} k_\gamma \left(\frac{\partial^2 T_\gamma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_\gamma}{\partial y^2} \right) &= 0 \quad \gamma \text{ - phase;} \\ k_\sigma \left(\frac{\partial^2 T_\sigma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_\sigma}{\partial y^2} \right) &= 0 \quad \sigma \text{ - phase.} \end{aligned} \quad (7)$$

The Eqs. (6) and (7) are subjected to the pertinent boundary conditions at $A_{\gamma\sigma}$:

$$\begin{aligned} -\mathbf{n}_{\sigma\gamma} \cdot D_\gamma \left(\frac{\partial^2 C_{A_\gamma}}{\partial x^2} \mathbf{e}_x + \frac{\partial^2 C_{A_\gamma}}{\partial y^2} \mathbf{e}_y \right) &= r_A, \\ -\mathbf{n}_{\sigma\gamma} \cdot k_\gamma \left(\frac{\partial^2 T_\gamma}{\partial x^2} \mathbf{e}_x + \frac{\partial^2 T_\gamma}{\partial y^2} \mathbf{e}_y \right) &= -(\Delta H)r_A, \\ \mathbf{n}_{\sigma\gamma} \cdot k_\gamma \left(\frac{\partial^2 T_\gamma}{\partial x^2} \mathbf{e}_x + \frac{\partial^2 T_\gamma}{\partial y^2} \mathbf{e}_y \right) &= -\mathbf{n}_{\sigma\gamma} \cdot k_\sigma \left(\frac{\partial^2 T_\sigma}{\partial x^2} \mathbf{e}_x + \frac{\partial^2 T_\sigma}{\partial y^2} \mathbf{e}_y \right), \end{aligned} \quad (8)$$

and also we have at $A_{\gamma\sigma}$:

$$C_{A_\gamma} = C_{A_\gamma}^* \quad (9)$$

$$T_\sigma = T_\gamma \quad (10)$$

Here D_γ is the bulk diffusivity of the sulfurous species in the mixture, k_γ and k_σ are the fluid γ and solid σ thermal conductivities, C_{A_γ} is the local sulphureted species concentration, T_γ and T_σ are the local temperatures for the solid and fluid phases respectively, $\mathbf{n}_{\sigma\gamma}$ is the normal unitary vector pointing from γ -phase toward the σ -phase, r_A is the surface reaction rate, and $A_{\gamma\sigma}$ is the entrance area to the phase ε .

The kinetic expression of the pseudo-homogeneous model is related to the interfacial kinetics of heterogeneous model at pore scale by means of the following expression [17],

$$(r_A)^\gamma = a_\gamma r_A \quad (11)$$

where $a_\gamma = A_{\gamma\sigma}/V$ is the ratio of the fluid–catalyst interfacial area to volume average [17]. The kinetics was adapted from that obtained in a pseudo-homogenous media [29]. This is coherent with the model of reaction at the interface.

2.4. Realistic geometrical model of the porous structure

At pore scale, the vectored model of a real porous media Fig. 1 was built up from a micrograph found in literature [31]. This was adapted in order to replicate parameters comparable to typical values of HDS systems such as pore diameter $d_p = 20\text{--}200$ nm [32,33] and porosity $0.3 \leq \varepsilon_\gamma \leq 0.6$ [34]. According to this, a more realistic

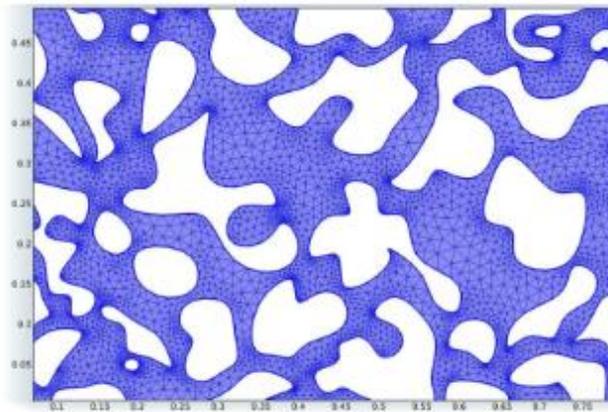


Fig. 1. Vectored micrograph of a model of pore distribution.

Please cite this article in press as: M.E. Cordero, et al., Estimation of effective diffusion coefficient and its effect on effectiveness factor for HDS catalytic process: A multi-scale approach, Catal. Today (2013), <http://dx.doi.org/10.1010/j.cattod.2013.07.020>

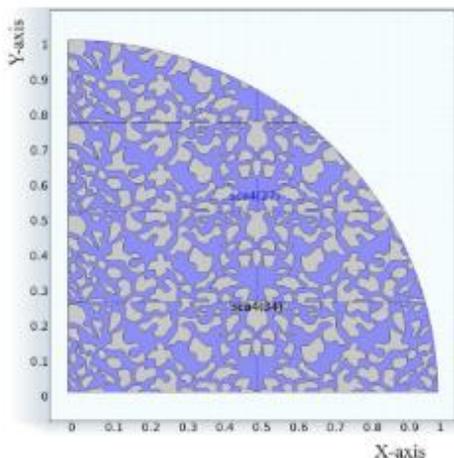


Fig. 2. View of $\frac{1}{4}$ catalytic pellet showing both phases, built from realistic model of pores medium at scale 4:1.

geometrical model than the one based on cubic cells was built for a catalytic particle of 1 mm of diameter, at scales of 4:1 and 2:1 of the real scale Fig. 2.

2.5. Evaluation of the transport effective coefficients

The pseudo-homogeneous model, Eqs. (2)–(5), requires the accurate evaluation of the effective diffusion and effective conductivity coefficients. The theoretical way to evaluate these coefficients through the method of volume averaging can be found in literature [17]. Such studies already suggest the dependence of such parameters with the porous structure and is accepted that a simplified representation of the porous media is enough to capture necessary information of the porous structure and how it can be transported to another length-scale. Fig. 3 depicts the type of periodic representative unitary cells (RUC) used to represent the complex porous media.

Expressions that allow us to evaluate the transport effective coefficients, which is a boundary value problem for the closure vector \mathbf{b}_α , are a result of the averaging process of valid punctual transport equations in individual phases, of decomposition of scales [35] of the local transport equations Eq. (15) and a proposal of a solution to the problem for the deviations field C_{A_α} , expressed in terms of the source that appears in the boundary value problem for the deviations. Eqs. (12) and (13) show the superficial averaging operator and the intrinsic average operator, respectively, used for spatial smoothing of the transport equations previously mentioned. The Eq. (14) shows the relationship between the average surface operator and the operator intrinsic average. The Eq. (15) represents the aforementioned decomposition of scales [35].

$$\langle \Psi_\gamma \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} = \frac{1}{V} \int_{V_\gamma(\mathbf{x})} \Psi_\gamma |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} dV \quad (12)$$

$$\langle \Psi_\gamma \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} = \frac{1}{V_\gamma(\mathbf{x})} \int_{V_\gamma(\mathbf{x})} \Psi_\gamma |_{\mathbf{x}+\mathbf{y}_\gamma} dV \quad (13)$$

$$\langle \Psi_\gamma \rangle |_{\mathbf{x}} = \varepsilon_\gamma \langle \Psi_\gamma \rangle^\gamma |_{\mathbf{x}} \quad (14)$$

$$\Psi_\gamma = \Psi_\gamma + \langle \Psi_\gamma \rangle^\gamma \quad (15)$$

In the previous expressions, the variable \mathbf{x} represents the position vector that locates the centroid of the average volume V , \mathbf{y}_γ is a vector relative to the vector \mathbf{x} used to locate any points inside the average volume and V_γ is the volume occupied by the fluid phase. From Eqs. (12) or (13) is clear that the right side term inside the integral depends on $\mathbf{x} + \mathbf{y}$, while the left side quantity only depends on \mathbf{x} , that is, the application of the average operator produces a spatial smoothing [17]. The expressions that allow us to evaluate the effective diffusivity D_{eff} and effective thermal conductivity are K_{eff} [17],

$$D_{eff} = D_\gamma \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\gamma} \int_{A_{\gamma\sigma}} \mathbf{n}_{\gamma\sigma} \mathbf{b}_\gamma dA \right) \quad (16)$$

$$\frac{K_{eff}}{k_\gamma} = (\varepsilon_\gamma + \varepsilon_\sigma \kappa) \mathbf{I} + \frac{(1-\kappa)}{V} \int_{A_{\gamma\sigma}} \mathbf{n}_{\gamma\sigma} \mathbf{b}_\sigma dA \quad (17)$$

where $\kappa = k_\sigma/k_\gamma$ is the quotient of conductivity of solid phase to fluid phase, \mathbf{I} is the identity tensor and ε_σ is the fractions volume of the solid phase. The transport coefficients required by the mass and energy effective medium balances, are obtained from the respective closure problem, which are shown below.

2.5.1. Boundary value problem for closure vector \mathbf{b}_ε

The boundary value problem for the closure of the mass averaged transport equations with reaction at all domains [17] is as follows:

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\gamma = 0 \quad (18)$$

with the following boundary conditions:

$$-\mathbf{n}_{\gamma\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\gamma = \mathbf{n}_{\gamma\sigma} \quad \text{at } A_{\gamma\sigma} \quad (19)$$

$$\mathbf{b}_\gamma(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) = \mathbf{b}_\gamma(\mathbf{r}) \quad \text{for } i = 1, 2, 3, \dots \quad (20)$$

The boundary value problem for the closure of the energy averaged transport equations with generation of energy by reaction at all domains is:

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\sigma = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{b}_\sigma = 0 \quad (21)$$

with the following boundary conditions:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_\sigma &= \mathbf{b}_\sigma; \\ -\mathbf{n}_{\gamma\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\sigma &= -\mathbf{n}_{\gamma\sigma} \cdot \kappa \nabla \mathbf{b}_\sigma + \mathbf{n}_{\gamma\sigma} (1 - \kappa) \quad \text{at } A_{\gamma\sigma} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) &= \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r}); \\ \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) &= \mathbf{b}_\sigma(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (23)$$

for $i = 1, 2, 3, \dots$

Here \mathbf{b}_γ and \mathbf{b}_σ are the closure vectors corresponding to the fluid phase and is convenient to distinguish them because the first one corresponds to the solution of the Eqs. (18)–(20), while the second one corresponds to the solution of the Eqs. (21)–(23). The \mathbf{b}_σ vector is the closure vector for solid phase. Also, $\mathbf{n}_{\gamma\sigma} - \mathbf{n}_{\sigma\gamma}$ is the normal unitary vector to the fluid–solid interface, \mathbf{r} is the position vector that locates any points in the average volume, and \mathbf{l}_i represent the three non-unique lattice vectors that are required to describe a spatially periodic porous medium [36].

Please cite this article in press as: M.E. Cordero, et al., Estimation of effective diffusion coefficient and its effect on effectiveness factor for HDS catalytic process: A multi-scale approach, Catal. Today (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.07.020>

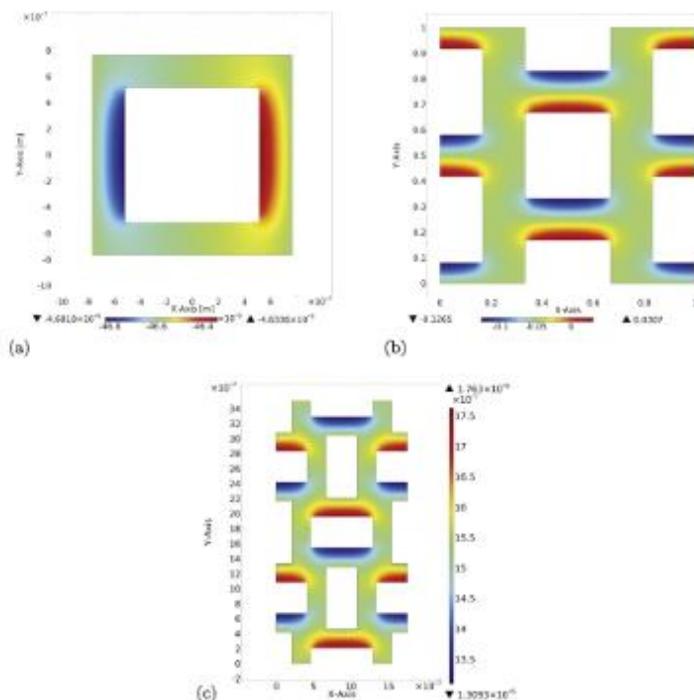


Fig. 3. (a) The x-component of the vector field \mathbf{b}_x in a centered square RUC CC. (b) The x-component of the vector field \mathbf{b}_x in a square alternate RUC CA. (c) The x-component of the vector field \mathbf{b}_x in a rectangular alternate RUC RA.

2.6. Effectiveness factor

The effectiveness factor can be evaluated by the following expression [30],

$$\eta = \frac{1}{W_c r_A'} \int r_A' dW_c \quad (24)$$

In related effectiveness factors studies, an analysis by means of dimensionless parameters and numbers is usually carried out in order to evaluate the effectiveness factors and is a common practice to dimensionless the transport equations. The η variable is the effectiveness factor, W_c is the catalyst weight and r_A' is the reaction rate in $\text{mol}(\text{kg cat s}^{-1})$.

Table 2 shows the dimensionless variables and parameters definition used in this work. It is important to mention that in the dimensionless process of the transport equations at both scales, the Thiele modulus was pursued to be independent of temperature (Φ_{iso}) and in the same way consistency was also pursued in the non-isothermal effectiveness factor evaluation with the isothermal case.

Table 3 shows physical parameters fed to solve the model, whereas Table 2 shows the used dimensionless parameters. In particular, Table 4 shows the relationship between the Thiele modulus (Φ) and the Thiele modulus Φ_{iso} independent from the temperature for the case of the pseudo-homogeneous transport as for Table 5 the same relationship Φ and Φ_{iso} is shown, but for the heterogeneous transport; while β and (β) are the Prater number defined for

Table 3
 Transport and physical parameters used in models.

$(P_H^0)^0 = 7580.0 \text{ kPa}$	$r_p = \frac{r_c}{k_p r_{p,c}} = 0.5465$
$(C_A^0)^0 = 84.41 \text{ mol m}^{-3}$	$a_p = \frac{k_p}{r_{p,c}} = 23191.6 \text{ m}^{-1}$
$(-\Delta H)^0 = -4,33,438 \text{ J mol}^{-1}$	$D_{eff} = 1.4829 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$(T)^0 = 598 \text{ K}$	$D_p = 3.3817 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$k_p = 4.2 \times 10^{-4} \text{ cal}[(\text{s cm}^{-1})]$	$K_{eff} = 2.01 \times 10^{-5} \text{ cal}[(\text{s cm}^{-1})]$
$k_c = 0.508 \text{ cal}[(\text{s cm}^{-1})]$	

Table 4
 Relationship between Thiele modulus (Φ) and Isothermal Thiele modulus (Φ_{iso}) for the pseudo-homogenous model.

$(\Phi_{iso})^2 = \left(\frac{k_p a^2}{-D_{eff}} \right)$	$(\Phi_{iso})^2 = \frac{\Phi^2}{\phi_1^{-1}}$
$k_T = k_p (\phi_1 + 1)^{-1}$	$k_T = k_p^0 \phi_1$
$\phi_1 = \left(C_A k_A \right)$	$\phi_1 = \left((P_H^0)^0 k_H \right)^{-1}$
$k_p^0 = k_p e^{-\beta} = \beta^{1/\gamma} = k^0 e^{-\beta}$	

Table 5
 Relationship between Thiele modulus Φ and Isothermal Thiele modulus Φ_{iso} for pseudo-homogenous model, and β parameter in both pseudo-homogenous and heterogeneous models.

$\Phi_{iso}^2 = \frac{k_p a^2}{-D_{eff}}$	$(\Phi_{iso})^2 = \Phi^2 \left(\frac{D_{eff}}{r_p D_{eff}^0} \right)$
$\beta = \left(\frac{-\Delta H D_{eff} C_A^0 r_p^0}{r_p (T^0)^2} \right)$	$(\beta) = \frac{k_p D_{eff}}{k_p^0 D_{eff}^0} \beta$

Please cite this article in press as: M.E. Cordero, et al., Estimation of effective diffusion coefficient and its effect on effectiveness factor for HDS catalytic process: A multi-scale approach, Catal. Today (2013), <http://dx.doi.org/10.1010/j.cattod.2013.07.020>

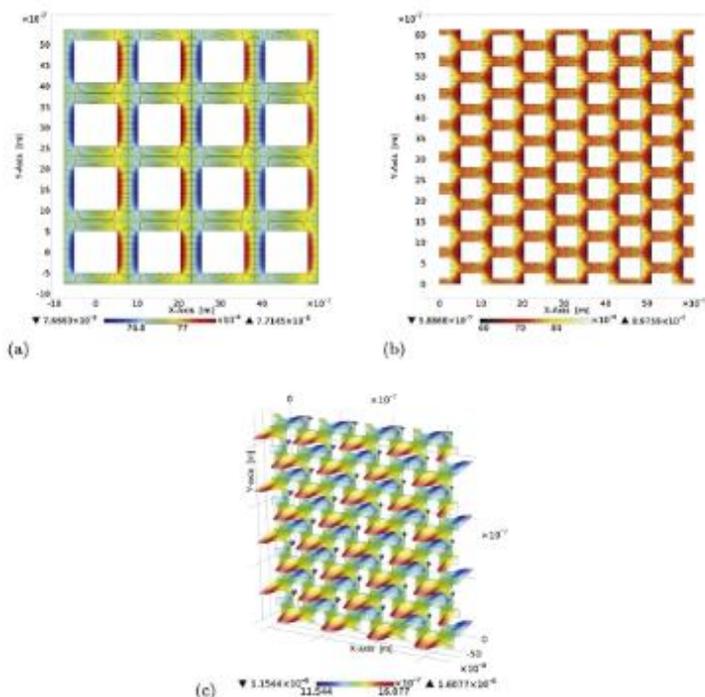


Fig. 4. (a) The x -component of the vector field \mathbf{b}_x in a 4×4 coupling of RUC CC. (b) The x -component of the vector field \mathbf{b}_x in a 4×4 coupling of dimensionless RUC CA. (c) The x -component of the vector field \mathbf{b}_x in a 4×2 coupling of RUC RA.

both, heterogeneous and pseudo-homogeneous models; Also V_p is the solid phase volume, and $k_{T_{im}}$ and k_T are both, isothermal and no-isothermal dimensionless constant rates, respectively.

3. Results and discussion

For the realistic model construction of the porous structure a pore size distribution previously reported [32,33] of $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was taken into account. According to this reference, 65% of the pores are in a range of $d_p = 20\text{--}200\text{ nm}$, and 5% $d_p > 200\text{ nm}$ [33]. Due to computing resources limitations a pellet diameter of $d_p = 2.5 \times 10^{-7}\text{ m}$ was chosen. The vectored model adjustment [31] to pore diameter values with the order of $d_p \approx 2.5 \times 10^{-7}\text{ m}$, leads to $\varepsilon_p = 0.5465$. The superficial area of a spherical catalyst with radius $R = 0.5\text{ mm}$ built from the vectored model at scale 2:1 is $A_{p,2} = 458.348\text{ m}^2$ and at the scale of 4:1 is $A_{p,4} = 88.975\text{ m}^2$.

It is worth noticing that the built porous structure proposed in this study incorporates geometrical complexity of the porous medium through the minimum characteristics established in previous theoretical models based on the volume averaging methodology [7,17,37–39]. Albeit considering some characteristics (i.e. porosity and pore diameter) of a HDS catalyst, the effect of the spatial porous structure was not captured in the model yet. This may imply some degree of uncertainty that at this stage cannot be ruled out. Therefore is advisable to deepen in the study of this variable so that the importance of its effect can be established in order to decide whether or not to include it in future

models. Different RUC's were built Fig. 3, and these were adjusted in such a way that $d_p = 2.5 \times 10^{-7}\text{ m}$ and $\varepsilon_p = 0.5465$. With these RUC's different couplings were arranged with them Fig. 4, the whole porous structure of a pellet with radius $R = 0.5\text{ mm}$ Fig. 5 was built up.

The evaluation of the boundary values for vector \mathbf{b}_p , Eqs. (18)–(20), in the different RUC's depicted in Fig. 3 was carried out with the help of the commercial software COMSOL Multiphysics, while the same equations evaluation on the various couplings of the RUC's is shown in Fig. 4.

The same evaluation in pellets reconstructed with RUC's and with our realistic model of the porous structure is shown in Fig. 5. With closure vector field \mathbf{b}_p evaluation, we evaluate the effective diffusivity coefficients according to equation Table 6 shows the estimated values of the effective diffusion coefficient through all the mentioned schemes.

The RUC CC was taken as reference and the deviations of the of values of D_{eff} were evaluated by the other schemes. The difference between the RUC CC and the RUC CA is 7.2% for the x component and 1.2% for the y component, while between the RUC CC and the RUC RA the difference is 10% for the x component and 9.7% for the y component. It can be observed that the variation of the coupled RUC's is not significant, with a slight variation between RUC CA and their couplings of only 2%. This is in concordance with literature where has been stated that is not necessary to build up the whole porous medium with couplings RUC's since one periodic RUC gives results equivalent to those obtained by several couples [9–11].

Please cite this article in press as: M.E. Cordero, et al., Estimation of effective diffusion coefficient and its effect on effectiveness factor for HDS catalytic process: A multi-scale approach, Catal. Today (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.07.020>

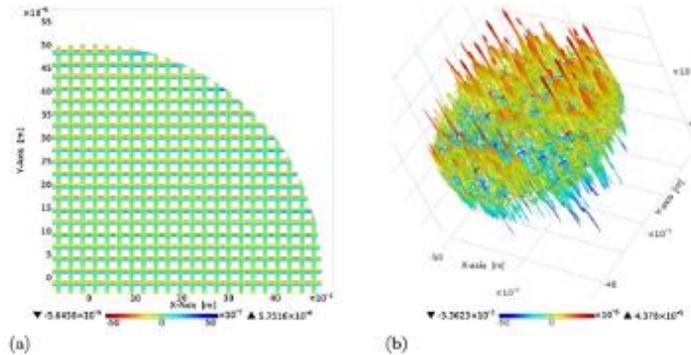


Fig. 5. (a) A partial view of the x -component for the vector field \mathbf{b}_x in a catalyst pellet built with RUC CC. (b) The x -component of the vector field \mathbf{b}_x in a catalyst pellet built with realistic porous media.

It is worth noticing that the difference between evaluated values of D_{eff} for the RUC CC used as reference and the values obtained with our realistic model of the porous microstructure is about 50.4 % for the x component and 66% for the y component. This implies strong variation. This result is in concordance with the literature [12,16] that suggests the complex microstructure of porous medium has a significant effect on the effective transport coefficients.

Regarding model 2:1 and model 4:1, it should be noted that the variation was less than 1%. Therefore, due to computational resources reasons only the model at scale 4:1 will be studied in more detail. Table 6 also shows the values predicted by the theoretical models previously reported [40–42]. It is important to highlight that the changes with respect to the reference model are in the order of 14% for the model of Maxwell [40], which

considers the porous media as a dilute suspension of spheres; and 20% for the model of Wakao [42], whose expression is for a macro-pore system.

The estimated D_{eff} values allows to solve the mass pseudo-homogeneous transport model expressed by Eqs. (2)–(5) and the heterogeneous transport model expressed by Eqs. (8) and (9); and finally the effectiveness factor for non-isothermal case by means of Eq. (24). The Fig. 6a and b shows the concentration fields obtained with the COMSOL Multiphysics software, corresponding to the pseudo-homogeneous model and to the heterogeneous model, respectively.

Fig. 6c shows a comparison between concentration profiles obtained for a 1 mm diameter spherical catalyst pellet where a HDS reaction takes place, employing D_{eff} values obtained for

Table 6
 D_{eff} values evaluated with RUC's, RUC's coupled, literature methods and our realistic porous media.

	Study	$\frac{D_{eff}}{D_p}$	$\frac{D_{eff}}{D_p}$	% relative error (respect to reference value)	
RUC	RUC CC	0.3602	0.3602	7.184	1.207
	RUC CA	0.336073	0.36462	9.985	9.7
	RUC RA	0.327316	0.328368		
	RUC CC				
	2 × 2	0.361 ± 0.005	0.361 ± 0.001	0.750	0.75
	4 × 4	0.361 ± 0.005	0.361 ± 0.001	1.023	1.023
RUC coupled	8 × 8	0.361 ± 0.005	0.361 ± 0.001	1.024	1.024
	16 × 16	0.361 ± 0.005	0.361 ± 0.001	1.551	1.551
	RUC CA				
	2 × 2	0.338 ± 1 × 10 ⁻³	0.365 ± 4 × 10 ⁻³	6.55	1.71
	4 × 4	0.338 ± 1 × 10 ⁻³	0.365 ± 4 × 10 ⁻³	5.59	2.38
	8 × 8	0.338 ± 1 × 10 ⁻³	0.365 ± 4 × 10 ⁻³	5.59	2.38
RUC RA	16 × 16	0.338 ± 1 × 10 ⁻³	0.365 ± 4 × 10 ⁻³	5.59	2.38
	2 × 2	0.33021 ± 5 × 10 ⁻⁶	0.3300 ± 1 × 10 ⁻⁵		
	4 × 4	0.338 ± 1 × 10 ⁻³	0.365 ± 4 × 10 ⁻³	9.085	9.14
	8 × 8	0.338 ± 1 × 10 ⁻³	0.365 ± 4 × 10 ⁻³	9.071	9.117
	16 × 16	0.338 ± 1 × 10 ⁻³	0.365 ± 4 × 10 ⁻³	9.07	9.110
	RUC CC	0.360211	0.360196	1.036	1.032
Pellet built with	RUC CA	0.340584	0.369287	5.705	2.456
	RUC RA	0.330906	0.331066	8.858	8.06
	Realistic Porous media	0.239539	0.21701	50.38	65.59
	Maxwell	0.445492	0.445492	19.141	19.141
Literature models	Weisberg	0.419709	0.419709	14.174	14.174
	Smith Model	0.298668	0.298668	20.08	20.68

Please cite this article in press as: M.E. Cordero, et al., Estimation of effective diffusion coefficient and its effect on effectiveness factor for HDS catalytic process: A multi-scale approach, Catal. Today (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.07.020>

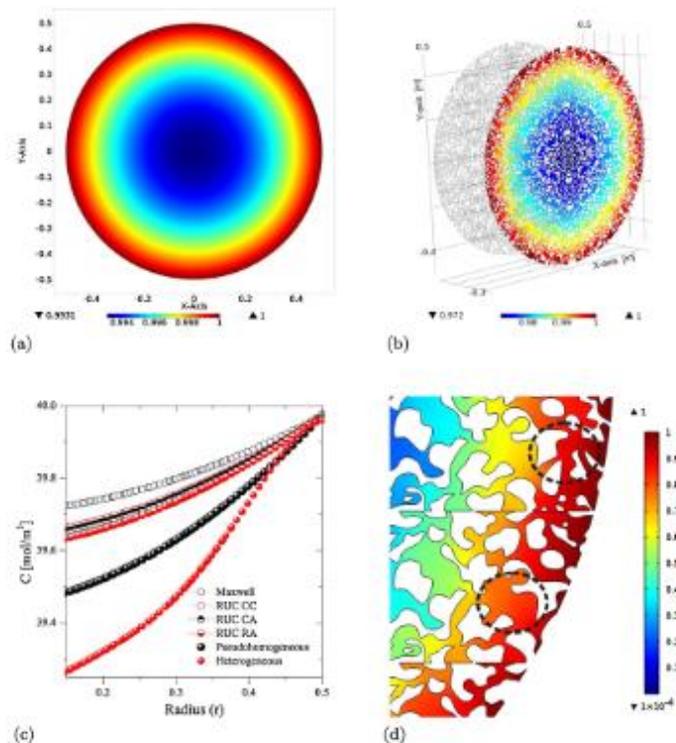


Fig. 6. (a) Dimensionless concentration field of a spherical catalyst from pseudo-homogeneous model, $\Phi_{\text{int}}=0.3331$. (b) Dimensionless concentration field of a spherical catalyst from heterogeneous model at 4:1 scale, $\Phi_{\text{int}}=0.3331$. (c) Dimensionless concentration profile of a spherical catalyst from heterogeneous model at 4:1 scale, $\Phi_{\text{int}}=0.3331$. (d) Zoom in of dimensionless concentration field of a spherical catalyst from heterogeneous model at 4:1 scale, showing a zone (red circle) of more accessibility and a zone (black circle) of less accessibility, $\Phi_{\text{int}}=0.3331$. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

diverse RUCs, also with models from literature presented in Table 6, and through our realistic model of the porous structure. It also presents the concentration profile corresponding to the heterogeneous model. As can be seen, the concentration profile using the value of D_{eff} corresponding to the RUC CC, is very different to that when D_{eff} from the model of the complex microstructure is employed. This result highlights the importance of the effect of the porous medium complex structure on the behavior of the catalytic pellet. Fig. 6d depicts a zoom in of the concentration field of the heterogeneous model solution, the asymmetry in concentration field is pointed out with two dashed circles, one shows an area with smaller accessibility for the diffusive transport, the above-mentioned is in agreement to that observed by other authors [3–5].

Fig. 7a shows a comparison of isothermal effectiveness factor evaluated from the pseudo-homogeneous model of mass transport, using the different values of D_{eff} calculated from the different RUCs, with the models from literature summarized in Table 6 and from the porous structure are. The effective diffusivity coefficient value for the porous structure was considered constant $D_{\text{eff}}=(D_{xx}+D_{yy})/2$ in the transport model. In Fig. 7a, it is also shown the obtained effectiveness factor components of D_{eff} , considering the effective diffusion coefficient as a tensor.

Finally, the effectiveness factor obtained from the heterogeneous model of transport by diffusion with surface catalytic reaction is also shown by considering the porous microstructure.

It can be noticed that the effectiveness factor from the heterogeneous model is far from the factors obtained by simplified representations of the porous structure. Even more, although in less impact, the effectiveness factor with D_{eff} as a tensor, by considering the structure porous realistic, is significantly different from the heterogeneous mass transport model. Finally, Fig. 7b shows more clearly the difference between the values of the effectiveness factor from heterogeneous transport model and the values obtained from the pseudo-homogeneous models. In this figure two zones can be distinguished. The first one at $\phi < 0.4$ is where the difference between the factors for both models is greater, and the second at $\phi > 0.4$ is where the difference decreases. It is necessary to mention that the model with greater proximity to the heterogeneous model corresponds to the pseudo homogeneous with D_{eff} considered as a tensor and including the complexity of the porous structure.

Also, the fields for the vectors \mathbf{b}_α and \mathbf{b}_β corresponding to the closure problem of transport of energy (Eqs. (21) and (22)) were evaluated. Fig. 8a shows the x-component of vector \mathbf{b}_β in a RUC CA, while Fig. 8b shows the same result, only that for our realistic

Please cite this article in press as: M.E. Cordero, et al., Estimation of effective diffusion coefficient and its effect on effectiveness factor for HDS catalytic process: A multi-scale approach, Catal. Today (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.07.020>

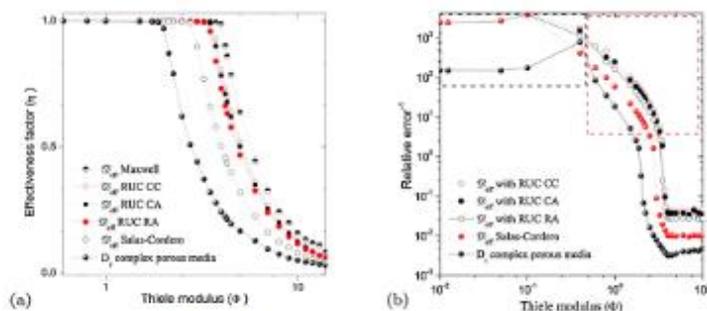


Fig. 7. (a) Comparison of isothermal effectiveness factors: pseudo-homogenous model vs. heterogeneous model obtained with D_{eff} values from different geometrical representations of porous structure. (b) Inverse of relative error between effectiveness factors obtained with D_{eff} values from different geometrical representations of porous structure.

model of the porous structure. The K_{eff} values are obtained by Eq. (17) using the vector b_p fields from the two RUC's and our realistic model. It was found for the RUC CC, $K_{xx}/k_p = 2.4$ and $K_{yy}/k_p = 2.3$, while for the RUC CA, $K_{xx}/k_p = 2.5$ and $K_{yy}/k_p = 3.07$; finally, the value from the realistic model is $K_{xx}/k_p = 7.2$ and $K_{yy}/k_p = 8.55$.

It is important to highlight that the boundary for the closure vectors for the heat transfer problem presents a rather difficult convergence. Table 7 shows values for the convergence of the RUC CC. It was not possible to establish a concrete value for the RUC RA and thus it was eliminated of this study. The simulations of the realistic model show a strong dependence on the number of mesh nodes. Around 1.3×10^6 mesh elements were required by the larger simulations that we were able to perform with the available computational resources.

From the effective conductivity values, it is possible to proceed to solve in a simultaneous way the mass and energy transport equations for the heterogeneous and pseudo-homogeneous model, using for the latter the obtained K_{eff} values in this work. Fig. 9a and b shows the temperature fields from the solution for the heterogeneous and pseudo-homogeneous model, respectively. In the comparison of the temperature and concentration fields it is observed that there are significant differences between the solutions of both models, for equivalent specifications in them reinforces the observation of the effect of the micro porous structure being from great importance. With the temperature and concentration fields for the catalytic pellet, we can proceed to obtain the non-isothermal effectiveness factors.

Fig. 10a shows a comparison of the temperature and concentration fields for the non-isothermal case. These were obtained from the pseudo-homogeneous model, where the effective coefficients came from the RUCs and from the proposed model of the porous structure. Fig. 10b also depicts the fields obtained from the heterogeneous model. The series referred as Maxwell, correspond to the fields of temperature and concentration obtained with the pseudohomogeneous model, using the diffusivity and conductivity effective coefficients obtained with the theoretical pattern of Maxwell [40]. The RUC CC and RUC CA series correspond to the fields of temperature and concentration coming from the pseudohomogeneous pattern, using the diffusivity and conductivity effective coefficients coming from the solution of the field of the closure vector in the centered square unitary cells (Figs. 3a and 8a) and square alternate unitary cell (Fig. 3b). The fields of temperature and concentration coming from the heterogeneous pattern are also shown. These were produced by using the diffusivity and conductivity effective coefficients coming from the solution of the field of the closure vector in the realistic model (Figs. 5a and 8b). The parameters used in the evaluation of the temperature and concentration fields were determined using the properties and kinetic parameters shown in Tables 1 and 3 and according to the definitions in Table 5. Fig. 10b shows that the complexity of the geometry is not captured in an appropriate way by representations as simple as the RUC's. Fig. 10b shows a comparison of the non-isothermal effectiveness factors from pseudo-homogeneous and pseudo-homogeneous models and can be appreciated how

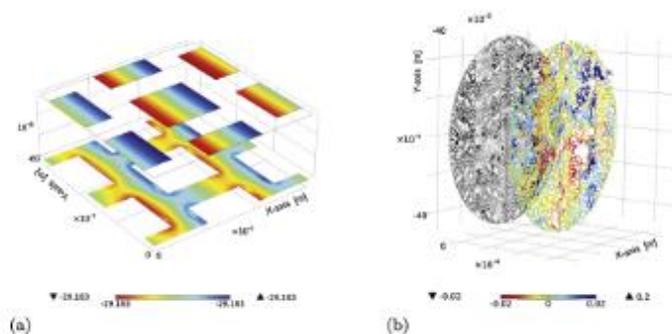


Fig. 8. (a) Vector b_p , x-component field in a RUC CC. (b) Vector b_p , x-component field in a realistic porous structure.

Please cite this article in press as: M.E. Cordero, et al., Estimation of effective diffusion coefficient and its effect on effectiveness factor for HDS catalytic process: A multi-scale approach, Catal. Today (2013), <http://dx.doi.org/10.1010/j.cattod.2013.07.020>

Table 7
 Statistics of the K_{eff} convergence in a RUC CC.

