

**MODELAJE Y SIMULACIÓN DE REACTORES TRICKLE BED
UTILIZADOS EN LA HIDRODESULFURIZACIÓN DE DIESEL Y VGO**

Ing. Isaura Josefina Hernández Otero

Trabajo de Grado Presentado a la ilustre
Universidad Central de Venezuela para
optar el Título de Especialista en
Ingeniería de Procesos

Caracas, 31 de mayo de 2.002

Certificamos que hemos leído este Trabajo de Grado y que lo encontramos apropiado tanto en su contenido como en su formato y apariencia externa.

Dr. Carlos Gustavo Dassori, Tutor Intevep

Dr. Samir Marzuka, Tutor UCV

31-05-2.002

Fecha



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERIA
COMISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

VEREDICTO

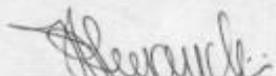
Quienes suscribe, Miembros del Jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ingeniería y por el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo de Grado presentado por la Ingeniero **ISAURA JOSEFINA HERNÁNDEZ OTERO**, portadora de la cédula de identidad No. 13.497.680, bajo el título: **"MODELAJE DE REACTORES TRICKLE-BED CON SISTEMAS MULTIFASICOS UTILIZADOS EN LA HIDRODESULFURIZACIÓN DE VGO Y DIESEL"**, a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al Título de Especialista en Ingeniería de Procesos dejan constancia de lo siguiente:

1. - Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los Miembros del Jurado, éste fijó el día 31 del mes de mayo de 2002, para que el autor defendiera en forma pública lo que éste hizo en la Sala 126 de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el Jurado; todo conforme a lo dispuesto en los Artículos 44, 49, 50, 51 y 52 del Reglamento de Estudios de Postgrado.

2. - Finalizada la defensa pública del trabajo, el Jurado decidió aprobarlo por considerar, sin hacerse solidario de las ideas expuestas por el autor, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

Para dar este veredicto, el Jurado estimó que la obra examinada es un aporte valioso a las Ciencias y la Tecnología en el área de modelaje de reactores de hidrotreatmento para la desulfurización de diesel. Este tema es relevante para el cumplimiento de las regulaciones ambientales que se dictan en los mercados donde se comercializan los productos de la industria petrolera venezolana. Por lo tanto se recomienda su publicación en revistas y eventos nacionales e internacionales. Finalmente se debe señalar que la Ing. Hernández Otero demostró en todo momento autonomía de criterio intelectual y científico.

En fe de o cual se levanta la presente Acta, a los treinta y un días del mes de mayo de 2002, dejándose también constancia de que, conforme a lo dispuesto en la normativa jurídica vigente, actuó como Coordinador del Jurado el Doctor Carlos Gustavo Dassori.


MSc. JOSE D. HERNANDEZ
C.I. 2.517.965


Dr. JOSE PAPA
C.I. 81.093.958


Dr. CARLOS GUSTAVO DASSORI
C.I. 82.086.232
Coordinador

DEDICATORIA:

Este trabajo y esfuerzo se lo dedico muy especialmente
a mis padres Arcángel e Isaura,
a mis hermanos Arys y Gesy,
y a mis sobrinos Carlitos y Fabiana.
Recuerden no hay límites ni fronteras,
todo está en la mente y
en no descansar hasta lograr nuestros sueños.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, a la Virgen y a mi angelito protector, porque sé que siempre están presentes en mis dificultades, tristezas, alegrías y victorias. Espero que nunca los defraude.

Al Dr. Carlos Gustavo Dassori, por haber confiado en mi para la realización de ésta tesis, por sus sabios consejos siempre a tiempo y, por su interés y dedicación para que este trabajo resultara excelente.

A mis padres y hermanos, por su gran apoyo moral en los momentos difíciles, y por el gran apoyo monetario que me permitió culminar este postgrado en el tiempo estipulado. Gracias y recuerden: con mi mano y hombro pueden contar para siempre.

A mi tía Inés, a mi tío Ramón, a mis primas Ineana, Senira y Anais, siempre estaré muy agradecida por haberme abierto las puertas de su hogar y de sus corazones, gracias por escucharme en los momentos difíciles, por reír conmigo en los tiempos felices. Simplemente, gracias por estar allí cuando los necesité.

A Anayansi, porque me abriste las puertas de tu casa sin conocerme muy bien. Espero que en un futuro las puertas de la mía también estén abiertas para ti y tu familia. Gracias por escucharme, por tus consejos y por tus contagios de entusiasmo para hacer las cosas bien.

A María Beatriz, por ser tan valiente y acompañarme a hacer este sueño de graduarme en dos años realidad. Gracias por tu amistad, por tus consejos y por tu

empuje para hacer las cosas mejor.

A Luis, Valentina, Ana, Eyismar, José Antonio, Randy, De Sousa, Miguelangel, Reinaldo, Mariela, Reyna y Vanessa, compañeros todos de Intevep, con los que gracias a este tiempo en las oficinas de la empresa, tuve la hermosa experiencia de conocerlos y compartir con cada uno momentos que siempre quedarán guardados en mis recuerdos.

A la Ing. Nancy Fernández, por ser para muchos pasantes y tesis de Intevep, ese guía con quien siempre es indispensable contar cuando se inicia una nueva etapa y un nuevo proceso de aprendizaje.

Nuevamente a la Universidad Simón Bolívar, porque con las bases que me formaron en mis estudios de pregrado, fue más fácil desarrollar y culminar con éxito mi preparación de postgrado.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, y a sus profesores: Hinda, Papa, Mary Luz, Bonet, y Samir que con sus experiencias, consejos y recomendaciones hacen que cada uno de nosotros los egresados salga al campo de trabajo con un pensamiento proactivo, para que en un futuro no solo se haga realidad el pensamiento de: La UCV la casa que vence las sombras, sino también el ideal de: los egresados de la UCV que vencen las sombras en Venezuela.

A todos aquellos, amigos, compañeros de clase, familiares, profesores, compañeros de trabajo, que de forma desinteresada ayudaron a hacer este sueño realidad. A todos Gracias.

RESUMEN

De acuerdo a las especificaciones establecidas por la Asociación de Protección Ambiental de los Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*, EPA), para el año 2006 se implementará en ese país un nuevo reglamento que obliga a disminuir el contenido de azufre en el *diesel* desde 500 hasta 15 ppm. En vista que PDVSA está ampliamente involucrada en el proceso de globalización mundial, el nuevo reglamento a ser implementado por la EPA plantea la necesidad de realizar modificaciones en los procesos de hidrosulfurización actuales, entre los cuales se encuentra el hidrot ratamiento en reactores del tipo *trickle bed*, para mejorar la calidad del *diesel* y alcanzar las nuevas especificaciones.

En los simuladores comerciales no existe la posibilidad de estudiar reactores con la complejidad del reactor *trickle bed*, en el aspecto de no contar con la opción de operación con reacciones multifásicas en un lecho catalítico parcialmente mojado. Con esa motivación, en este trabajo se propone un modelo matemático para este tipo de reactores, el cual fue programado en Visual Fortran, en una subrutina, la cual fue integrada al simulador comercial PROII con Provision, mediante el uso de una librería dinámica de conexión; dicha integración, permite la interacción entre el programa desarrollado en Visual Fortran y las variables termodinámicas necesarias estimadas en el simulador comercial.

El modelo matemático propuesto, consta de las ecuaciones de balance de masa diferencial de las especies químicas presentes en el proceso, definidas

sobre las ecuaciones de conservación de masa para cada fase, y del balance de energía del sistema. Las propiedades termodinámicas como: densidad, viscosidad, entalpía, tensión superficial del líquido, capacidad calorífica, constante de Henry, constante de partición y volumen molar, se estiman a partir de PROII, mientras que la difusividad molecular, los coeficientes de transferencia de masa gas – líquido, la caída de presión, la fracción de mojado y la retención de líquido, son variables y parámetros determinados por correlaciones planteadas para este tipo de reactores. El modelo matemático propuesto, incluye también una expresión para la velocidad de reacción de hidrodeshulfurización, descrita con la ecuación cinética del tipo Langmuir – Hinshelwood.

En el proceso de simulación llevado a cabo para validar el modelo propuesto, se estudiaron las sensibilidades de: la conversión global del compuesto sulfuroso, la fracción de mojado del lecho, el *holdup* de líquido, el perfil de temperatura, la caída de presión y la transferencia de masa gas - líquido, para tres escalas de reactores ante diferentes condiciones de operación, utilizando hidrógeno puro como alimentación gaseosa y como alimentación líquida diesel con 0,706% de S constituido únicamente de Dibenzotiofeno como compuesto sulfuroso. A partir de éstas simulaciones, se concluyó que el modelo matemático desarrollado, logra simular el comportamiento en estado estacionario de los reactores *trickle bed*, utilizados en la hidrodeshulfurización de *diesel* y VGO, ya que logra reproducir el efecto que tienen las variables de operación, sobre el desempeño y rendimiento del proceso, tanto en reactores industriales, como en reactores de menor escala.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
LISTA DE TABLAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xxix
GLOSARIO	xxxvii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
III. REACTORES TRICKLE BED – DESCRIPCIÓN	6
3.1.- Regímenes de Flujo	8
3.2.- Caída de Presión	12
3.3.- Retención de Líquido y Gas	16
3.4.- Contacto Líquido – Sólido	20
3.5.- Distribución Radial de Líquido	25
3.6.- Transferencia de Masa Gas – Líquido	27
3.7.- Transferencia de Calor	36
3.8.- Velocidades de Reacción	39
IV. REACTORES TRICKLE BED – MODELO MATEMÁTICO	45
4.1.- Formulación del Modelo Matemático	47
4.2.- Solución Numérica del Modelo Matemático	51
V. ESCENARIOS DE ESTUDIO	58

5.1.- Fluidos Base de Estudio	59
5.2.- Casos de Estudio	61
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
6.1.- Sensibilidad a Cambios en el LHSV	63
6.2.- Sensibilidad ante Cambios en la Relación H_2 / Carga	72
6.3.- Sensibilidad ante Cambios en la Temperatura de Entrada	80
6.4.- Sensibilidad ante Cambios Presión de Entrada	83
6.5.- Sensibilidad al Cambio de Correlaciones	88
6.6.- Sensibilidad ante Cambios en el Factor de Frecuencia de la Cinética	98
6.7.- Comparación entre Caso Isotérmico y Adiabático	101
VII. CONCLUSIONES	107
VIII. RECOMENDACIONES	109
IX. REFERENCIAS	110
X. BIBLIOGRAFÍA	118
APÉNDICE A: Gráficos de Sensibilidad	119
APÉNDICE B: Funcionamiento PROII – Visual Fortran	153