Mesh element number	Iteration number	Simulation time (h)	% Relative error (K_{ex})	% Relative error (K_{eff})
508	–	1.9	11.99	5.22
1100	2.042	1.7	7.78	10.00
2428	2.093	3.8	3.45	8.72
5230	2.15	8.2	1.18	2.19
10589	2.046	10.7	0.98	0.81

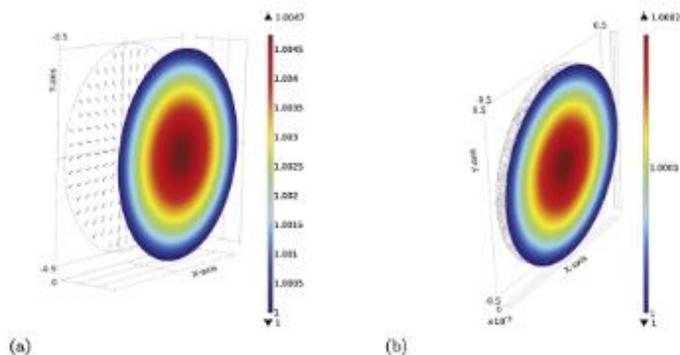


Fig. 9. (a) Dimensionless Temperature field of a spherical catalyst from heterogeneous model, (Φ_{int})=0.3331 and β =0.7. (b) Dimensionless Temperature field of a spherical catalyst from pseudo-homogeneous model, (Φ_{int})=0.3331 and β =0.7.

they differ one from another and this is evidence of the microstructure influence over non-isothermal effectiveness factors. It is worth pointing out that these differences become more significant when Thiele modulus increases (i.e. by increasing particle diameter). Despite the incorporation of further characteristics of the porous structure like complex geometry and anisotropy, it should not be left out that this study is based on 2D modeling and this still may imply certain degree of inaccuracy. It is worth mentioning, however, that in the context of averaging volume methodology the differences between effective transport coefficients values calculated from 2D and 3D models are expected to not be significant [37].

4. Conclusions

A realistic geometric model of the porous microstructure for a spherical catalyst pellet was developed. In such a porous medium the mass and energy effective coefficients of transport were calculated and the effect of the structure complexity on these coefficients was evaluated. It can be concluded that these transport coefficients can be up to 65% different depending on whether a simple or complex porous structure is used. In addition, the concentration and temperature fields were evaluated using a pseudo-homogeneous model and a heterogeneous one. Furthermore, the isothermal and non-isothermal effectiveness factors for a HDS

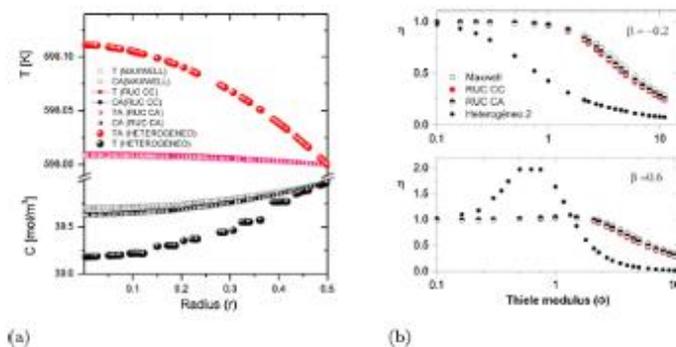


Fig. 10. (a) Temperature and concentration fields from non isothermal mass and energy transport model (Φ_{int})=0.3331. (b) Non isothermal effectiveness factor comparison for pseudo-homogeneous and heterogeneous models (Φ_{int})=0.3331.

Please cite this article in press as: M.E. Cordero, et al., Estimation of effective diffusion coefficient and its effect on effectiveness factor for HDS catalytic process: A multi-scale approach, Catal. Today (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.07.020>

process were evaluated and it was concluded that the microstructure has important impact on their values. These were higher when obtained through pseudo-homogeneous models. The use of non-isothermal effectiveness factors leads to multiplicity of stationary states that are expected for exothermic reactions. Finally, a rather simplistic geometric model of the porous structure does not show adequacy to represent the mass and energy transport in catalytic pellet and thus a more realistic geometric model of the porous structure is required.

Acknowledgements

To Eymi Vargas, Alicia Vicenttin, Aurora Catalan and Enrique Blanco for writing assistance.

References

- [1] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, Wiley, New York, 1960.
- [2] R. Aris, *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [3] E.J. Sapoval, S. Andrade, M. Filoche, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 5011–5023.
- [4] M. Adler Pierre, *Porous Media: Geometry and Transports*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992.
- [5] M. Sahimi, *J. Appl. Math. Mech.* 76 (1996) 230.
- [6] H. Davazzani, M. Marcoux, M. Quintard, *Int. J. Heat Mass Transfer* 53 (2010) 1514–1528.
- [7] Jin-Hwan Kim, J. Alberto Ochoa, Stephen Whitaker, *Diffusion in anisotropic porous media*, *Transport Porous Media* 2 (1987) 327–356.
- [8] J.A. Ochoa-Tapia, P. Stroevé, S. Whitaker, *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 2999–3013.
- [9] I. Nozad, R.G. Carbonell, S. Whitaker, *Chem. Eng. Sci.* 40 (1985) 843–853.
- [10] S. Whitaker, *Flow in porous media I: A theoretical derivation of darcy's law*, *Transport Porous Media* 1 (1986) 3–25.
- [11] D. Buyuktas, W. Willender, *Heat Mass Transfer* 40 (2004) 261–270.
- [12] A.M. Sales-Cruz, O.A. Lufrano-Rivas, J.A. Ochoa-Tapia, XXXII Encuentro Nacional y 1^o Congreso Internacional de Ingeniería Química, 2011, p. 2130.
- [13] L. Zhang, N.A. Seaton, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1994) 41–50.
- [14] M.O. Coppens, G.F. Froment, *Eng. Sci.* 50 (1995) 1013–1020.
- [15] T.E. Koha, S. Moshe, D. Avnir, *Eng. Sci.* 40 (1991) 2787–2798.
- [16] Z.S. Liu, D. Mu, C. Huang, N. Djilali, *Microfluidics Nanofluids* 4 (2008) 257–260.
- [17] S. Whitaker, *The Method of Volume Averaging*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1999.
- [18] F.J. Valdes-Parada, B. Goyrau, J.A. Ochoa-Tapia, *Transport Porous Media* 78 (2009) 439–476.
- [19] M. Ehrhardt, *Coupled Fluid Flow in Energy, Biology and Environmental Research*, volume 1, Bentham Science Publishers, Germany, 2012.
- [20] J.B. Rawlings, J.G. Ekerdt, *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals*, vol. 2, Nob Hill Publishing, Wisconsin, 2002.
- [21] K.G. Mittal, J.R. Rai, R.M. Murad, *Indian Chem. Eng.* 9 (1977) 18–23.
- [22] J. Lee, D.H. Kim, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2179–2180.
- [23] Y.P. Sun, S.B. Liu, S. Keith, *Chem. Eng. J.* 102 (2004) 1–10.
- [24] J. Hong, W.C. Hecker, T.H. Fletcher, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2000, pp. 2215–2223.
- [25] S. Shokri, S. Zarrinpashne, *Petroleum Coal* 48 (2006) 27–33.
- [26] M.J. Macias, B.D. Morales, A. Ramirez-López, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 7 (2009) 21.
- [27] R. Guiraud, M. Sheintuch, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 4425–4433.
- [28] S.R. Karur, P.A. Ramachandran, *AIChE J.* 42 (2004) 383–390.
- [29] C. Botchwey, *Syntheses, Characterization and Kinetics of Nickel-Tungsten Nitride Catalysts for Hydrotreating of Gas Oil*, Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, 2010 (Ph.D. Dissertation).
- [30] G.F. Froment, K.B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [31] M. Auset, A.A. Keller, *Water Resour. Res.* 40 (2004) 13.
- [32] M.S. Rana, J. Anshetty, P. Rayo, S.R. Maity, *Rev. Mexicana Ing. Qui m.* 5 (2008) 227–235.
- [33] K. Muramatsu, B. Gómez, A. Zárate, L.M. Juárez, J.F. Rodríguez, J.J. Menéndez, *Tecnol. Cien. Educ.* 1 (1989) 49–55.
- [34] V.V. Ranade, R.V. Chaudhari, P.R. Gunjaj, *Trickle Bed Reactors*, Elsevier, Spain, 2011.
- [35] W.G. Gray, *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 229–233.
- [36] A. Bensoussan, J.L. Lions, G. Papanicolaou, *Asymptotic Analysis for Periodic Media*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1978.
- [37] J.A. Ochoa-Tapia, P. Stroevé, S. Whitaker, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994).
- [38] E.A. Saez, J.C. Perletti, I. Rusinek, *Transport Porous Media* 6 (1991) 143–158.
- [39] M. Quintard, S. Whitaker, *Transport Porous Media* 14 (1993) 163–177.
- [40] J.C. Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1904.
- [41] L. Weissber, *J. Appl. Phys.* 34, 2636–2639.
- [42] N. Wakao, J.M. Smith, *Chem. Eng. Sci.* 17 (1962) 347–825.

CFD ANALYSIS OF BED TEXTURAL CHARACTERISTICS ON TBR BEHAVIOR: HYDRODYNAMICS AND SCALING-UP

Mario E. Cordero ^{a,b*}, Sebastián Uribe^a, Luis G. Zárate ^a, Jose A. Hernandez-Servin^c, Ever Peralta Reyes^d, Alejandro Regalado-Méndez^d, Reyna Natividad ^b

^a *Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla, México, Departamento de Ingenierías, Escuela de Ingeniería Química, 21 Sur, Barrio de Santiago, C.P. 72410, Puebla, México, Tel. 52 (222) 229.94.0.*

^b *Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Toluca Estado de México, 50200, México*

^c *División de Computación, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Cerro de Coatepec, Toluca, Edo. De México, México*

^d *Universidad del Mar, Ciudad Universitaria s/n, Puerto Ángel, Distrito de San Pedro Pochutla, Oaxaca, México, C.P. 70902*

Corresponding author e-mail: marioedgar.cordero@upaep.mx

ABSTRACT

In recent years, CFD has played an important role in the understanding and design of TBR's. In this work, through CFD with Eulerian approach, a three-phase heterogeneous reactor model was developed, where the accuracy of Interfacial Momentum Exchange Model (IMEM) for the gas-solid interaction, the effect of a more detailed catalytic bed geometry description, and the pellet shape over TBR hydrodynamics of two fluid phases interacting with the solid phase was studied. Then, a second model was developed, where the validated hydrodynamic model was coupled with mass transport for an HDS process of light gasoil. Additionally, in order to insight into the scaling up process of a TBRs, the proposed columns behaviors were compared against literature columns using four different ways, and it was found that the best predictions were obtained when the models' holdup were equaled to those evaluated in literature columns. Since in reliable literature deviations in pressure drop predictions of

around 30% can be found, the model results show significant improvement against literature, achieving 5 times better accuracy in predicting pressure drops, and 50% improvement in holdup prediction; the coupled model reproduces the same conversion values compared with literature data, and predicts conversions with 95% accuracy

Keywords:

TBR CFD simulation

Catalyst geometry

Bed porosity

Scale-up process

Hydrodesulphurization



INTRODUCTION

Trickle Bed Reactors (TBR) are widely used in several industries such as hydrotreating, wastewater treatment, and in other applications such as biochemical processing [1,2]. Furthermore, due to their large production volumes, there is an economic incentive to improve TBR performance [3,4]. In the TBR design, scale-up and optimization, complex interactions between hydrodynamics, mass transfer and reaction phenomena represent an almost insurmountable obstacle [5]. Despite this difficulty, through many experimental and theoretical works, it has been identified that the design, scale up and optimization demand a reliable evaluation of hydrodynamic key parameters like holdup and pressure drop [6-13], wet efficiency and regime transition [14-16]. In addition, the inherent problem of liquid maldistribution, that reduces the conversion, has to be taken into account for the TBR performance improvement [15]. However, due to the highly coupled nature, multivariable and multiscale of these systems, there is no theory that fully explains such systems [16]. In this sense, phenomenological models have been proposed in order to predict TBR's hydrodynamic parameters. These models, however, are mostly characterized for being based on idealization of the pore space [10,17]. As an example of this, the Attou model considers a simplified ordered and non-random geometrical model of porous interstitial space, that consists of few nonrandom pellets where an annular flow of liquid is established, which perfectly wets the solid and noncontact gas and solid phases, therefore there is no gas-solid interaction [18]. Similar aspects can be pointed out in models based on the slit concept [19].

This kind of idealizations is what actually prevents the proper prediction of some observed phenomena that are ascribed to the inhomogeneity of the pore space of reactor bed. In fact, the use of these widely applied models in TBR's lead to acceptable holdup predictions with Mean



Absolute Relative Error (MARE) barely above 10 %. Nevertheless, considerable deviations, of around 30%, in estimating pressure drops at high pressure operation can also be observed [6,8,17]. Thus, the current understanding and mathematical representation of hydrodynamics of these reactors is not satisfactory enough, and given the magnitude of the deviations in the predictions of these hydrodynamic parameters, it cannot be assumed that the analysis task is completed yet.

In some extent, the basic problem lies on the difficulties in measuring and describing both the very complex gas-liquid, gas-solid, and liquid-solid phase interactions and their coupled effect with the catalyst geometry that arises due to the size, shape and packing method of the bed particles [12,19]. These phenomena also prevent the existence of a robust methodology for scale up process of TBR's [20]. Regarding studies that consider the effect of the geometry and size of the catalyst and the porosity of the bed, those of Al-Dahhan and Nemeč [11, 21] can be highlighted, who experimentally determined pressure drop and holdup for systems at high pressures, in a wide range of particle size, bed porosities and operating conditions. They found that the pressure drop is highly sensitive to variations of the bed textural properties. Another observation that comes into view, since the operating pressure range is several orders of magnitude, is that the accuracy of prediction of the pressure drop is low. It has also been observed that the pellet shape has an important effect over the kinetics behavior [22-24]; and in addition, that considering form-factors, what is the usual way to take into account the geometrical features of the bed are not sufficient enough to get a good prediction [25,26]. Thus, further studies on the effect of the catalyst geometry considering more than just a form factor like the equivalent diameter or area to pellet volume ratio are desirable, this is, considering the textural bed characteristics as tortuosity and interstitial space geometry.



As an effort to provide more knowledge about the TBR behavior, Computer fluid dynamics (CFD) has emerged as an alternative, since it can provide important gain of time, reduces the number of experiments [27,28] and allows to access information at the local scale phenomenon, that is generally not (or hardly) measurable with experimental methods. Also, CFD allows taking into account more realistic operating conditions (high temperature and pressure, reactive conditions, etc.) in the evaluation of hydrodynamics parameters in TBRs as pressure drop and liquid holdup than those evaluated experimentally in cold columns [29], without consideration of the chemical reaction.

In literature related to single and multiphase CFD simulations of TBRs two types of contributions may be distinguished: 1) works where the complex description of void volume are not rigorously taken into account to describe the interactions between phases, but its simplicity allows to incorporate complexities like chemical reactions into the modelling [30-32]; and 2) investigations where the size and shape of catalyst are taken into account to describe more explicitly the interstitial space between the bed particles. These studies have generally appealed to geometry simplifications as low reactor/pellet diameter ratios, or simplification in multiphysics nature thus only considering the study of the hydrodynamics or the hydrodynamics and heat transfer. Such studies incorporate turbulence, the effect of radial porosity, and couple the hydrodynamics of single phase with mass and energy equations [33-39]

In this sense, it is possible to find several reported works in literature addressed to the study of the coupled phenomena present in chemical reactors through CFD simulations. However, these works usually have strong emphasis in the hydrodynamics, such as the works of Quinta-Ferreira et al. [40,41] or Beni and Khosravi-Nikou work, which also involves the low ratio of



reactor diameter to pellet diameter value ($N \simeq 3$) [39].

The Mousazadeh et al., Parpatou et al. and Peng et al. [44] works [42-44] are recent efforts by coupling the hydrodynamics and the mass transport. However, they again involve low N values, and do not need to consider IMEMs as closures to model the interactions between fluid phases, as they consider two-phase reactors with a unique fluid phase. Due to the aforementioned, it can be seen that there is a lack of works with more realistic fluid dynamics representations and that consider the flow and concentrations heterogeneities between particles and including reaction with different catalyst shape and sizes, and therefore more studies are required. In fact, this should be the main objective for the next decade to come [43].

On the other hand, it is well known that there is no well-established scaling-up / down procedure for TBR's, and which in practice is based on equaling the Liquid Hourly Space Velocity (LHSV) [46]. However, this equality involves lower pilot plant velocities, from *10* to *100* times lower than industrial plants [47], causing a counterproductive effect on the mass transfer resistances, and modifying the plug-flow behavior inside the reactor. Recently, the size reduction or down-scaling of pilot reactors has become a more important requirement and an important incentive for the development and improvement of scaling techniques; this issue represents one of the greatest challenges in the years to come. It is clear that a scale up/down process based on knowledge of the hydrodynamics of the reactor with more scientific bases is required, and that possessing a scale-up/down process with those characteristics could imply that development costs could be reduced because the amount of prototype catalyst and reactors to be tested would be reduced.

In this context, this work aims to study through CFD the effect of a more representative geometry of catalyst bed that incorporates more textural effects like the catalyst shape and size,



over the improvement of hydrodynamics parameters prediction (pressure drop and liquid holdup) and over the kinetic and hydrodynamic behavior of a co-current TBR operating at Trickle regime that couple hydrodynamics and mass transport. The study of mass transport includes a HDS reaction that follows a LHHW kinetics found in literature [48].

In order to explore a suitable reactor scaling-up procedure, a comparative study of two TBR's with different lengths and diameters was implemented, searching in which conditions a similar hydrodynamic and conversion values between both systems are obtained. For this purpose, both reactors were compared equaling the Reynolds numbers ($Re_\gamma - Re_\beta$), the mass flow rates ($L - G$), the holdups ($\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\beta$) and the hourly space velocities ($LHSV - GHSV$).

THEORY

1.1. Geometric packed bed models

A heterogeneous reactor model was developed in which both interstitial and catalytic bed domains were built by using 12 layers of pellets. The three first layers consisted of 60, 61, and 60 pellets respectively, then these three layers were repeated four times to complete the geometrical model, details are shown in Figure 1a and Figure 1b. The complete TBR's geometrical model contained 724 spherical particles of 1.52 mm of diameter and had a bed porosity (ε_B) of 0.41, 0.48 and 0.49. For comparison purposes of pressure drop, these parameters were selected according to the experimental work of Al-Dahhan et al., [11]. Also, for validation purposes of kinetic behavior, a 0.35 mm pellet diameter and bed porosity of 0.41 were considered according to Chacon work [48]. It is known that to avoid wall effects, there is a critical value (N) of the reactor to pellet diameters ratio D_R/d_p that must be considered in modelling of this kind of systems. According to the aforementioned, a value of $N \approx 9.1$ for

hydrodynamics simulations and $N \approx 18.4$ in simulations coupling mass transport seem to be adequate and, these values were selected based on CFD literature works [32,48,51]. It is worth noticing that in experimental works higher values can be found; for example, the value used by Al-Dahhan is $N = 14.1$ for his hydrodynamic analysis [11].

Regarding to reactor configurations, two different configurations were implemented; a configuration for hydrodynamics (cold column) cases with $N \approx 9.1$, $d_p = 1.52\text{mm}$, with Hexane and N_2 as liquid and gas fluids; and another completely different for HDS reactor case with $N \approx 18.4$, $d_p = 0.35\text{mm}$, with gasoil and H_2 as liquid and gas fluids.

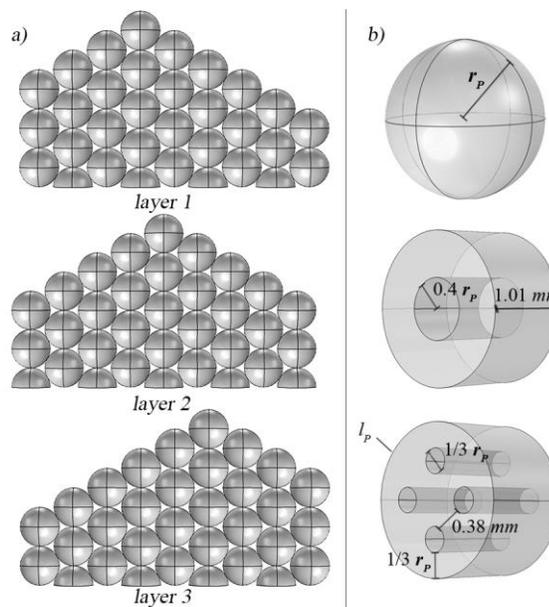


Figure 1. a) Schematic representation of geometric relationship of first three layers of the bed, and b) details of the construction spherical, RR and 4HC pellets geometries used

Figure 1b shows some of the construction details of the catalysts used in this study. The distances between pellets and reactor wall and between adjacent pellets (DIS) were adjusted

for each pellet shape to satisfy the selected bed void fraction and both type of particles, the Raschig rings (*RR*) and cylinders with four longitudinal holes (*4HC*), have the same relative cross-sectional area / volume (S_T/V_p) of catalyst than the spheres. More details about the different catalyst geometries assessed in this work, are shown in Table 1.

Table 12. Geometrical characteristics of catalytic bed

Pellet	Parameter				
	shape	d_p [mm]	l_p [mm]	D_R [cm]	L_R [cm]
Spheres		1.52	d_p	1.38	1.52
RR		0.83	1.013	1.6	1.27
4HC		0.81		1.56	1.26

Regarding the *RR* and *4HC* were built, imposing that the catalytic bed had the same porosity as in the case of spheres. Also, the catalytic bed constituted by *RR* and *4HC* particles, the pellets distribution, bed porosity and N number is the same as the spheres catalytic bed. The reason to establish the same porosity of the beds constituted by pellets of different geometries, responds to the desire to investigate textural effects due to the different geometries of the catalyst over predictions of pressure drops and further in the comparison of the catalyst activity, neglecting the effects of bed porosity. It is important to mention that based on the concept of symmetry, only half of the domain was considered during calculations.

In this work, the Eulerian two-fluid approach was implemented, where the fluid phases are treated as interpenetrating and the volume averaged governing equations of conservation of mass and momentum are satisfied by each phase [52,53]. The phase volume fractions (ε_i) concept is used to represent the space occupied by each i -phase and volume fractions are constrained to satisfy $\sum_i \varepsilon_i = 1$. It is important to note that the solid phase is explicitly

considered by the geometry of the fixed bed, and its interaction with the fluid phases is considered by adequate boundary condition and the closure for the interchange of momentum between the three phases.

1.2. The continuity and momentum average equation

The continuity equations for the incompressible liquid phase (γ) and compressible gas phase (β) are given by equations (1.1.74) and (1.1.75), respectively.

$$\varepsilon_\gamma \rho_\gamma \nabla \cdot \mathbf{v}_\gamma = 0 \quad (\rho_\gamma = cte) \quad (97)$$

$$\varepsilon_\beta \nabla \cdot (\rho_\beta \mathbf{v}_\beta) = 0 \quad (98)$$

Here ρ_i is the scalar density of i - phase and \mathbf{v}_i is the local interstitial velocity vector for the i -phase.

The most appropriate momentum equations for the liquid and gas phases in a TBR that have been previously and successfully used by other researchers [54-56] are,

$$\varepsilon_\gamma \rho_\gamma (\mathbf{v}_\gamma \cdot \nabla) \mathbf{v}_\gamma = \varepsilon_\gamma \nabla \cdot \left[-P \mathbf{I} + \mu_\gamma (\nabla \mathbf{v}_\gamma + (\nabla \mathbf{v}_\gamma)^T) \right] + \mathbf{F}_\gamma / \varepsilon_\gamma + \rho_\gamma \mathbf{g} \quad (99)$$

$$\varepsilon_\beta \rho_\beta (\mathbf{v}_\beta \cdot \nabla) \mathbf{v}_\beta = \varepsilon_\beta \nabla \cdot \left[-P \mathbf{I} + \mu_\beta (\nabla \mathbf{v}_\beta + (\nabla \mathbf{v}_\beta)^T) - \frac{2}{3} \mu_\beta (\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta) \mathbf{I} \right] + \mathbf{F}_\beta / \varepsilon_\beta + \rho_\beta \mathbf{g} \quad (100)$$

Here, \mathbf{I} is the identity matrix, P is the pressure of gas and liquid phases and \mathbf{F}_i is the volumetric force term that takes into account the force/momentum exchange between the three phases given by,

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j=1}^n K_{ji} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \quad (101)$$

In Eq. (1.1.78) the term $(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)$ is the slip velocity between j and i phases and K_{ji} is the



momentum exchange coefficient.

To represent liquid-gas, liquid-solid and gas-solid phase interaction, the a) Attou momentum exchange closure [18], on which there is a general consensus that it is adequate to describe the interactions between the phases in TBR's, was used. Although this model has phenomenological bases involving theoretical considerations to evaluate the interaction between the phases in TBR's, actually, the model contains parameters that come from experimental data correlations; in fact, values recommended by Mc Donald et al. for Ergun constants are 180 and 1.8, which are related to bed, and pellet geometry characteristics are used. Consequently, the Attou model is actually a semi-empirical closure expression, implicating that some information and phenomena that take place are unknown. Moreover, in building the model important geometric simplifications and assumptions, like the gas phase do not interact with the solid, are considered. These simplifications have important consequences in the prediction of hydrodynamic parameters like pressure drops, obtaining relative errors estimations of over 27%. The authors themselves recognize that model underestimates the drop pressure when the columns operates at high pressures and high superficial gas velocities.

Considering that gas-solid interactions could be underestimated in the Attoud model, the b) Gidaspow [49], (c) Wen Yu and [50] models, which are not commonly used for this kind of systems, but exhibit a stronger interaction between these phases, were tested to investigate in this regard. The equations (1.1.79) to (104) shows the IMEMs model tested here,

$$\begin{aligned}
 K_{\beta\gamma} &= \varepsilon_\beta \left[\frac{E_1 \mu_\beta (1 - \varepsilon_\beta)^2}{\varepsilon_\beta^2 d_p^2} \left(\frac{\varepsilon_\omega}{1 - \varepsilon_\beta} \right)^{0.667} + \frac{E_2 \rho_\beta (\mathbf{v}_\beta - \mathbf{v}_\gamma) (1 - \varepsilon_\beta)}{\varepsilon_\beta d_p} \left(\frac{\varepsilon_\omega}{1 - \varepsilon_\beta} \right)^{0.333} \right] \\
 K_{\beta\omega} &= \varepsilon_\beta \left[\frac{E_1 \mu_\beta (1 - \varepsilon_\beta)^2}{\alpha_\beta^2 d_p^2} \left(\frac{\varepsilon_\omega}{1 - \varepsilon_\beta} \right)^{0.667} + \frac{E_2 \rho_\beta \mathbf{v}_\beta (1 - \varepsilon_\beta)}{\varepsilon_\beta d_p} \left(\frac{\varepsilon_\omega}{1 - \varepsilon_\beta} \right)^{0.333} \right] \\
 K_{\gamma\omega} &= \varepsilon_\gamma \left[\frac{E_1 \mu_\gamma \varepsilon_\omega^2}{\varepsilon_\gamma^2 d_p^2} + \frac{E_2 \rho_\gamma \mathbf{v}_\gamma \varepsilon_\omega}{\varepsilon_\gamma d_p} \right]
 \end{aligned} \tag{102}$$

$$K_{\beta\omega} = E_1 \frac{\varepsilon_\omega^2 \mu_\beta}{\varepsilon_\beta d_p^2} + E_2 \frac{\rho_\beta \varepsilon_\omega |\mathbf{v}_\beta - \mathbf{v}_\omega|}{d_p} \quad \varepsilon_\gamma < 0.8 \tag{103}$$

$$K_{\omega\beta} = \frac{3 \rho_\gamma \varepsilon_\omega (1 - \varepsilon_\beta)}{4 d_p} C_D |\mathbf{v}_\omega - \mathbf{v}_\gamma| \varepsilon_\gamma^{-2.65} \tag{104}$$

$$C_D = \frac{24}{\varepsilon_\gamma \text{Re}_\omega} \left[1 + 0.15 (\varepsilon_\gamma \text{Re}_\omega)^{0.687} \right]; \quad \text{Re}_\omega = \frac{\rho_\gamma d_p |\mathbf{v}_\omega - \mathbf{v}_\gamma|}{\mu_\gamma}$$

where μ_i is the i -phase viscosity, C_D is the drag coefficient, $E_1 = 260$ and $E_2 = 2.48$ are the Ergun constants used by Al-Dahhan et al. [11].

To evaluate the effect of interaction force term between two fluid phases and a solid one, various study cases were established. Table 2 summarizes the characteristic of each implemented study case.

Table 13. Study cases to determine the effect interphase momentum exchange model (IMEM) for force between phases.

Code used	$K_{\beta\gamma}$	$K_{\omega\beta}$	$K_{\omega\gamma}$
1	A	A	A
2	A	G	A
3	A	W	A

A: Attou / G: Gidaspow / W: We-Yu

SI means model with spheres (S) and exchange model

currently Attou Attou /Attou (1) for $K_{\beta\gamma} / K_{\alpha\beta} / K_{\alpha\gamma}$ respectively

1.3. Mass and energy conservation average equation at the interstitial fluid domain

For a better description of the behavior of a TBR, the simulation of the hydrodynamics of two fluid phases in the catalytic bed was coupled with the mass conservation equations for gas, liquid and solid phases. For the interstitial space of the catalytic bed, the model includes the diffusive and convective mass transport equations (1.1.83) and (106),

$$\nabla \cdot \left(-\mathcal{D}_i^\beta \nabla \langle C_i^\beta \rangle \right) + \mathbf{v}_\beta \cdot \nabla \langle C_i^\beta \rangle = N_i^{\beta\gamma} / \varepsilon_\beta \quad (i = H_2, H_2S, NH_3) \quad (105)$$

$$\nabla \cdot \left(-\mathcal{D}_i^\gamma \nabla \langle C_i^\gamma \rangle \right) + \mathbf{v}_\gamma \cdot \nabla \langle C_i^\gamma \rangle = N_i^{\gamma\beta} / \varepsilon_\gamma \quad (i = H_2, H_2S, NH_3, R-S, R-N) \quad (106)$$

In the case of volumetric mass exchange of *i-specie* between gas and liquid phases, $(N_i^{\beta\gamma})$ is given as $N_i^{\beta\gamma} = K_{g,i}^{\beta\gamma} \left(\langle C_i^\beta \rangle R_g T / H_i - \langle C_i^\gamma \rangle \right)$ and it was satisfied that $N_i^{\beta\gamma} = -N_i^{\gamma\beta}$.

Table 3 shows the operation conditions and physical properties used in the CFD model.

Table 14. Physical properties and operating conditions used in the CFD model

Bed and catalyst properties			
ε_B	0.41–0.49	N	$D_R/d_p \approx 9.1, 18.4$
ε_γ	0.1–0.18	d_p	1.52, 0.31 mm
ε_σ	0.4535	a_v	1110.1 m^{-1}
Physical properties at 0.31 MPa and 598 K			
ρ_{Hexane}	586.5 kg/m^3	ρ_{N_2}	3.5 kg/m^3
μ_{Hexane}	$2.95 \times 10^{-4} Pa \cdot s$	μ_{N_2}	$1.77 \times 10^{-5} Pa \cdot s$
Physical properties at 3.55 MPa and 598 K			
ρ_{Hexane}	591.1 kg/m^3	ρ_{N_2}	39.7 kg/m^3



μ_{Hexane}	$3.039 \times 10^{-4} Pa \cdot s$	μ_{N_2}	$1.813 \times 10^{-5} Pa \cdot s$
Physical properties at 10 MPa and 623.15 K			
ρ_{Gasoil}	$705.9 kg/m^3$	ρ_{H_2}	$3.79 kg/m^3$
μ_{Gasoil}	$2.969 \times 10^{-4} Pa \cdot s$	μ_{H_2}	$1.47 \times 10^{-5} Pa \cdot s$
C_A^0	$54.8 mol/m^3$	$K_{H_2S}^{\beta\gamma}$	$6.29 \times 10^{-2} 1/s$
$\mathcal{D}_{R-S}^{\gamma}$	$3.25 \times 10^{-9} m^2/s$	$K_{H_2}^{\beta\gamma}$	$5.72 \times 10^{-2} 1/s$
$\mathcal{D}_{H_2S}^{\gamma}$	$1.10 \times 10^{-8} m^2/s$	$K_{NH_3}^{\beta\gamma}$	$0.208 1/s$
$\mathcal{D}_{H_2}^{\gamma}$	$1.33 \times 10^{-8} m^2/s$	$K_{H_2S}^{\gamma\omega}$	$8.464 \times 10^{-6} m/s$
$\mathcal{D}_{NH_3}^{\gamma}$	$1.003 \times 10^{-9} m^2/s$	$K_{NH_3}^{\gamma\omega}$	$1.204 \times 10^{-6} m/s$
$\mathcal{D}_{H_2S}^{\beta}$	$2.37 \times 10^{-6} m^2/s$	H_{H_2}	$17,676 Pa m^3/mol$
$\mathcal{D}_{H_2}^{\beta}$	$1.79 \times 10^{-8} m^2/s$	H_{H_2S}	$214,673 Pa m^3/mol$
$\mathcal{D}_{NH_3}^{\beta}$	$2.3 \times 10^{-6} m^2/s$	H_{NH_3}	$44,450.2 Pa m^3/mol$
$-\Delta H_{HDS}$	$251 kJ/mol$	MW_{gasoil}	$319.98 g mol^{-1}$
d_b [17]	$5 mm$		

For the evaluation of some properties of Light Gasoil (LGO), and H_2 and H_2S , some correlations found in the literature [48, 57-59] were used and these are shown in Table 4. Larachi's pressure drop correlation was used to evaluate the liquid holdup as initial input to the CFD model and to evaluate the velocities when liquid holdup equalized with our CFD simulations.

Table 15. Correlations to estimate properties of gasoil and gases used in the CFD model

Parameter	Correlation
-----------	-------------



$$\rho_{\text{gasoil}} \left[\text{kg/m}^3 \right] = \rho_0 + 16.0185(\Delta\rho_P - \Delta\rho_T)$$

$$\text{Gasoil density } \Delta\rho_P = \left[0.167 + 16.181 \times 10^{-0.965913\rho_0} \right] \left[\frac{P}{6893984} \right] - 0.01 \left[0.299 + 263 \times 10^{-0.00376441\rho_0} \right] \left[\frac{P}{6893984} \right]^2$$

$$[58] \quad \Delta\rho_T = \left[0.0133 + 154.4 \left(\frac{\rho_0}{16.0185} + \Delta\rho_P \right)^{-2.45} \right] fT_\gamma - \left[8.1 \times 10^{-6} - 0.0622 \times 10^{-0.764(0.062428\rho_0 + \Delta\rho_P)} \right] (fT_\gamma)^2$$

$$fT_\gamma = 1.8T_\gamma - 520$$

$$\text{Henry coefficient } [58] \quad H_i \left[\frac{\text{m}^3 \text{Pa}}{\text{mol}} \right] = \frac{V_N}{\lambda_i \rho_{\text{gasoil}}}$$

$$\text{Solubility } H_2 \text{ of } \lambda_{H_2} \left[\frac{\text{lt}}{\text{Pa}\cdot\text{kg}} \right] = \left[-0.559729 - 0.42947 \times 10^{-3} T_\gamma + 3.07539 \times 10^{-2} \frac{T_\gamma}{\rho_{20}} + 1.94593 \times 10^{-6} T_\gamma^2 + \frac{8.35783 \times 10^{-8}}{\rho_{20}^2} \right] \times 10^{-6}$$

$$\text{Solubility } H_2S \text{ of } \lambda_{H_2S} \left[\frac{\text{lt}}{\text{Pa}\cdot\text{kg}} \right] = \exp(3.367 - 0.00847T_\gamma) \times 10^{-6}$$

$$\text{Dynamic liquid viscosity } [59] \quad \mu_\gamma = 3.141 \times 10^{10} (T_\gamma - 460)^{-3.444} \left[\log_{10}(API) \right]^a, \quad a = 10.313 \left[\log_{10}(T_\gamma - 460) \right] - 36.447$$

$$\text{Diffusivity } [58] \quad D_i^\gamma \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 9.01263 \times 10^{-16} \left(\frac{V_\gamma^{0.267}}{V_i^{0.433}} \right) \left(\frac{T_\gamma}{\mu_\gamma} \right), \quad V_\gamma = \frac{MW}{1000\rho_0}$$

$$\text{Molar Volume } [58] \quad V_i \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] = 1.4684 \times 10^{-13} V_c^{1.048}$$

$$\text{Liquid holdup } [11] \quad \varepsilon_\gamma = \varepsilon_B \left(\frac{E_1 Re_\gamma^{**} + E_2 Re_\gamma^{**2}}{Ga_\gamma \left(1 + \frac{\Delta P^*}{\rho_\gamma g} \right)} \right)^{1/3}, \quad Re_\gamma^{**} = \frac{Re_\gamma^*}{(1 - \varepsilon_B)}, \quad Ga_\gamma = \frac{g D_p^3 \varepsilon_B^3 \rho_\gamma^2}{\mu_\gamma^2 (1 - \varepsilon_B)^3}$$

$$\Delta P^* \text{ Larachi correlation } \Delta P^* = \frac{2G^2}{dh \rho_\beta} \left[\frac{1}{\kappa^{1.5}} \left(31.3 + \frac{17.3}{\kappa^{0.5}} \right) \right], \quad \kappa = X_\beta (Re_\gamma^* We_\gamma)^{0.25}, \quad Re_\gamma^* = \frac{\rho_\gamma V_\gamma D_p}{\mu_\gamma}$$

$$[60] \quad X_\beta = \frac{G}{L} \left(\frac{\rho_\gamma}{\rho_\beta} \right)^{0.5}, \quad We_\gamma = \frac{L^2 D_p}{\rho_\gamma \sigma_\gamma}, \quad dh = \left(\frac{16 \varepsilon_B^3}{9\pi (1 - \varepsilon_B)^2} \right)^{1/3} D_p$$

$$\text{Molar Volume } [58] \quad V_i \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] = 1.4684 \times 10^{-13} V_c^{1.048}$$

$$\text{Liquid-solid mass transfer coefficients } \frac{K_i^{o\gamma}}{a_S} \left[\text{cm/s} \right] = 0.0018 \left(\frac{G}{\mu_\gamma a_S} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_\gamma}{\rho_\gamma D_i^\gamma} \right)^{1/3}$$

$$[61]$$



Gas-liquid
mass transfer coefficients

$$\frac{K_i^{\beta\gamma} a_L}{D_i^\gamma} \left[\frac{1}{s} \right] = 1.1094 \times 10^{-3} \left(\frac{G}{\mu_\gamma} \right)^{0.4} \left(\frac{\mu_\gamma}{\rho_\gamma D_i^\gamma} \right)^{0.5}$$

[62]

1.4. Bed domain mass conservation average equation

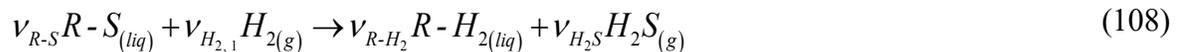
In the case of solid domain, the mass conservation equations consider diffusive transport and generation due to reaction. Then to model the mass transport in the catalyst that constitute the packed bed, the diffusion-reaction averaged equation, (1.1.84), are required to be satisfied in the solid domain [40,41] which is actually a pseudo-phase (ω -*pseudophase*) consisting of the catalytic solid matrix (σ -*phase*) and because of capillary forces [48] we assume that the liquid phase (λ -*phase*) fills the interstices left by the solid matrix of the catalytic pellets. The latter implies that the interstices are assumed to be completely wet.

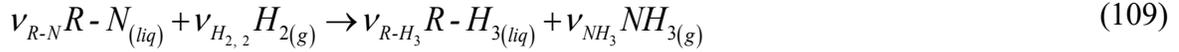
$$\nabla \cdot \left(-\varepsilon_\lambda \mathbf{D}_{eff,i}^\omega \nabla \langle C_i^\omega \rangle^\omega \right) = \nu_i \langle r_j^\omega \rangle^\omega \quad (i = H_2, H_2S, R-S, R-N, NH_3) \quad (107)$$

The details on the evaluation of effective transport coefficients have been reported in a previous work [63,64] and the reactions rate for HDS and HDN and are given by equations (110) and (111), and. The brackets imply that the pellets are considered as pseudo-homogeneous domain and the property inside is an average quantity valid in all catalytic domains. Also, the superscript ω implies that the considered average is the superficial average [64].

1.5. Kinetic model

The HDS and HDN reactions of light Gasoil that takes place in the reactor above described, satisfy the following stoichiometric relationship,





where $v_{R-S} = -1$, $v_{H_2,1} = -2$, $v_{R-H_2} = 1$, $v_{H_2S} = 1$, $v_{R-N} = 1$, $v_{H_2,2} = 3$, $v_{R-H_3} = -1$, $v_{NH_3} = -1$ and $v_{NH_3} = -1$

In this work, the kinetics for HDS and HDN process for LGO follow LHHW type expressions where the sulfurized, nitrated species and the hydrogen are assumed to chemisorb on the active sites [48].

$$-r_{HDS} = \frac{k_{HDS} \langle C_{RS}^\omega \rangle^\omega \left(\langle C_{H_2}^\omega \rangle^\omega \right)^{0.5}}{\left(1 + K_{H_2S} \langle C_{H_2S}^\omega \rangle^\omega \right)^2} \quad (110)$$

$$-r_{HDN} = \frac{k_{HDN} \langle C_{RN}^\omega \rangle^\omega \langle C_{H_2}^\omega \rangle^\omega}{\left(1 + K_{NH_3} \langle C_{NH_3}^\omega \rangle^\omega \right)^2} \quad (111)$$

Table 5 shows the used kinetic parameters [48].

Table 16. Kinetic parameters for HDS and HDN reactions

$k_{HDS} \left[\left(\frac{m^3}{mol} \right)^{0.5} / s \right] = k_{HDS}^0 e^{(-E_{HDS}/R_g T)}$	$k_{HDN} \left[m^3 / mol \cdot s \right] = k_{HDN}^0 e^{(-E_{HDN}/R_g T)}$
$k_{HDS}^0 \left[\left(\frac{m^3}{mol} \right)^{0.5} / s \right] = 6.46125 \times 10^{-5}$	$k_{HDN}^0 \left[m^3 / mol \cdot s \right] = 3.26268$
$E_{a,HDS} \left[J/mol \right] = 90,180$	$E_{a,HDN} \left[J/mol \right] = 80,680$
$K_{H_2S} \left[\right] = k_{H_2S}^0 e^{(Q_{H_2S}/R_g T)}$	$K_{NH_3} \left[m^3 / mol \right] = k_{NH_3}^0 e^{(Q_{NH_3}/R_g T)}$
$k_{H_2S}^0 \left[m^3 / mol \right] = 0.038$	$k_{NH_3}^0 \left[m^3 / mol \right] = 2.55 \times 10^{-11}$
$Q_{H_2S} \left[J/mol \right] = 2,530$	$Q_{NH_3} \left[J/mol \right] = 111,000$

1.6. Boundary conditions

The CFD model coupling three phase mass and two-phase momentum averaged transport equations satisfies the set of boundary conditions shown in Table 6.

Table 17. Boundary conditions used in the CFD model

Hydrodynamics ($f = \gamma, \beta$ phases)

$$\mathbf{v}_f = -\mathbf{n} v_f^0 \quad (\text{inlet velocity}) \quad \text{at reactor inlet } z = L_R \quad (112)$$

$$P = -P^{op}, \quad \mathbf{n} \left[\mu_f \left(\nabla \mathbf{v}_f + (\nabla \mathbf{v}_f)^T \right) \right] = 0 \quad \text{at reactor outlet } z = 0 \quad (113)$$

(outlet pressure, non-viscous stress)

$$\mathbf{v}_f = 0 \quad (\text{no slip}) \quad \text{at solid-fluid interphase } A_{j\omega} \quad (114)$$

$$\mathbf{v}_f = 0 \quad (\text{no slip}) \quad \text{at reactor walls } r = r_R \quad (115)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{v} = 0, \quad \mathcal{H} - (\mathcal{H} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} = 0 \quad (\text{symetry}) \quad \text{At central plane in the axial direction } (z = 0) \quad (116)$$

$$\mathcal{H} = \mu_\gamma \left(\nabla \mathbf{v}_\gamma + (\nabla \mathbf{v}_\gamma)^T \right) \mathbf{n} \quad (\text{liquid})$$

$$\mathcal{H} = \left[\mu_\beta \left(\nabla \mathbf{v}_\beta + (\nabla \mathbf{v}_\beta)^T \right) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \mathbf{v}_\beta) \mathbf{I} \right] \mathbf{n} \quad (\text{gas})$$

Mass transport at gas domain ($i = H_2, H_2S, NH_3$)

$$\langle C_{H_2}^\beta \rangle = C_{H_2}^0, \quad \langle C_{H_2S}^\beta \rangle = \langle C_{NH_3}^\beta \rangle = 0 \quad \text{at reactor inlet } z = L_R \quad (117)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathcal{D}_i^\beta \nabla \langle C_i^\beta \rangle = 0 \quad (\text{only convective flux}) \quad \text{at reactor outlet } z = 0 \quad (118)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i^\beta = 0 \quad (\text{impermeability}) \quad \text{at reactor walls } r = r_R \quad (119)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i^\beta = 0 \quad (\text{symmetry}) \quad \text{At central plane in the axial direction} \quad (120)$$

Mass transport at liquid domain ($i = H_2, H_2S, NH_3, R-S, R-N$)

$$\langle C_{R-S}^\gamma \rangle = C_{R-S}^0, \langle C_{R-N}^\gamma \rangle = C_{R-N}^0, \langle C_{H_2}^\gamma \rangle = \langle C_{H_2S}^\gamma \rangle = \langle C_{NH_3}^\gamma \rangle = 0 \quad \text{at reactor inlet } z = L_R \quad (121)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathcal{D}_i^\gamma \nabla \langle C_i^\gamma \rangle = 0 \quad (\text{only convective flux}) \quad \text{at reactor outlet } z = 0 \quad (122)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i^\gamma = 0 \quad (\text{impermeability}) \quad \text{at reactor walls } r = r_R \quad (123)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i^\gamma = -\mathcal{D}_{eff, i} \nabla \langle C_i^\omega \rangle^\omega \quad (\text{flux continuity}) \quad \text{at solid-fluid interphase} \quad (124)$$

$A_{\gamma\omega}$

$$-\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{N}_i^\beta = 0 \quad (\text{symmetry}) \quad \text{at central plane in the} \quad (125)$$

axial direction

Mass transport at solid domain ($i = H_2, H_2S, NH_3, R-S, R-N$)

$$\langle C_i^\omega \rangle^\omega = \langle C_i^\gamma \rangle \quad (\text{concentration continuity}) \quad \text{at solid-fluid interphase} \quad (126)$$

$A_{\gamma\omega}$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i^\omega = 0 \quad (\text{flux continuity}) \quad \text{at catalyst centers} \quad (127)$$

Here the total mass flux is given by: $\mathbf{N}_i^f = -\mathcal{D}_i^f \nabla \langle C_i^f \rangle + \mathbf{v}_i \langle C_i^f \rangle$

Here the subscript f represents both gas and liquid phases flowing inside the TBR.

1.7. Model assumptions

This model considers that the reactor operates in a Trickle regime where the gas and liquid co-currently flow and for HDS analysis, due to the reactor small dimensions ($L_R \approx 0.7\text{cm}$, $D_R \approx 0.64\text{ cm}$) the temperature gradients are expected to be very small and it can be assumed that the reactor operates isothermally [48]. Due that the pressure gradient ($\Delta P \approx 16\text{ Pa}$) for the model that couple hydrodynamics with mass transport is very small, the density and viscosity of gas and liquid phases are considered constant.

Also, it was assumed that the catalyst activity does not change with time and vaporization and condensation of gasoil do not take place. Chemical reactions take place only at the solid catalyst which is considered to be completely wet, for purposes of mass transport model. As for the selection of the value of $N = D_R/d_p$, this was done based on a literature review, regarding critical values used in CFD models [39, 41, 46, 65]. On the other hand, according to Beni et al.



[39], the importance of wall effects due to bypass flows of reactants are present in a region of a typical width of 2-3 pellet diameters. They also affirm that it has been observed that at very low particle diameter ratio (between 7-10), dispersion is smaller than for larger ratios. This phenomenon is known as the Knox Parcher effect and they suggest that a minimum bed height of about 15 particle diameters is required for dispersive plug-in model to be valid. Then, a value of $N \approx 10$ is considered sufficient for an accurate prediction of both, pressure drop and holdup. A brief discussion about the results in this regard that supports the N selection is presented within the results section.

Regarding the reactor length of our model, in literature there are several criteria regarding the L_R/d_p ratio to ensure that there is no axial dispersion. It can be mentioned that according to Mears there are no simple rules and criteria suitable for all cases [65]. In spite of this, for example Gianetto and Specchia propose $L_R/d_p > 15 - 20$ [66]. On the other hand, implementing a CFD reactor model of industrial or pilot reactors scales would be a complicated task due to the great computational resources that would be needed. Therefore, due to computational limitations, the length ($L_R/d_p \approx 20$) considered in the reactor model constructed here is considered as representative.

It is considered that the ordered catalyst bed representation built for the model contains enough characteristics of a real catalytic bed. It is important to highlight that in the pseudo-homogeneous models commonly found in literature, the only considered information of the bed is its porosity. Regarding to this point, tens of scientific works where simplified geometries of porous media give acceptable results to capture the essence of these systems, in several kinds of phenomena and applications [46,63,64,67,68] can be found in literature. Even more, an



important aspect in approaches like volume averaging method, which allows to deal with complexities found in multi-scale phenomena and porous media, is precisely the validity of the unit cells geometrical representations of porous media, that however lead to result with acceptable accuracy. The construction of a more realistic and random geometry implies a greater complexity and it is left for a later study.

Since in the geometrical model for the bed built here, the variation in porosity is explicitly considered, no expression of porosity variation across the column radius is necessary to take account their effect over TBR behavior. In addition, the effect of porosity variations on the hydrodynamic and kinetic behavior of TBR is part of the aspects studied, discussed and analyzed with great detail in this work.

Regarding the validity of symmetry assumption, works that deal with this and suggest critical values where the symmetry plane is loosed can be found in the literature. However, the systems studied are very simple, considering the flow through a unique submerged particle with values of $210 < Re_c < 270$ [69] and $Re_c > 275$ [70]. TBR systems are more complex than those aforementioned, involve two fluid phases considered as interpenetrating and interacting with one third solid phase constituted by a multitude of solid bodies submerged, and in literature no analysis of the validity of symmetry can be found for such complex systems, thus its considered that the symmetry assumption is valid, and the accuracy of the results support this assumption and all others referring to the geometric simplifications of the catalytic bed.

RESULTS AND DISCUSSION

The model was implemented in the commercial CFD software COMSOL Multiphysics 5.2, running in a Microsoft operating system MS Windows 10, in a workstation equipped with two Intel® Xeon® E5-2603 v3 processor with four cores each, at 1.6 GHz and 160 GB of RAM



memory. Further tests concerning results independence with the mesh size were made, in order to achieve fields with reasonable convergence, about $\sim 6 \times 10^6$ mesh elements were required. Some details regarding the computational resources and times required in the simulations are presented in table 7.

Table 7. Details of the computing resources required in each CFD model.

<i>Model</i>	<i>Number of tested cases</i>	<i>Mesh</i> [Triangular elements]	<i>Maximum in RAM memory</i> [GB]	<i>Maximum in Virtual memory</i> [GB]	<i>Computing time*</i> [hr]
Hydrodynamics	216 ^a	3.23×10^6	~ 14	~ 25	1.74 – 19
Hydrodynamics coupled with mass transfer	56 ^b	6×10^6	~ 80	~ 110	504 – 168

* depending on the particular simulation/case tested

a: considering all geometries, IMEMs, pressures, and comparison cases and data points tested

b: considering all effective diffusivities, variations in operation conditions and in inflows tested, only for the spheres cases

For hydrodynamics simulations, features of the TBR geometric model, were selected in concordance with experimental data from Al-Dahhan et al. [11], that is, bed porosity of $\varepsilon_B=0.41$, particle diameter of $d_p=1.52 \text{ mm}$ gas velocity of $v_\beta^0=8.5 \text{ cm/s}$, and liquid mass velocity range of $L = 0.81-1.95 \text{ [kg/m}^2\text{s]}$, and the fluids considered were hexane and nitrogen, therefore the physical properties were the same (see Table 3).

To validate the results, the two fluid phase hydrodynamics simulations were compared with experimental and theoretical pressure drop and liquid holdup data of high and low-pressure operation [11,18]. It is worth noticing, however, that this CFD model is far from the Al-

Dahhan’s experimental system in the ratio diameter to length of packed bed and pellet to column diameters; while the Al-Dahhan’s experimental column has a catalyst to reactor diameter ratio of $N=14.6$; ours was selected to be $N=9.1$. Since the column with which it is compared has different diameter and length, it is not possible to establish simultaneously the same phase interstitial velocities or mass velocities and the same residence times (LHSV / GHSV). Then for comparison purpose, four study cases were established, and both columns were compared equaling *i*) hourly spatial velocities (LHSV / GHSV), *ii*) gas and liquid mass flow velocities ($L-G$), *iii*) liquid and gas phase Reynold numbers ($Re_\gamma-Re_\beta$), and *iv*) liquid holdup (ε_γ).

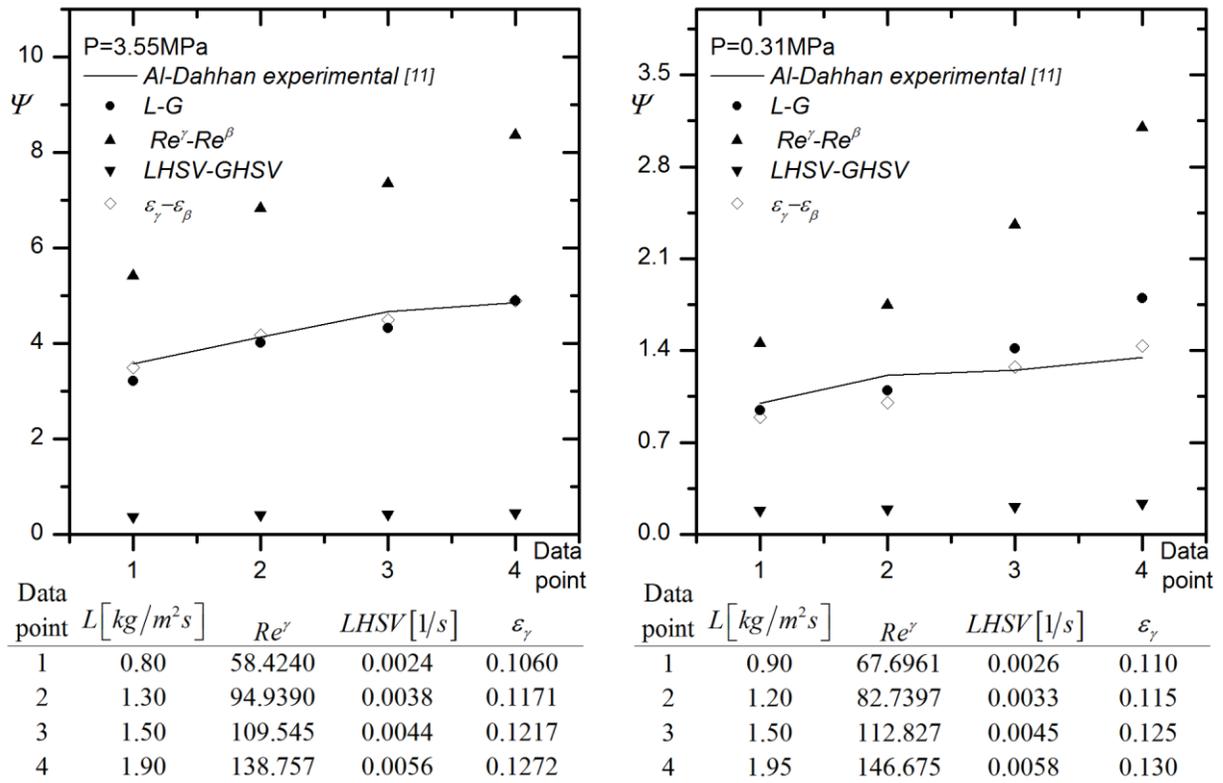


Figure 2. Comparison of dimensionless pressure drop $\Psi = (\Delta P/m) / \rho_\gamma g$ predicted values at high (3.55 MPa) and low (0.31 MPa) pressure operation against Al-Dahhan’s experimental

data [11], all data presented have $v_{\beta}^0 = 8.5 \text{ cm/s}$.

Figure 2 shows the predicted values of dimensionless pressure drop (Ψ) compared against experimental literature data, for both high and low-pressure operation and for the four cases used to compare the reactor model with Al-Dahhan's column. Liquid mass flow rates values (L) according experimental setup developed in literature are shown [11], and finally the liquid Reynold numbers (Re_{γ}), liquid hourly space velocity ($LHSV$) and liquid holdup (ε_{γ}), corresponding to this L values for both high and low-pressure operation are presented. These data are the values used to compare the literature column with the reactor model, which as previously mentioned have different lengths and diameters. To exemplify how we proceeded, considering the series called LHSV-GHSV implies that in the CFD simulations was fed with the same values of those parameters than the ones calculated from the values of L and v_{β}^0 specified in the experimental setup of Al-Dahhan. That is, both Al-Dahhan model and ours have the same values of LHSV and GHSV, but do not share the same values of the other parameters of that table ($L-G$, $Re_{\gamma}-Re_{\beta}$, and $\varepsilon_{\gamma}-\varepsilon_{\beta}$). In the same way, $Re_{\gamma}-Re_{\beta}$ series implies that our model takes the same values of these parameters than those of the Al-Dahhan's model, which were estimated from their respective L and v_{β} values, and again, the two columns cannot satisfy at the same time the equality in the other parameters ($L-G$, $LHSV-GHSV$, and $\varepsilon_{\gamma}-\varepsilon_{\beta}$).

The results show that the best predictions of dimensionless pressure drop are obtained by equaling the liquid holdup and mass flow rates in both columns, with MAREs of 1.9 and 5.23 per cent respectively for high-pressure operation, and 8.89 and 15.4 per cent for low-pressure operation. Also, it is evident that the worst predictions are obtained by equalizing the hourly spatial velocities whit MAREs of 90.2 and 82.7 per cent for high and low-pressure operation

respectively, even though equaling LHSV and GHSV is the most common technique used to scale up and compare the behavior of two reactors with different diameters and lengths [46].

Figure 3 shows parity plots for liquid holdup, used to validate the predicted values against Al-Dahhan's experimental data [11]. Each series of this figure correspond to the four methods established to compare both columns as it was previously mentioned, and the four points of each series correspond to the data points shown in figure 2 and which description was done. In all simulations, the value of $v^0_{\beta}=0.85 \text{ cm/s}$ was specified. The IMEM tested and shown in Figures 2 and 3 correspond to S1 case, which description is shown in Table 2.

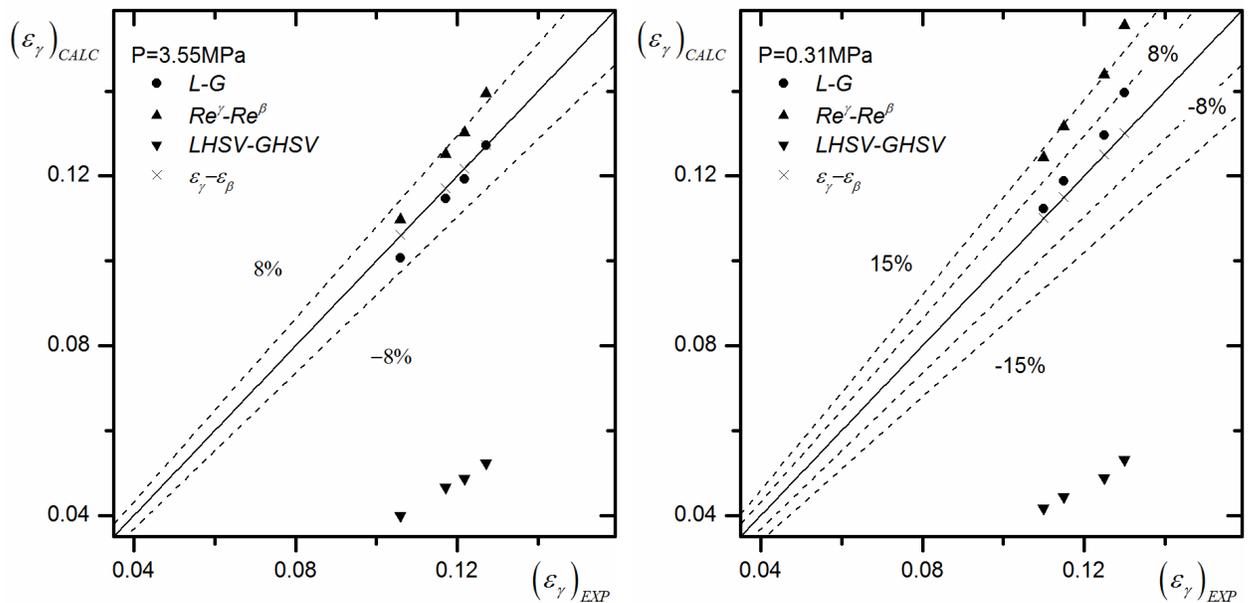


Figure 3. Parity plot of liquid holdup predicted values validation at high (3.55 MPa) and low (0.31 MPa) pressure operation for the four cases of comparison of Al-Dahhan and the column model.

As in the case of pressure drop, equaling the hourly space velocities lead to the worst prediction with MAREs of 152 and 156% respectively for both low and high-pressure operation; this is



particularly noteworthy since the estimation of liquid holdup is traditionally very accurate in the literature [71]. The above suggests that the technique of equaling the LHSV-GHSV for the scaling-up process does not lead to the same values of hydrodynamic key parameters in two reactors with different diameters and lengths as is usually considered. On the other hand, equaling the mass velocity lead to MAREs of 2 and 4 per cent for high and low pressure operation respectively, implying that both columns have a more similar liquid holdup and pressure drop values despite differences in diameter and length; So if a similar holdup and pressure drop values is sought between two columns of different characteristic lengths, equaling the liquid holdup or the mass velocities lead to better results.

It is important to mention that the validation of the model is not trivial because once the hydrodynamic model is validated, it is possible to couple other features like chemical species and energy transport and chemical reaction, and only a model including all these phenomenological characteristics will provide criteria to understand and improve TBR performance [43].

In this sense, Figure 4a shows the MAREs for the comparison of dimensionless pressure drop and HDS reaction conversion between the reactor model and Al-Dahhan's hydrodynamic experimental data, and Chacon's kinetic theoretical study [11, 48] for a catalytic bed constituted by spherical pellets of 0.35 mm , and considering a S1 IMEM. It is important to highlight that due to differences of length scales between both compared reactors, the four comparison cases were tested and the results are also shown in Figure 4a.

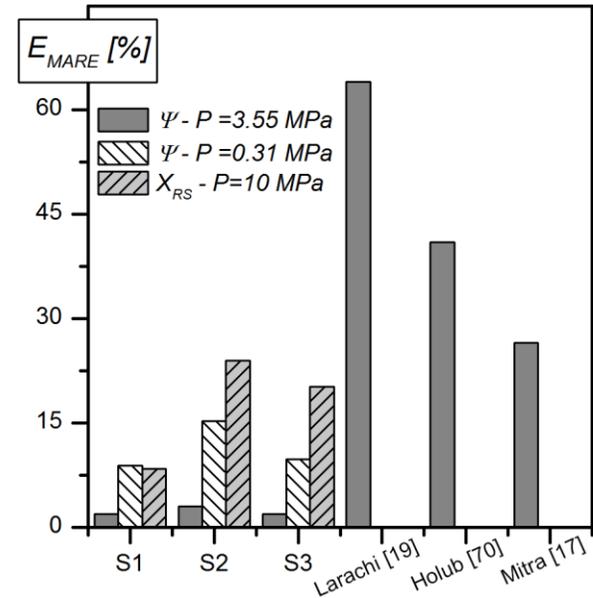
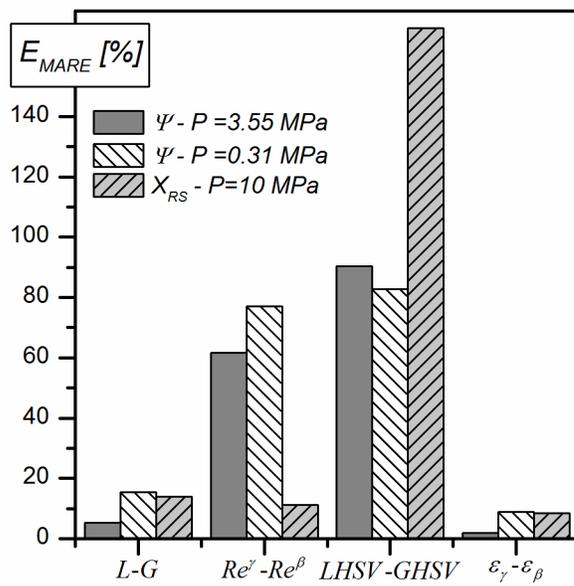


Figure 4a. MAREs for dimensionless pressure drop and HDS conversion using the four cases tested to compare the TBR model against literature models [11, 48].

Figure 4b. MAREs for dimensionless pressure drop and HDS conversion using different IMEM comparing with literature predicted values [11, 48].

For HDS and HDN simulations, the geometric model used to simulate the hydrodynamics was adapted leading to the following dimensions $L_R \approx 0.69 \text{ cm}$ and $D_R \approx 0.64 \text{ cm}$, for comparison purposes with the model reported by Chacon et al [48], who conducted an isothermal and stationary reactor simulation of a light gas oil hydrodesulphurization and who compared their results with experimental data from Botchwey [72].

Chacon’s model considers that *i)* the gas and liquid velocities are constants along the reactor, *ii)* there is not a concentration profile in the radial direction, *iii)* the internal mass transfer inside the catalyst particle (internal diffusion) is described through the catalyst effectiveness factor, which varies with the conversion along the reactor, and *iv)* that the thermodynamic equilibrium is described through Henry’s Law.



At this point it is worth noticing that in the proposed model there is no need to assume constant gas and liquid phase velocities, neither restrict the transport of mass in the radial direction or in any other direction of the reactor, and also, the model takes into account the mass resistances inside the catalyst domain, and the model does not assume that the pressure is constant; in fact, this is a variable evaluated in the simulations and it is of paramount importance in the design of a TBR and the conversion predicted by the TBR models.

Again, comparing the Chacón reactor with ours through equalizing the liquid Holdup and the mass velocities, lead to the best predictions, with absolute relative error at reactor outlet of 5.83 and 5.12 percent respectively, implying that the same conversion values are obtained between two reactors of different dimensions by equaling these parameters. While equaling of the hourly space velocities leads to the worst predictions with deviations of 167.5%, suggesting that using this way of comparing the two reactors, similar conversion values prediction are not obtained between them. For HDN reaction a similar trend is found, equalizing the liquid Holdup conduces to best predictions and equalizing LHSV and GHSV to the worst. The above is very significant since it is precisely by equaling the LHSV and GHSV that scale up process is usually made [46].

Figure 4b shows the MAREs of simulations that uses the IMEMs shown in Table 2 against Al-Dahhan's experimental data [11]; and for comparison proposes, the predicted values of three literature works are shown [17,19, 73]. Models S1, S2 and S3 give excellent predictions for pressure drop, with MARE below 3.1%; In fact, the conventional model (S1) leads to excellent predictions with a MARE of 1.9% when the holdups are equalized, and of 1.95% when mass velocities are equalized. This implies 25% better accuracy in predicting dimensionless pressure



drops in operation at low pressure and an improvement of five times at high pressures operation, in comparison with literature works [11, 15, 17,19, 73,74]. While when the Reynolds number and hourly space velocities are used to compare both reactors with S1 IMEM model, the MARE's obtained are 62% and 90.2% respectively. Figure 4b also shows the MARE's obtained for HDS conversion using S1, S2 and S3 IMMEM's models, obtaining the lowest deviation of HDS conversion of 5.12% in comparison with Chacon work [48] for the IMEM S1, and correspond to the comparison of Chacón column and ours by equaling the liquid and gas mass velocities ($L-G$).

Is important to note that the excellent accuracy in pressure drop prediction is due the conjunction of three aspects: 1) a suitable IMEM (the Attou model) to describe the interaction between phases in the TBR, incorporating gas-solid interaction 2) the incorporation of more geometrical details of the catalytic bed, and 3) a correct form to compare two TBR's with different length scales (a suitable scaling-up procedure). The excellent results in predictions also, support the validity of assumptions and simplifications made in establishing of the model.

On the other hand, it should be emphasized that the model was validated against two totally different systems: a cold column (hexane-nitrogen) where 8 pressure drop and 8 liquid holdup data were compared for both low and high operating pressures, and a TBR (light gasoil-hydrogen) where 12 conversion data were compared for both HDS and HDN reactions. Thus, it can be concluded that the CFD model is capable of adequately reproducing the hydrodynamic and kinetic behavior of a TBR and that the possibility of a coincidence is very remote.

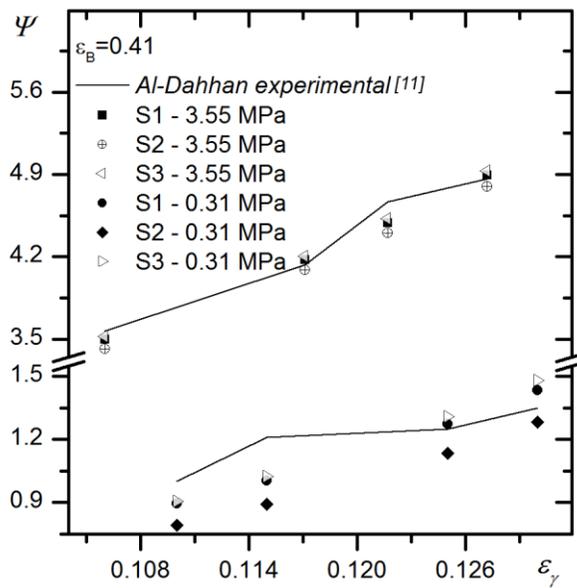


Figure 5a. Dimensionless pressure drop in a bed of spherical particles with bed porosity of 0.41, using IMEMs S1, S4 and S7 at different liquid holdups; and comparison against experimental literature data.

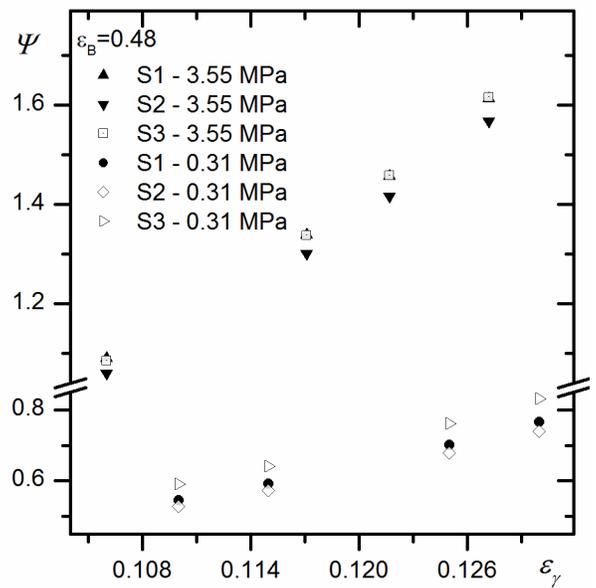


Figure 5b. Dimensionless pressure drop in a bed with spherical particles with bed porosity of 0.48, using IMEMs S1, S4 and S7 at different liquid holdups.

On another hand, the already validated hydrodynamic model, allows to extrapolate other studies regarding hydrodynamics, like the effects of the catalyst geometry and bed porosity. Figures 5a and 5b show the values of pressure drop and liquid holdup both at low and high pressure for sphere catalyst and with beds with porosities of 0.41 and 0.48 respectively. In both, the three IMEMs tested were compared with the hydrodynamic parameters determined by Al-Dahhan [11] for a porosity of 0.41, which are also presented in Figure 5a. For the case of spherical particles of porosity of 0.41, the range of values of dimensionless pressure drops in the liquid holdup range of (0.106-0.1272) for operation at high pressures are (3.421-4.8), (3.499-4.892) and (3.519-4.930) for IMEM's S4, S1 and S7, respectively. While in operation at low pressure in the liquid holdup range of (0.11-0.13) the dimensionless pressure drops are in the range of (0.793-1.281), (0.8943-1.4337) and (0.9055-1.481).