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 3.1.- Correlaciones para predecir la caída de presión en reactores <i>trickle bed</i> .	15
Tabla 3.2.- Correlaciones para predecir el <i>holdup</i> total y dinámico de líquido en reactores <i>trickle bed</i> .	18
Tabla 3.3.- Correlaciones para predecir el coeficiente de transferencia de masa local del lado del gas.	33
Tabla 4.1.- Correlaciones para predecir los coeficientes de transferencia de masa local gas – líquido, la caída de presión, fracción de mojado y retención de líquido en el reactor.	57
Tabla 5.1.- Dimensiones de los reactores estudiados, características del lecho.	58
Tabla 5.2.- Características del <i>diesel</i> considerado como fluido líquido base para los estudios de Hidrodesulfurización.	60
Tabla 5.3.- Escenarios estudiados en la validación del modelo.	62

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1.- Representación esquemática de un reactor <i>trickle bed</i> .	9
Figura 3.2.- Representación esquemática de los regímenes de flujo encontrados en un reactor <i>trickle bed</i> : a) flujo escurrido, b) flujo pulso, c) flujo de rocío, d) flujo burbuja.	9
Figura 3.3a.- Diagrama de patrones de flujo para líquidos no espumosos.	11
Figura 3.3b.- Diagrama de patrones de flujo para líquidos espumosos.	11
Figura 3.4.- Distribución del flujo de líquido en los reactores <i>trickle bed</i> .	21
Figura 3.5.- Perfiles de concentración en un reactor <i>trickle bed</i> .	28
Figura 3.6.- Esquema de un reactor empacado con un lecho catalítico.	39
Figura 3.7.- Pasos en una reacción catalítica heterogénea.	40
Figura 3.8.- Modelo de Ishigaki y Goto (1999), para establecer los estados de mojado del lecho catalítico en un reactor <i>trickle bed</i> .	43
Figura 6.1.- Conversión global de DBT vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H ₂ / Carga = 100 NV/V.	64
Figura 6.2.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H ₂ / Carga = 100 NV/V.	65

- Figura 6.3.- Retención de líquido vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$. 67
- Figura 6.4.- Caída de Presión vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$. 69
- Figura 6.5.- Perfiles de Temperatura en el reactor de 155 m^3 , alcanzados al variar LHSV. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$. 70
- Figura 6.6.- Perfiles de Temperatura en el reactor de $0,005 \text{ m}^3$, alcanzados al variar LHSV. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$. 71
- Figura 6.7.- Perfiles de Temperatura en el reactor de $0,0002 \text{ m}^3$, alcanzados al variar LHSV. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$. 71
- Figura 6.8.- Conversión global de DBT vs. Relación $\text{H}_2 / \text{Carga}$, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $\text{LHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$. 74
- Figura 6.9.- Fracción de mojado del catalizador vs. Relación $\text{H}_2 / \text{Carga}$, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $\text{LHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$. 75

- Figura 6.10.- Caída de presión vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 76
- Figura 6.11.- Perfiles de Temperatura ante diferentes relaciones H_2 / Carga, para el reactor de volumen 155 m^3 . $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 78
- Figura 6.12.- Perfiles de Temperatura ante diferentes relaciones H_2 / Carga, para el reactor de volumen $0,005$ m^3 . $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 78
- Figura 6.13.- Perfiles de Temperatura ante diferentes relaciones H_2 / Carga, para el reactor de volumen $0,0002$ m^3 . $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 79
- Figura 6.14.- Variación de la cantidad de moles de hidrógeno en el líquido ante diferentes relaciones H_2 / Carga, para el reactor de volumen 155 m^3 . $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 79
- Figura 6.15.- Conversión global de DBT vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} , H_2 / Carga = 300 NV/V. 81
- Figura 6.16.- Fracción de mojado del catalizador vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} , H_2 / Carga = 300 NV/V. 82

- Figura 6.17.- Caída de Presión vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h⁻¹, $H_2 / \text{Carga} = 300$ NV/V. 83
- Figura 6.18.- Conversión global de DBT vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 613,15$ K, $LHSV = 0,5$ h⁻¹, $H_2 / \text{Carga} = 300$ NV/V. 84
- Figura 6.19.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 613,15$ K, $LHSV = 0,5$ h⁻¹, $H_2 / \text{Carga} = 300$ NV/V. 85
- Figura 6.20.- Caída de presión vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15$ K, $LHSV = 0,5$ h⁻¹, $H_2 / \text{Carga} = 300$ NV/V. 86
- Figura 6.21.- Perfiles de Temperatura vs. Longitud del reactor, para diferentes presiones de entrada. Reactor de 155 m³. $T = 613,15$ K, $LHSV = 0,5$ h⁻¹, $H_2 / \text{Carga} = 300$ NV/V. 87
- Figura 6.22.- Perfiles de Temperatura vs. Longitud del reactor, para diferentes presiones de entrada. Reactor de 155 m³. $T = 643,15$ K, $LHSV = 0,5$ h⁻¹, $H_2 / \text{Carga} = 300$ NV/V. 88
- Figura 6.23.- Retención de líquido vs. LHSV, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $H_2 / \text{Carga} = 100$ NV/V. 90

- Figura 6.24.- Retención de líquido vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 91
- Figura 6.25.- Retención de líquido vs. Temperatura de entrada, para el reactor de 155 m^3 . Comparación de correlaciones. $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} , H_2 / carga = 100 NV/V. 92
- Figura 6.26.- Retención de líquido vs. Presión de entrada, para el reactor de 155 m^3 . Comparación de correlaciones. $T = 643,15$ K, $LHSV = 0,5$ h^{-1} , H_2 / carga = 100 NV/V. 92
- Figura 6.27.- Caída de Presión vs. Temperatura de entrada, para el reactor de 155 m^3 . Comparación de correlaciones. $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} , H_2 / carga = 100 NV/V. 94
- Figura 6.28.- Caída de Presión vs. Presión de entrada, para el reactor de 155 m^3 . Comparación de correlaciones. $T = 643,15$ K, $LHSV = 0,5$ h^{-1} , H_2 / carga = 100 NV/V. 94
- Figura 6.29.- Conversión global de DBT vs. Relación H_2 / carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 96
- Figura 6.30.- Perfiles de Temperaturas para diferentes relaciones H_2 / Carga. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . $V_R = 155$ m^3 . 97

- Figura 6.31.- Perfiles de Temperaturas para diferentes relaciones $H_2 /$
Carga. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$. $V_R = 0,005 \text{ m}^3$. 97
- Figura 6.32.- Perfiles de Temperaturas para diferentes relaciones $H_2 /$
Carga. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$. $V_R = 0,0002$
 m^3 . 98
- Figura 6.33.- Conversión global de DBT vs. Relación $H_2 /$ Carga.
Variaciones en la velocidad de reacción. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000$
 psi , $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$. 99
- Figura 6.34.- Perfiles de temperatura para distintas relaciones
 H_2/Carga . Comparación de cinética. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$,
 $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $V_R = 155 \text{ m}^3$. 100
- Figura 6.35.- Perfiles de temperatura para distintas relaciones
 H_2/Carga . Comparación de cinética. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$,
 $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $V_R = 0,005 \text{ m}^3$. 101
- Figura 6.36.- Perfiles de temperatura para distintas relaciones
 H_2/Carga . Comparación de cinética. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$,
 $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $V_R = 0,0002 \text{ m}^3$. 101
- Figura 6.37.- Conversión global de DBT vs. Relación $H_2 /$ Carga, para
diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos
Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$. 103

- Figura 6.38.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 104
- Figura 6.39.- Retención de líquido vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 105
- Figura 6.40.- Caída de presión vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 106
- Figura A.1.- Conversión global de DBT vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, Relación H_2 / Carga = 100 NV/V. 119
- Figura A.2.- Conversión global de DBT vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, Relación H_2 / Carga = 300 NV/V. 119
- Figura A.3.- Conversión global de DBT vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, Relación H_2 / Carga = 500 NV/V. 120
- Figura A.4.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, Relación H_2 / Carga = 100 NV/V. 120

- Figura A.5.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 121
- Figura A.6.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 500 \text{ NV/V}$. 121
- Figura A.7.- Retención de líquido vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$. 122
- Figura A.8.- Retención de líquido vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 122
- Figura A.9.- Retención de líquido vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 500 \text{ NV/V}$. 123
- Figura A.10.- Caída de Presión vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$. 123
- Figura A.11.- Caída de Presión vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 124

- Figura A.12.- Caída de Presión vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 500 \text{ NV/V}$. 124
- Figura A.13.- Perfiles de Temperatura en el reactor de 155 m^3 , alcanzados al variar LHSV. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$. 125
- Figura A.14.- Perfiles de Temperatura en el reactor de $0,005 \text{ m}^3$, alcanzados al variar LHSV. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$. 125
- Figura A.15.- Perfiles de Temperatura en el reactor de $0,0002 \text{ m}^3$, alcanzados al variar LHSV. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$. 126
- Figura A.16.- Conversión global de DBT vs. Relación $\text{H}_2 / \text{Carga}$, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $\text{LHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$. 126
- Figura A.17.- Conversión global de DBT vs. Relación $\text{H}_2 / \text{Carga}$, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$. 127
- Figura A.18.- Conversión global de DBT vs. Relación $\text{H}_2 / \text{Carga}$, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $\text{LHSV} = 1,5 \text{ h}^{-1}$. 127

- Figura A.19.- Fracción de mojado del catalizador vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 128
- Figura A.20.- Fracción de mojado del catalizador vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1$ h^{-1} . 128
- Figura A.21.- Fracción de mojado del catalizador vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1,5$ h^{-1} . 129
- Figura A.22.- Caída de Presión vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 129
- Figura A.23.- Caída de Presión vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1$ h^{-1} . 130
- Figura A.24.- Caída de Presión vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1,5$ h^{-1} . 130
- Figura A.25.- Perfiles de Temperatura ante diferentes relaciones H_2 / Carga, para el reactor de volumen 155 m^3 . $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 131