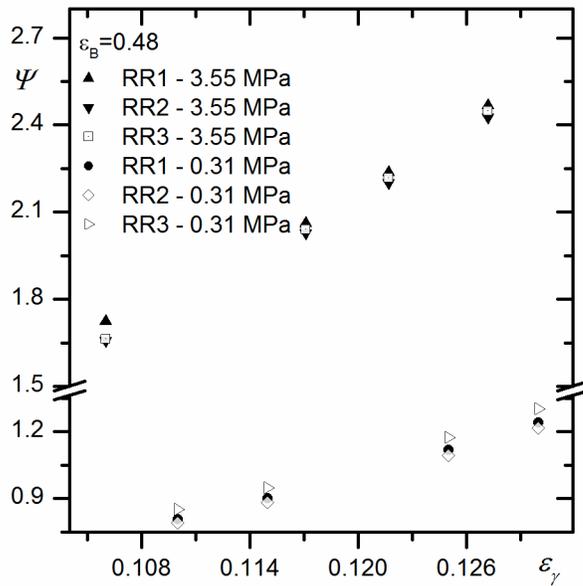


Figure 6a. Dimensionless pressure drop in a bed of RR with bed porosity of 0.48, using IMEMs S1, S4 and S7 at different liquid holdups.

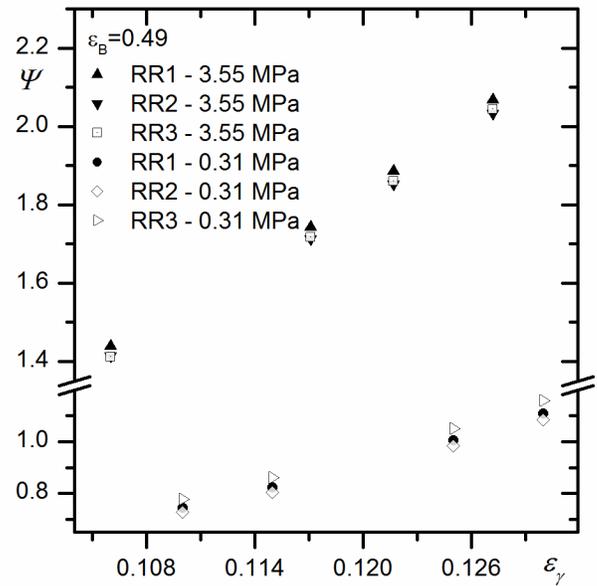


Figure 6b. Dimensionless pressure drop in a bed of RR with bed porosity of 0.49, using IMEMs S1, S4 and S7 at different liquid holdups.

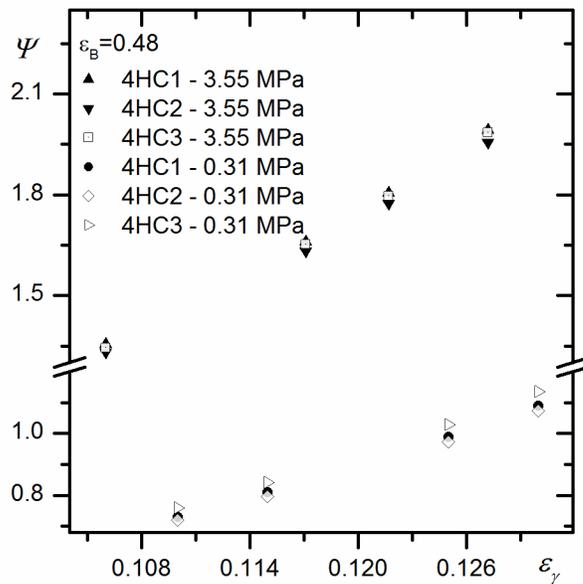


Figure 6c. Dimensionless pressure drop in a bed of 4HC with bed porosity of 0.48, using IMEMs S1, S4 and S7 at different liquid holdups.

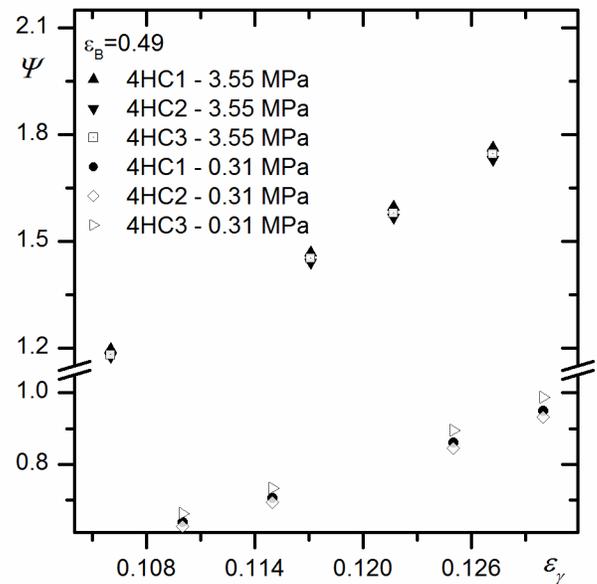


Figure 6d. Dimensionless pressure drop in a bed of 4HC with bed porosity of 0.49, using IMEMs S1, S4 and S7 at different liquid holdups.



Figures 6a and 6b show the predicted values of pressure drop both at low and high pressure operation for Raschig rings catalyst (RR) and with beds with porosities of 0.48 and 0.49 respectively at different liquid holdups values and with the different IMEMs tested; while Figures 6c and 6d show the same details, but with four hole cylindrical pellets (4HC). From Figures 5b, 6a and 6c, for both high and low operation pressure, the same behavior can be observed, the highest dimensionless pressure drop estimations (high-pressure range – low-pressure range) are obtained for RR particles ($1.723-2.466$, $0.808-1.241$), followed by 4HC ($1.355-1.991$, $0.729-1.090$), and lastly spherical particles ($1.089-1.613$, $0.545-0.765$). Same behavior can be observed in figures 6b and 6d for RR and 4HC with a bed porosity of 0.49 . The variation due to the geometry in pressure drop in reference to spherical particles bed with porosity of 0.48 , are 150.34% and 66.2% for RR and 4HC respectively, at high pressure operation, and 75.05% and 51.92% at low pressure operation.

Regarding to the bed porosity effect, the pressure drop obtained for bed porosity of 0.48 are 68.1% , and 19.94% higher than for bed porosity of 0.49 for RR particles at high and low operation pressure respectively. For 4HC particles, the variation from bed porosity of 0.48 to 0.49 , are 39.66% and 23.58% higher at high and low operation pressure respectively.

It is important to note that the models of other geometries rather than spheres were constructed with the same porosity, so that differences in the pressure drop cannot be attributed to the different porosity produced by different shapes, as this is not the case of these simulations. An indicator of what could cause differences in the values of pressure drop can be seen in Figure 7, where there are significant differences in the distribution and flow velocity due to differences in interstitial space within the beds.

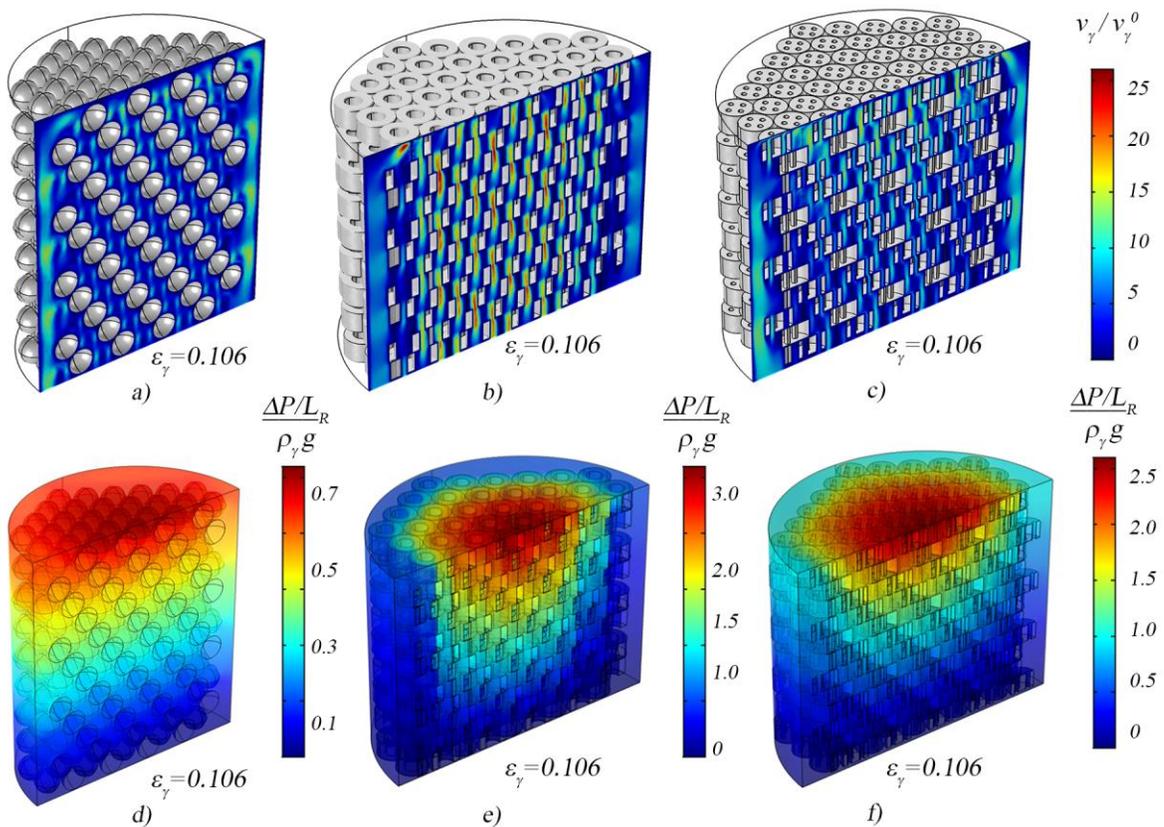


Figure 7. Comparison of dimensionless velocity field for a) spheres b) RR c) 4HC, and dimensionless pressure drop for d) spheres e) RR f) 4HC with IMEM 1 and bed porosity of 0.48 .

Figures 7a to 7c show the dimensionless interstitial velocity for the three geometries considered in this study. As it can be seen, an important effect of variation of porosity across reactor radius over liquid velocity field which is also associated to wall effects in a zone that represents less of 10%; also, it can be seen that the bed with spheres lead to a more uniform distribution of liquid velocities and less channeling; on the opposite extreme, the bed with 4HC shows higher non homogeneities and variations in the velocity fields, leading to higher pressure drops. The aforementioned implies that the fluid in the bed with spherical particles uses almost all interstitial space to flow, the restriction to flow within the bed is slightly variable, and thus the distribution of fluid and its velocity is more uniform; while in the case of beds with RR and



4HC, the geometrical characteristics of the pellets lead to zones in the bed with high variable restrictions to flow, leading to liquid maldistribution with zones with higher channeling and/or bypassing and zones of stagnant fluid within the bed.

As catalyst shapes were constructed with equal S_T/V_P ratio for all pellets, then, the difference in pressure drop observed in Figures 5-7, cannot be attributed to differences in porosity, or to a different flow cross-sectional area caused by the shape of the pellet. Actually, the main changes are evidently the distribution and geometry of the flow areas, and the amount of fluid-solid interfacial area ($\mathcal{A}_{f\omega}$); which values are 0.002604 , 0.005084 and 0.01199 m^2 for spheres, 4HC and RR particles respectively, implying that the bed packed with 4HC catalyst has almost double of fluid-solid interfacial area than the spheres and more than three and a half times more for the case of RR. Hence the difference in pressure drop can be attributed to bed textural aspects (tortuosity, restriction factors and differences in superficial area).

On another hand, it is recognized in the literature the presence of wall effects associated with the variation of porosity. In this sense, it is possible to find a great diversity of values suggested for the necessary values of N to discard these effects, varying between *3 or 4* to more than *100* particle diameters. In relation to this, in Figures 7a to 7c it can be seen that in the regions near the reactor walls, the fluid exhibits channeling. For the selection of $N \approx 9.1$ in the hydrodynamics model, these wall effects are not present in a zone that represents between 83% and 89% of the total bed; while in the coupled model, considering $N \approx 18.4$, the zone free of wall effects hydrodynamics of TBR is between *91.7%* and *94.4%*.

In summary, it can be observed in a zone with length of *1 to 1.5* pellet diameters, which is

consistent with the remarks of Doari et al., and Giese et al. over wall effects over hydrodynamics [46, 75], who point out that the region where bypass flow is presented in a region of a typical width of 2-3 pellet diameters. The analysis of the effect of the proximity of the reactor walls on velocity, concentration and their fluxes fields, for the species considered in the model (see Figs. 7 and 8), suggest that the region where wall effects are significant represents about 5% of the total velocity and concentration fields; so, it can be assumed that this N value provides representative values in the velocity ($N \approx 9.1$) and concentration fields ($N \approx 18.4$) in ours CFD simulation, although simulations with $N > 20$ are desirable.

Since the analysis of wall effects was first performed on the hydrodynamic model and then on the hydrodynamic model that couples the mass transport, the observations suggest that the value of N depends strongly on the system analyzed, that is, on whether the system is a cold column (without reaction) or if the system includes reaction, and possibly depends of another aspects like how so fast is the reaction, whether it is exothermic or endothermic, and even on geometric aspects and pellet and reactor dimensions; so that a unique value of N valid to all possible system of interest is very unviable and it could represent great uncertainty.

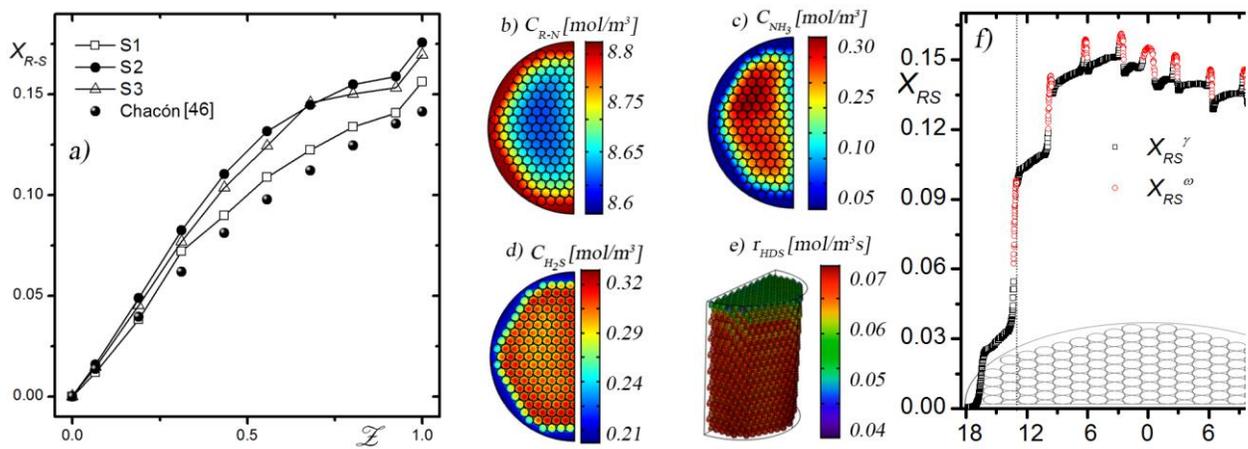




Figure 8a. Average HDS conversion using the IMEMs with the best prediction against literature data. **Figure 8b-8e.** Concentration along field for both liquid and solid domain in a cut plane at middle of reactor length for: b) nitrated species, c) ammonia, d) hydrogen sulfide, and e) predicted HDS reaction rate values at pellet domain. **Figure 8f.** HDS conversion in a cut line along the reactor diameter for both liquid and solid domain in a cut plane at middle of reactor length.

Figure 8a shows the conversion for HDS reaction obtained using three different IMEM's against data from literature [48]. As can be seen, the effect of the IMEM over the predicted conversion values is more pronounced than on the hydrodynamic parameters such as dimensionless pressure drop (see Figures 5a and 5b, with differences of 17.9% and 14% for S2 y S3 and using as reference the S1 model). Figures 8b-e show the distribution of nitrated ($R-N$) species, ammonia (NH_3), hydrogen sulfide (H_2S) concentrations in both liquid and solid phases in a radial cut plane at the middle reactor length, and reaction rate for HDS reaction. In Figures 8b and 8c, a pronounced wall effect can be observed over concentrations in a region of about 2 particle diameters away from the reactor wall (representing $\sim 10\%$ for a system with $N \approx 18.4$), this effect is most evident in Figure 8f where is observed an abrupt change in the behavior of HDS conversion in a region of size of about 2 particle diameters away from the reactor wall. Similar behavior takes place in the diffusive fluxes regarding to wall effects.

Regarding the sulfurized specie conversion, it is noteworthy that Chacon's model was solved for a reactor of 12 cm in length, obtaining 80% in exit conversion, and had a conversion of



14.1% at 7 mm in reactor length, the conversion achieved in simulations of the 7mm model is very close to that reported by Chacon [48] with a MARE of 5.12 %. Hence, the model presented here couples the hydrodynamics and mass transport with heterogeneous reaction, and provides good estimates for both hydrodynamics parameters and HDS conversion.

The model also has the potential of reviewing in detail information from other theoretical and experimental work that is inaccessible. In this context, a deeper understanding and analysis of kinetic behavior of the model HDS reactor, considering different operating conditions, the possible effects on the size and geometry of the catalyst and the porosity of the catalyst bed is desirable, however, this will be the scope of another complementary publication.

CONCLUSIONS

It was implemented a three-phase CFD simulation of a HDS reactor to desulfurize light gasoil that operates in trickle regime, and where the hydrodynamics of two fluid phases was coupled with mass transport within the fluid and the catalyst phase. The effect of geometry of catalytic bed because of variations of the bed porosity and catalyst geometry over the hydrodynamic behavior of the reactor and in particular on the prediction of the pressure drop was analyzed. The model was validated against experimental data comparing pressure drop at both, low and high operation pressures, and against theoretical conversion data found in literature, obtaining excellent predictions of hydrodynamic parameters, with 5 times better accuracy in predicting pressure drops, and 50% improvement in holdup prediction.

It can be concluded that the excellent accuracy in pressure drop prediction is due to the coupling of 1) a suitable IMEM; 2) incorporating essential geometrical detail of interstitial spaces of the catalytic bed and its variations, like the a distribution of the flow areas,



differences in interfacial particle areas and tortuosity inherent to pellet shape; and 3) a correct form to compare two TBR's with different length scales (a suitable scaling-up procedure) that allow to obtain similar values for the key hydrodynamics parameters as ΔP and ε_{γ} , and similar values for the predicted conversion XHDS. In addition, our results suggest that equaling $\varepsilon_{\gamma} - \varepsilon_{\beta}$ or L-G lead to similar hydrodynamic and kinetic predictions between two reactors of different length scale. These results could mean a finding that eventually allows the establishment of scaling techniques based on a more scientific basis.

The present document presents an analysis of the TBR scaling process; however, its results are not conclusive, as it is yet desirable to analyze and compare several reactors of different dimensions and involving different processes.

Regarding to the validity of the gas-solid momentum exchange Attou's closure term as used here, the results suggest that IMEM S1 is adequate to model the TBR hydrodynamics at low and high-pressure operation; moreover, when coupling hydrodynamics with mass transport/reaction, S1 model seems to be the most successful yet. In addition, the results show that the use of other gas-solid momentum exchange models that imply stronger interaction between gas and solid phases are not necessary.

It is important to remark that the implemented CFD model incorporates the mass transport of H_2 , H_2S , NH_3 , nitrated (R-N) and sulfurated species (R-S) between two fluid phases and a solid phase with simultaneous HDS and HDN reaction, which take place inside the catalyst domain. In addition, also couples the mass transport with the two liquid phases' hydrodynamic. The complete model implies 13 mass transport equations per species, two momentum transport equations for fluid phases, and three closures for the interactions between phases (IMEM's). This level of detail allows to study phenomenological aspects of TBR's that are inaccessible to

most of the models found in literature, for example the analysis of N values performed in this work, for which the concentration/flux fields details for several species were used. This model can be used to extent the analysis considering different operation conditions, catalyst shapes, other parallel reactions, etc.

Finally, it should be noted that an analysis of the wall effects was performed and it was found that a value of $N \approx 9.1$ for Hydrodynamics model and other of $N \approx 18.4$ for hydrodynamics coupled with mass transport for HDS system are adequate to consider that wall effects can be neglected. Then it can be concluded, that the possibility of establishing a single value is remote. A particular result of our study, is that the magnitude of the appropriate N value, must be determined specifically by characteristics of the problem studied.

NOMENCLATURE

Symbols

a_s	$[m^{-1}]$	<i>Pellet specific area</i>
a_v	$[m^{-1}]$	<i>Catalyst microstructure specific area</i>
A_T	$[m^2]$	<i>Transversal area of the reactor</i>
API		<i>API gravity of gasoil</i>
$\mathcal{A}_{j\omega}$	$[m^2]$	<i>Solid-fluid interphase</i>
C_D		<i>Drag coefficient</i>
C_i^j	$[mol\ m^3]$	<i>Concentration of specie i in i-phase</i>
$\langle C_i^\omega \rangle^\omega$	$[mol\ m^3]$	<i>Average concentration of specie i in solid pseudo ω</i>
d_b	$[mm]$	<i>Bubble diameter</i>
\mathcal{D}_i^j	$[m^2\ s^{-1}]$	<i>Effective diffusivity of specie i in j phase</i>
D_i^j	$[m^2\ s^{-1}]$	<i>Diffusivity of specie i in j-phase</i>



$\mathbf{D}_{eff,i}^{\omega}$	$[m^2 s^{-1}]$	<i>Effective diffusivity of specie i in pellet domain</i>
d_h	$[m]$	<i>Hydraulic diameter</i>
d_p	$[m]$	<i>Pellet diameter</i>
D_R	$[m]$	<i>Reactor diameter</i>
ΔH_{HDS}	$[J mol^{-1}]$	<i>Heat of reaction</i>
$E_{a,j}$	$[J mol^{-1}]$	<i>j reaction activation energy</i>
E_1		<i>First Ergun constant</i>
E_2		<i>Second Ergun constant</i>
F_i	$[N m^{-3}]$ $[N m^{-3}]$	<i>Interaction force term</i>
g	$[m s^{-2}]$	<i>Gravitational constant</i>
G	$[kg m^{-2} s^{-1}]$	<i>Gas mass flow</i>
Ga_γ		<i>Galilei number</i>
H_i	$[m^3 Pa mol^{-1}]$	<i>Henry coefficient for specie i</i>
k_{HDS}	$[\left(\frac{m^3}{mol}\right)^{0.5} s^{-1}]$	<i>Pre-exponential factor for HDS reaction</i>
k_{HDS}	$[m^3 mol^{-1} s^{-1}]$	<i>Pre-exponential factor for HDN reaction</i>
k_i^0	$[m^3 mol^{-1}]$	<i>Pre-exponential factor for adsorption of i specie</i>
K_i	$[mol m^{-3}]$	<i>Specie i adsorption constant</i>
$K_{g,i}^{\beta\gamma}$	$[s^{-1}]$	<i>Gas-liquid mass transfer coefficient for specie i</i>
$K_i^{\gamma\omega}$	$[m s^{-1}]$	<i>Liquid-solid mass transfer coefficient for specie i</i>
K_{ji}	$[kg m^{-3} s^{-1}]$	<i>Momentum exchange coefficient between i and j phases</i>
L	$[kg m^{-2} s^{-1}]$	<i>Liquid mass flow</i>



L_R	$[m]$	Reactor length
l_p	$[m]$	Solid particle length
MW	$[g \text{ mol}^{-1}]$	Gasoil molecular weight
	$[g \text{ mol}^{-1}]$	
$N_i^{\beta\gamma}$	$[mol \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}]$	Volumetric mass exchange of specie i between gas and liquid phases
N_i^j	$[kg \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	Total mass flux of specie i
$-\mathbf{n}$		Unitary normal vector
N		Reactor to pellet diameter ratio
N_c		Critical reactor to pellet diameter ratio
P	$[Pa]$	Total pressure
Q_i	$[J \text{ mol}^{-1}]$	Specie i adsorption energy
$\langle r^\omega \rangle^\omega$	$[mol \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}]$	Average reaction rate
r_p	$[m]$	Pellet radius
r_R	$[m]$	Reactor radius
R_g	$[J \text{ mol}^{-1} \text{ K}]$	Constant of ideal gases
Re^i		Reynolds number for phase i
S_T	$[m^2]$	Cross-sectional area
T_i	$[K]$	i phase temperature
V_p	$[m^3]$	Volume of the solid particle
V_i	$[m^3 \text{ mol}^{-1}]$	Molar volume of specie i
$V_{N,i}$	$[m^3 \text{ mol}^{-1}]$	Molar volume of specie i at standard conditions
\mathbf{v}_i	$[m \text{ s}^{-1}]$	i phase local interstitial velocity
$(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)$	$[m \text{ s}^{-1}]$	slip velocity between j and i phases



v_i^0	$[m s^{-1}]$	<i>i</i> phase inlet velocity
We_γ		Weber number
X_i		Specie <i>i</i> conversion
X_β		Lockhart-Martinelli parameter
Greek symbols		
β		Gas phase
γ		Liquid phase
ω		Solid pseudophase
ε_i		<i>i</i> phase volume fraction
ε_γ		Liquid holdup
ε_σ		Pellet porosity
ε_B		Bed porosity
μ_i	$[Pa s]$	Specie <i>i</i> dynamic viscosity
ρ_i	$[kg m^{-3}]$	Specie <i>i</i> density
ρ_{20}	$[kg m^{-3}]$	Gasoil density at 20°C
σ_γ	$[N m]$	Liquid surface tension
π		Pi number
ν_i		Specie <i>i</i> stoichiometric coefficient
λ_i		Specie <i>i</i> solubility
Ψ		Dimensionless pressure drop
Sub- and Superscripts		
0		Initial conditions
op		Operation conditions

**Abbreviations**

<i>GHSV</i>	$[s^{-1}]$	<i>Gas hourly space velocity</i>
<i>LHSV</i>	$[s^{-1}]$	<i>Liquid hourly space velocity</i>
<i>MARE</i>		<i>Mean absolute relative error</i>
<i>IMEM</i>		<i>Interphase momentum exchange model</i>
<i>CFD</i>		<i>Computational Fluid Dynamics</i>
<i>TBR</i>		<i>Trickle Bed Reactor</i>
<i>TBRs</i>		<i>Trickle Bed Reactors</i>
<i>TBR's</i>		<i>That belong to the trickle Bed Reactor</i>
<i>4HC</i>		<i>Cylinders with four longitudinal holes</i>
<i>RR</i>		<i>Raschig rings</i>
<i>EXP</i>		<i>Experimental value</i>
<i>CALC</i>		<i>Calculated value with CFD model</i>
<i>HDS</i>		<i>Hydrodesulphurization</i>
<i>HDN</i>		<i>Hydrodenitrogenation</i>
<i>R-S</i>		<i>Sulfurized specie</i>
<i>R-N</i>		<i>Nitrated specie</i>
<i>H₂S</i>		<i>Hydrogen sulfide</i>
<i>NH₃</i>		<i>Ammonia</i>
<i>N₂</i>		<i>Nitrogen</i>
<i>H₂</i>		<i>Hydrogen</i>

REFERENCES

1. Wei D, Jianzhou Z, Panpan L, Jian X, Weisheng W, Guangxiang H, Lifeng Z. "Advanced understanding of local wetting behaviour in gas-liquid-solid packed beds using CFD with a volume of fluid (VOF) method". *Chem. Eng. Sci.* 36 (2017): 3292-3314.



2. Gunjal P, Ranade V. V. "Modelling of laboratory and commercial scale hydro-processing reactors using CFD". *Chem. Eng. Sci.* 66 (2007): 5512-26
3. Malang J, Kumar P, Saptoru A. "Computational Fluid Dynamics-Based Hydrodynamics Studies in Packed Bed Columns: Current Status and Future Directions". *Int. J. Chem. React. Eng.* 13 (2015): 289-303
4. Dudukovic M. P. "Relevance of multiphase reaction engineering to modern technological challenges". *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007): 8674–86
5. Liu G, Lan J, Cao Y, Huang Z, Cheng Z, Mi Z. "New insights into transient behaviors of local liquid-holdup in periodically operated trickle-bed reactors using electrical capacitance tomography (ECT)". *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009): 3329-43
6. Nadeem H, Salem I. B, Sassi M. "Experimental Visualization and Investigation of Multiphase Flow Regime Transitions in Two-Dimensional Trickle Bed Reactors". *Chem. Eng. Comm.* 204 (2017): 388-97
7. Al-Dahhan M. H, Dudukovic M. P. "Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure". *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995): 2377-89.
8. Iliuta I, Larachi F, Grandjean B. P. A. "Pressure Drop and Liquid Holdup in Trickle Flow Reactors: Improved Ergun Constants and Slip Correlations for the Slit Model". *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1988): 4542–50.
9. Atta A, Roy S, Nigam K. D. P. "Prediction of pressure drop and liquid holdup in trickle bed reactor using relative permeability concept in CFD". *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007): 5870-79.
10. Lasseux D, Valdés-Parada F. J. T. "Symmetry properties of macroscopic transport coefficients in porous media". *Phys. Fluid* 29 (2017): 043303-1-19.



11. Al-Dahhan M. H, Dudukovic M. P. "Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle-bed reactors". *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994): 5681-98.
12. Ellman M. J, Midoux N, Wild G, Charpentier J. "A new, improved liquid hold-up correlation for trickle-bed reactors". *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990): 1677-84.
13. Jindal A, Buwa V. V. "Effect of bed characteristics on local liquid spreading in a trickle bed". *AIChE J.* 63 (2016): 347-57.
14. Bandari M, Behjat Y, Shahhosseini S. "CFD Investigation of Hydrodynamic and Heat Transfer Phenomena around Trilobe Particles in Hydrocracking Reactor" *Int. J. Chem. React. Eng.* 10 (2012): 1-19
15. Solomenko Z, Haroun Y, Fourati M, Larachi F, Boyer C, Augier F. "Liquid spreading in trickle-bed reactors: Experiments and numerical simulations using Eulerian-Eulerian two-fluid approach". *Chem. Eng. Sci.* 126 (2015): 698-710.
16. Kundu A, Nigam K. D. P, Verma, R. P. "Catalyst wetting characteristics in trickle-bed reactors". *AIChE J.* 49 (2003): 2253-63.
17. Mitra S. *Computational Dynamics Modeling of Trickle Bed Reactors- Hydrodynamics, Reactor internals, catalyst bed.* USA: VM. Verlag Dr. Müller, 2011.
18. Attou A, Boyer C, Ferschneider G. "Modelling of the hydrodynamics of the cocurrent gas-liquid trickle flow through a trickle-bed reactor". *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999): 785-802.
19. Iliuta I, Larachi F. "The generalized slit model: Pressure gradient, liquid holdup & wetting efficiency in gas-liquid trickle flow". *Chem. Eng. Sci.* 45 (1999): 5039-45
20. Dudukovic M. P. "Challenges and innovations in reaction engineering". *Chem. Eng. Comm.* 196 (2009): 252-266



21. Nemeč D, Levec J. "Flow through packed bed reactors: 2. Two-phase concurrent downflow". *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005): 6958-70.
22. Carruthers J. D, DiCamillo D.J. "Pilot plant testing of Hydrotreating Catalyst: Influence of Catalyst condition, Bed loading and Dilution". *App. Cat.* 43 (1988): 253-76.
23. Afandizadeh S, Foumeny E. A. "Design of packed bed reactors: guides to catalyst shape, size, and loading selection". *App. Therm. Eng.* 21 (2001): 669-82.
24. Macias M, Ancheyta J. "Simulation of an isothermal hydrodesulfurization small reactor with different catalyst particle shapes". *Cat. Tod.* 98 (2004): 243-52.
25. Trivizadakis M. E, Giakoumakis D, Karabelas A. J. "A study of particle shape and size effect on hydrodynamics parameters of Trickle Beds". *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006): 5534-43.
26. Bazmi M, Hashemabadi S. H, Bayat M. "Development of a pellet scale model for trickle bed reactor using CFD techniques". *J Petrol. Sci. Tech.* 3 (2013): 21-30
27. Hu G, Li D. "Multiscale phenomena in microfluidics and nanofluidics". *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007): 3443-54
28. Prasad V, Karim A. M, Ulissi Z, Zagrobelny M, Vlachos D. G. "high throughput multiscale modeling for design of experiments, catalysts, and reactors: Application to hydrogen production from ammonia". *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010): 240-46
29. Augier F, Idoux F, Delenne J. Y. "Numerical simulation of transfer and transport properties inside packed beds of spherical particles". *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010): 1055 - 64.



30. Niegodajew P, Asendrych D, Drobnik S. "Numerical modelling of CO₂ desorption process coupled with phase transformation and heat transfer in CCS installation". *J Pow. Tech.* 93 (2013): 354-62.
31. Horgue P, Augier F, Duru P, Prat M, Quintard M. "Experimental and numerical study of two-phase flows in arrays of cylinders". *Chem. Eng. Sci.* 102 (2013): 335-45.
32. Bazmi M, Hashemabadi S.H, Bayat M. "CFD simulation and experimental study of liquid flow mal-distribution through the randomly trickle bed reactors". *Int. Commun. Heat Mass.* 29 (2012): 736-43.
33. Derkx O. R, Dixon A. G. "Determination of the fixed bed wall heat transfer coefficient using computational fluid dynamics". *Numer. Heat Tr. A-Appl.* 29 (1996): 777-94.
34. Nijemeisland M, Dixon A. G. "Comparison of CFD simulations to experiment for convective heat transfer in a gas-solid fixed bed". *Chem. Eng. J.* 82 (2001): 231-246.
35. Lopes R. J. G, Quinta-Ferreira R. M. "Turbulence modelling of multiphase flow in high-pressure trickle-bed reactors". *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009): 1806-19.
36. Lappalainen K, Manninen M, Alopaeus V. "CFD modeling of radial spreading of flow in trickle-bed reactors due to mechanical and capillary dispersion". *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009): 207-18.
37. Augier F, Koudil A, Royon-Lebeaud A, Muszynski L, Yanouri Q. "Numerical approach to predict wetting and catalyst efficiencies inside trickle bed reactors". *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010): 255-60.
38. Reddy R.K, Joshi J.B. "CFD modeling of pressure drop and drag coefficient in fixed beds: Wall effects". *Particuology* 8 (2010): 37 – 43.



39. Beni A.H, Khosravi-Nikou M. R. "Modeling hydrodynamics of Trickle-bed reactors at high and low pressure using CFD method". *J. Pet. Sci. Technol.* 3 (2016): 1770–79
40. Lopes R. J. G, Quinta-Ferreira R. M. "Evaluation of multiphase CFD models in gas–liquid packed-bed reactors for water pollution abatement". *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010): 291-97.
41. Lopes R. J. G, Quinta-Ferreira R. M. "Assessment of CFD Euler–Euler method for trickle-bed reactor modelling in the catalytic wet oxidation of phenolic wastewaters". *Chem. Eng. Sci.* 160 (2010): 293-301.
42. Mousazadeh F, van Den Akker H. E. A, Mudde R. F. "Direct numerical simulation of an exothermic gas-phase reaction in a packed bed with random particle distribution". *Chem. Eng. Sci.* 100 (2013): 259-65.
43. Partopour, B.; Dixon, A. G. Reduced microkinetics model for CFD simulation of the fixed bed partial oxidation of ethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 7296-7306.
44. Peng, W.; Xu, M.; Huai, X.; Liu, Z. 3D CFD simulations of acetone hydrogenation in randomly packed beds for an isopropanol–acetone–hydrogen chemical heat pump. *App. Therm. Eng.* 2016, 94, 238-248.
45. Raynal L, Augier F, Bazer-Bachi F, Haroun Y, Pereira da Fonte C. "CFD Applied to Process Development in the Oil and Gas Industry – A Review". *Oil & Gas Sci. Tech. Rev.* 71 (2015): 1-24
46. Dorai F, Teixeira C. M, Rolland M, Climent E, Marcoux M, Wachs A. "Fully resolved simulations of the flow through a packed bed of cylinders: Effect of size distribution". *Chem. Eng. Sci.* 129 (2015): 180-92



47. Sie S.T. "Scale Effects in Laboratory and Pilot-Plant Reactors for Trickle-Flow Processes". *Rev. Inst. Fr. Pét.* 46 (1990): 501-15.
48. Chacón R, Canale A, Bouza A, Sanchez Y. "Modelling of a three-phase reactor for bitumen-derived gas oil hydrotreating". *Braz. J. Chem. Eng.* 29 (2012): 135-46.
49. Gidaspow D. *Multiphase flow and fluidization: continuum and kinetic theory descriptions*. Boston: Academic Press, 1994.
50. Wen C. Y, Yu Y. H. "Mechanics of fluidization". *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 62 (1966): 100
51. Guardo A, Coussirat M, Recasens F, Larrayoz M. A, Escaler X. "CFD study on particle-to-fluid heat transfer in fixed bed reactors: Convective heat transfer at low and high pressure". *Chem. Eng. Sci.* 6 (2006): 4341-53.
52. Anderson T. B, Jackson R. "Fluid Mechanical Description of Fluidized Beds. Equations of Motion". *Ind. Eng. Chem. Fund.* 6 (1967): 527-39.
53. Ishii M. *Thermo-fluid dynamic theory of two phase flow*. Paris: Eyrolles, 1975.
54. Drew D. A. "Mathematical Modeling of Two-Phase Flow". *Ann. Rev. Fluid Mech.* 15 (1983): 261-91.
55. Froment G. F, Bischoff K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York: Wiley, 1979.
56. Auset M, Keller A.A. "Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media". *Water Resour. Res.* 40 (2004): 1-11.
57. Katz D.L, Cornell D, Kobayashi R, Poettmann F.H, Vary J.A, Elenbaas J.R, Weinaug C.F. *Handbook of Natural Gas Engineering*. New York: McGraw-Hill, 1959.



-
58. Mederos F. S, Ancheyta J. "Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations". *Appl. Cat. A. General.* 332 (2007): 8-21.
 59. Ahmed T. *Hydrocarbon Phase Behavior*. Houston: Ed. Gulf Publishing Company, 1989.
 60. Larachi F, Laurent A, Midoux N, Wild G. "Experimental study of a trickle-bed reactor operating at high pressure: two-phase pressure drop and liquid saturation". *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991): 1233-46.
 61. Goto S, Smith J. M. "Trickle-bed reactor performance. Part I. Holdup and mass transfer effects". *AIChE Journal.* 21 (1975) 706-13.
 62. Speccia V, Baldi G, Gianetto A. "Solid-Liquid Mass Transfer in Concurrent Two-Phase Flow through Packed Beds". *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 17 (1978): 362-67.
 63. Cordero M. E, Natividad R, Zárate L.G, Hernandez-Servin J.A, Salas J. "Estimation of effective diffusion coefficient and its effect on effectiveness factor for HDS catalytic process: A multi-scale approach". *Cat. Tod.* 220-222 (2014): 113-23.
 64. Whitaker S. *The Method of Volume Averaging*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1999.
 65. García-Martínez J, Dutta A, Chávez G, De los Reyes J. A, Castillo-Araiza C. O.
"Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene in a Micro Trickle Bed Catalytic Reactor under Operating Conditions from Reactive Distillation" *Int. J. Chem. React. Eng.* 10 (2015): 769-783.
 66. Gianetto A, Specchia V. "Trickle-bed reactors: state of art and perspectives". *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992): 3197-213



67. Lugo-Méndez H.D, Valdés-Parada F.J, Porter M.L, Wood B.D, Ochoa-Tapia A.O.
“Upscaling Diffusion and Nonlinear Reactive Mass Transport in Homogeneous Porous Media”. *Transport in Porous Media* 107 (2015): 683-716
68. Gujal P.R, Ranade V.V, Chaudhari R.V. “Computational Study of a Single-Phase Flow in Packed Beds of Spheres. *AIChE J.* 51 (2005): 365-78
69. Mital, R. Planar Symmetry in the Unsteady Wake of a Sphere. *AIAA Journal.* 1998, 37, 388-90
70. Chrust M, Goujon-Durand S, Wesfried J.E. “Loss of a fixed plane of symmetry in the wake of a sphere”. *J. Fluids Struct.* 41 (2013): 51-56
71. Carbonell R. G. “Multiphase Flow Models in Packed Beds”. *Oil & gas Science and Technology- Rev.* 55 (2000): 417-25
72. Botchwey C, Dalai A. K, Adjaye J. “Product selectivity during Hydrotreating and mild hydrocracking of bitumen-derived Gas-Oil”. *Energy & Fuels.* 17 (2003): 1372-81.
73. Holub R.A, Dudukovic M.P, Ramachandran P.A. “A phenomenal model for pressure drop, liquid holdup, and flow regime transition in gas-liquid trickle flow”. *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992): 2343-48.
74. Atta A, Shantanu R, Nigam K.D.P. “CFD Prediction of Hydrodynamics in High-Pressure Trickle Bed Reactor”. *J. Chem. Eng. Jpn.* 42 (2009): 119-24
75. Giese M, Rottschäfer K, Vortmeyer D. “Measured and modeled superficial flow profiles in packed beds with liquid flow”. *AIChE J.* 44 (1998): 484-90.

3 *Resultados y discusión*

3.1 Escala poro

3.1.1 **Coefficientes efectivos de transporte difusivo y conductividad térmica**

Se sabe que los coeficientes efectivos de transporte difusivo de masa y conductivo de energía tienen un efecto importante sobre el comportamiento de la transferencia de masa y energía, y naturalmente también sobre los factores de efectividad de los catalizadores. Existe en la literatura el consenso general de que dichos coeficientes depende en “cierta” medida de la geometría de la estructura de la matriz porosa que constituye al catalizador. Sin embargo basado en el hecho de que la ubicación “exacta” de la interfaces sólida-fluida es muy difícil (sino que prácticamente imposible) conocer, se ha recurrido a simplificaciones (RUCs) para representar la matriz porosa ([Figura 14](#)) y se han usado estas estructuras para evaluar los coeficientes efectivos de transporte. Al respecto conviene destacar algunas conclusiones importantes a las que se ha llegado usando este tipo de modelos geométricos de la matriz porosa: 1) de las características geométricas de la matriz porosa, incluidas a través de los coeficientes efectivos de transporte, no sólo de la porosidad del medio, 2) se ha encontrado que para medios isotrópicos que celdas unitarias representativas ([Figura 15](#)), usualmente periódicas, son suficientes para capturar la información indispensable y que no se justifica el esfuerzo de cálculo de construir geometrías más grandes o acoples de las celdas unitarias ([Figura 17](#)), porque prácticamente no hay cambios en los valores predichos de los coeficientes efectivos y 3) el uso de celdas unitarias representativas conduce a valores de los coeficientes efectivos de transporte que tienen acuerdo “bastante cercano” con datos experimentales que rondan en errores inclusive menores del 10%.

En este trabajo se pudo construir una representación más “realística” en 2D a través de una micrografía de una estructura porosa real, encontrada en la literatura y fue usada para determinar de esta, las resistencias al transporte difusivo de masa y conductivo de energía a través de los coeficientes efectivos de transporte utilizando los resultados del promedio volumétrico. Las [Figuras 28a](#) y [28b](#) muestran los campos del vector de cerradura (1.1.40) a (1.1.42) para el transporte de materia y a (1.1.45) para el transporte de energía en el medio

“realístico” construido para este trabajo.

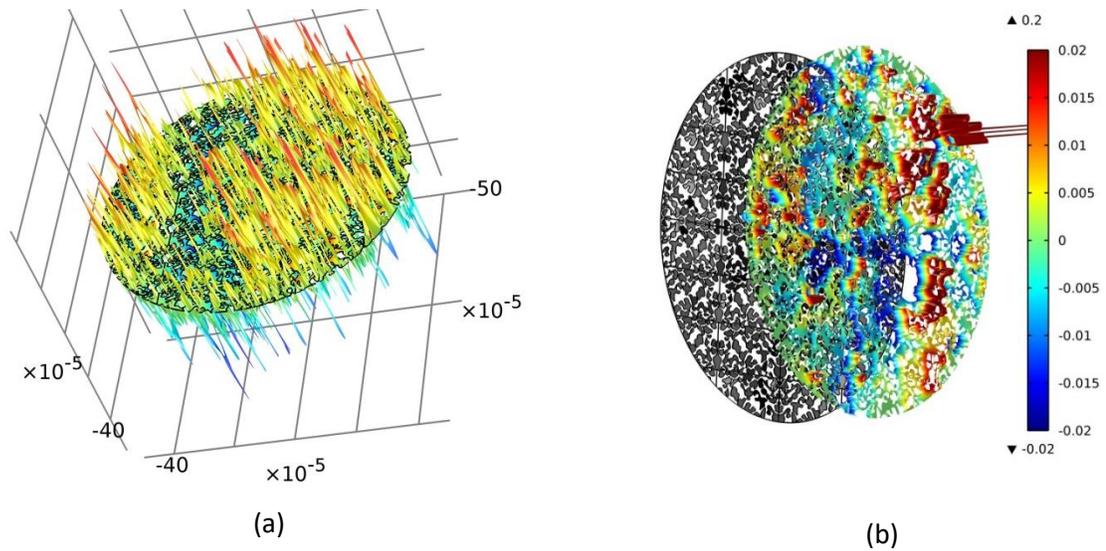


Figura 28. Campo del vector de la cerradura (a) para el transporte de masa y (b) para el transporte de energía.

De la misma manera las Figuras 29a a 29c y muestran los campos del vectores de cerradura, pero usando representaciones geométricas simplificadas de la matriz porosa (RUC's)

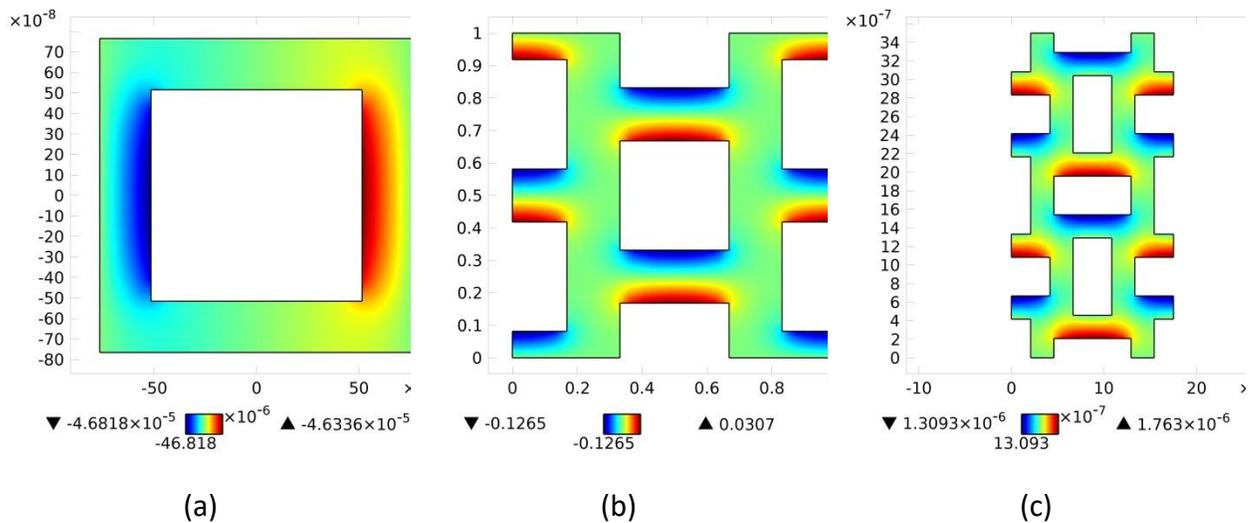


Figura 29. Muestra los campos para el vector de cerradura del problema de transporte de materia en las celdas unitarias representativas (RUC's): (a) en una cuadrangular centrada (RUC-CC), (b) campo adimensional en una cuadrangular alternada (RUC-CA) y (c) en una rectangular alternada (RUC-RA).

Las Figuras 30a a 30f muestran los campos del vector de cerradura para el problema de transporte de materia en los alguno de los acoples probados.

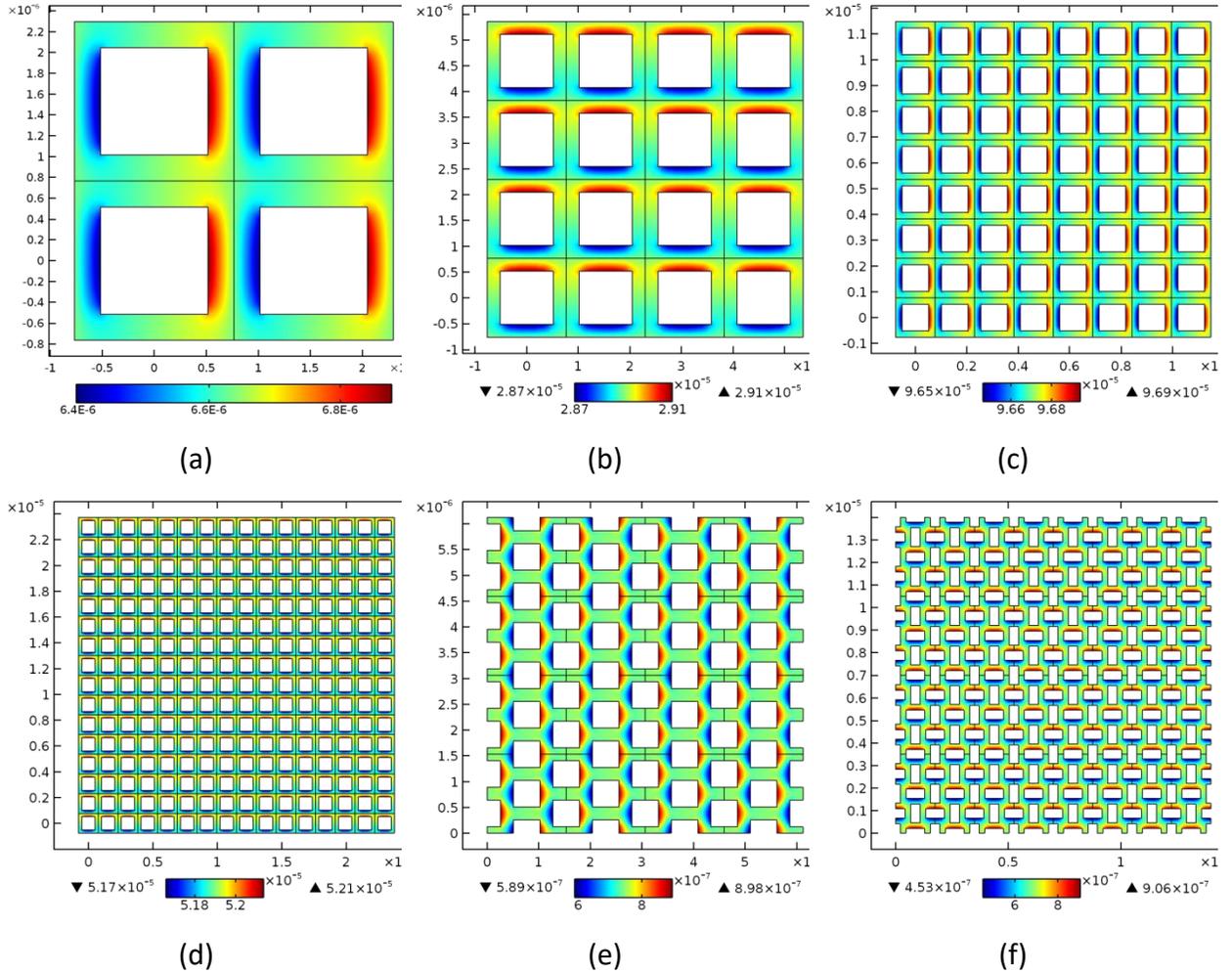


Figura 30. Campo del vector de cerradura (a) componente x en acople 2×2 de una RUC-CC, (b) componente y en acople 4×4 de una RUC-CC, (c) componente x en acople 8×8 de una RUC-CC, (d) componente y en acople 16×16 de una RUC-CC, (e) componente x en acople 4×4 de una RUC-CA y (f) componente y en acople 8×8 de una RUC-RA.

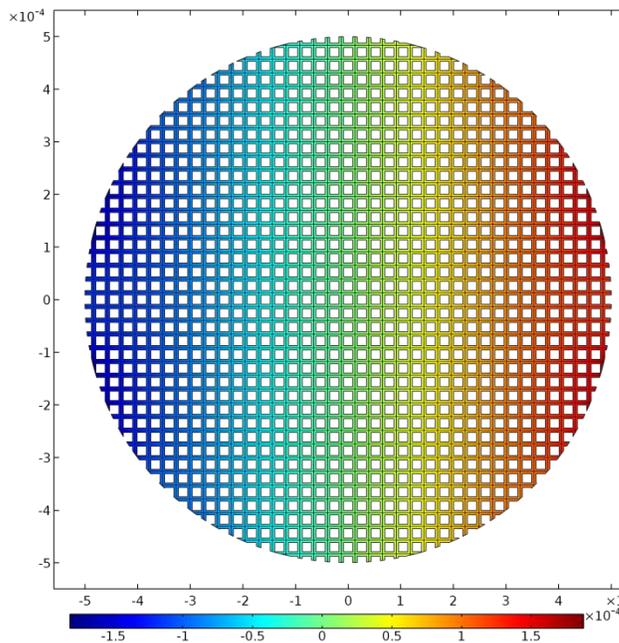
Las Figuras 31a a 31d muestra la construcción de la matriz porosa de un catalizador catalítico de 1 mm en escala $4:1$ usando los tres tipos de RUCs. Cabe recalcar que para el caso de la reconstrucción de todo el medio poroso, la condición de periodicidad tuvo que ser remplazada por las condiciones de frontera apropiadas (1.1.128) y, las cuales se obtuvieron al considerar que la existencia del área interfacial entre las fases, es la generadora del campo de los vectores de cerradura.

$$-\mathbf{n}_{\gamma\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\gamma} = 0 \quad \text{en } \mathcal{A}_{\gamma e} \quad (1.1.128)$$

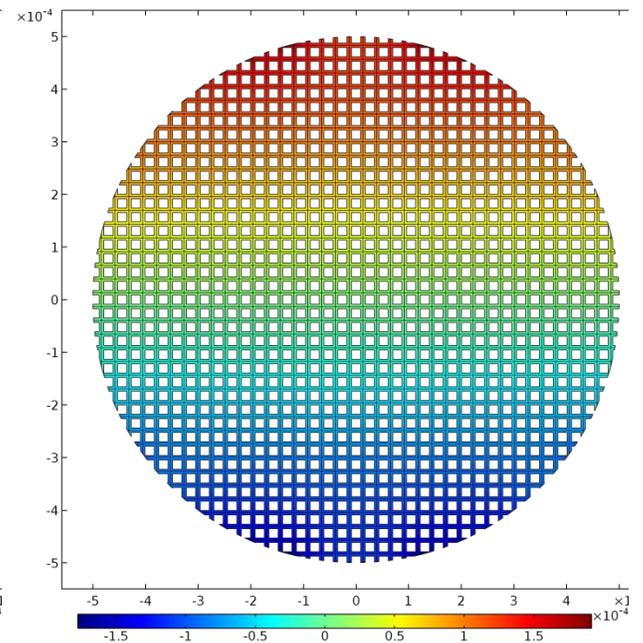
$$-\mathbf{n}_{\gamma e} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\beta} = 0 \quad \text{en } \mathcal{A}_{\beta e} \quad (1.1.129)$$



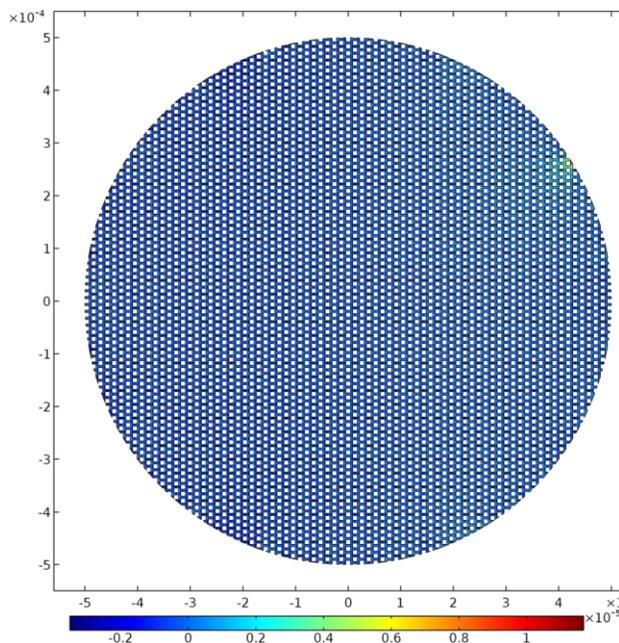
$$-\mathbf{n}_{\sigma e} \cdot \nabla \mathbf{b}_{\sigma} = 0 \quad \text{en } \mathcal{A}_{\sigma e} \quad (1.1.130)$$



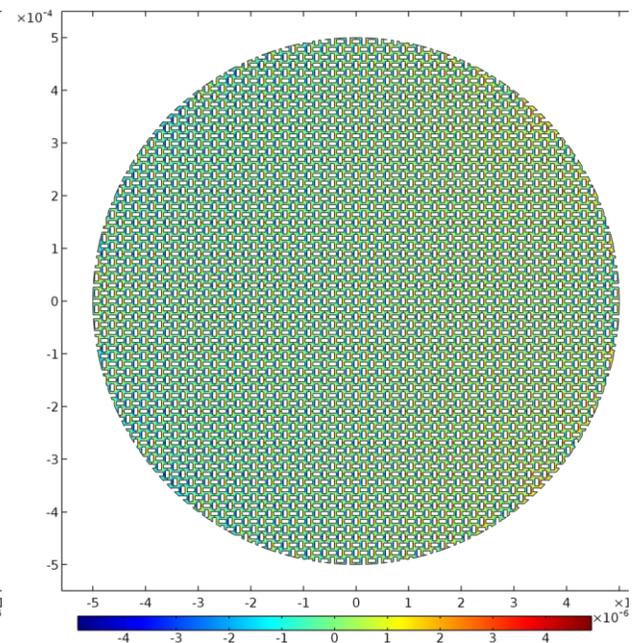
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 31. Campo del vector de cerradura para el problema de transporte de materia en el catalizador completo. (a) componente x usando RUC-CC, (b) componente y usando RUC-CC, (c) componente x usando RUC-CA y (d) componente x usando RUC-RA.

En las [Figuras 32a](#) a [32d](#) muestran los campos del vector de cerradura para el transporte de energía usando las RUC's cuadrangular centrada y cuadrangular alternada.

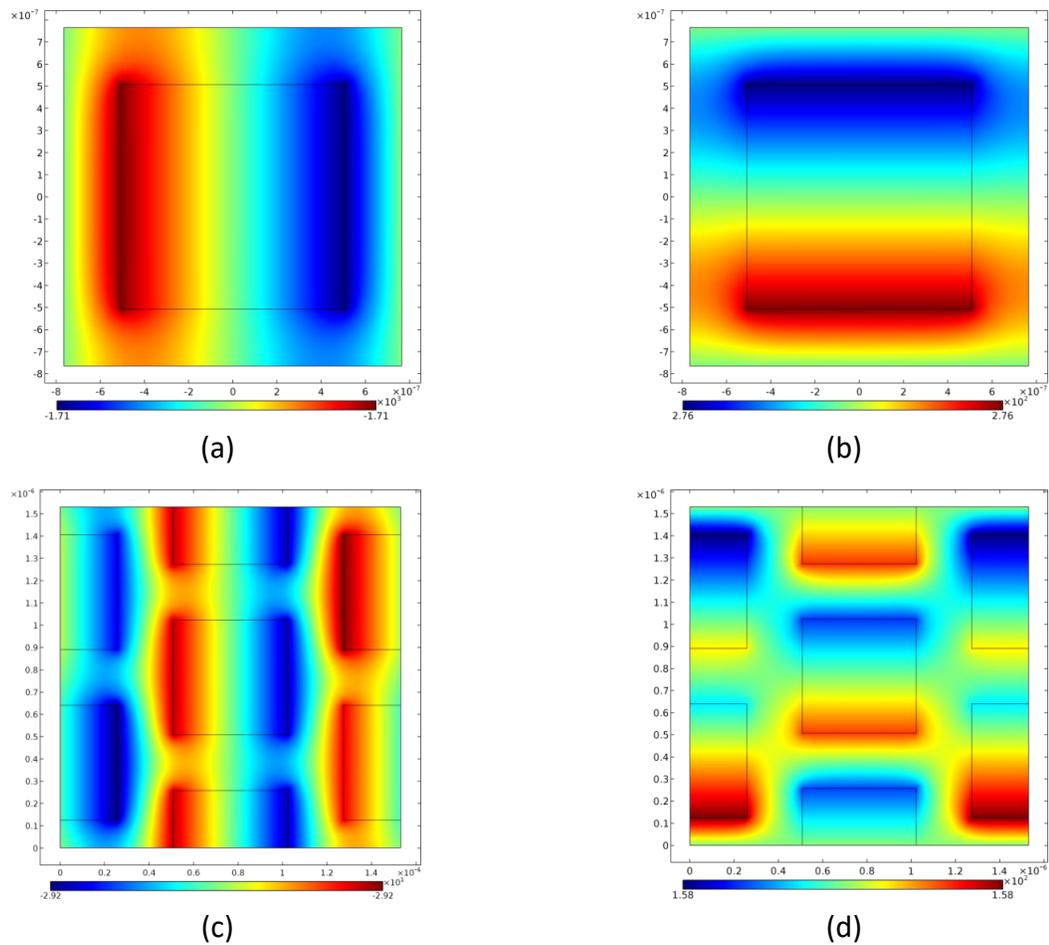


Figura 32. Campo del vector de cerradura para el problema de energía en dos diferentes RUC's: (a) componente x usando RUC-CC, (b) componente y usando RUC-CC, (c) componente x usando RUC-CA y (d) componente y usando RUC-CA.

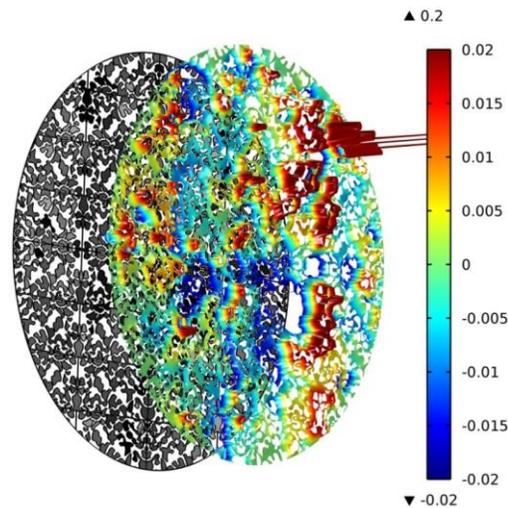


Figura 33. Campo del componente y vector de cerradura para el fluido en el catalizador completo, usando el medio realístico en un catalizador de 1mm y con escala 4:1.

Por otra parte, la [Figura 33](#) muestra el componente y del vector de cerradura en el fluido para el medio realístico. Cabe mencionar que los valores de los vectores de cerradura, de alguna manera, representan y capturan las características geométricas del medio poroso. Sin embargo, los valores del campo para los vectores de cerradura no tienen por sí solos mayor significado físico, esto es, las ecuaciones (1.1.40) a (1.1.45) constituyen solamente un problema matemático que permite evaluarlos y sólo los valores proporcionados por las ecuaciones (1.1.35) y (1.1.36) tienen significado físico.

En este contexto, son de mayor valor los resultados de la [Tabla 12](#) muestra un resumen de los resultados encontrados.

Tabla 18. Valores para el coeficiente de difusión efectiva a partir de los modelos de las diferentes RUC's, acoples de las RUC's, el modelo realístico y modelos de literatura.



Study		$\varepsilon_{\gamma} D_{xx}/D_{\gamma}$	$\varepsilon_{\gamma} D_{yy}/D_{\gamma}$	% Relative error	
RUC	RUC CC	0.3602	0.3602	Reference value	
	RUC CA	0.336075	0.36462	7.184	1.207
	RUC RA	0.327516	0.328368	9.985	9.7
RUC coupled	RUC CC (2x2, 4x4, 8x8, 16x16)	0.361 ± 0.005	0.366 ± 0.001	0.75, 1.023, 1.024, 1.551 respectively	
	RUC CA (2x2, 4x4, 8x8, 16x16)	0.338 ± 0.001	0.365 ± 0.004	6.55, 5.59, 5.59, 5.59 respectively	1.71, 2.38, 2.38, 2.38 respectively
	RUC RA (2x2, 4x4, 8x8, 16x16)	0.33021 ± 0.000005	0.3300 ± 0.00001	9.085, 9.071, 9.07, 9.07 respectively	9.14, 9.117, 9.116, 9.116 respectively
Pellet built with	RUC CC	0.366211	0.366196	1.636	1.632
	RUC CA	0.340584	0.369287	5.765	2.456
	RUC RA	0.330906	0.331066	8.858	8.06
Literature models	Realistic	0.239539	0.21701	50.38	65.99
	Porous media				
	Maxwell		0.445492		19.141
Literature models	Weisberg		0.419709		14.174
	Smith Model		0.298668		20.608

Para la [Tabla 12](#) se ha usado el modelo realístico de la estructura de la matriz porosa como valor de referencia en la comparación con los otros modelos simplificados geométricos implementados para la representación de la matriz porosa (RUC's) y los modelos de literatura. Los resultados evidencian que la representación de la matriz geométrica tiene un fuerte impacto y puede conducir a valores de los coeficientes de difusividad efectiva predichos con diferencias de hasta 66%.

Para el caso del coeficiente efectivo de transporte conductivo de energía, las simulaciones realizadas fueron sólo para las RUC's y no se buscó hacer ningún acople, debido a que para el caso del transporte de materia se encontró que los acoples no significaron variaciones importantes en los valores obtenidos para los coeficientes difusivos efectivos. También se realizó la simulación para todo el catalizador construido a partir del modelo realístico. Cabe mencionar que las simulaciones muestran gran inestabilidad y gran dificultad de convergencia. Para el caso de la RUC-CC, RUC-CA, el medio realístico y para algunos modelos encontrados en literatura se muestran en la [Tabla 13](#).

Tabla 19. Valores para el coeficiente de conductividad térmica efectiva a partir de los modelos de las diferentes RUC's, acoples de las RUC's, el modelo realístico y modelos de literatura.

Modelo	K_{xx}/k_{β}	K_{yy}/k_{β}	% Error*
Rayleigh (Rayleigh 1892)	2.56646		5.73
Maxwell (Maxwell 1954)	3.34621		37.85
Batchelor & O'Brien (Batchelor y O'Brien 1977)	17.3676		615.46
RUC-CC*	2.41934	2.43561	--
RUC-CA	2.94571	2.48913	11.94
Modelo realístico	96.699	97.75	3911

3.2 Escala catalizador

3.2.1 Balance de Materia homogéneo

Una vez que se tienen los valores de los coeficientes efectivos de transporte de materia es posible resolver la ecuación de transporte pseudohomogéneo de materia (1.1.60) sujeta a sus respectivas condiciones de frontera (1.1.62) a (1.1.63) y donde el término de reacción (1.1.47), representa un proceso de HDS de gasóleo ligero que sucede en un catalizador en donde tanto el hidrógeno, como la especie sulfurada compiten por los sitios activos. La solución del problema de valor a la frontera, conduce al campo de concentración en el catalizador. Las [Figura 34](#) muestra los campos de concentración de la especie sulfurada en la partícula catalítica. Efectivamente, los valores de los coeficientes que se obtienen mediante los diferentes RUC's son muy similares, tal y como se ve en la [Tabla 13](#), con variaciones de hasta 10%, pero una como ya se ha mencionado, cuando se comparan con los valores obtenidos con una representación más realística del medio poroso se obtienen variaciones de 66%.

La geometría que se utiliza para representar el medio poroso tiene un efecto importante, que usualmente es despreciado, sobre el comportamiento de la transferencia de materia con reacción en el catalizador, tal y como se muestra en la [Figura 34h](#), donde los perfiles radiales de la concentración adimensional de la especie sulfurada en una única partícula catalítica exhiben diferencias marcadas que pueden distar hasta en 25% en los valores predichos, cuando se

comparar en los casos más distantes. Como puede verse, es de interés científico determinar de qué magnitud es este efecto, pero sobre el comportamiento cinético a escala reactor.

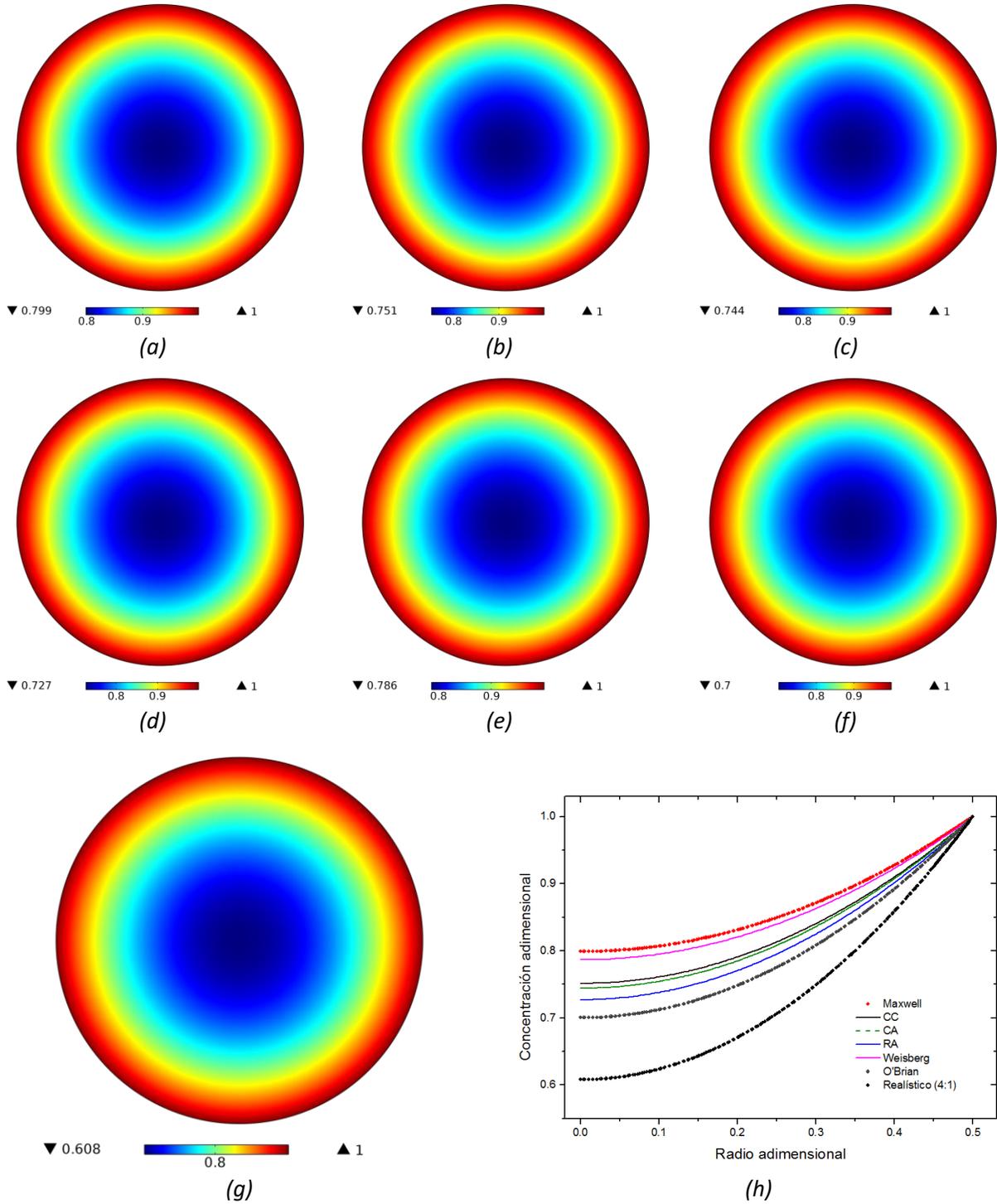


Figura 34. Campo de concentración adimensional de la especie sulfurosa a condiciones isotérmicas $\langle \Phi \rangle = 1.8$, (a) Maxwell, (b) RUC-CC, (c) RUC-CA, (d) RUC-RA, (e) Weissberg, (f) Wakao, (g) Realístico y (h) comparación del perfil de concentración

3.2.2 Balances de Materia y Energía Pseudohomogéneos

En este caso, también se incluyen la ecuación de transporte de energía (1.1.31) sujeta a las condiciones de borde (1.1.69) a (1.1.70). La [Figura 35](#) muestra el efecto de la exotermicidad de la reacción sobre el campo de concentración y temperatura.