- Figura A.26.- Perfiles de Temperatura ante diferentes relaciones $H_2 /$
Carga, para el reactor de volumen $0,005 \text{ m}^3$. $T = 643,15 \text{ K}$, $P =$
 1000 psi , $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$. 131
- Figura A.27.- Perfiles de Temperatura ante diferentes relaciones $H_2 /$
Carga, para el reactor de volumen $0,0002 \text{ m}^3$. $T = 643,15 \text{ K}$, $P =$
 1000 psi , $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$. 132
- Figura A.28.- Conversión global de DBT vs. Temperatura de entrada,
para diferentes volúmenes de reactores. $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5$
 h^{-1} , $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 132
- Figura A.29.- Conversión global de DBT vs. Temperatura de entrada,
para diferentes volúmenes de reactores. $P = 700 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5$
 h^{-1} , $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 133
- Figura A.30.- Conversión global de DBT vs. Temperatura de entrada,
para diferentes volúmenes de reactores. $P = 500 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5$
 h^{-1} , $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 133
- Figura A.31.- Fracción de mojado del lecho vs. Temperatura de
entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 1000 \text{ psi}$,
 $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 134
- Figura A.32.- Fracción de mojado del lecho vs. Temperatura de
entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 700 \text{ psi}$,
 $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 134

- Figura A.33.- Fracción de mojado del lecho vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 500$ psi, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 135
- Figura A.34.- Caída de presión vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 135
- Figura A.35.- Caída de presión vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 700$ psi, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 136
- Figura A.36.- Caída de presión vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 500$ psi, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 136
- Figura A.37.- Conversión global de DBT vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 613,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 137
- Figura A.38.- Conversión global de DBT vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 137
- Figura A.39.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 613,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 138

- Figura A.40.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 138
- Figura A.41.- Caída de Presión vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 613,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 139
- Figura A.42.- Caída de Presión vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 139
- Figura A.43.- Perfiles de Temperatura vs. Longitud del reactor, para diferentes presiones de entrada. Reactor de 155 m^3 . $T = 613,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 140
- Figura A.44.- Perfiles de Temperatura vs. Longitud del reactor, para diferentes presiones de entrada. Reactor de 155 m^3 . $T = 643,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 140
- Figura A.45.- Retención de líquido vs. LHSV, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $H_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$. 141
- Figura A.46.- Retención de líquido vs. LHSV, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$. 141

- Figura A.47.- Retención de líquido vs. LHSV, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $H_2 / \text{Carga} = 500 \text{ NV/V}$. 142
- Figura A.48.- Retención de líquido vs. Relación H_2 / Carga , para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$. 142
- Figura A.49.- Retención de líquido vs. Relación H_2 / Carga , para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 1 \text{ h}^{-1}$. 143
- Figura A.50.- Retención de líquido vs. Relación H_2 / Carga , para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 1,5 \text{ h}^{-1}$. 143
- Figura A.51.- Conversión global de DBT vs. Relación H_2 / carga , para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$. 144
- Figura A.52.- Conversión global de DBT vs. Relación H_2 / carga , para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 1 \text{ h}^{-1}$. 144
- Figura A.53.- Conversión global de DBT vs. Relación H_2 / carga , para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 1,5 \text{ h}^{-1}$. 145

- Figura A.54.- Conversión global de DBT vs. Relación H_2 / Carga.
Variaciones en la velocidad de reacción. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 145
- Figura A.55.- Conversión global de DBT vs. Relación H_2 / Carga.
Variaciones en la velocidad de reacción. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1$ h^{-1} . 146
- Figura A.56.- Conversión global de DBT vs. Relación H_2 / Carga.
Variaciones en la velocidad de reacción. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1,5$ h^{-1} . 146
- Figura A.57.- Conversión global de DBT vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 147
- Figura A.58.- Conversión global de DBT vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1$ h^{-1} . 147
- Figura A.59.- Conversión global de DBT vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1,5$ h^{-1} . 148
- Figura A.60.- Fracción de mojado del lecho vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 148

- Figura A.61.- Fracción de mojado del lecho vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1$ h^{-1} . 149
- Figura A.62.- Fracción de mojado del lecho vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1,5$ h^{-1} . 149
- Figura A.63.- Retención de líquido vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 150
- Figura A.64.- Retención de líquido vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1$ h^{-1} . 150
- Figura A.65.- Retención de líquido vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1,5$ h^{-1} . 151
- Figura A.66.- Caída de presión vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} . 151
- Figura A.67.- Caída de presión vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1$ h^{-1} . 152

Figura A.68.- Caída de presión vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 1,5$ h^{-1} . 152

LISTA DE SÍMBOLOS

a_{LG}	Área interfacial entre gas y líquido por unidad de volumen de reactor,	$\frac{m^2}{m^3}$
a_p	Área superficial externa del lecho por unidad de volumen del reactor,	$\frac{m^2}{m^3}$
$a_{S\alpha}$	Área interf. entre la fase α y el sólido por unidad de vol. de reactor,	$\frac{m^2}{m^3}$
a_v	Área superficial específica del lecho,	$\frac{m^2}{m^3}$
Bi_p	Número de Biot de la partícula, ecuación 3.50,	adim.
C_{As}	Concentración de A en la interfase sólido-líquido, ecuación 3.48,	$\frac{kmol}{m^3}$
$C_{i,\alpha}$	Concentración de la especie i en la fase α ,	$\frac{kmol}{m^3}$
$C_{i,\alpha}^e$	Concentración de la especie i en la fase α , que está en equilibrio,	$\frac{kmol}{m^3}$
$C_{i,\alpha}^i$	Concentración en la interfase, de la especie i en la fase α ,	$\frac{kmol}{m^3}$
$C_{i,\alpha}^S$	Concentración de la especie i en la fase α , al frente del sólido,	$\frac{kmol}{m^3}$
Cp_α	Capacidad Calorífica de la fase α ,	$\frac{kJ}{kmol \cdot K}$
d_C	Diámetro de la columna,	m

d_h	Diámetro hidráulico Krischer – Kast,	m
		$d_p \cdot \sqrt[3]{\frac{16 \cdot \varepsilon_B^3}{9 \cdot \pi \cdot (1 - \varepsilon_B)^2}}$
d_p	Diámetro de partícula,	m
D_{eff}	Difusividad intrapartícula, ecuación 3.48	$\frac{m^2}{s}$
$D_{i,\alpha}$	Difusividad de la especie i en la fase α ,	$\frac{m^2}{s}$
E	Energía de activación, ecuación 3.49	$\frac{J}{mol}$
E_{aHDS}	Energía de activación de la reacción de HDS	$\frac{kJ}{kmol}$
E_1, E_2	Constantes de Ergun,	adim.
$Eö$	Número de Eötvos,	adim.
		$\frac{\rho_L \cdot g \cdot d_p^2}{\sigma_L}$
f_D	Fracción no mojada del sólido,	adim.
f_{DW}	Fracción no mojada del sólido internamente mojado,	adim.
f_s, f_v	Parámetro de la ecuación 3.2,	adim.
f_W	Fracción mojada del sólido,	adim.
Fr_α	Número de Froude de la fase α ,	adim.
		$\frac{v_{S,\alpha}^2}{g \cdot d_p}$

g	Constante gravitacional,	$\frac{m}{s^2}$
G	Flujo másico del gas,	$\frac{Kg}{m^2 \cdot s}$
Ga_α	Número de Galileo de la fase α ,	adim. $\frac{d_p^3 \cdot \rho_\alpha^2 \cdot g}{\mu_\alpha^2}$
\overline{Ga}_α	Número de Galileo de la fase α , modificado,	adim. $\frac{d_p^3 \cdot \rho_\alpha^2 \cdot g \cdot \varepsilon_B^3}{\mu_\alpha^2 \cdot (-\varepsilon_B)^3}$
h_s	Transferencia de calor partícula – fluido, ecuación 3.50,	$\frac{kJ}{s \cdot m^2 \cdot K}$
H_i	Constante de la ley de Henry para la especie i ,	adim.
H_α	Entalpía de la fase α ,	$\frac{kJ}{kmol}$
k_{HDS}	Constante cinética intrínseca para la reacción de HDS,	$\frac{m^3}{kg_{cat} \cdot s}$
$k_{0,HDS}$	Factor de frecuencia de la reacción de HDS,	$\left(\frac{m^3}{kg_{cat} \cdot s}\right) \cdot \left(\frac{m^3}{kmol}\right)^{m_1+m_2}$
K_{ads}	Constante de equilibrio de adsorción del H_2S ,	$\frac{m^3}{kmol}$
K_0	Constante en la ecuación 4.35,	$\frac{m^3}{kmol}$

k_{α}	Coeficiente local de transferencia de masa de la fase α ,	$\frac{m}{s}$
K_{α}	Coeficiente global de transferencia de masa de la fase α ,	$\frac{m}{s}$
L	flujo másico del líquido,	$\frac{kg}{m^2 \cdot s}$
$LHSV$	Velocidad espacial del líquido,	h^{-1}
m_1	Orden de reacción química de HDS, para el orgánico sulfuroso	adim.
m_2	Orden de reacción química de HDS, para el hidrógeno	adim.
P	Presión total del reactor,	kPa
$r_{Global,i}$	Velocidad global de reacción de la especie i , en reacción heterogénea,	$\frac{kmol}{kg_{cat} \cdot s}$
$r_{\alpha,i}$	Velocidad de reacción aparente de la especie i en la fase gas,	$\frac{kmol}{kg_{cat} \cdot s}$
$r_{\alpha,j}$	Velocidad de reacción j en la fase α ,	$\frac{kmol}{kg_{cat} \cdot s}$
R	Constante de gas ideal,	$8,3144 \frac{J}{mol \cdot K}$
Re_{α}	Número de Reynolds de la fase α ,	adim.
		$\frac{\rho_{\alpha} \cdot v_{S,\alpha} \cdot d_p}{\mu_{\alpha}}$

\overline{Re}_α	Número de Reynolds de la fase α , modificado,	adim.
		$\frac{\rho_\alpha \cdot v_{S,\alpha} \cdot d_p}{\mu_\alpha \cdot (-\varepsilon_B)}$
Re_i	Número de Reynolds en la interfase gas líquido,	adim.
		$\frac{\rho_L \cdot v_{i,GL} \cdot d_p}{\mu_L \cdot (-\varepsilon_B)}$
R_L	Retención o <i>Holdup</i> de líquido,	$\frac{m_L^3}{m_{\text{Reactor}}^3}$
$Sc_{i,L}$	Número de Schmidt,	adim.
		$\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_{i,L}}$
T	Temperatura del sistema,	K
T_{ieq}	Temperatura isotérmica equivalente,	K
T_s	Temperatura de la partícula, ecuación 3.48,	K
$v_{i,GL}$	Velocidad en la interfase gas - líquido,	$\frac{m}{s}$
$v_{S,\alpha}$	Velocidad superficial de la fase α ,	$\frac{m}{s}$
V_R	Volumen del reactor,	m^3
We_L	Número de Weber del Líquido,	adim.
		$We_L = \frac{L^2 \cdot d_p}{\rho_L \cdot \sigma_L}$

X_G Número de Lockhart – Martinelli, adim.

$$X_G = \frac{G}{L} \cdot \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}}$$

z Longitud del reactor, m

Griegas

β Número de Prater, ecuación 3.48, adim.

β_L Saturación de líquido, $\frac{m^3}{m^3_{\text{vacío}}}$

ΔH_{ads} Entalpía de adsorción de sulfuro de hidrógeno, $\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$

ΔH_r Entalpía de reacción, $\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$

ΔP Caída de Presión, kPa

ε_B Porosidad del lecho catalítico, $\frac{m^3_{\text{vacío}}}{m^3_{\text{lecho}}}$

γ Número de Arrhenius, ecuación 3.49, adim.

η Factor de eficiencia de la reacción, adim.

λ Parámetro en la figura 3.3, adim.

$$\left[\frac{\rho_G}{\rho_{\text{Agua}}} \cdot \frac{\rho_L}{\rho_{\text{Aire}}} \right]^{0,5}$$

λ_{eff}	Conductividad térmica intrapartícula, ecuación 3.48	$\frac{\text{kJ}}{\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{K}}$
μ_{α}	Viscosidad dinámica de la fase α ,	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
$\nu_{i,j}$	Coefficiente estequiométrico de la especie i , en la reacción j ,	adim.
ρ_{α}	Densidad de la fase,	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
ρ_B	Densidad del lecho catalítico,	$\frac{\text{kg}_{\text{cat}}}{\text{m}^3_{\text{reactor}}}$
σ_L	Tensión superficial del líquido,	$\frac{\text{N}}{\text{m}}$
ν_i	Volumen molar de la especie i ,	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
ν_L	Volumen molar del líquido a la temperatura normal de ebullición,	$\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$
ψ	Parámetro en la figura 3.3,	adim.

$$\psi = \frac{\sigma_{\text{Agua}}}{\sigma_L} \cdot \left[\frac{\mu_L}{\mu_{\text{Agua}}} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{Agua}}}{\rho_L} \right)^2 \right]^{0,33}$$

Subíndice

cat	Catalizador
din	Dinámico
ext	Externo

f	Final o salida
G	Fase gas
i	Especie
int	Interno
j	Número de Reacción
L	Fase líquida
st	Estático
S	Superficial
α	Fase fluida, líquido o gas
0	Entrada

GLOSARIO

	Pág.
<i>Holdup de líquido:</i> De ésta forma se llama generalmente, por su nombre en inglés, al líquido retenido en un volumen de reactor.	16
<i>Pellet:</i> Se refiere a la unidad de partícula de catalizador.	39
<i>Runaway:</i> Así se define el estado de inseguridad y/o peligro de explosión en los reactores, en donde debido generalmente a la presencia de reacciones altamente exotérmicas, y a la formación de zonas calientes en el reactor, se hace imposible controlar el aumento de temperatura la cual puede llegar a generar un calor producido, superior al que puede ser retirado.	16

I.- INTRODUCCIÓN

Unos de los problemas más importantes a resolver a escala mundial es la contaminación atmosférica ocasionada por las emisiones tóxicas de las industrias. Los gases que registran mayores índices de emisión anual son los óxidos de carbono, nitrógeno y azufre los cuales son generados principalmente por la industria petrolera y/o por la combustión de los productos que se obtienen de la misma.

En específico el dióxido de azufre y los productos que este forma en la atmósfera, son considerados muy peligrosos para la salud humana, la vegetación y hasta para las estructuras de las edificaciones debido a su alta acción corrosiva.

Las soluciones propuestas para el problema de la contaminación del aire causada por el azufre son diversas, algunas sugieren la utilización de combustibles con bajo contenido de azufre, mientras que otras apuntan hacia la remoción del azufre antes, durante, o después del proceso de combustión. En este sentido y con el fin de colocar en el mercado productos con bajo contenido de azufre, en las refinerías venezolanas se han implementado en la mayoría de los procesos, secciones de hidrotreatmento para lograr la hidrosulfurización de los combustibles.

El reactor multifásico *trickle bed*, por las características de funcionamiento y operación, es ampliamente recomendado para trabajos de hidrotreatmento, por lo que es utilizado para la remoción del azufre en las corrientes de gasóleos de vacío

y *diesel* dentro del proceso de refinación. En dichos reactores se introduce una alimentación combinada de combustible (líquido) e hidrógeno (gas), y la reacción entre el líquido y el gas toma lugar en la superficie del catalizador, para lograr las especificaciones requeridas de azufre en el combustible de salida.

Uno de los principales problemas que se presentan en el diseño de este tipo de reactores, consiste en la dificultad para el establecimiento de la distribución de los flujos de gas y líquido dentro del lecho catalítico, con el fin de obtener un buen contacto entre los reactantes y el catalizador. Precisamente, esta dificultad es una de las razones que origina la necesidad de generar un modelo, que permita posteriormente realizar simulaciones, que faciliten el diseño de este tipo de reactores.

La viabilidad económica de este tipo de reactores en los procesos de hidrodesulfurización, y la inminente necesidad de estudio del mismo en pro de una optimización operativa, con el objetivo de alcanzar a mediano plazo las especificaciones requeridas de azufre en el *diesel*, hace que este proyecto de modelaje tenga un valor agregado, sobre lo que es de por sí crear un modelo programado que aun los simuladores comerciales no presentan.

Una de las razones que justifica esta preferencia de procesos con este tipo de reactores, radica en que estos procesos catalíticos involucran la utilización de hidrógeno, el cual se obtiene como subproducto en grandes cantidades en procesos como la reformación catalítica. Y precisamente el mismo incremento del requerimiento en el mercado de combustibles con mayor octanaje, ha propiciado

la expansión en el área de reformación, por lo que la disponibilidad de hidrógeno se ha elevado y hace que estos procesos se conviertan económicamente rentables en cuanto a la disponibilidad de la materia prima.

El objetivo de éste trabajo es precisamente generar y programar un modelo matemático, que permita el ingreso de variables termodinámicas y físicas desde el simulador de procesos comercial PROII con Provision, para simular reactores trifásicos *Trickle Bed*, utilizados en la hidrodeshidrosulfurización de *diesel* y VGO.

En los próximos capítulos, el lector encontrará una amplia reseña de los reactores *trickle bed*, la formulación del modelo matemático propuesto con las respectivas suposiciones realizadas, el planteamiento de los escenarios evaluados para la validación del modelo y los resultados de los estudios de sensibilidad realizados, con las respectivas conclusiones y recomendaciones derivadas del análisis.

II.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las especificaciones establecidas por la Asociación de Protección Ambiental de los Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*, EPA), indican que el contenido máximo permitido de azufre en el *diesel* actualmente es de 500 ppm. Sin embargo, para el mes de junio del año 2006, se implementará en Estados Unidos un nuevo reglamento que obliga a disminuir el contenido de azufre en el *diesel* desde el valor actual hasta la cantidad de 15 ppm.

Petróleos de Venezuela (PDVSA), produce actualmente *diesel* con diferentes contenidos de azufre, que van desde 500 hasta 10.000 ppm. En vista que esta industria venezolana está ampliamente involucrada en el proceso de globalización mundial, el nuevo reglamento a ser implementado por la EPA indica la necesidad de realizar modificaciones en los procesos de hidrodesulfurización actuales, para mejorar la calidad del *diesel* y alcanzar las nuevas especificaciones.

En este sentido PDVSA, en su afán por adaptarse a estos requerimientos ambientales a mediano plazo, considera necesario e imprescindible, estudiar el comportamiento de los reactores *trickle bed*, en función de optimizar las operaciones del mismo.

Debido a que no existe en los simuladores comerciales la posibilidad de estudiar reactores con la complejidad del reactor *trickle bed*, en el aspecto de no contar con la opción de operación con reacciones multifásicas en un lecho catalítico parcialmente mojado en donde son posible reacciones en ambas fases

fluidas, la intención de este proyecto fue desarrollar un modelo para este tipo de reactores, que permite su simulación con la ventaja de tener acceso a las variables termodinámicas necesarias estimadas en los simuladores comerciales existentes, valiéndose del uso previo de lenguajes de programación.

III.- REACTOR TRICKLE BED – DESCRIPCIÓN

Existen diferentes formas de describir los reactores multifásicos. En principio, todos los reactores en los cuales más de una fase está presente podrían ser definidos como multifásicos. Sin embargo, esta especificación es generalmente utilizada para identificar sistemas constituidos al menos por dos fases fluidas (gas-líquido, líquido-líquido), o sistemas trifásicos (gas-líquido-sólido). En adelante, se centrará la atención en reactores trifásicos, en los cuales la fase sólida está constituida por el catalizador.

Los reactores trifásicos, son ampliamente empleados en procesos catalíticos debido a la versatilidad que ofrecen, entre ellos se pueden mencionar los siguientes: Hidrogenación, Hidrodesulfurización, Hidrodenitrificación, Síntesis Fischer-Tropsch, Hidrocraqueo.

Estos reactores se pueden clasificar, de acuerdo a la fase sólida, en reactores de lecho fijo y reactores de lecho suspendido. En los primeros el catalizador se encuentra estático dentro del reactor, mientras que en el segundo, el catalizador sólido está en movimiento.