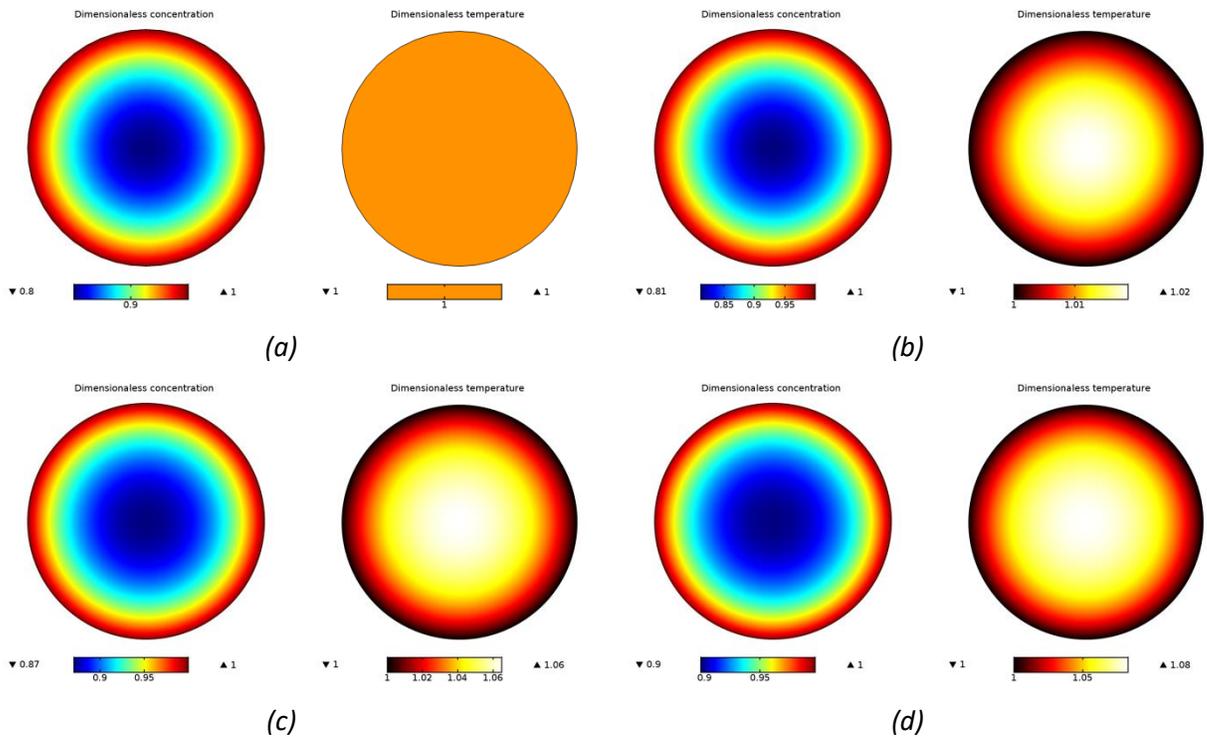


Figura 35. Campo de concentración de la especie sulfurada y Temperatura adimensional, usando un $\varepsilon_\gamma D_{eff}$ evaluado a partir del modelo de Maxwell y para un sistema con $\langle \Phi \rangle = 1.8$ y (a) $\langle \beta \rangle = 0$, (b) $\langle \beta \rangle = 0.1$, (c) $\langle \beta \rangle = 0.5$, y (d) $\langle \beta \rangle = 0.8$

El cambio en el máximo de la temperatura adimensional para el caso de $\Phi = 1.8$ y $\beta = 0.8$ (que es en realidad una reacción extremadamente exotérmica), parece pequeño, pero implicaría una temperatura de $\theta = T/T_s = 1.08 \Rightarrow 598K (1.08) = 645.84K$. En cuanto al efecto del modelo utilizado para representar los coeficientes efectivos de difusividad y conductividad se muestra

en las [Figura 36](#) y [37](#).

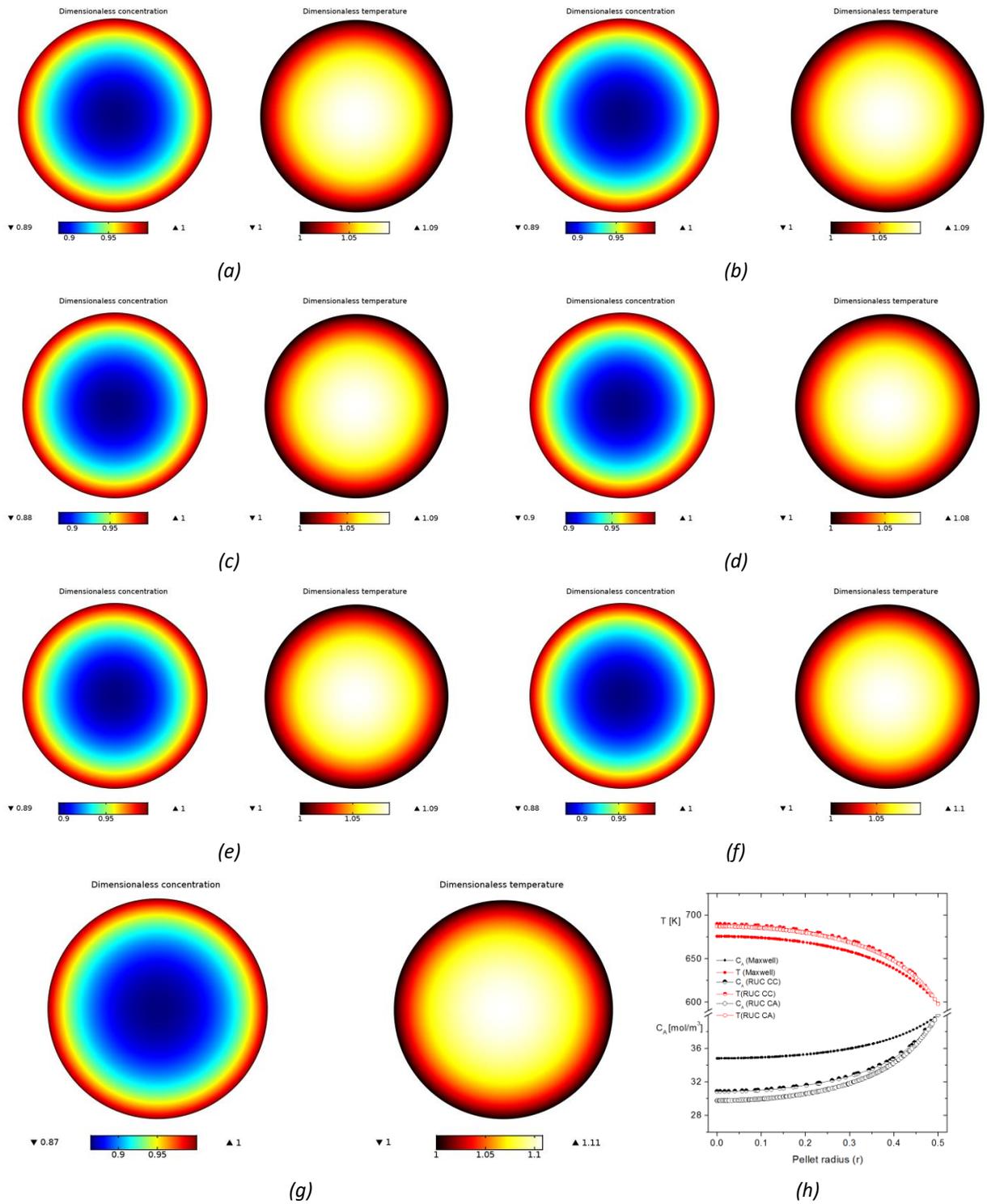
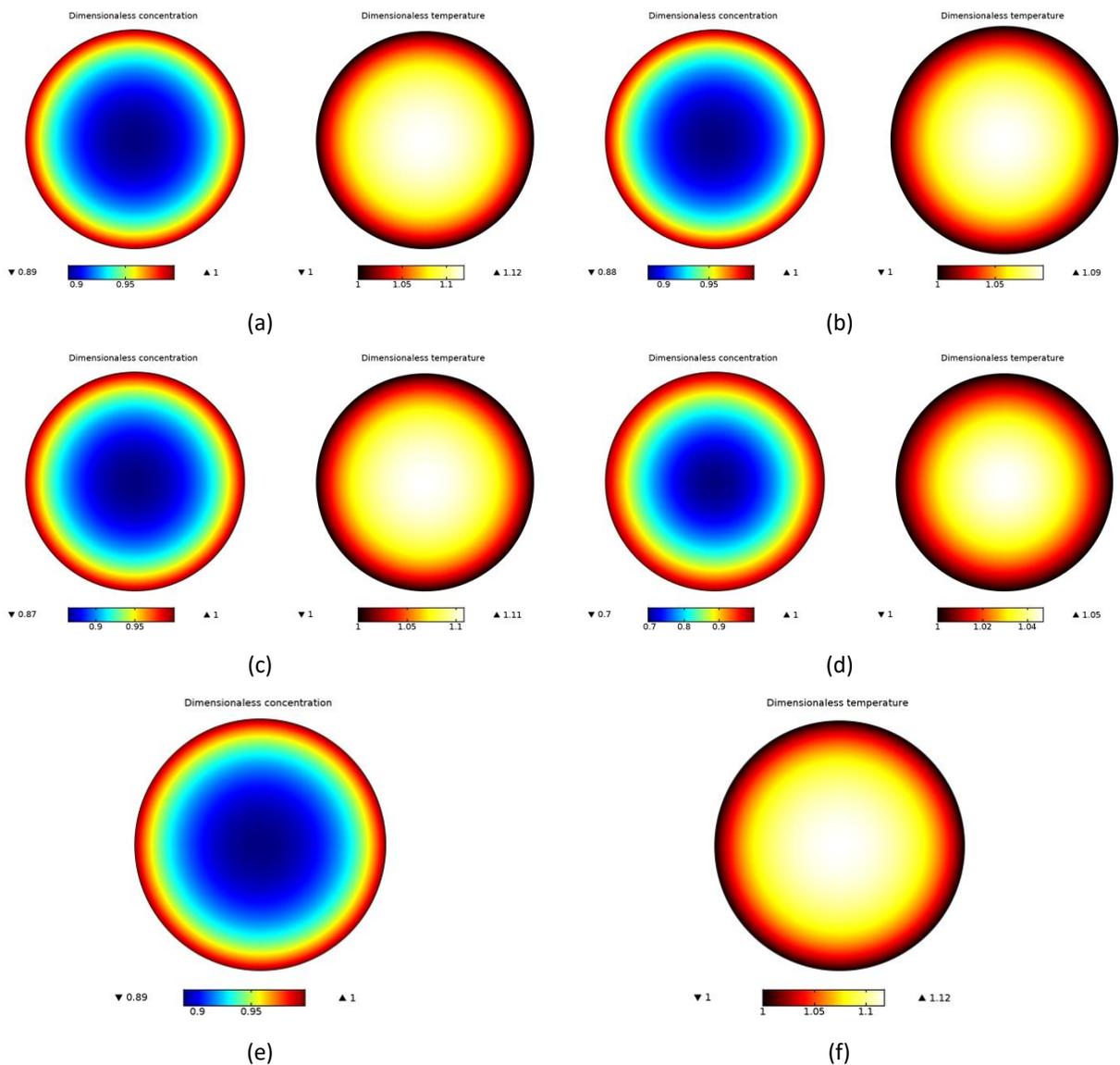
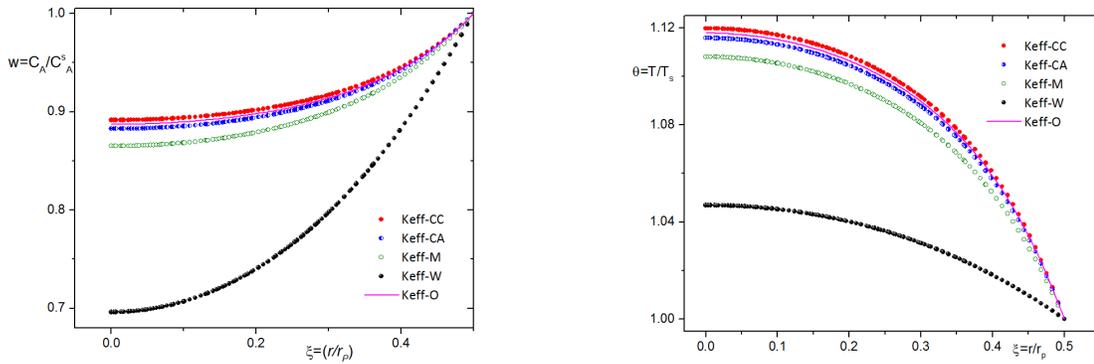


Figura 36. Efecto del modelo para evaluar el coeficiente de difusividad efectiva sobre los campos de Concentración y Temperatura adimensional para un sistema con $\langle \Phi \rangle = 1.8$ y $\langle \beta \rangle = 0.8$: (a) RUC-CC, (b) RUC-CA, (c) RUC-RA, (d) Maxwell, (e) Weissberg, (f) O'Brien, (g) Realístico y (h) campos de concentración y temperatura para $\langle \Phi \rangle = 0.3991$ y $\langle \beta \rangle = 2.52$

De nueva cuenta, el efecto parece no muy pronunciado, pero en términos de las variaciones de concentraciones y temperaturas respecto a las de la superficie del catalizador $C_A^s = 39.97 \text{ mol/m}^3$ y $T^s = 598 \text{ K}$, se tienen los siguientes valores para los diferentes casos analizados: a) $35.57 \text{ mol/m}^3, 651.82 \text{ K}$, b) $35.57 \text{ mol/m}^3, 651.82 \text{ K}$, c) $35.1 \text{ mol/m}^3, 651.82 \text{ K}$, d) $35.97 \text{ mol/m}^3, 645.84 \text{ K}$, e) $35.57 \text{ mol/m}^3, 651.82 \text{ K}$, f) $35.17 \text{ mol/m}^3, 657.8 \text{ K}$, y g) $34.77 \text{ mol/m}^3, 663.78 \text{ K}$.





(h)

Figura 37. Efecto del modelo para evaluar el coeficiente efectivo de conductividad térmica sobre los campos de concentración de la especie sulfurada y la temperatura adimensional para un sistema con $\langle \Phi \rangle = 1.8$ y $\langle \beta \rangle = 0.8$: (a) RUC-CC, (b) RUC-CA, (c) Maxwell, (d) Weissberg, (e) O'Brien, (f) Realístico, (h) comparación de los campos adimensionales de concentración y temperatura para $\langle \Phi \rangle = 0.3991$ y , variando el modelo para evaluar K_{eff} .

El efecto del modelo del coeficiente de difusión efectiva sobre el perfil de concentración y temperatura en el catalizador puede apreciarse mejor en la [Figura 36h](#). Como puede apreciarse, el efecto puede ser importante en el comportamiento cinético y térmico del catalizador. Por otra parte en la [Figura 37](#) se muestra el efecto del modelo para evaluar el coeficiente efectivo de conductividad térmica. Como podrá verse el efecto de la conductividad térmica efectiva es menos pronunciado que lo encontrado para la difusividad másica efectiva, sin embargo, si existe efecto del coeficiente efectivo sobre los campos de concentración y temperatura.

3.2.3 Balance de Materia heterogéneo

Parte de los objetivos buscados en este trabajo es validar la equivalencia entre la transferencia de masa en la partícula catalítica, considerándolo como una matriz de porosa, esto es, un modelo de fluido-matriz porosa (modelo heterogéneo) con su equivalente en donde el catalizador es considerado como una pseudo-fase y en donde las características geométricas y por tanto de resistencia al transporte de materia y energía de la partícula catalítica, están de alguna manera representadas o capturadas a través de un valor correcto de los coeficientes de transporte efectivo de materia y energía en la partícula catalítica.

También se resolvieron los balances de materia en las dos fases constituyentes del catalizador

(Figura 21), esto es las ecuaciones (1.1.32) y (1.1.34), sujetas a las condiciones de frontera (1.1.51) a (1.1.53) y (1.1.54) a (1.1.59). La Figura 38 muestra los campos de concentración obtenidos para el transporte de materia en el catalizador considerándolo como un medio heterogéneo, donde hay en realidad dos fases que están en contacto a través de una interfase sinuosa.

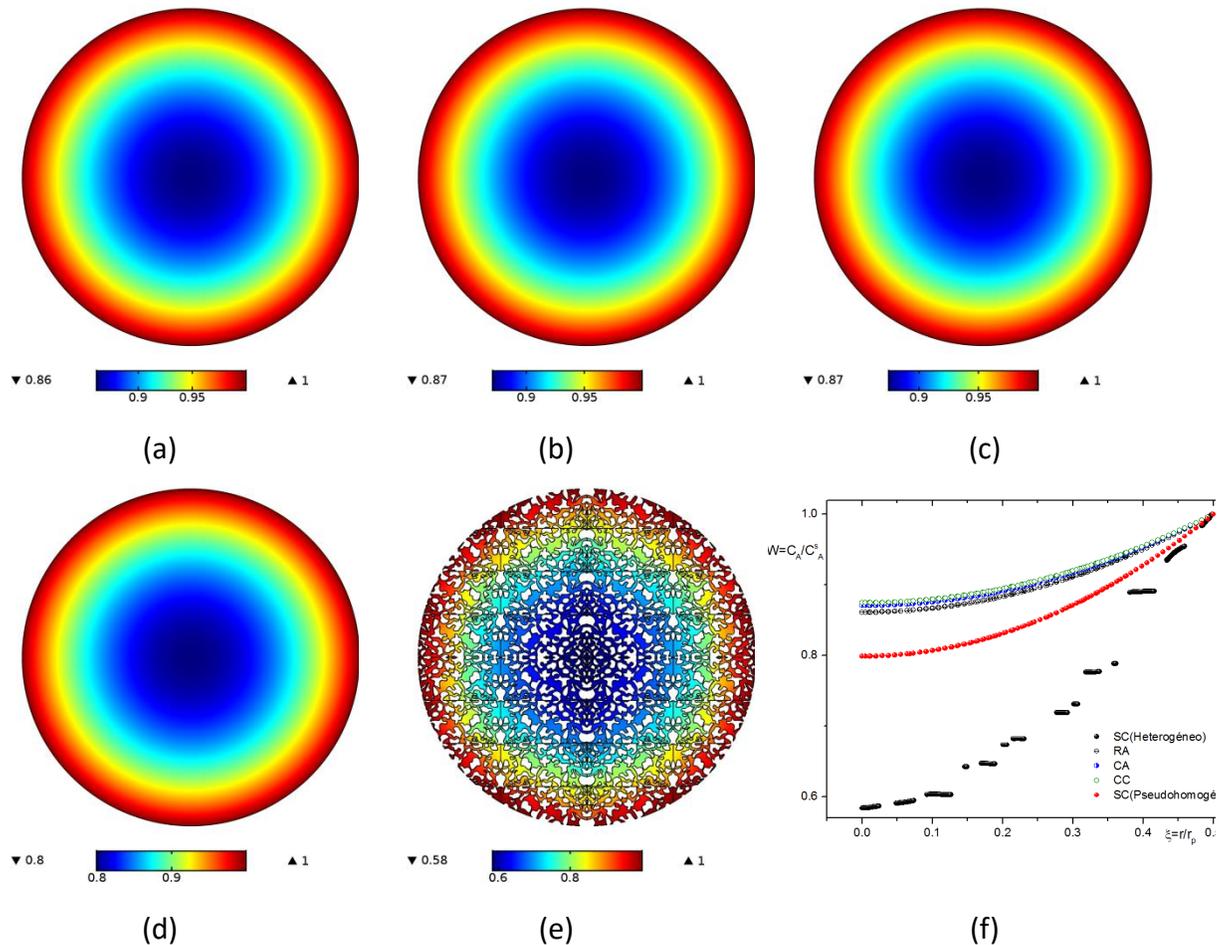


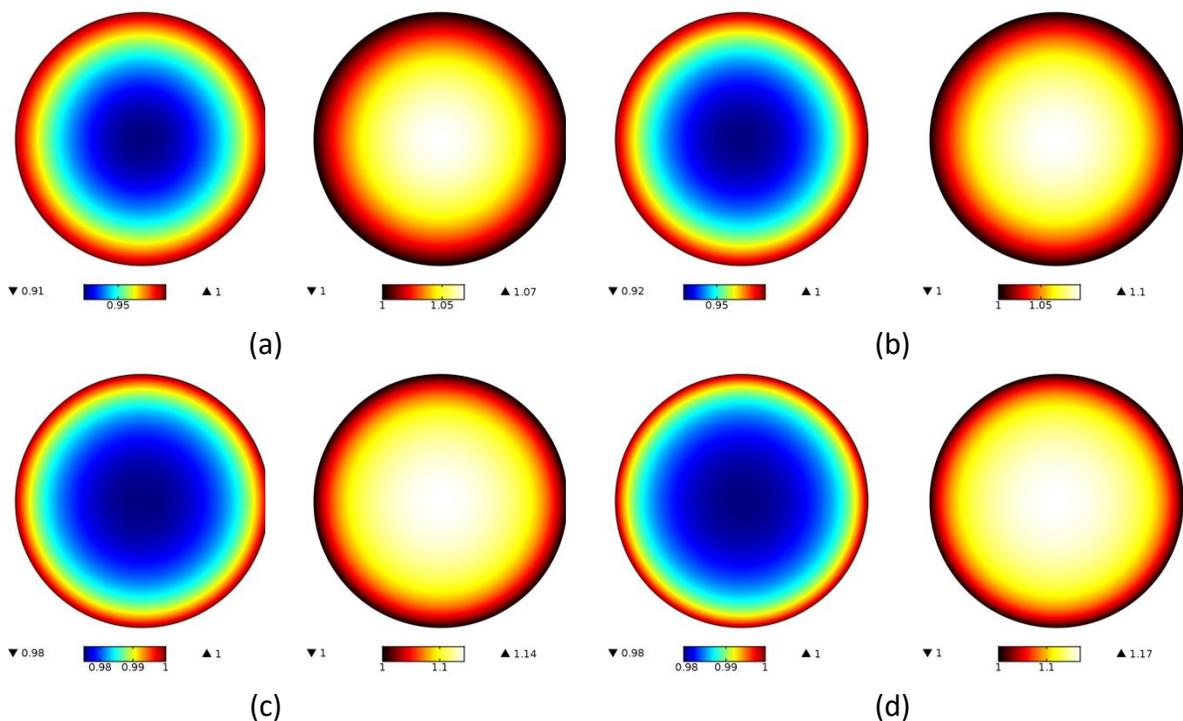
Figura 38. Comparación de los campo de concentración adimensional de la especie sulfurada con $\langle \Phi \rangle = 1.8$: (a) D_{eff}^{RUC-RA} , (b) D_{eff}^{RUC-CA} , (c) D_{eff}^{RUC-CC} , (d) D_{eff}^{SC} , (e) Modelo heterogéneo con D_γ y $\Phi = 0.114268$ ($\langle \Phi \rangle = 1.8$) y (f) Comparación de los perfiles adimensionales de concentración para los casos (a)-(e) de esta figura.

De la Figura 38 se puede apreciar que el campo de concentraciones heterogéneo, se aleja considerablemente de los campos predichos por el modelo pseudo-homogéneo y que la menor diferencia es obtenida cuando el valor de difusividad efectiva se evalúa considerando la

microestructura del medio poroso, lo que sugiere que los modelos geométricos simplificados no capturan adecuadamente toda la información requerida de la microestructura porosa. Además, la diferencia entre el modelo heterogéneo y el modelo homogéneo usando la representación realística para la evaluación de los coeficientes efectivos de transporte sugieren que se requiere mayor estudio en la forma de evaluación de dichos coeficientes de transporte a fin de mejorar la predicción.

3.2.4 Balances de Materia y Energía heterogéneos

Al modelo heterogéneo ([Figura 21](#)) se agregaron las ecuaciones de transporte de energía (1.1.33) y (1.1.34), sujetas a las condiciones de frontera (1.1.54) a (1.1.59). La [Figura 39](#) muestra los campos de temperatura y concentración obtenidos mediante el modelo pseudo-homogéneo y heterogéneo.



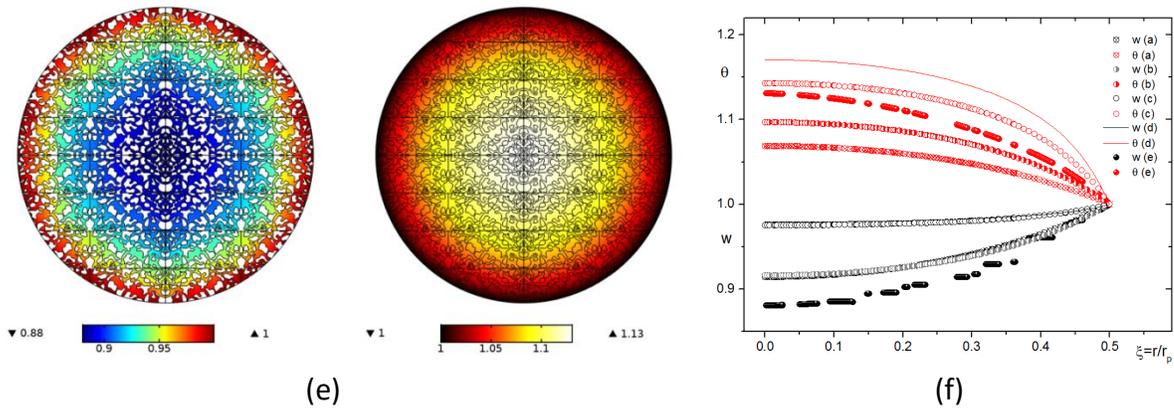


Figura 39. Comparación de los campos de concentración y temperatura con $\langle \Phi \rangle = 1.8$ y $\langle \beta \rangle = 0.8$: (a) D_{eff}^{RUC-RA} y K_{eff}^{RUC-CC} , (b) D_{eff}^{SC} y K_{eff}^{RUC-CC} , (c) D_{eff}^{RA} y K_{eff}^O , (d) D_{eff}^{SC} y K_{eff}^O , (e) Modelo heterogéneo con D_γ y $\phi = 0.114268$ y (f) Comparación de los perfiles adimensionales de concentración para los casos (a)-(e) de esta figura.

A partir de las figuras previas, se puede apreciar que los modelos pseudo-homogéneo usando D_{eff}^{SC} conducen a campos de concentración heterogéneos y pseudo-homogéneos más parecidos entre ellos y que los campos de concentración usando $K_{eff}^{RUC's}$ conducen a valores más lejanos respecto a los campos de temperatura heterogéneos y que un modelo en donde hay contacto entre las partículas sólidas (K_{eff}^O) del medio poroso reproduce de manera más cercana los campos de temperatura heterogéneos.

3.2.5 Factores de efectividad

Una vez que se cuenta con los campos de concentración y temperatura a lo largo de la partícula catalítica, tanto para el caso pseudo-homogéneo, como le heterogéneo, es posible evaluar los factores de efectividad isotérmicos y no isotérmicos, mediante (1.1.71). La [Figura 40](#) muestra un ejemplo de los factores de efectividad obtenidos.

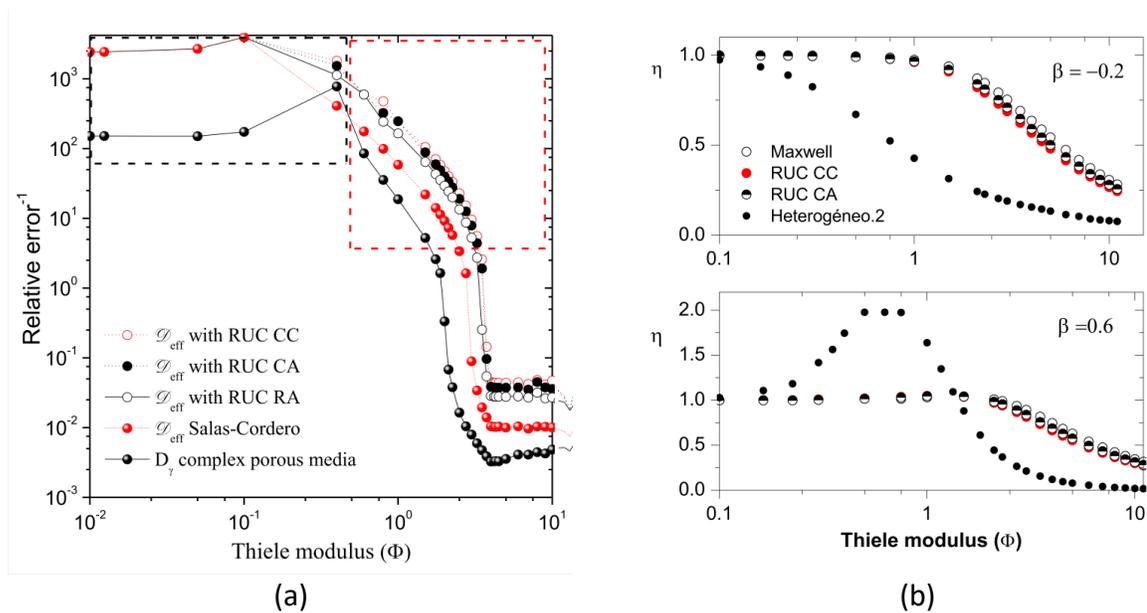


Figura 40. (a) Comparación Factores de efectividad isotérmicos obtenidos a partir del modelo pseudohomogéneo y heterogéneo con diferentes valores de \mathcal{D}_{eff} , obtenidos a partir de diferentes representaciones geométricas de la matriz porosa, (b) Comparación Factores de efectividad No isotérmicos obtenidos a partir del modelo pseudohomogéneo y heterogéneo con diferentes valores de \mathcal{D}_{eff} .

Como puede observarse, existe un efecto significativo del modelo geométrico para representar la matriz porosa sobre los valores de factor de efectividad, tanto isotérmico, como no isotérmico.

3.3 Escala reactor

3.3.1 Modelo de intercambio de momento sobre hidrodinámica

Como parte de la propuesta de investigación se planteó un análisis multi-escala de un reactor de HDS y la primera parte a analizar es el efecto de los modelos de intercambio de momento interfacial, ecuaciones (1.1.79) a (1.1.82), que junto con las ecuaciones de continuidad y de transporte de momento (1.1.74) a (1.1.77) se solucionan en los dominios mostrados en la [Figura 27a](#). La [Figura 41](#) muestra los resultados obtenidos para el modelo de 3 catalizadores esféricos con diferentes modelos de intercambio de momento entre las fases, Ecs. (1.1.79) a (1.1.82).

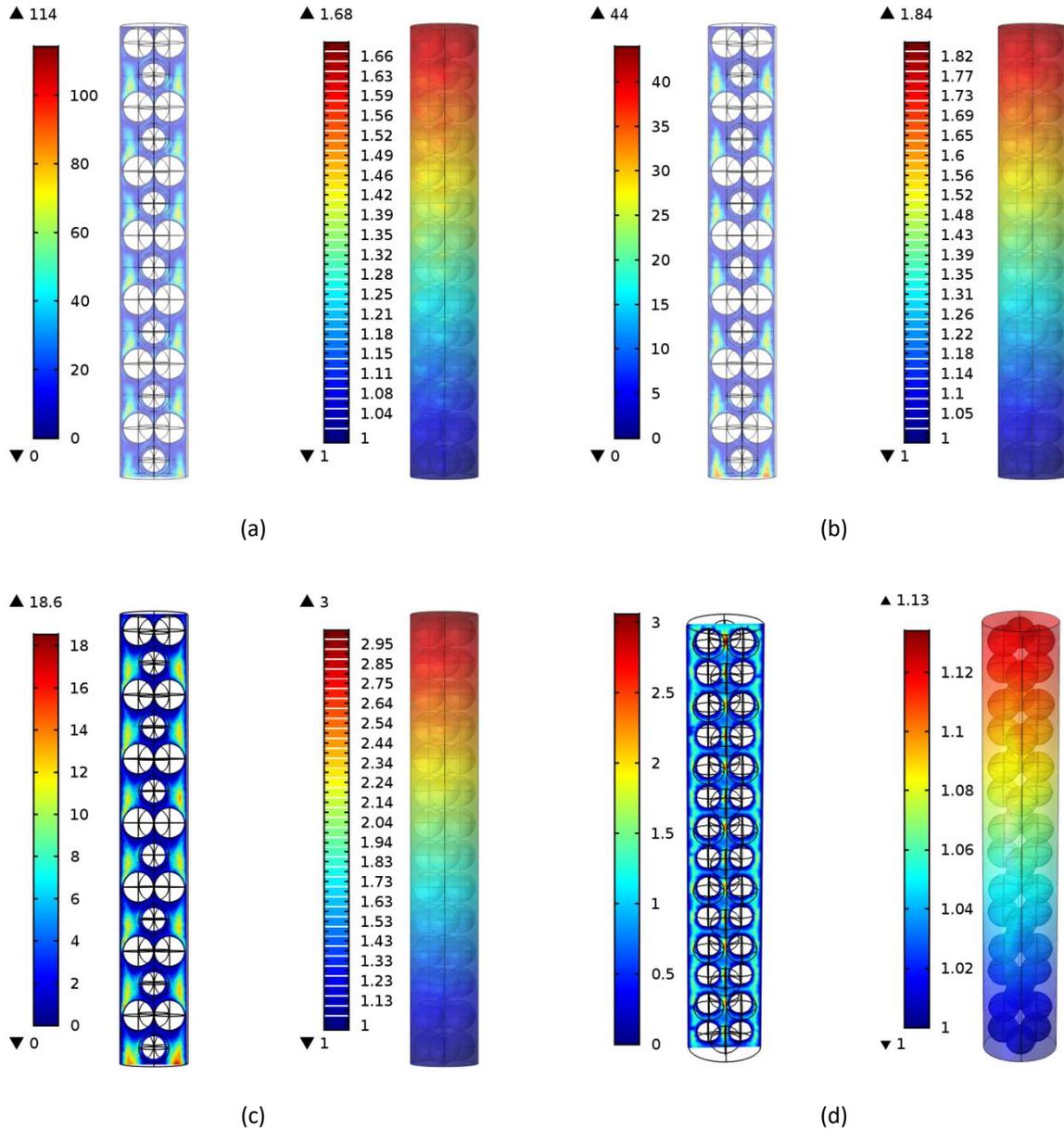


Figura 41. Campos de velocidad y presión, para un sistema en donde $\varepsilon_B = 0.67$, $V_\gamma / V_\beta = 0.002 / 0.22$ m/s y $P = 1$ atm y para los modelos de interacción: (a) 3S1 (Attou/Attou/Attou), (b) 3S2 (Attou/Attou/Gidaspow), (c) 3S3 (Attou/Attou/Wen Yu) y (d) 3S5 (Attou/Gidaspow/Gidaspow).

En la [Tabla 14](#) se muestra, a manera de resumen, la comparación de la caída de presión a baja presión con los diferentes modelos de interacción contra los datos reportados experimentalmente.

Tabla 20. Comparación de caída de presión a baja presión contra datos reportados en la

literatura

Study	Szady (Szady 1991)	Mitra (S. Mitra 2011)	Nigam (Nigam 1985)	González Mendizabal (González-Mendizabal, Pironti y Luciani 2001)	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	
$\Delta P/m$ [Pa m ⁻¹]	4.5	5	7.5	9	*	1.9	1.9	2.17	2.31	2.0	2.79	2.17	3.12	
					2.09	8	4			6				
				**	9.56	3.1	2.8	9.10	9.21	4.8	10.0	11.7	---	
					7	2	3			1	1	2		
	% de error													
Diferencia	0	11	67	100	*	53	56	57	52	49	54	38	52	31
					**	113	30	37	102	105	7	122	161	100

Los valores de caída de presión de Szady (1991) fueron usados como referencia con fines de comparación, también $*P = (\varepsilon_\gamma P_\gamma + \varepsilon_\beta P_\beta) / (\varepsilon_\gamma + \varepsilon_\beta)$ and $**P_\gamma = P_\beta$. El modelo S0, implica que las fases fluidas no intercambian cantidad de momento y los modelos S1 a S8 se describen en la [Tabla 10](#) y en las ecuaciones (1.1.79) a (1.1.82).

Por otra parte, la Figura 42 muestra la comparación de la caída de presión a alta presión con los datos reportados experimentalmente (Al-Dahhan y Dudukovic, Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle bed reactors 1994), proporcionadas mediante diferentes modelos de interacción para el caso de catalizadores esféricos.

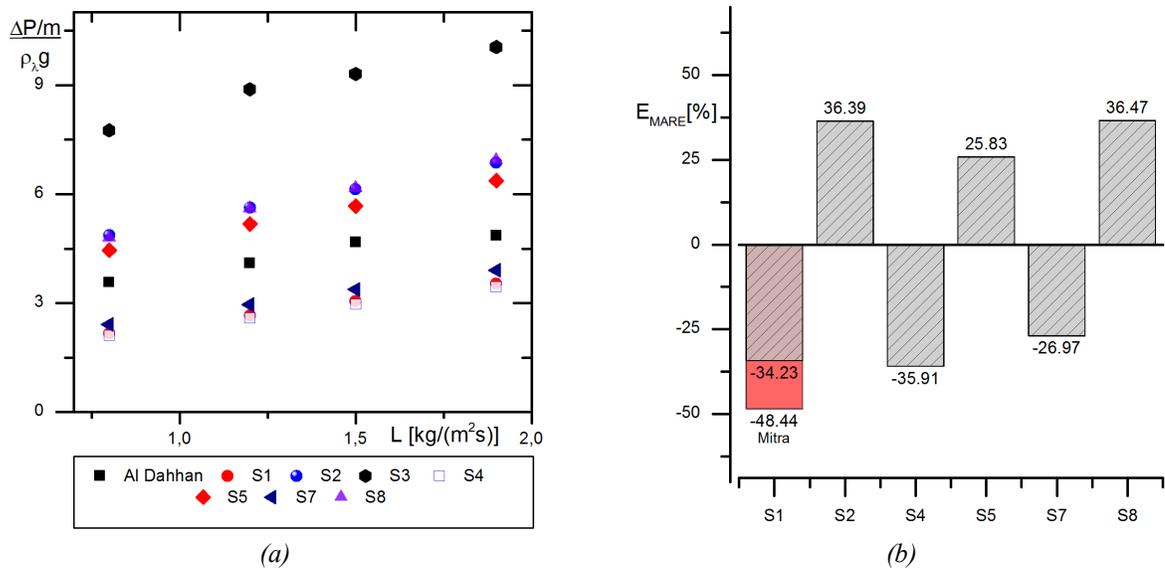
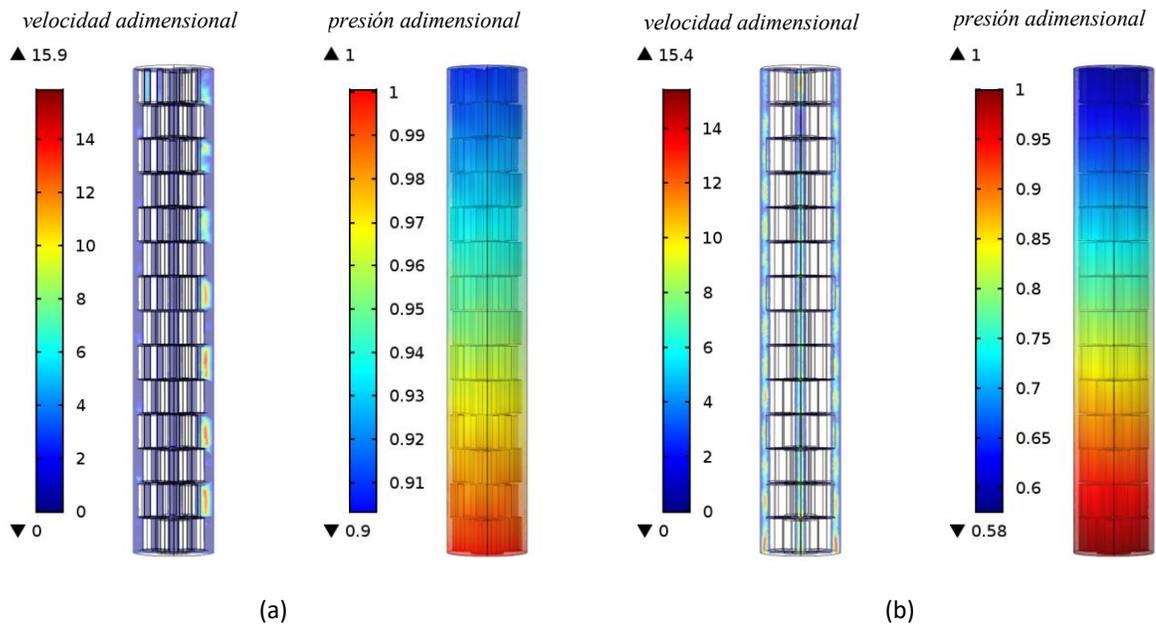


Figura 42. (a) Caída de presión utilizando varios modelos de intercambio de momento y comparación con datos experimentales de literatura (S. Mitra 2011), para el caso de catalizadores esféricos y a presión de 3.55 MPa; (b) Errores relativos promedio (MARE) correspondientes, utilizando a los datos experimentales como referencia (Al-Dahhan y Dudukovic 1994). Los modelos S1 a S8 se describen en la [Tabla 10](#) y en las ecuaciones (1.1.79) a (1.1.82).

Cabe mencionar que tanto para baja presiones, como para altas; varias de nuestras simulaciones arrojan valores de caída de presión en el rango de los valores encontrados en otros trabajos, tanto experimentales como teóricos.

3.3.2 Geometría del catalizador sobre la hidrodinámica

Además del estudio previo, se plateó el análisis del efecto de la geometría del catalizador ([Figura 25](#)) sobre el comportamiento hidrodinámico del reactor. La [Figura 43](#) muestra los campos adimensionales de velocidad y presión obtenidos para diferentes geometrías de catalizador, para el caso en que el modelo intercambio de momento interfacial es el de Attou/Attoud/Attod (1.1.79).



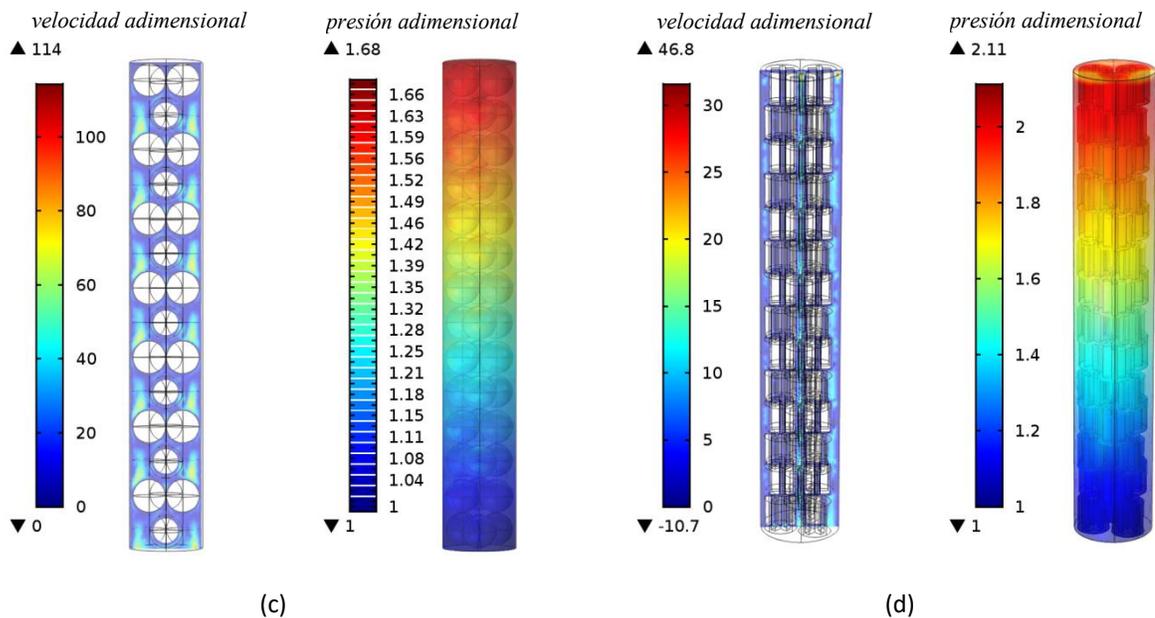


Figura 43. Campos de velocidad y presión, para un sistema en donde $\varepsilon_B = 0.67$, $V_\gamma / V_\beta = 0.002 / 0.22$ m/s y $P = 1$ atm para los modelos (a) 3CH1, (b) 3A1, (c) 3S1, y (d) 3CC1.

En la [Figura 43](#) es evidente que las mayores caídas de presión se observan cuando el lecho está constituido por partículas catalíticas trilobulares, seguidas por lechos que están constituidas por catalizadores esféricos. Las caídas de presión menores se observan en cilindros con cuatro agujeros y anillos raschig, resultados que concuerdan con lo observado en otros trabajos. Por otra parte, las velocidades mayores se observan en lechos con partículas esféricas, lo que tiene que ver con la mejor distribución o empaquetamiento en el lecho.

En la [Figura 44](#) se muestra el efecto combinado de la geometría del catalizador y del modelo de intercambio de momento interfacial, sobre la caída de presión adimensional, para alguno de los casos estudiados.

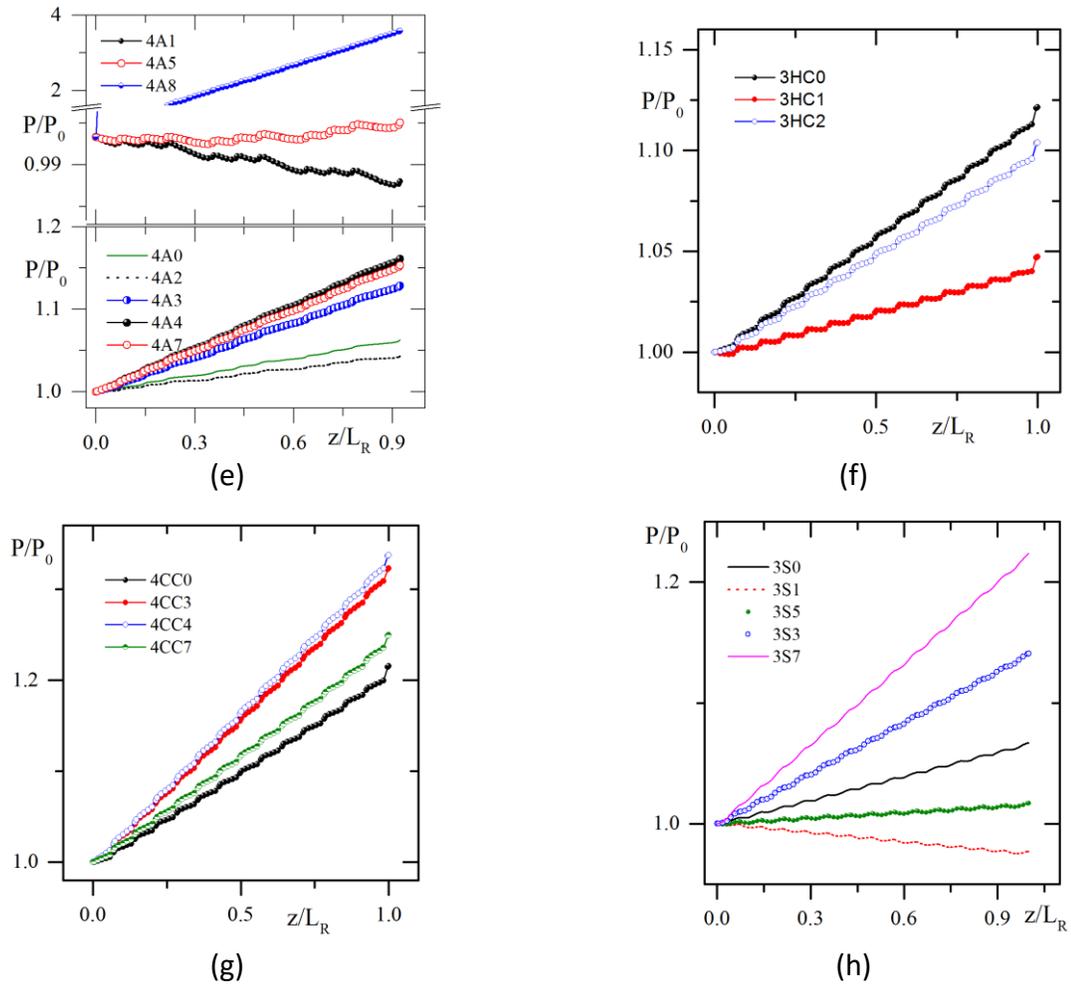


Figura 44. Campo de presión a lo largo del reactor, para un sistema en donde $\varepsilon_b = 0.67$, $V_y/V_b = 0.002/0.22 \text{ m/s}$ y $P = 1 \text{ atm}$ para los modelos: (a) usando catalizadores anulares, (b) usando catalizadores con cuatro agujeros, (c) catalizador con agujero en cruz y (d) catalizadores esféricos.

Se puede ver que el efecto de la geometría del catalizador tiene un efecto marcado sobre el comportamiento hidrodinámico del reactor.

3.3.3 Modelo de intercambio de momento sobre el comportamiento cinético y energético del reactor

Otro aspecto a estudiar, es el efecto del modelo de intercambio de momento interfacial sobre los campos de concentración y temperatura del modelo del reactor. Para ellos, fue necesario incorporar a las ecuaciones de transporte de momento para los dominios gas y líquido (1.1.74) a

(1.1.77); las ecuaciones de transporte de materia (1.1.83) y (1.1.84), y de energía (1.1.85) y (1.1.86) para los dominio fluido y sólido, todas las ecuaciones de transporte sujetas a las condiciones de frontera pertinentes (Tabla 5). La Figura 45 muestra el efecto del modelo de interacción sobre los campos de concentración y temperatura para el modelo 3S1, para el cual se han utilizado los siguientes parámetros: $\mathcal{D}_{eff}^{Mawell}$, $V_\gamma^0 = 0.002 \text{ m/s}$, $V_\beta^0 = 0.22 \text{ m/s}$, $P^0 = 1 \text{ atm}$, $T^0 = 598 \text{ K}$, $C_A^s = 54.8 \text{ mol/m}^3$, $\langle \Phi \rangle_{iso} = 4.82$ y $\langle \beta \rangle = 0.581$.

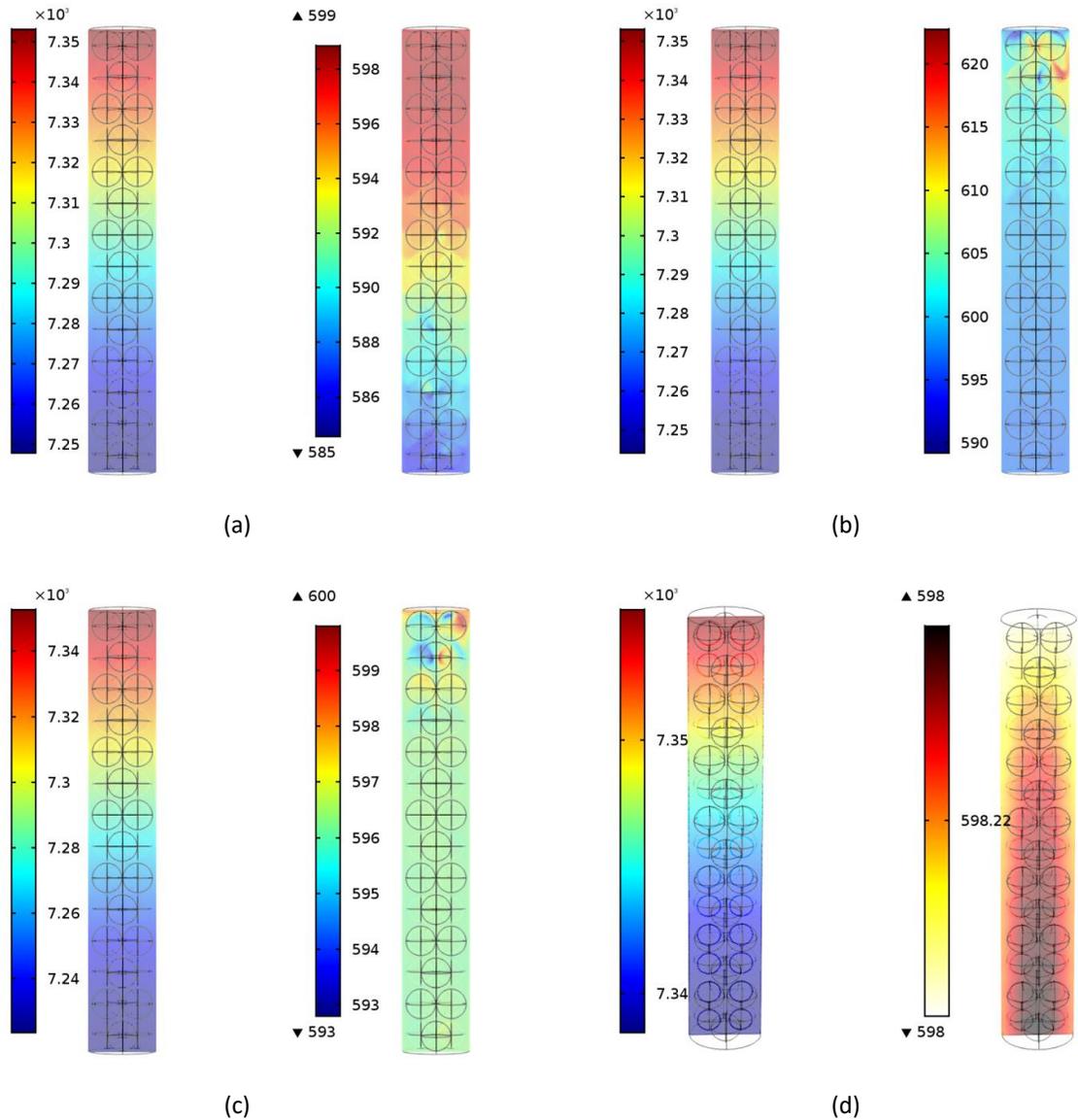


Figura 45. Campos de concentración [ppm] y temperatura [K], para un sistema en donde $\varepsilon_B = 0.67$, $V_\gamma / V_\beta = 0.002 / 0.22 \text{ m/s}$ y $P = 1 \text{ atm}$ y para los modelos (a) 3S1, (b) 3S2, (c) 3S3 y (d) 3S4.

Como se podrá ver, el modelo de intercambio de momento tiene un efecto importante en el comportamiento cinético y térmico del reactor, para las condiciones estudiadas en este trabajo. El modelo S3 presenta las mayores conversiones ($X = 0.015$) y el modelo S1 y S2 predicen las menores ($X = 0.0014$). En cuanto a los campos de temperatura, el modelo S2 presenta puntos calientes y las temperaturas mayores (620K), mientras que el modelo S4 la menores (598K). Cabe mencionar que el modelo S3 también presenta puntos calientes con valores de temperatura de (600 K)

3.3.4 Geometría del catalizador sobre el comportamiento cinético y energético del reactor

Otro aspecto de interés para este trabajo es el efecto de la geometría del catalizadores sobre los campos de concentración y temperatura, para ello se utilizó el modelo Attoud/Attoud/Attoud para el intercambio de momento interfacial y los parámetros: $\mathcal{D}_{eff}^{Mawell}$, $V_\gamma^0 = 0.002 \text{ m/s}$, $V_\beta^0 = 0.22 \text{ m/s}$, $P^0 = 1 \text{ atm}$, $T^0 = 598 \text{ K}$, $C_A^s = 54.8 \text{ mol/m}^3$, $\langle \Phi \rangle_{Iso} = 4.82$ y $\langle \beta \rangle = 0.581$. La [Figura 46](#) muestra los campos de concentración en ppm y temperatura en K, con diferentes geometrías de la partícula catalítica.

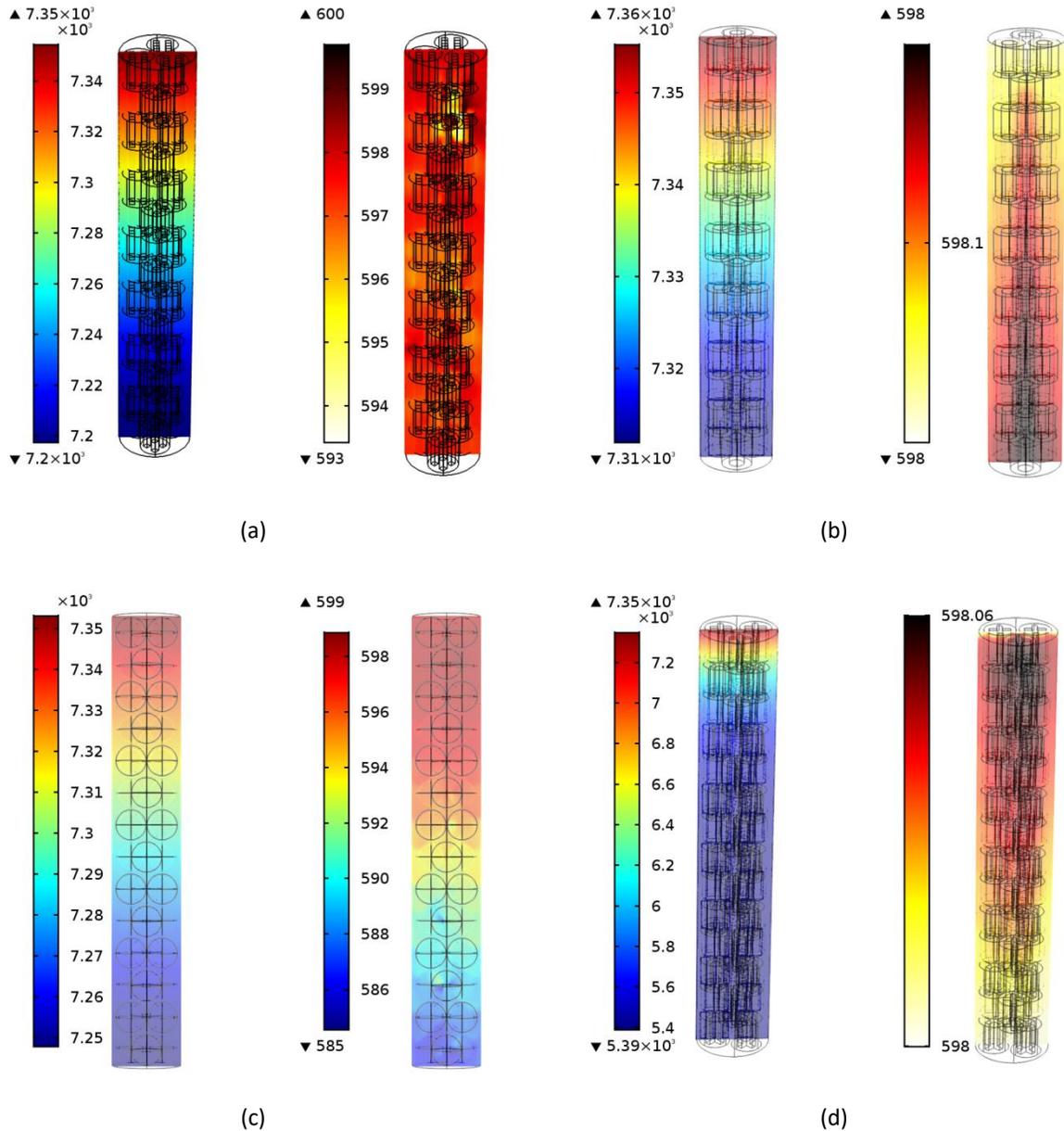


Figura 46. Campos de concentración [ppm] y temperatura [K], para un sistema en donde $\varepsilon_B = 0.67$, $V_\gamma / V_\beta = 0.002 / 0.22$ m/s y $P = 1$ atm para los modelos (a) 3CH1, (b) 3A1, (c) 3S1, y (d) 3CC1.

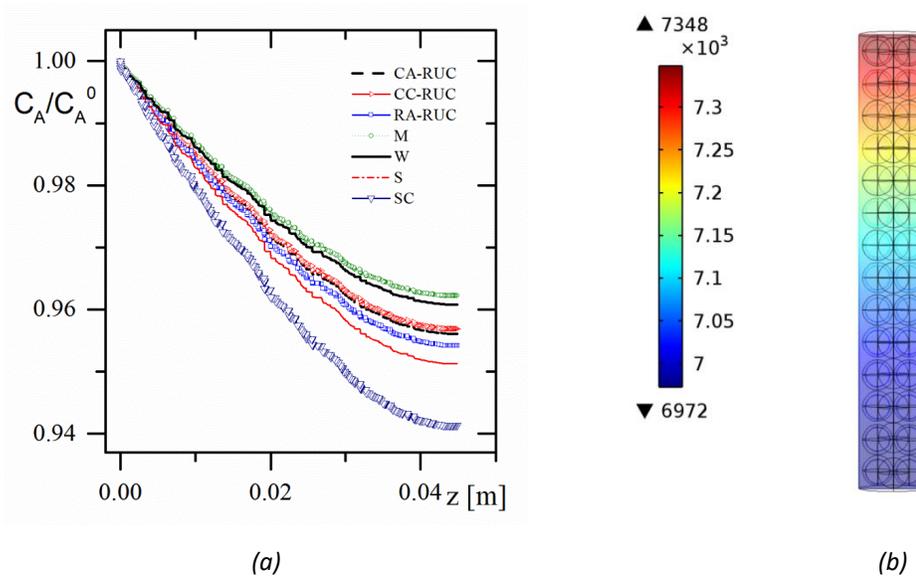
Es evidente que la geometría del catalizador tiene un efecto pronunciado sobre el comportamiento cinético y térmico del reactor. En el caso de la conversión (X) se obtienen conversiones de 0.020, 0.005, 0.013 y 0.266 para catalizadores con geometrías de cilindros con cuatro agujeros longitudinales, anillos raschig, esferas y cilindros con agujeros en cruz,

respectivamente; y temperaturas máximas en Kelvin de 600, 598, 599 y 598.06 para las mismas geometrías.

Cabe mencionar que el efecto de borde tiene un efecto muy importante y se requiere de modelos con N mayores para tener resultados más representativos del proceso de HDS. Un intento para obtener campos más cercanos a los de un proceso de HDS, involucrando valores de $N \approx 10$, ha sido realizado y los resultados son partes del artículo enviado a revisión recientemente. Sin embargo, hasta este punto del trabajo, el objetivo era determinar cualitativamente, que tan importante es el efecto de la geometría del catalizador sobre el comportamiento cinético y térmico del modelo de reactor implementado.

3.3.5 Microestructura sobre sobre el comportamiento del reactor

Por último se exploró el efecto escala arriba, de la representación geométrica de la microestructura de la matriz porosa de un catalizador, a través de los coeficientes efectivos de transporte; esto es, sobre el comportamiento global de modelo de reactor implementado en este trabajo, y en concreto sobre los campos de concentración y temperatura. [La Figura 47](#) muestra el efecto de los diferentes modelos utilizados para evaluar los coeficientes efectivos de transporte, sobre los campos de temperatura y concentración del TBR.



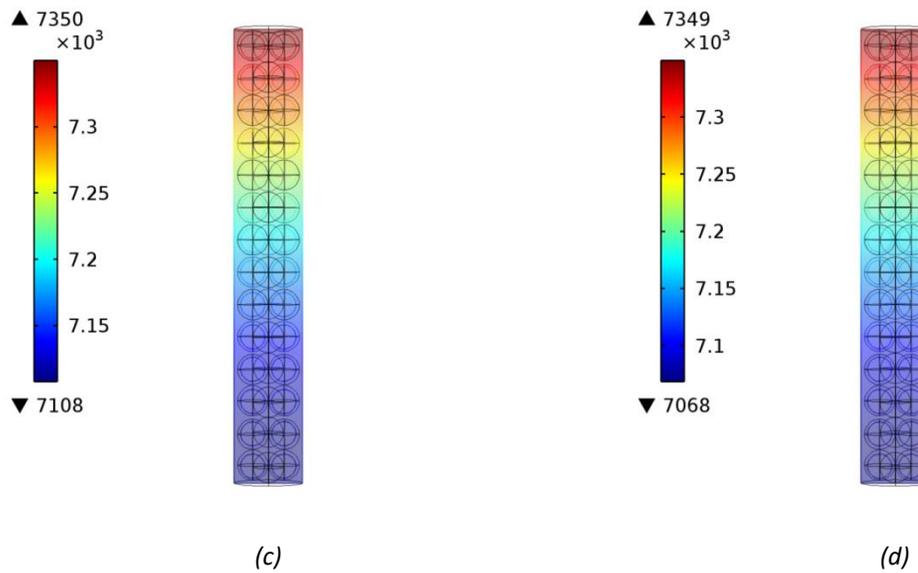


Figura 47. Efecto del modelo utilizado para evaluar el coeficiente efectivo de difusividad sobre los campos de concentración [ppm] y temperatura [K] : (a) variación de la concentración de la especie sulfurada con el modelo empleado para la evaluación de \mathbf{D}_{eff} , (b) concentración de la especie sulfurada usando \mathcal{D}_{eff}^{SC} , (c) usando \mathcal{D}_{eff}^M y (d) usando $\mathcal{D}_{eff}^{RUC-CA}$

La figura anterior muestra que existe un efecto sutil de la representación de la microestructura del catalizador sobre el comportamiento global de nuestro modelo de reactor, con conversiones en el reactor que van desde 0.051 a 0.032 para los casos usando el modelo realístico y el modelo de la RUC rectangular alternada, respectivamente.

3.3.6 Coeficientes convectivos de transporte

Se ha encontrado que los coeficientes de transferencia de masa se ven afectados fuertemente por los modelos de interacción de momento interfacial y por las velocidades del líquido, lo que se ejemplifica mediante la [Figura 48](#).

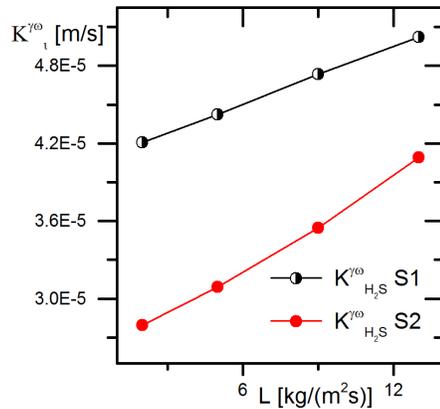


Figura 48 (a). Efecto de la velocidad másica de entrada del líquido (L), sobre el coeficiente de transferencia de masa sólido-líquido: ● S1, ● S2 en partículas esféricas de 1.5 mm

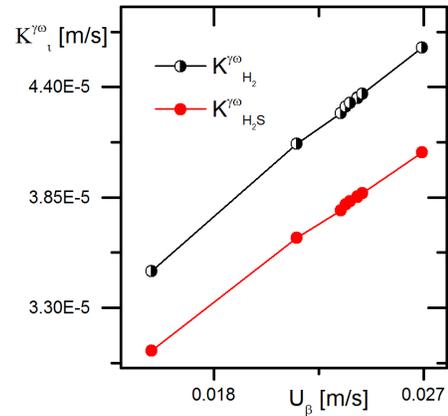


Figura 49 (b). Efecto de la velocidad del líquido en los coeficientes de película de transferencia de masa sólido-líquido para $K_{H_2}^{\gamma_0}$, $K_{H_2S}^{\gamma_0}$, con el modelo S1 en partículas esféricas de 1.5 mm

3 Conclusiones

Se generó un modelo hidrodinámico, en el contexto del CFD, de una región representativa de un reactor de lecho catalítico multifásico que trabaja en el régimen de goteo o escurrimiento (Trickle regime) y que involucró el flujo de una fase gaseosa, y una líquida interactuando con un lecho catalítico sólido. Dicho modelo estuvo planteado desde el punto de vista Euleriano, e incluyó el término de intercambio de momento entre las fases presentes en modelo del reactor.

El modelo se validó contra datos experimentales de caída de presión, tanto a alta como a baja presión. La comparación del sistema experimental contra el modelo en CFD se realizó igualando: i) las velocidades horarias de las fases gas y líquida, ii) las velocidades másicas del gas y líquido y iii) los números de Reynolds de ambos sistemas. Se encontró, desde el punto de vista hidrodinámico, que cuando se comparan lechos con diferentes longitudes y diámetros, la mejor concordancia entre ambos sistemas es al utilizar la igualdad de las velocidades másicas del gas y del líquido (L/G), por lo que es recomendable usar este criterio de comparación.

Para el caso de catalizadores esféricos, se encontró que el modelo de interacción *Attou / Attou / Attou* para las interacciones $K_{GL} / K_{SG} / K_{SL}$ proporciona valores de caída de presión dentro del margen de error encontrado en otros trabajos de la literatura al respecto, tanto en operación a baja como a alta presión.

En cuanto a la comparación con otros modelos de intercambio de momento interfacial entre las fases presentes en el lecho empacado, se encontró que operando a baja presión, las mejores predicciones de caída de presión se obtuvieron con los modelos *Attou / Attou / Attou* (S1) y *Attou / Wen Yu / Attou* (S7) para $K_{GL} / K_{SG} / K_{SL}$ respectivamente, los cuales exhiben errores absolutos relativos promedio de 16.1 y 16.7% respectivamente, lo que representa una mejora marginal de 1-2% en la precisión de la predicción.

En la operación a presión alta, los modelos que proporcionan las mejores predicciones son los modelos *Attou / Gidaspow / Gidaspow* (S5), *Attou / Wen Yu / Attou* (S7) y *Attou / Attou / Attou* (S1) para $K_{GL} / K_{SG} / K_{SL}$ respectivamente, con errores absolutos relativos promedio de 25, 26.9 y 34.2%, lo cual representa hasta 4 veces mayor precisión en la



predicción en comparación a otros trabajos encontrados en la literatura (Mitra 2011), (Larachi y col., 1991).

Otra observación importante es que, dado que el modelo *Attou / Attou / Attou* (derivado para de manera especial para lechos empacado) supone un flujo anular, donde el gas no está en contacto con el sólido; conduce a una interacción débil entre la fase gas y sólida. Por esta misma razón modelos como *Attou / Gidaspow / Gidaspow* (S5) y *Attou / Wen Yu / Attou* (S7) que han sido propuestos en aplicaciones de sistemas multifásicos en donde la interacción sólido-líquido es más fuerte, conducen a mejores predicciones para la caída de presión; de lo anterior se deduce que, se requiere trabajar en modelos de intercambio de momento interfacial sólido-gas que represente de manera más realista la interacción entre estas fases.

En el análisis hidrodinámico del reactor, los estudios del efecto de la geometría del catalizador sobre la hidrodinámica del lecho realizados aquí, conducen a la conclusión de que los aspectos de forma (razón del área a volumen del catalizador o el diámetro equivalente del catalizador) son insuficientes para caracterizar correctamente la hidrodinámica de los reactores de lecho escurrido. Más aún, como parte de los resultados de este trabajo, se ha demostrado que existe una contribución marcada de las características texturales del lecho, como los factores de constricción, las tortuosidades, la distribución del área transversal de flujo y la geometría de los intersticios del lecho por los que pasan los fluidos; más en concreto, de las características geométricas detalladas del lecho catalítico. Por esa razón es que estas características deben ser consideradas en los análisis y simulación de este tipo de sistemas.

Por otra parte, para determinar el efecto de las resistencias al transporte de energía y materia en el reactor, se recurrió a los resultados del método del volumen promediante (averaging volumen method) para evaluar los coeficientes de difusión y conducción efectivos del catalizador. En este punto se desarrolló una comparación entre los modelos heterogéneo y pseudo-homogéneo de transporte de energía y materia de una sola partícula catalítica esférica; y cuyo eje central fue la representación de la microestructura de la matriz porosa y su efecto sobre los valores de los coeficientes efectivos. Se encontró que existen diferencias de hasta 50% de diferencia entre los valores de la difusión efectiva y de 10% entre los valores de conductividad efectiva entre los modelos geométricos de la matriz porosa del catalizador considerados en este trabajo. Se exhibe



un efecto importante de la representación geométrica del medio sobre los coeficientes efectivos de transporte.

En cuanto al efecto de la microestructura sobre el comportamiento cinético y térmico en un único catalizador esférico, para las condiciones estudiadas en este trabajo, se encontró que tiene un efecto significativo sobre los campos de concentración y temperatura $\sim 3\%$ de variación en una longitud de lecho de 4cm. También se encontró que, utilizando los resultados del método del volumen promediante, no existe una total equivalencia entre los modelos pseudo-homogéneo y heterogéneo (Figura 38d y 38e), y que la mayor cercanía entre ambos modelos correspondió al usar una representación realística de la microestructura catalítica ([Figura 38f](#)). Cabe mencionar que recientemente Ochoa y colaboradores (2015), dan cuenta de que en el caso de cinéticas no lineales (como la cinética de LHHW usada en este trabajo), se debe utilizar otro método para el escalamiento y que el tensor de difusividad exhibe dependencia de la velocidad de reacción y proponen una nueva técnica de escalamiento, que involucra el cálculo de la función de Green correspondiente al transporte lineal, con el fin de lograr la correspondencia entre las dos escalas.