Los reactores trifásicos pueden ser operados en forma continua, semi-*batch* y *batch*. En la operación continua existe flujo continuo de ambas fases, y generalmente se emplea en las reacciones rápidas. En la operación semi-*batch*, la fase líquida una vez alimentada al reactor no sale hasta el final de la operación, pero el gas fluye en forma continua; este modo se recomienda para convertir una

carga de líquido en producto mediante reacciones lentas. En la operación *batch*, inicialmente se carga el reactor con gas y líquido, sin que posteriormente haya flujo de alguna de las fases fuera del equipo; este esquema de operación se presenta frecuentemente en escala laboratorio.

La escogencia del reactor más adecuado para un proceso determinado, está estrictamente relacionada con los requerimientos y características del proceso mismo, y de los aspectos de ingeniería relacionados. En el caso de los procesos de hidrodesulfurización de *diesel* y VGO, los reactores de lecho escurrido (*trickle bed*), los cuales son operados en forma continua con flujo de gas y líquido en forma descendente y co - corriente, son los frecuentemente utilizados debido a las siguientes ventajas ante los otros:

- 1) El campo del flujo de líquido, está cercano al de un reactor ideal tipo flujo pistón, por lo que son posibles altas tasas de conversión.
- 2) Operaciones seguras ante condiciones de altas presiones y temperaturas.
- 3) Alta relación catalizador / reactante. Esta característica permite altas velocidades de reacción y minimizar cualquier reacción indeseable.
- 4) Ausencia de partes móviles dentro del reactor, lo que disminuye los costos de mantenimiento y operación.
- 5) El flujo de líquido puede ser fijado, en términos del mojado del catalizador, y las resistencias de transferencia de masa y calor.
- 6) La separación del catalizador y los productos no es necesaria. Este paso podría ser muy costoso, a parte de poder causar serios problemas operacionales

que podrían interferir con la operación continua del proceso.

Naturalmente, existen algunas desventajas que no se pueden dejar de mencionar. Entre éstas se tienen: baja capacidad calorífica, lo que puede causar dificultades en el control de temperatura durante las operaciones; en los procesos donde la presencia de venenos del catalizador es frecuente, podría resultar poco económico el reemplazo frecuente del lecho catalítico.

A continuación se exponen las principales características y parámetros de los reactores *Trickle Bed*.

3.1.- Regímenes de Flujo:

Los regímenes hidrodinámicos en un reactor *Trickle Bed*, están dados por la forma como las fases líquidas y gaseosas se distribuyen espacialmente al descender a través del lecho empacado. En los reactores *Trickle Bed*, como se mencionó anteriormente, el líquido fluye a través del lecho catalítico en forma descendente como una película que cubre la superficie del mismo, mientras que el gas fluye co - corriente por los espacios vacíos.

Dependiendo de las propiedades físicas de los fluidos, de las velocidades de gas y líquido que se manejan, de la presión, la temperatura y, de la forma, tamaño y porosidad de las partículas de relleno, pueden presentarse varios patrones de flujo.

Muchos estudios se han llevado a cabo para flujos de dos fases en co - corriente descendente con sistemas no espumantes. Sato *et al.* (1973); Midoux *et al.* (1976); Specchia y Baldi (1977); todos ellos han registrado cuatro regímenes

para un sistema aire – agua, ver figura 3.2.

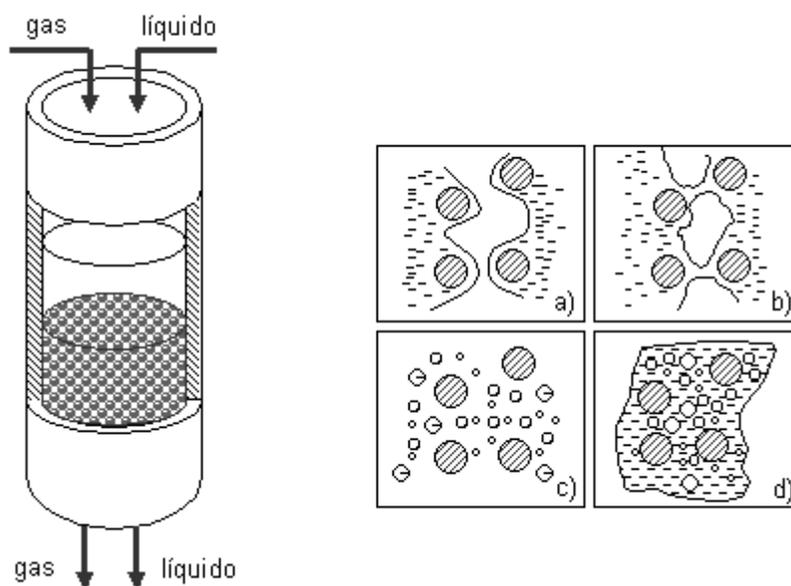


Figura 3.1.- Representación esquemática de un reactor *trickle bed*.

Figura 3.2.- Representación esquemática de los regímenes de flujo encontrados en un reactor *trickle bed*: a) flujo escurrido, b) flujo pulso, c) flujo de rocío, d) flujo burbuja.

El flujo escurrido (régimen de baja interacción), es observado a bajos flujos de gas y líquido ($L < 3$ a $5 \text{ kg/m}^2.\text{s}$), con baja interacción hidrodinámica, ya que el líquido se muestra mojando el lecho catalítico y moviéndose en forma de canales laminares, mientras que la fase gaseosa se distribuye en forma continua sobre el empaque. En este régimen, la influencia que ejerce una fase sobre otra es despreciable, por lo que la transferencia de masa prácticamente no se ve influenciada por la variación del caudal de gas.

Si se incrementa el flujo de gas en comparación al flujo de líquido, aparece el régimen de rociado, donde el líquido es arrastrado por el gas en forma de gotas.

Pero si por el contrario, se incrementa el flujo de líquido (L entre 5 y 35 $\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$), y se mantiene el flujo de gas, se observa el flujo pulsante, caracterizado por la formación de dos zonas intercaladas, ricas en líquido y gas respectivamente. Estas fluctuaciones son debidas a la formación de puentes de líquido en los canales del lecho, causadas por el grosor de las películas de líquido, las cuales forman olas debido a la interacción con el flujo gaseoso. En este régimen, el mojado de las partículas es casi completo, lo que implica un aumento del área interfacial sólido – líquido, mejorando la transferencia de masa.

Cuando el flujo de líquido es incrementado ($L > 35 \text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$), y es bajo el flujo de gas, se observa el patrón de burbuja, en donde la fase líquida es continua, y la fase gaseosa es arrastrada a lo largo del reactor en forma de burbujas; cuando el flujo de gas se incrementa hasta el punto en que las burbujas se elongan y su forma se vuelve irregular, se dice que el régimen es de burbuja dispersado.

Estos cuatro regímenes se ubican generalmente dentro de las siguientes dos categorías, referidas al nivel de interacción, baja interacción y alta interacción. Mientras el régimen de baja interacción (régimen de flujo escurrido), se manifiesta a bajos rendimientos de líquido y gas, el régimen de alta interacción (flujos en régimen pulso, rocío, burbuja / burbuja dispersa) toma lugar de moderados a altos flujos de fluidos.

Varios mapas de flujos han sido propuestos para sistemas espumosos y no espumosos, por ejemplo por Charpentier y Favier (1975, figuras 3.3a y 3.3b) quienes construyeron diagramas para ambos tipos de fluidos (hidrocarburos

espumosos y no espumosos), utilizando reactores trickle bed operados a presión atmosférica.

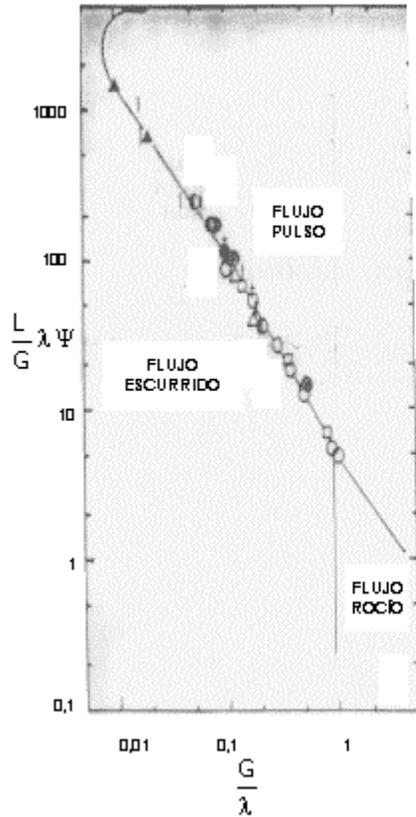


Figura 3.3a.- Diagrama de patrones de flujo para líquidos no espumosos.

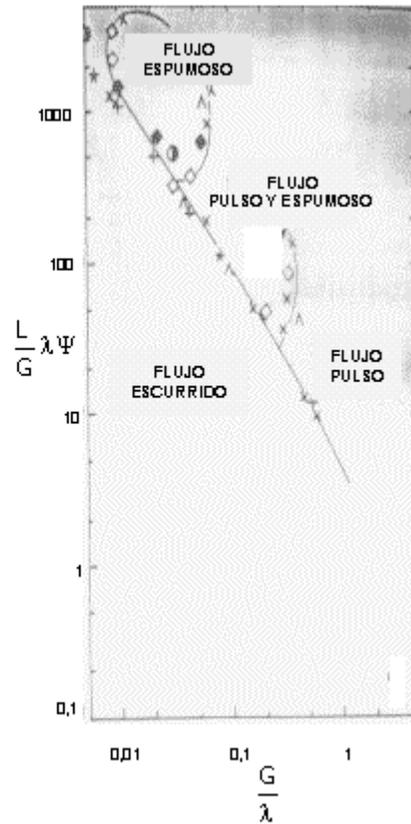


Figura 3.3b.- Diagrama de patrones de flujo para líquidos espumosos.

El método más común para detectar la transición entre diferentes regímenes de flujo, consiste en la observación del patrón de flujo a través de columnas de paredes transparentes. La naturaleza subjetiva de este método ha redundado en la gran variedad de nombres reportados para los diferentes regímenes de flujo y en la incertidumbre de sus límites. Sin embargo, la representación gráfica de los

datos experimentales en forma de mapas de regímenes de flujo es muy útil considerando la carencia de una teoría generalizada aceptable respecto al mecanismo de transición entre los distintos regímenes.

3.2.- Caída de Presión:

La caída de presión específica de las dos fases $\Delta P/z$, es definida como la variación de la presión interna por unidad de longitud del reactor. Éste es un parámetro importante desde el punto de vista del diseño, ya que está relacionado con la energía suministrada al sistema.