Por otra parte, al modelo CFD se incorporaron las ecuaciones de transporte de materia y de energía para la fase sólida y para una fase fluida. Se analizó el proceso de HDS de un LGO, y se realizaron variaciones del lecho catalítico respecto a la geometría del catalizador y respecto a los modelos de interacción interface. Se encontró que el modelo de interacción de momento interfacial tiene un efecto modesto sobre los campos de temperatura, con 1.7% de variación entre los modelos que mejor predicen las caídas de presión y de 3% de variación sobre la concentración. En cuanto al efecto de la geometría de las partículas catalíticas se puede decir que esta tiene un efecto importante sobre los campos de concentración, con variaciones de hasta 25% entre esferas cilindros con agujeros en cruz, y variaciones de hasta 2% en el caso de la temperatura.

En cuanto al efecto de la representación de la microestructura del medio poroso, a través de los coeficientes efectivos de transporte, sobre el comportamiento global del reactor, se muestran un efecto mucho menos significativo.



Por otra parte es importante mencionar que el modelo desarrollado que acopla el transporte de materia y energía a la hidrodinámica del reactor fue validado contra datos de literatura, y predice tendencias de conversiones 14.16% encontradas en otros trabajos que tratan experimentalmente y teóricamente 14.17%, el proceso de HDS (Chacón, y otros 2012).

Por último, también se reportan valores de los coeficientes de transporte interfacial a diferentes condiciones de velocidades en el reactor para nuestro modelo. Sin embargo, se recomienda un mayor número de simulaciones a un más amplio rango de condiciones de operación, con la finalidad de conocer a más detalles los efectos la geometría de los catalizadores, los modelos de interacción sobre el comportamiento global del reactor.

A este respecto, es importante mencionar que la validación del modelo no es trivial debido a que una vez que el modelo hidrodinámico es validado, este puede ser utilizado para acoplarle otras características como el transporte de energía y de especies con reacción química. Sólo un modelo que cuente con todas estas características acopladas podrá proveer de criterios para comprender y mejorar los TBR's. Aunado a lo anterior, y dado a que tanto los enfoques experimentales y numéricos se complementan uno con el otro, y que en el futuro los experimentos pueden proporcionar información para el desarrollo de las leyes de cierre, que podrán ser utilizadas en las simulaciones para propósitos de extrapolación; es importante resaltar que todavía hay muchos tipos de flujos complejos para los cuales las leyes de interacción no son bien entendidas y que por lo tanto están mereciendo de la investigación de la comunidad académica. Por otra parte, es muy común que la transferencia de masa y energía, así como las reacciones químicas no se tengan en cuenta en gran parte de los estudios de TBR's, esto es, son estudios hidrodinámicos en condiciones frías. De hecho el estudio de modelos o sistemas que acoplen todas estas características, constituye el principal objetivo de la década por venir.



4 *Trabajo futuro*

- Se recomienda un modelo de reactor que tenga un valor de $(N = d_R/d_P)$ más alto, para evitar efectos de pared, este aspecto fue muy marcado por los revisores del segundo artículo.
- Mejorar el modelo geométrico del lecho en cuanto a la aleatoriedad de la distribución de los catalizadores.
- Incorporar los resultados de Lugo-Mendez y colaboradores (2015) en la evaluación de los tensores de difusividad y conductividad efectiva, para mejorar la predictibilidad y correspondencia de los fenómenos de transporte de masa y energía en los pelles catalíticos mediante ambos modelos, el modelo homogéneo y heterogéneo.
- Realizar mayor número de simulaciones, a diferentes condiciones de operación con la finalidad de poder realizar conclusiones más concretas de los efectos la geometría de los catalizadores, los modelos de interacción sobre el comportamiento global del reactor.
- Un modelo de CFD, que separe las fase gas y líquida y que involucre términos de intercambio de materia y energía entre ambas fases fluidas.
- Incluir una ecuación para la fracción volumen de las fases fluidas al modelo CFD y que mapee las fases en el dominio fluido.



5 *Bibliografía*

- Kim, Jin-Hwan, J. Alberto Ochoa, and Stephen Whitaker. "Diffusion in anisotropic porous media." *Transport in Porous Media* 2, no. 4 (1987): 327-356.
- Syamlal, Madhava, and Thomas J O'Brien. "Computer simulation of bubbles in a fluidized bed." *AIChE Symp. Ser* 85, no. 1 (1989): 22-31.
- Afandizadeh, S., and E. A. Foumeny. "Design of packed bed reactors: guides to catalyst shape, size, and loading selection." *Applied Thermal Engineering* 21 (2001): 669-682.
- Al-Dahhan, M. H., and M. H. Dudukovic. "Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle bed reactors." *Chemical Engineering Science* 49 (1994): 5681-5698.
- Al-Dahhan, M. H., and M. R. Dudukovic. "Catalyst Wetting Efficiency in Trickle-Bed Reactors at High Pressure." *Chemical Engineering Science*, no. 50 (1995): 2377.
- Al-Dahhan, M. H., M. R. Khadilkar, Y. Wu, and M. P. Dudukovic. "Prediction of pressure drop and liquid holdup in high-pressure trickle-bed reactors." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998): 793-798.
- Al-Dahhan, M. H., M. R. Khadilkar, Y. Wu, and M. P. Dudukovic. "Prediction of Pressure Drop and Liquid Holdup in High-Pressure Trickle-Bed Reactors." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37, no. 3 (1998): 793-798.
- Al-Dahhan, Mthanna H, Dudukovic, M. R. *Pressure Drop and Liquid Holdup in High Pressure Trickle Bed Reactors. Chemical Engineering Science* 54. 1994.
- Al-Dahhan, Muthanna H., Faical Larachi, Milorad P. Dudukovic, and Andre Laurent. "High-Pressure Trickle-Bed Reactor: Review." *Ind. Eng. Chem. Res.*, no. 36 (1997): 3292-3314.
- Alvarez, Anton, and Jorge Ancheyta. "Modeling residue hydroprocessing in a multi-fixed reactor system." *Applied Catalysis A: General* 351 (2008): 148-158.
- Anderson, T. B., and Roy Jackson. "Fluid Mechanical Description of Fluidized Beds. Equations of Motion." *Ind. Eng. Chem. Fundamen* 6, no. 4 (1967): 527-539.
- Aris, R. *The Mathematical Theory of Diffusion and reaction in Permeable Catalyst*. New York: Oxford, 1975.
- Atta, Arnab, Shantanu Roy, and K. D. Nigam. "Prediction of pressure drop and liquid holdup in trickle bed reactor using relative permeability concept in CFD." *Chemical Engineering Science* 62 (2007): 5870-5879.



- Atta, Arnab., Roy, Schantanu., Nigam, K.D.P. *investigation of liquid maldistribution in trickle bed reactors using porous media concept in CFD, Chemical Engineering Science* 62. 2007.
- Attou, A., C. Boyer, and G Ferschneider. "Modeling of the hydrodynamics of the cocurrent gas-liquid trickle flow through a trickle-bed reactor." *Chemical Engineering Science* 54, no. 6 (1999): 785-802.
- Augier, F., A. Koudil, A. Royon-Lebeaud, L. Muszynski, and Q. Yanouri. "Numerical approach to predict wetting and catalyst efficiencies inside trickle bed reactors." *Chemical Engineering Science* 65, no. 1 (2010): 255-260.
- Augier, F., F. Idoux, and J. Y. Delenne. "Numerical simulations of transfer and transport properties inside packed beds of spherical particles." *Chemical Engineering Science* 65, no. 31 (2010): 1055-1064.
- Auset, M., and A. A. Keller. 20 (2004).
- Batchelor, K., and R. W. O'Brien. "Thermal or Electrical Conduction Through a Granular Material." *Proceedings of the Royal Society London*, 1977: 313-333.
- Bazmi, M., S. H. Hashemabadi, and M Bayat. "CFD simulation and experimental study of liquid flow mal-distribution through the randomly trickle bed reactors." *International Communications in Heat and Mass Transfer* 39, no. 5 (2012): 736-743.
- Benkrid, K., S. Rode, and N. Midoux. "Prediction of pressure drop and liquid saturation in trickle-bed reactors operated in high interaction regimes." *Chemical Engineering Science* 52, no. 21-22 (1997): 4021-4032.
- Bothwey, C. Ph. D. Dissertion. *Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon*. 2010.
- Bothwey, Christian. "Synthesis, Characterization and Kinetics of Nickel-Tungsten Nitride Catalysis of Hydrotreating of Gas Oil." Degree of Doctor of Philosophy Thesis, Chemical Engineering, University of Saskatchewan Saskatoon, Saskatchewan, Canadá, 2010, 279.
- Brackbill, J.U., D. B. KOTHE, AND C. ., *A Continuum Method for Modeling Surface Tension*. Academic Press. Inc I. 1992.
- Brenner, H. "Dispersion resulting from flow through spatially periodic porous media." *PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY A MATHEMATICAL PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES* 297, no. 1430 (1980): 81-133.
- Calis, H. P., J. Nijenhuis, B. C. Pikert, F. M. Dautzenberg, and C. M. van der Bleek. "CFD



- modelling and experimental validation of pressure drop and flow profile in a novel structured catalytic reactor packing." *Chemical Engineering Science* 56 (2001): 1713-1720.
- Calis, H. P., J. Nijerhuis, B. C. Paikert, F. M. Dautzenber, and C. van der Bleek. "CFD modeling and experimental validation of pressure drop and flow profile in a novel structured catalytic reactor packing." *Chemical Engineering Science* 56 (2001): 1713-1720.
- Carberry, James J. *Chemical and catalytic reaction engineering*. New York: McGraw-Hill, 1976.
- Carruthers, J. Donald, and David J. DiCamillo. "Pilot plant testing of Hydrotreating Catalyst: Influence of Catalyst condition, Bed loading and Dilution." *Applied Catalyst* 43 (1988): 253-276.
- Chacón, R., A. Bouza, Y. Sánchez, and A. Canale. "MODELING OF A THREE-PHASE REACTOR FOR BITUMEN-DERIVED GAS OIL HYDROTREATING." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 29, no. 01 (2012): 135-146.
- Chang, H. C. "Multiscale analysis of effective transport in periodic heterogeneous media." *Chem. Engng. Commun.* 15 (1982): 83-91.
- Charpentier, J. C., and M. Favier. "Liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons." *AIChE Journal* 21, no. 6 (1975): 1213-1218.
- Chu, C. F., and K. M. Ng. "Flow in packed tubes with a small tube to particle diameter ratio." *AICHE JOURNAL* 35, no. 1 (1988): 148-158.
- Dalman, M. T., J. H. Merkin, and C. McGreavy. "Fluid flow and heat transfer past two spheres in a cylindrical tube." *Computers & Fluids* 14, no. 3 (1986): 267-281.
- Dalman, M. T., J. H. Merkin, and C. McGreavy. "Fluid flow and heat transfer past two spheres in a cylindrical tube." *Computers and Fluids* 14, no. 3 (1986): 267-281.
- Dalman, M. T., J. H. Merkin, and C. McGreavy. "MODELING OF THE FLUID FLOW AND HEAT TRANSFER AT THE EDGE OF A FIXED BED." *Numerical Heat Transfer* 7, no. 4 (1984): 429-447.
- Damjan Nemeč, 1, Janez Levec. "Flow through packed bed reactors: 2. Two-phase concurrent downflow." *Chemical Engineering Science* 60, no. 24 (2005): 6958-6970.
- Damjan Nemeč, Gorazd Berčič, Janez Levec. "The hydrodynamics of trickling flow in packed beds operating at high pressures. The relative permeability concept." *Chemical Engineering Science* 56, no. 21-22 (2001): 5955-5962.



- Derkx, O. R., and A. G. Dixon. "Determination of the fixed bed wall heat transfer." *Numerical Heat Transfer-Part A* 29 (1996): 777-794.
- Dixon, A. G. "Heat transfer in fixed beds at very low (<4) tube-to-particle diameter ratio." *Ind. Eng. Chem. Res* 36 (1977): 3053-3064.
- Drew, D. A. "Mathematical Modeling of Two-Phase Flow." *Annual Review of Fluid Mechanics* 15 (1983): 261-291.
- Dudukovic, Milorad P., Faical Larachi, and Patrick L. Mills. "Multiphase reactors - revisited." *Chemical Engineering Science* 54 (1999): 1975-1995.
- Edenhofer, Ottmar, Ramón Pichs Madruga, and Youba Sokona. *Renewable Energy Sources and Climate-Special Report of the Intergovernmental*. New York: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2012.
- Ellman, M. J., N. Midoux, A. Laurent, and J. C. Charpentier. "A new, improved pressure drop correlation for trickle-bed reactors." *CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE* 43, no. 8 (1987): 2201-2206.
- Ellman, M. J., N. Modoux, G. Wild, A. Laurent, and J. C. Charpentier. "A new, improved liquid hold-up correlation for trickle-bed reactors." *Chemical Engineering Science* 45, no. 7 (1990): 1677-1684.
- Faridkhou, Ali, and Faïcal Larachi. "Two-phase flow hydrodynamic study in micro-packed beds- Effect of bed geometry and particle size." *Chemical Engineering and Processing: Process Intesification* 78 (2014): 27-36.
- Ferreira, Rodrigo J. G., and Rosa M. Quinta-Ferreira. "Assessment of CFD Euler–Euler method for trickle-bed reactor modelling in the catalytic wet oxidation of phenolic waste waters." *Chemical Engineering Journal* 160 (2010): 293-301.
- Fogler, Scoot. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. New York: Prentice Hall, 2006.
- Freund, H., et al. "Numerical simulations of single phase reacting flows in randomly packed fixed-bed reactors and experimental validation." *Chemical Engineering Science* 58 (2003): 903-910.
- Froment, G. F., and K. B. Bischoff. *Chemical Reactor Analysis and Desing*. New york: John Wiley & Sons, 1979.
- Froment, Gilbert F., Kenneth B. Bischoff, and Juray De Wilde. *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York: John Wiley and Sons, 2011.



- Gianetto, A., and V. Specchia. "Trickle-Bed Reactors: State of art and perspectives." *Chemical Engineering Science* 47, no. 13/14 (1992): 3197-3213.
- Gidsapow, D., and J. Ding. "A Bubbling Fluidization model using kinetic theory of granular flow." *AIChE Journal* 36, no. 4 (1990): 523-538.
- González-Mendizabal, Dosinda, Filippo Pironti, and Yanina Luciani. "Trickle Bed Wetting Factors From Pressure Drop And Liquid Holdup Measurements." *CHEMICAL ENGINEERING COMMUNICATIONS*, 2001: 1635-1670.
- Gray, W. G. "A derivation of the equation for multi-phase transport." *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975): 229-233.
- Gray, W. G., and S. M. Hassanizadeh. "AVERAGING THEOREMS AND AVERAGED EQUATIONS FOR TRANSPORT OF INTERFACE PROPERTIES IN MULTIPHASE SYSTEMS." *Int. J. Multiphase Flow* 15 (1989): 81-95.
- Guardo, A., M. Coussirat, F. Recasens, M. A. Larrayoz, and X. Escaler. "CFD study on particle-to-fluid heat transfer in fixed bed reactors: Convective heat transfer at low and high pressure." *Chemical Engineering Science* 61 (2006): 4341-4353.
- Gunjal, et al. "Liquid Distribution and RTD in Trickle Bed Reactors: Experiments and CFD Simulations." *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2003.
- Gunjal, P. R., M. N. Kashid, V. V. Ranade, and R. V. Chaudhari. "hydrodynamics of trickle-bed reactors: experiments and CFD modeling." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005): 6278-6294.
- Gunjal, P. R., V. V. Ranade, and R. V. Chaudhari. "Liquid distribution and RTD in trickle bed reactors: experiments and CFD simulations." *Canadian Journal of Chemical Engineering* 81 (2003): 821-830.
- Herskowitz, Mordechai, and J. M. Smith. "Liquid distribution in trickle-bed reactors: Part I. Flow measurements." *AIChE Journal* 24, no. 3 (1978): 439-450.
- Hoekstra, G. "The effects of gas-to-oil rate in ultra low sulfur diesel hydrotreating." *Catalysis Today* 127, no. 1-4 (2007): 99-102.
- Holub, R. A., M. P. Dudukovic, and P. A. Ramachandran. "A phenomenological model of pressure drop, liquid holdup and flow regime transition in gas-liquid trickle flow." *Chemical Engineering Science* 47, no. 9-11 (1992): 2343-2348.
- Holub, R. A., M. P. Dudukovic, and P. A. Ramachandran. "Pressure drop, liquid holdup, and



- flow regime transition in trickle flow." *AIChE Journal* 39 (1993): 302-321.
- Howes, Frederick A., and Stephen Whitaker. "The spatial averaging theorem revisited." *Chemical Engineering Science* 40, no. 8 (1985): 1387-1392.
- Iliuta, I., F. Larachi, and M. H. Al-Dahhan. "Double-slit model for partially wetted trickle flow hydrodynamics." *AIChE Journal* 46, no. 3 (2000): 597-609.
- Iliuta, Ion, and Faïcal Larachi. "The generalized slit model: Pressure gradient, liquid holdup & wetting efficiency in gas-liquid trickle flow." *Chemical Engineering Science* 54 (1999): 5039-5045.
- Illiuta, I., F. Larachi, and M. H. Al-Dahhan. "Double-slit model for partially wetted trickle flow hydrodynamics." *AIChE Journal* 46 (2000a): 597-609.
- Illiuta, I., F. Larachi, and M. H. Al-Dahhan. "The generalized slit model: pressure gradient, liquid holdup and wetting efficiency in gas-liquid trickle flow." *Chemical Engineering Science* 54 (1999): 5039-5045.
- Inglezakis, Vassilis J. "Non-ideal Flow in Liquid-Solid Fixed Beds of irregular-Shaped Particles: A Critical Review." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8, no. 1 (2010).
- Ishii, M. *Thermo-fluid dynamic theory of two-phase flow*. Paris: Eryolles, 1975.
- Jiang, Y., M. R. Khadilkar, M. H. Al-Dahhan, and M. H. Dudukovic. "CFD of multiphase flow in packed-bed reactors: II Results and applications." *A.I.Ch.E Journal* 48 (2002b): 726-730.
- Jiang, Y., M. R. Khadilkar, M. H. Al-Dahhan, and M. H. Dudukovic. "CFD of multiphase flow in packed-bed reactors: I k-fluid modeling issues." *A.I.Ch.E. Journal* 45 (2002a): 701-715.
- Jiang, Y., M.R. Khadilkar, M.H. Al-Dahhan, and M.P. Dudukovic. "CFD modeling of multiphase flow distribution in catalytic packed bed reactors: scale down issues." *Catalysis Today* 66, no. 2 (2001): 209-218.
- Kim, J. H., J. A. Ochoa, and S. Whitaker. "Diffusion in anisotropic porous media." *Transport in Porous Media* 2 (1987): 327-356.
- Kuzeljevic, Zeljko. "HYDRODYNAMICS OF TRICKLE BED REACTORS: MEASUREMENTS AND MODELING." *A dissertation presented to the Graduate School of Arts and Sciences of Washington University*. Washinton: Washington University, 2010.
- Lappalainen, Katja. *Modeling gas-liquid flow in Trickle-bed reactors*. Helsinki: Helsinki University of technology, 2009.



- Larachi, F., A. Laurent, N. Midoux, and G. Wild. "Experimental study of a trickle-bed reactor at high pressure: Two-phase pressure drop and liquid saturation." *Chemical Engineering Science* 46 (1991): 1233-1246.
- Levec, J., E. A. Saez, and R. G. Carbonell. "Holdup and pressure drop in trickle bed reactors." *Kemija u Industriji* 34, no. 1 (1985): 21-24.
- Logtenberg, S. A., and A. G. Dixon. "Computational fluid dynamics studies of fixed bed heat transfer." *Chemical Engineering and Processing* 37, no. 1 (1998): 7-21.
- Logtenberg, S. A., M. Nijemeisland, and A. G. Dixon. "Computational fluid dynamics simulations of fluid flow and heat transfer at the wall-particle contact points in a fixed-bed reactor." *Chemical Engineering Science* 54, no. 13-14 (1999): 2433-2439.
- Lopes, Rodrigo J. G., and Rosa M. Quinta-Ferreira. "CFD Modelling of Multiphase Flow Distribution in Trickle Beds." *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* 147, no. 2-3 (2009): 342-355.
- Lopes, Rodrigo J. G., and Rosa M. Quinta-Ferreira. "Evaluation of multiphase CFD models in." *Chemical Engineering Science* 65 (2010): 291-297.
- Lopes, Rodrigo J. G., and Rosa M. Quinta-Ferreira. "Evaluation of multiphase CFD models in gas-liquid packed-bed reactors for water pollution abatement." *Chemical Engineering Science* 65 (2010): 291-297.
- Lopes, Rodrigo J. G., and Rosa M. Quinta-Ferreira. "Three-dimensional numerical simulation of pressure drop and liquid." *Chemical Engineering Journal*, no. 145 (2008): 112-120.
- Lopes, Rodrigo J. G., and Rosa M. Quinta-Ferreira. "Trickle-bed CFD studies in the catalytic wet oxidation of phenolic acids." *Chemical Engineering Science*, no. 62 (2007): 7045-7052.
- Lopes, Rodrigo J. G., and Rosa M. Quinta-Ferreira. "Turbulence modelling of multiphase flow in high-pressure trickle-bed reactors." *Chemical Engineering Science* 64 (2009): 1806-1819.
- Lugo-Méndez, Helen D., Francisco J. Valdés-Parada, Mark L. Porter, Brian D. Wood, and J. Alberto Ochoa-Tapia. "Upscaling Diffusion and Nonlinear Reactive Mass Transport in Homogeneous Porous Media." *Transport Porous Media* 107, no. 3 (2015): 683-716.
- M. Bazmi, S.H. Hashemabadi, M. Bayat. "CFD simulation and experimental study for two-phase flow through the trickle bed reactors, sock and dense loaded by trilobe catalysts." *International Communications in Heat and Mass Transfer* 38, no. 3 (2011): 391-397.
- Macías, M. J., and J. Ancheyta. "Simulation of an isothermal hydrodesulfurization small reactor



- with different catalyst particle shapes." *Catalysis Today* 98 (2004): 243-252.
- Magnico, P. "Hydrodynamic and transport properties of packed beds in small tube-to-sphere diameter ratio: Pore scale simulation using an Eulerian and a Lagrangian approach." *Chemical Engineering Science* 58 (2003): 5005-5024.
- Maxwell, J. C. *Treatise on Electricity and Magnetism*. Oxford: Clarendon Press, 1954.
- Mederos, Fabián S., and Jorge Ancheyta. "Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations." *Applied Catalysis A: General*, no. 332 (2007): 8-21.
- Mederos, Fabián S., and Jorge Ancheyta. "Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations." *Applied Catalysis A: General*, no. 332 (2007): 8-21.
- Mederos, Fabián S., Jorge Ancheyta, and Jinwen Chen. "Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors." *Applied Catalysis A: General*, no. 355 (2009): 1-19.
- Mitra, Subhasish. *Computational Fluid Dynamics Modeling of Trickle Bed Reactors*. Berlin: VDM Verlag Dr. Müller GmbH & Co. KG, 2011.
- Mitra, Subhasish. *Computational Fluid Dynamics Modeling of Trickle Bed Reactor; Hydrodynamics, Reactors Internals, Catalyst Bed*. 2011.
- Muramatsu, K., B. Gómez, A. Zárate, L. M. Juárez, J. F. Rodríguez, and J. J. Méndez. "Tratamiento extractivo en catalizadores de NiO-MoO₃/g-Al₂O₃ y su influencia sobre la actividad en hidrodesulfurización." *Tecnol. Cien. Educ* 1 (1989): 49-55.
- Narasimha, C. S., R. P. Verma, A. Kundu, and K. D. Nigam. "Modeling hydrodynamics of trickle-bed reactors at high pressure." *AIChE Journal* 48 (2002): 2459-2474.
- Naumann, Z., and L Schiller. "A drag coefficient correlation." *Z Ver Deutsch Ing*, 1935: 318-323.
- Nigam, Somesh C. "Catalyst deactivation in finite hollow cylindrical pellets." *The Chemical Engineering Journal* 31 (1985): 39-43.
- Nijemeisland, M., and A. G. Dixon. "Comparison of CFD Simulations to Experiment for Convective Heat Transfer in a Gas-Solid Fixed Bed." *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL* 82, no. 1-3 (2001): 231-246.
- Ochoa Tapia, Jesús Alberto. "Diffusion and reaction in heterogeneous media." PhD Thesis, Chemical Engineering, University of California Davis, California, 1989.



- Ochoa Tapia, Jesús Alberto, Peter Stroeve, and Stephen Whitaker. "Diffusive transport in two-phase media: Spatially periodic models and Maxwell's theory for isotropic and anisotropic systems." *Chem. Engng. Sci.* 49 (1994): 709-726.
- Ochoa Tapia, Jesús Alberto, Stephen Whitaker, and J. A. del Río. "Bulk and surface diffusion in porous media: An application of the surface averaging theorem." *Chem. Engng. Sci.* 48 (1993): 2061-2082.
- Ochoa-Tapia, J. Alberto, J. Antonio Del Río, and Stephen Whitaker. "Bulk and surface diffusion in porous media: An application of the surface-averaging theorem." *Chemical Engineering Science* 48, no. 11 (1993): 2061-2082.
- Ostrovskii, Nickolay. "An experience of catalyst desing using mathematical modellin." *CI&CEQ* 13, no. 3 (2006): 187-194.
- Pinna, D., E. Tronconi, and L Tagliabue. "High interaction regime Lockhart-Martinelli model for pressure drop in trickle-bed reactors." *AIChE journal*, 2001: 19-30.
- Propp, R. M., P. Colella, W. Y. Crutchfiel, and M. S. Day. "A numerical model for Trickle bed reactors." *Journal of Computational Physics* 165 (2000): 311-333.
- Quintard, Michel, and Stephen Whitaker. "Convection, dispersion, and interfacial transport of contaminants: Homogeneous porous media." *Advances in water Resources* 17 (1994): 221-239.
- Rana, M. S., J. Ancheyta, S. K. Maity, and P. Rayo. "Efecto del soporte y el diámetro de poro en la hidrodsmetalización de crudo maya." *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, no. 3 (2006): 227-235.
- Ranade, V. V., R. V. Chaudhari, and P. R. Gunjal. *Trickle Bed Reactors*. Spain: Elsevier, 2011.
- Rao, V. G., M. S. Ananth, and Y. B. Varma. "Hydrodynamics of two-phase cocurrent downflow through packed beds." *AIChE Journal* 29 (1983): 467-483.
- Ratnam, G. S., M. S. Ananth, and Y. B. Varma. "A model for the pressure drop in gas—liquid cocurrent downflow through packed beds." *Chemical Engineering Journal*, no. 51 (1993): 19-28.
- Rawlings, James B., and Jhon G. Ekerdt. *Chemical Reactor Analysis and Desing Fundamentals*. Texas: Nob Hill Publishing, 2002.
- Rayleigh, Lord. "On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium." *Philosophical Magazine* 34, no. 211 (1892): 481-502.



- Reddy, R. K., and J. B. Joshi. "CFD modeling of pressure drop and drag coefficient in fixed beds: wall effects." *Particuology* 8, no. 1 (2010): 37-43.
- Ring, Z. E., and R. W. Minssen. "Trickle-Bed Reactors: Tracer study of Liquid Hold-up and Wetting Efficiency at High Temperature and Pressure." *Canadian Journal of Chemical Engineering*, no. 69 (1991): 1016.
- Ryan, D. "The theoretical determination of effective diffusivities for reactive, spatially periodic porous media." MS Thesis, Department of Chemical Engineering, University of California at Davis, California, 1983.
- Saez, A. E., and R. G. Carbonell. "Hydrodynamic parameters for gas-liquid cocurrent flow in packed beds." *AIChE Journal* 31, no. 1 (1985): 52-62.
- Sai, P. S., and Y. B. Varma. "Flow pattern of the phases and liquid saturation in gas-liquid concurrent downflow through packed beds." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 66, no. 3 (1988): 353-360.
- Sai, P. S., and Y. B. Varma. "Pressure drop in gas-liquid downflow through packed beds." *AIChE Journals* 33 (1987): 2027-2036.
- Satterfield, Charles N. "Trickle-Bed Reactors." *Journal Review* 21, no. 2 (1975): 209-228.
- saturated, Pore-scale processes that control dispersion of colloids in, M. Auset, and A. A. Keller. "Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated." *Water Resour. Res.* 40 (2004): 13.
- Schiller, L., and Z. Naumman. "A drag Coefficient correlation." *Deutsch. Ing.*, 1935: 318-320.
- Sirivithayapakorn, Sanya, and Arturo Keller. "Transport of colloids in saturated porous media: A pore-scale observation of size exclusion effect and colloid acceleration." *Water Resources Research* 39, no. 4 (2003): 1101-1109.
- Souadnia, A., and M. A. Latifi. "Analisis of two-phase flow distribution in trickle-bed reactors." *Chemical Engineering Science* 56 (2001): 5977-5985.
- Specchia, V., and G. Baldi. "Pressure drop and liquid holdup for two phase countercurrent flow in packed beds." *Chemical Engineering Science* 32 (1977): 515-523.
- Sweeney, D. E. "A correlation for pressure drop in two-phase cocurrent flow in packed beds." *A.I.Ch.E Journal*, 1967: 663-669.
- Szady, MJ Sundaresan, S. "Efect on boundaries on trickled-bed, hydrodynamics." *A.I.Ch.E Journals* 37, 1991: 1237-1241.



- Taskin, Ertan M. *CFD simulation of transport and reaction in cylindrical catalyst particles*. A Dissertation Submitted to the Faculty of the WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy, WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, 2007.
- Trivizadakis, M. E., D. Giakoumakis, and A. J. Karabelas. "A study of particle shape and size effect on hydrodynamics parameters of Trickle Beds." *Chemical Engineering Science* 61 (2006): 5534-5543.
- Tung, V. X., and V. K. Dhir. "A hydrodynamic model for two-phase flow through porous media." *International Journal of Multiphase Flow* 14, no. 1 (1988): 47-65.
- U.S. Department of transportation, Federal Highway Administration. *Policy and Governmental Affairs*. Noviembre 7, 2014. <http://www.fhwa.dot.gov/policyinformation/statistics/2010/> (accessed Julio 6, 2015).
- Wakao, N., and J. M. Smith. "Diffusion in catalyst pellets." *Chemical Engineering Science* 17, no. 11 (1962): 25-834.
- Wammes, W. J., J. Middelkamp, W. J. Huisman, C. M. deBaas, and K. R. Westerterp. "Hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle bed at elevated pressures." *AIChE Journal* 37 (1991): 1849-1862.
- Wauquier, J. P. *El refinado del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos, 2004.
- Weissberg, Harold L. "Effective Diffusion Coefficient in Porous Media." *Journal of Applied Physics* 34, no. 9 (1963): 2636-2639.
- Wen, C Y., and Y. H. Yu. "Mechanics of fluidization." *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 62 (1966): 3433-3441.
- Westerterp, K. R., and J. A. Wammes. *Three-Phase Trickle-Bed Reactors, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Jhon Wiley & Sons, Inc., 2000.
- Whitaker, Stephen. *The Method of Volume Averaging*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- Xiao, Q., A. M. Anter, Z. M. Cheng, and W. Y. Yuan. "Correlations for dynamic liquid holdup under pulsing flow in a trickle-bed reactor." *Chemical Engineering Journal* 78, no. 2-3 (2000): 125-129.
- Zeiser, T., M. Steven, H. Lammers, G. Brenner, F. Durst, and J. Bernsdorf. "Analysis of the



flow field and pressure drop in fixed-bed reactors with the help of Lattice Boltzmann Simulation." *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2002: 507-520.

Zuhairi, Ahmad Abdullah, Mohamad Zailini Abu Bakar, and Bhatia, and Subhash. *A Kinetic Study of Catalytic Combustion of Ethyl Acetate and Bencene in Air Stream over Cr - ZSM-5*. 2003.



Apéndice A. Código: Determinación de las dimensiones del modelo del reactor que ajusta al valor de $\varepsilon_B=0.63$

Cálculos para el modelo de reactor de 3 catalizadores esféricos por capa

```
"Void fraction of Bed";
εγ = 1 - 0.37
"Número de Pellets por layer";
NoP = 3;
"Número de Layer en el reactor";
NoL = 14;

(*****)
"Catalyst particles diameter";
DP = 3 * 10-3 (*m*);
"Catalyst particles radius";
RP =  $\frac{DP}{2}$ ;
"Spherical Pellet particle transversal area";
AP = (N[Pi] * RP2) (*m2*);
"Spherical Pellet particle volume";
VP = ( $\frac{4}{3}$  * N[Pi] * RP3) (*m3*);

(*****)
"Total solid area in a layer";
AσL = NoP * AP;

"Total solid volume in a layer";
VσL = NoP * VP;
```



Volumen del Cilindro que contiene a un layer de pellets “Determinación de DIS”

```
"Cylinder radius";  
FDIS = 8.785;  
DT = FDIS * DIS + DIS + (2 * DP);  
RT =  $\frac{DT}{2}$ ;  
"Cylinder length";  
LT = DIS + DP;  
  
"Cylinder transversal area";  
AT = N[Pi] RT2;  
"Cylinder volumen";  
  
VT = LT * AT;  
Vγ = VT - VσL;  
  
FindRoot[1 - 0.37 ==  $\frac{VT - VσL}{VT}$ , {DIS, 2.75 * 10-4}]
```

```
{DIS → 0.0000892551}
```

```
DIS = 0.00008925505303929766`;  
"Diámetro del Tubo"  
DT  
VT;  
Vσ;  
Vγ;  
"Verificación de la Fracción volumen"  
ε =  $\frac{Vγ}{VT}$   
Diámetro del Tubo  
0.00687336  
Verificación de la Fracción volumen  
0.63
```



COMSOL

```
DIS = 0.00008925505303929766`;  
  
"Total solid volume in reactor";  
Vσ = NoL * NoP * VP;  
(* C1=-1.1*)  
  
"Cylinder length"  
LT = 14 * DP + 15 * DIS  
LT0 = 14 * DP + 14 * DIS;  
  
"Cylinder volumen";  
  
VT = LT * AT;  
VT0 = LT0 * AT;  
Vγ = VT - Vσ;  
Vγ0 = VT0 - Vσ;  
  
Vσ = NoL * NoP * VP;  
  
"FRACCIÓN REAL"  

$$\epsilon_{\gamma R} = \frac{V_{\gamma}}{V_T}$$
  
"FRACCIÓN NOMINAL"  

$$\epsilon_{\gamma N} = \frac{V_{\gamma 0}}{V_{T 0}}$$

```

Cylinder length

0.0433388

FRACCIÓN REAL

0.630762

FRACCIÓN NOMINAL

0.63

Apéndice B. Condiciones de frontera

B1. Condiciones de contorno de Dirichlet

En este tipo de frontera se conoce alguna información (se especifica) del campo en las fronteras del dominio de la ecuación diferencial. Por ejemplo, se puede especificar el valor de la temperatura o de la concentración en una superficie.

$$T = T|_s \quad (1.1.131)$$

$$C_A = C_A|_s \quad (1.1.132)$$

B2. Condición de frontera de Neumann

En este tipo de condición de frontera se conoce alguna información del flux del campo, esto es, se puede requerir especificar el valor de una derivada normal, por ejemplo $(-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = k\nabla T = q_0)$, en las fronteras del dominio de la ecuación diferencial. Por ejemplo, un valor del flux de calor en la transferencia de calor.

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = k\nabla T|_s = q_0 \quad (1.1.133)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_A = D_A \nabla C_A|_s = N_A^0 \quad (1.1.134)$$

Un caso límite especial, donde el flux de calor es cero es útil para especificar aislamiento térmico $(-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = k\nabla T = 0)$ o impermeabilidad en el caso de la transferencia de masa $(-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_A = D_A \nabla C_A = 0)$. También es importante resaltar que la simetría y la continuidad del flux se pueden representar por ecuaciones similares a las ecuaciones (1.1.133) y (1.1.134).

B3. Condiciones de frontera de Robin o Mixta

Esta condición de frontera es llamada como condición de contorno de la tercera clase, y en ella se especifica una combinación lineal del de campo y su derivada normal; esto es, es una



combinación de las condiciones de frontera anteriores

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = k \nabla T|_s = h(T_\infty - T) \quad (1.1.135)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_A = D_A \nabla C_A|_s = k_g (C_A^b - C_A) \quad (1.1.136)$$

B4. Condiciones de frontera de Cauchy

Por último, también es posible imponer valores específicos a la solución de una ecuación diferencial que se toma de la frontera del dominio y de la derivada normal a la frontera. Esto es igual a imponer dos tipos de condiciones: la condición de frontera de Dirichlet y la condición de frontera de Neumann.