Dependiendo de las condiciones de operación, la caída de presión puede variar desde muy pequeños valores en flujo escurrido, a muy altos valores en los regímenes de alta interacción, como lo demuestran los estudios realizados por Midoux *et al.* (1976), Specchia y Baldi (1977), y Talmor (1977), quienes registran que la caída de presión se incrementa cuando las tasas de flujo de gas y líquido aumentan. Sin embargo, aunque la precisión de esta determinación es buena para los flujos escurridos y de burbujas dispersas, no lo es para el flujo pulsante, debido a las importantes variaciones en la caída de presión que se presentan.

Por otra parte, Midoux *et al.* (1976), encontraron que la pérdida de presión para líquidos con tendencia a formar espumas (flujo espumante) puede ser diez veces más grande que para líquidos no espumantes, aunque las tasas de flujo de gas y líquido, y las propiedades físico – químicas sean las mismas para ambos.

En los regímenes de baja interacción, la caída de presión puede ser predicha por una correlación del tipo Ergun, como es el caso del modelo fenomenológico

expuesto por Holub *et al.* (1992,1993) y que se expone a continuación:

$$\Psi_L = \frac{\Delta P}{\rho_L \cdot g \cdot z} + 1 = \left(\frac{\varepsilon_B}{R_L} \right)^3 \cdot \left[\frac{E_1 \cdot \overline{Re}_L}{\overline{Ga}_L} + \frac{E_2 \cdot \overline{Re}_L^2}{\overline{Ga}_L} \right] \quad (3.1a)$$

$$\Psi_G = \frac{\Delta P}{\rho_G \cdot g \cdot z} + 1 = \left(\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_B - R_L} \right)^3 \cdot \left[\frac{E_1 \cdot \overline{Re}_G}{\overline{Ga}_G} + \frac{E_2 \cdot \overline{Re}_G^2}{\overline{Ga}_G} \right] \quad (3.1b)$$

$$\Psi_L = 1 + \frac{\rho_G}{\rho_L} \cdot (\Psi_G - 1) \quad (3.1c)$$

Mientras que para regímenes de alta interacción, una buena precisión se obtiene con la correlación de Al-Dahhan *et al.* (1998), que no es más que un modelo extendido del propuesto por Holub *et al.*, que al incorporar los parámetros f_s y f_v , involucra correcciones para el grado de interacción entre las fases. Nótese que cuando $f_s = f_v = 0$, el modelo se reduce al expuesto anteriormente.

$$\Psi_L = \frac{\Delta P}{\rho_L \cdot g \cdot z} + 1 \quad (3.2a)$$

$$\Psi_G = \frac{\Delta P}{\rho_G \cdot g \cdot z} + 1 \quad (3.2b)$$

$$\Psi_L = \left(\frac{\varepsilon_B}{R_L} \right)^3 \cdot \left[\frac{E_1 \cdot \overline{Re}_L}{\overline{Ga}_L} + \frac{E_2 \cdot \overline{Re}_L^2}{\overline{Ga}_L} \right] + f_s \cdot \left(\frac{-R_L}{R_L} \right) \cdot \left(1 - \frac{\rho_G}{\rho_L} - \Psi_L \right) \quad (3.2c)$$

$$\Psi_G = \left(\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_B - R_L} \right)^3 \cdot \left[\frac{E_1 \cdot \left(\overline{Re}_G - f_v \cdot \left(\frac{-R_L}{R_L} \right) \overline{Re}_i \right)}{\overline{Ga}_G} + \frac{E_2 \cdot \left(\overline{Re}_G - f_v \cdot \left(\frac{-R_L}{R_L} \right) \overline{Re}_i \right)^2}{\overline{Ga}_G} \right] \quad (3.2d)$$

$$\Psi_L = 1 + \frac{\rho_G}{\rho_L} \cdot (\Psi_G - 1) \quad (3.2e)$$

$$Re_i = \frac{v_{i,GL} \cdot d_p \cdot \rho_L}{\mu_L \cdot (\epsilon_B - \epsilon_L)} \quad (3.2f)$$

$$Re_i = \phi_L \cdot \eta_L \quad 0 < \eta_L < 5 \quad (3.2g)$$

$$Re_i = \phi_L \cdot [3,05 + 5 \cdot \ln(\eta_L)] \quad 5 < \eta_L < 30 \quad (3.2h)$$

$$Re_i = \phi_L \cdot [1,05 + 2,5 \cdot \ln(\eta_L)] \quad \eta_L > 30 \quad (3.2i)$$

Donde:

$$\phi_L = \frac{10}{\epsilon_L^{0,75}} \cdot \frac{\rho_G \cdot \mu_L}{\rho_L \cdot \mu_G} \cdot \sqrt{\Psi_L \cdot \overline{Ga}_L \cdot \frac{R_L}{\epsilon_B^3} \cdot \left(1 + f_s \cdot \frac{(-R_L)}{R_L} \cdot \frac{\rho_G}{\rho_L} \cdot \frac{\Psi_G}{\Psi_L}\right)} \quad (3.2j)$$

$$\eta_L = \frac{1}{5 \cdot \epsilon_L^{0,25}} \cdot \sqrt{\Psi_L \cdot \overline{Ga}_L \cdot \left(\frac{R_L}{\epsilon_B}\right)^3 \cdot \left(1 + f_s \cdot \frac{(-R_L)}{R_L} \cdot \frac{\rho_G}{\rho_L} \cdot \frac{\Psi_G}{\Psi_L}\right)} \quad (3.2k)$$

A parte de estos modelos para estimar la caída de presión en reactores *Trickle Bed*, existe una amplia lista de correlaciones empíricas, entre las cuales se pueden mencionar las siguientes:

Tabla 3.1.- Correlaciones para predecir la caída de presión en reactores *trickle bed*.

Correlación:	Expresión:
Ellman <i>et al.</i> (1988):	
<u>Régimen de baja interacción:</u>	
	$\frac{\Delta P \cdot d_h \cdot \rho_G}{2 \cdot z \cdot G^2} = 200 \cdot \left(\frac{\rho_G \cdot \delta_2}{\mu_G} \right)^{1,2} + 85 \cdot \left(\frac{\rho_G \cdot \delta_2}{\mu_G} \right)^{0,5} \quad (3.3a)$
	$\delta_2 = \frac{Re_L^2}{\left(0,001 + Re_L^{1,5} \right)} \quad (3.3b)$
<u>Régimen de alta interacción:</u>	
	$\frac{\Delta P \cdot d_h \cdot \rho_G}{2 \cdot z \cdot G^2} = 6,96 \cdot \left(\frac{\rho_G \cdot \delta_1}{\mu_G} \right)^2 + 53,27 \cdot \left(\frac{\rho_G \cdot \delta_1}{\mu_G} \right)^{1,5} \quad (3.4a)$
	$\delta_1 = \frac{Re_L^{0,25} \cdot We_L^{0,2}}{\left(+ 3,17 \cdot Re_L^{1,65} \cdot We_L^{1,2} \right)^{0,1}} \quad (3.4b)$
Wammes <i>et al.</i> (1991a):	
<u>Régimen de baja interacción:</u>	
	$\frac{\Delta P \cdot d_p}{0,5 \cdot \rho_G \cdot z \cdot v_{s,G}^2} = 155 \cdot \left[\frac{\rho_G \cdot v_{s,G} \cdot d_p \cdot \varepsilon_B}{\mu_G \cdot (1 - \varepsilon_B)} \right]^{-0,37} \cdot \left[\frac{1 - \varepsilon_B}{\varepsilon_B \cdot (1 - \beta_L)} \right] \quad (3.5)$
Larachi <i>et al.</i> (1991):	
<u>Régimen de baja interacción:</u>	
	$\frac{\Delta P \cdot d_h \cdot \rho_G}{2 \cdot z \cdot G^2} = \frac{1}{\left[Re_L \cdot We_L^{0,25} \cdot X_G \right]^{1,5}} \cdot \left[31,3 + \frac{17,3}{\left[Re_L \cdot We_L^{0,25} \cdot X_G \right]^{0,5}} \right] \quad (3.6)$
Larachi <i>et al.</i> (1994):	
<u>Régimen de alta interacción:</u>	
	$\frac{\Delta P \cdot d_h \cdot \rho_G}{2 \cdot z \cdot G^2} = \frac{1}{\left[Re_L \cdot We_L^{0,25} \cdot X_G \right]^{1,5}} \cdot \left[45,6 + \frac{15,9}{\left[Re_L \cdot We_L^{0,25} \cdot X_G \right]^{0,5}} \right] \quad (3.7)$

3.3.- Retención de Líquido y Gas:

La retención de líquido o *holdup* (R_L), se define como el volumen de líquido contenido en una unidad de volumen de la columna, es una medida, aunque aproximada e incompleta, de la efectividad de contacto entre el líquido y el catalizador sólido.

El *holdup* de líquido juega un papel importante en la hidrodinámica y en la transferencia de calor y masa de los reactores *trickle bed*. En las reacciones altamente exotérmicas, el conocimiento del *holdup* de líquido es esencial para evitar la formación de zonas calientes dentro del reactor, y prevenir un posible *runaway*. El *holdup* de líquido también afecta la eficiencia de mojado del catalizador, la cual a su vez afecta la selectividad de la reacción dependiendo si la reacción toma lugar sobre el área mojada solamente, o sobre las áreas seca y mojada del catalizador.

El *holdup* de líquido comprende al líquido retenido internamente en los poros del catalizador, definido como *holdup* interno ($R_{L,int}$), más el que se encuentra por fuera del catalizador ocupando parcialmente el volumen del lecho empacado, definido como *holdup* externo. Este último puede ser dividido en *holdup* estático ($R_{L,st}$) o residual, y en *holdup* dinámico ($R_{L,din}$).

El *holdup* estático esta dado por la fracción de líquido que permanece en el lecho después que este ha sido mojado completamente y drenado, y depende de las propiedades físicas del líquido y, de la forma, tamaño y capacidad de mojado de las partículas; el *holdup* dinámico, es la fracción de líquido recolectado en el

fondo de la columna cuando el líquido es drenado luego de haber sido cerrada súbitamente la alimentación, y se ve afectado por el flujo de gas y líquido, las propiedades físicas de los mismos y las características del empaque

La retención de líquido total, puede ser determinada para partículas porosas y no porosas por método de pesado o a través de una técnica con trazador (Sato *et al.*, 1973; Midoux *et al.*, 1976).

Muchas veces y como se presentará más adelante, las correlaciones que se han desarrollado para estimar el *holdup* de líquido, vienen expresadas en función de la saturación de líquido (β_L), que es un parámetro que mide la cantidad de líquido contenido en el volumen vacío del reactor. La forma de obtener la retención de líquido a partir de la saturación es a partir de la relación con la porosidad del lecho:

$$R_L = \beta_L \cdot \varepsilon_B \quad (3.8)$$

El *holdup* estático, situado alrededor de los puntos de contacto de las partículas, resulta del balance entre las fuerzas capilares y gravitacionales, y es independiente del flujo de gas y, del flujo y viscosidad del líquido. Van Swaaij *et al.* (1969) correlacionaron empíricamente el *holdup* estático como una función del número de Eötvos (Eö):

$$\beta_{L,st} = \frac{1}{\varepsilon_B} \cdot \frac{0,05}{1 + 0,045 \cdot E\ddot{o}} \quad (3.9)$$

Sáez *et al.* (1991) experimentaron con números de Eötvos entre 0,03 y 5, y para este rango propusieron la siguiente correlación:

$$\beta_{L,st} = \frac{1}{\varepsilon_B} \cdot \frac{0,11}{1 + E\ddot{o}} \quad (3.10)$$

Wammes *et al.* (1991b) determinaron el *holdup* estático para agua, etanol y 40% de etilenglicol en agua, en un reactor trickle bed. En su trabajo ellos lograron demostrar que las relaciones anteriores arrojan una buena descripción de la retención estática; mientras que ambas también arrojan errores similares para números de Eötvos en el rango de $1,2 < E\ddot{o} < 3,2$.

Para el cálculo del *holdup* total y dinámico las correlaciones más importantes están listadas a continuación:

Tabla 3.2.- Correlaciones para predecir el *holdup* total y dinámico de líquido en reactores *trickle bed*.

Correlación:	Expresión:
--------------	------------

holdup dinámico:

Specchia y Baldi (1977):

$$0,3 < Re_L < 3000$$

$$0 \leq v_{s,G} \leq 1,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\beta_{L,din} = 3,86 \cdot Re_L^{0,545} \cdot \left(Ga_L \cdot \left(1 + \frac{\Delta P}{\rho_L \cdot g \cdot z} \right) \right)^{-0,42} \cdot \left(\frac{a_v \cdot d_p}{\varepsilon_B} \right)^{0,65} \quad (3.11)$$

Kohler y Richarz (1985):

$$0,3 < Re_L < 3000, Re_G = 0$$

$$\beta_{L,din} = 3,42 \cdot Re_L^{0,53} \cdot Ga_L^{-0,42} \cdot \left(\frac{a_v \cdot d_p}{\varepsilon_B} \right)^{0,65} \quad (3.12)$$

$$0,1 < Re_L < 8, Re_G < 10$$

$$0,1 < P < 1 \text{ MPa}$$

$$\beta_{L,din} = 3,42 \cdot \frac{Re_L^{0,53}}{Re_G^{0,31}} \cdot Ga_L^{-0,42} \cdot \left(\frac{a_v \cdot d_p}{\varepsilon_B} \right)^{0,65} \quad (3.13)$$

Wammes *et al.* (1991b):

$$0 < Re_L < 11, v_{s,G} = 0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\beta_{L,din} = 3,8 \cdot Re_L^{0,36} \cdot Ga_L^{-0,39} \cdot \left(\frac{a_v \cdot d_p}{\varepsilon_B} \right)^{0,65} \quad (3.14)$$

$$2 < Re_L < 55$$

$$0 \leq \rho_G v_{s,G} \leq 25 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\beta_{L,din} = 3,8 \cdot Re_L^{0,55} \cdot \left(Ga_L \cdot \left(1 + \frac{\Delta P}{\rho_L \cdot g \cdot z} \right) \right)^{-0,42} \cdot \left(\frac{a_v \cdot d_p}{\varepsilon_B} \right)^{0,65} \quad (3.15)$$

holdup total:

Larachi *et al.* (1991):

$$0,5 < Re_L < 49$$

$$0,003 < \rho_G \cdot v_{s,G} < 2,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\beta_L = 1 - 10^{-\Gamma} \quad (3.16a)$$

$$\Gamma = 1,22 \cdot \frac{We_L^{0,15}}{X_g \cdot Re_L^{0,20}} \quad (3.16b)$$

Holub *et al.* (1993):

$$0 < \overline{Re}_L < 150$$

$$0 \leq \overline{Re}_G < 1000$$

$$R_L^3 = \left(E_1 \cdot \frac{\overline{Re}_L}{\left(1 + \frac{\Delta P}{\rho_L \cdot g \cdot z} \right) \cdot \overline{Ga}_L} + E_2 \cdot \frac{\overline{Re}_L^2}{\left(1 + \frac{\Delta P}{\rho_L \cdot g \cdot z} \right) \cdot \overline{Ga}_L} \right) \quad (3.17)$$

Como se puede observar en las expresiones de la tabla 2, el *holdup* de líquido es generalmente correlacionado usando el número de Reynolds (Re) y el número de Galileo (Ga). El número de Galileo representa la relación del número de Reynolds al cuadrado con el número de Froude (Fr), el cual es la relación entre las fuerzas asociadas con la energía cinética y las fuerzas asociadas con la aceleración.

3.4.- Contacto Líquido – Sólido:

En los reactores *trickle bed*, como se ha mencionado anteriormente, la fase líquida fluye en forma descendente y co - corriente al gas, sin embargo, dependiendo de varios parámetros el líquido puede cubrir sólo una fracción de la superficie externa de las partículas, especialmente a bajas velocidades superficiales de líquido. Por otra parte, se tiene que la tasa de conversión observada en un reactor trifásico de lecho fijo puede ser afectada por numerosos factores entre los cuales se encuentra precisamente el mojado del catalizador. El efecto del mojado parcial del catalizador ha sido discutido por muchos investigadores (Satterfield, 1975; Colombo *et al.*, 1976; Giannetto *et al.*, 1978; Sicardi *et al.*, 1980; Herskowitz y Smith, 1983; Lazzaroni *et al.*, 1989; Al-Dahhan y Dudukovic, 1995; Tsamatsoulis y Papayannakos, 1996).

De acuerdo a Colombo *et al.* (1976), pueden considerarse dos tipos de mojado de las partículas: mojado externo y mojado interno. La fracción de la superficie externa de la partícula que es efectivamente mojada, es llamada factor de mojado externo ($f_{w_{ext}}$). El volumen interno de las partículas porosas podría llenarse sólo

parcialmente como resultado de varios factores, como es el caso de una pobre distribución de líquido a través del reactor, o la vaporización de un líquido volátil en una reacción altamente exotérmica. La fracción del volumen interno de la partícula lleno de líquido se conoce como factor de mojado interno ($f_{w_{int}}$). Sin embargo, con una distribución razonable de un líquido no volátil y bajo condiciones de estado estacionario, la eficiencia de mojado interna es cercana a la unidad, debido a los efectos de la capilaridad. En la figura 3.4, se pueden apreciar las diferentes estructuras de la retención de líquido y el factor de mojado:

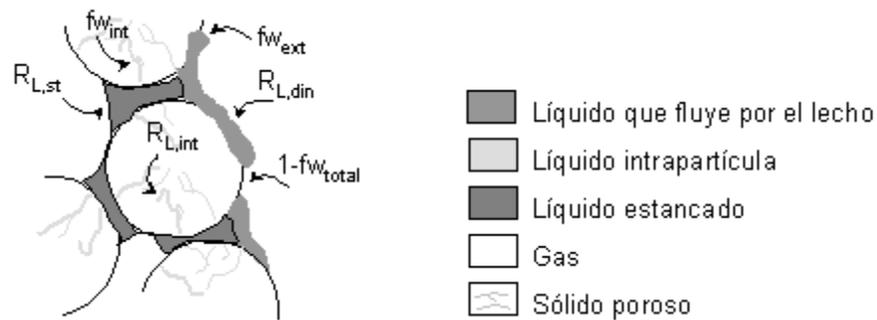


Figura 3.4.- Distribución del flujo de líquido en los reactores *trickle bed*.

El mojado parcial de las partículas en un reactor *trickle bed*, puede aumentar o reducir la velocidad global de reacción, la cual depende de la naturaleza de los reactivos limitantes que pueden estar presentes en una o ambas fases. Cuando los reactivos se encuentran en la fase líquida, el área de transferencia de masa líquido – sólido y la superficie activa del catalizador decrecen con la reducción del mojado externo e interno de las partículas de relleno, causando una caída de la velocidad de reacción. En sistemas donde los reactivos gaseosos son los

limitantes, la disminución del mojado del catalizador aumenta la velocidad de reacción.

Las técnicas experimentales utilizadas para determinar el factor de mojado, son generalmente de dos tipos: las que utilizan métodos físicos y las que utilizan métodos químicos. Algunas técnicas que utilizan métodos físicos se basan en mediciones tales como fotografías o determinación de la conductividad eléctrica para estimar factores de mojado locales, sin embargo, esto no es muy conveniente ya que a través de esta técnica se obtienen áreas interfaciales locales, y en un reactor *trickle bed* el área interfacial se forma y se rompe constantemente. Otra técnica física utilizada es el llamado método del trazador que ofrece resultados globales del factor de mojado. Esta técnica se basa en las curvas de respuesta del reactor después de haber introducido una perturbación en la concentración de entrada de un trazador químico, arrojando como resultado constantes cinéticas de reacción o difusividades aparentes; estas respuestas se traducen en una relación entre difusividad aparente del trazador en las partículas porosas del lecho y la difusividad obtenida con el trazador en presencia total del líquido. Las técnicas experimentales que utilizan métodos químicos se basan en el estudio de reacciones químicas, y están fundamentadas en la teoría de disolución con reacción química; estos métodos químicos permiten el cálculo de áreas interfaciales totales.

Satterfield (1975) destaca que la eficiencia de mojado depende directamente de la velocidad superficial del líquido y que además aumenta con la retención.

Colombo *et al.* (1976) determinaron la eficiencia de mojado interna y externa a partir del análisis de las curvas de respuesta para un escalón invertido en la concentración de entrada del trazador, encontrando que el mojado interno de las partículas de catalizador es prácticamente total, aún a bajas tasas de flujo de líquido, siempre y cuando no ocurra mala distribución de líquido y reacciones muy exotérmicas; mientras que el mojado externo, calculado a partir de la relación:

$$f_{w,ext} = \frac{k_{Ra}}{k_{Rv}} \quad (3.18)$$

tiende a ser completo al aumentar el flujo de líquido, y depende del tamaño del empaque y de la difusividad molecular del reactante; (k_{Ra} y k_{Rv} son las constantes de reacción de primer orden aparente y verdadera, respectivamente).

Investigaciones realizadas por otros autores, muestran que la carga mínima de líquido para el mojado completo de la superficie del empaque depende, de la mojabilidad del sólido, y de la tensión superficial y la viscosidad del líquido. En una superficie con buena mojabilidad, pequeñas cargas de líquido fluyen sobre el empaque en forma de película, bañándolo mucho mejor que cuando la superficie tiene poca mojabilidad, donde el líquido tiende a escurrir sobre el empaque. Una tensión superficial de líquido pequeña o alta viscosidad de líquido conducen a la formación de flujo en forma de película (en régimen de baja interacción), lo cual también incrementa el factor de mojado (Hofmann, 1975).

Las investigaciones realizadas por Onda *et al.* (1967) y Puranik y Vogelpohl (1974), sobre lechos empacados con partículas no porosas, muestran como el

área superficial del empaque que es mojada por el líquido depende de las propiedades del líquido y de su flujo. Onda *et al.* (1967) correlacionaron sus resultados como:

$$f_{w,ext} = 1 - \exp \left[-1,36 \cdot Ga_L^{0,05} \cdot We_L^{0,2} \cdot \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L} \right)^{0,75} \right] \quad (3.19)$$

y Puranik y Vogelpohl (1974) como:

$$f_{w,ext} = 1,05 \cdot Re_L^{0,047} \cdot We_L^{0,135} \cdot \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L} \right)^{0,206} \quad (3.20)$$

donde σ_c , es la tensión superficial crítica del material de construcción del relleno.

El factor de mojado externo calculado de los estudios de Colombo *et al.* (1976) y Mills y Dudukovic (1981), junto con los valores del factor de mojado externo reportado por Herskowitz *et al.* (1979), fueron correlacionados por Mills y Dudukovic como una función de los números de Reynolds, Weber y Froude:

$$f_{w,ext} = \tanh \left[0,664 \cdot Re_L^{0,333} \cdot Fr_L^{0,195} \cdot We_L^{-0,171} \cdot \left(\frac{a_p \cdot d_p^2}{\varepsilon_B} \right)^{-0,0615} \right] \quad (3.21)$$

Esta correlación está basada en datos que incorporan pocos puntos. Sin embargo, una comparación de los valores de f_w predichos por esta ecuación, con los valores publicados por Mata y Smith (1981) muestran discrepancias significativas a bajas tasas de líquido, pero buena concordancia a altas.

El-Hisnawi *et al.* (1981, 1982) plantearon una correlación para estimar la fracción de mojado externa del catalizador, basada en los números

adimensionales de Reynolds y Galileo, dicha correlación se recomienda para lechos catalíticos con porosidades pequeñas en reactores *trickle bed*:

$$f_w = 1,617 \cdot \text{Re}_L^{0,1461} \cdot \text{Ga}_L^{-0,0711} \quad (3.22)$$

Lakota y Levec (1990), definen la eficiencia de mojado como la relación del coeficiente volumétrico de transferencia de masa en flujo bifásico y el coeficiente volumétrico de transferencia de masa cuando fluye únicamente líquido a la misma velocidad intrínseca de líquido:

$$f_{w,\text{ext}} = \frac{a_{w,2\text{-fases}}}{a_{w,1\text{-fase}}} \quad (3.23)$$

Al-Dahhan y Dudukovic (1995) correlacionaron los valores experimentales del factor de mojado, obtenido a altas presiones a través de la técnica del trazador, con las condiciones de operación del reactor, obteniendo:

$$f_w = 1,104 \cdot \text{Re}_L^{1/3} \cdot \left[\frac{1 + \left(\frac{\Delta P / z}{\rho_L \cdot g} \right)}{\text{Ga}_L} \right]^{1/9} \quad (3.24)$$

3.5.- Distribución Radial de Líquido:

Para el correcto diseño de un reactor *trickle bed*, es esencial tener una buena distribución radial de líquido, en la que todas las partículas de catalizador sean efectivamente mojadas. Este parámetro es particularmente importante para los reactores a escala laboratorio, donde tanto el flujo de líquido como la longitud del lecho son pequeños. Hay tres aspectos importantes de la distribución de líquido, que deben ser considerados:

1.- La profundidad del lecho debe ser tal, que se pueda alcanzar la distribución de líquido de equilibrio (esta es, la distribución que no cambia con la profundidad del lecho). Esta longitud del lecho depende de los flujos de gas y líquido, las propiedades físicas del líquido, tamaño y forma de la partícula, diámetro de la columna y especialmente de la distribución de la alimentación en el tope del lecho empacado.

2.- La distribución de equilibrio del líquido, depende de los flujos de gas y líquido, propiedades físicas del líquido y, tamaño y forma de la partícula. Una distribución inapropiada del líquido resulta en un uso no – óptimo del catalizador, una desactivación rápida de una parte del lecho catalítico y en una inestabilidad térmica dentro del reactor. El método de empacamiento de las partículas catalíticas, particularmente las de forma cilíndricas extrudadas, afectan la distribución de líquido en los reactores *trickle bed*. Ng y Chu (1987), y Al-Dahhan, Wu y Dudukovic (1995), reportan que aunque la distribución de líquido uniforme, se alcance a nivel del distribuidor dentro del reactor, significantes desviaciones, canalizaciones y/o segregaciones, podrían ocurrir debido a la inapropiada forma en que las que las partículas de relleno y catalizador son empacadas.

3.- El flujo de pared, (que es definido para los reactores *trickle bed* por Kundu *et al.* (2001), como el exceso de flujo de líquido adyacente a las paredes del reactor), afecta directamente el desempeño de los reactores *trickle bed*, ya que permite la disminución de la velocidad de reacción debido a que la pared no es catalíticamente activa. Las fases gas y líquido, tienden a fluir hacia las paredes del

reactor, debido a que la fracción vacía del lecho es mayor cerca de las paredes del mismo. Este fenómeno depende principalmente de las velocidades superficiales de líquido y gas, de la relación entre el diámetro del reactor y el diámetro de partícula, de las propiedades físico - químicas del medio de reacción (densidad, viscosidad y tensión superficial) y, de la mojabilidad, porosidad, forma y orientación de las partículas catalíticas.

La influencia de los diferentes parámetros mencionados, sobre la distribución de líquido dentro de reactor, ha sido estudiada en los trabajos de: Snow y Grosboll (1977), Herskowitz y Smith (1978), Lutran *et al.* (1991), Tukac y Hanika (1992), Moller *et al.* (1996) y Kundu *et al.* (2001) entre otros. Sin embargo, existe muy poca información a cerca de la distribución de flujo en reactores comerciales.

3.6.- Transferencia de Masa Gas – Líquido:

En el trabajo presentado por Goto *et al.* (1975), se hace referencia a tres resistencias de transporte importantes en los reactores *trickle bed*: gas – líquido, líquido – partícula e intrapartícula. Como en el modelo que se propone se trata el problema desde el punto de vista macroscópico, se hace mayor referencia a la transferencia en la interfase gas – líquido. En la figura que se muestra a continuación, se presenta una muestra gráfica de ésta resistencia:

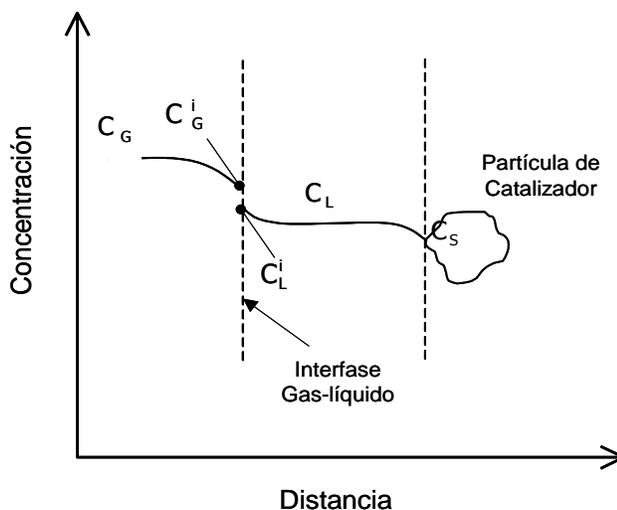


Figura 3.5.- Perfiles de concentración en un reactor *trickle bed*.

Para la transferencia de masa en estado estacionario, la rapidez con la cual un compuesto alcanza la interfase gas - líquido, debe ser igual a aquélla con la cual se difunde en la otra fase, de forma tal que no haya acumulación o agotamiento de dicho compuesto en la interfase. Las diferencias en las concentraciones entre las fases, se consideran como las fuerzas motrices para la transferencia de masa, por lo tanto, el flujo de un compuesto se puede escribir en función de los coeficientes de transferencia de masa respecto a cada fase y de los cambios de concentración apropiados para cada una.

Considerando que k_L y k_G , son los coeficientes de transferencia de masa aplicables en forma local para las fases líquido y gas respectivamente, y a_{LG} es el área de contacto interfacial entre el gas y el líquido por unidad de volumen de reactor, se tiene que el flujo molar de compuestos en la interfase se puede expresar de acuerdo a la siguiente expresión basada en la teoría de la doble

película, en donde el superíndice i se refiere a la interfase:

$$N_A = k_G a_{LG} \cdot (C_{A,G} - C_{A,G}^i) = k_L a_{LG} \cdot (C_{A,L}^i - C_{A,L}) \quad (3.25)$$

Si se supone que es aplicable la Ley de Henry, se tiene que las concentraciones en la interfase están en equilibrio:

$$C_{A,G}^i = H_A \cdot C_{A,L}^i \quad (3.26)$$

donde H_A es la constante de la Ley de Henry.

En determinaciones experimentales de la rapidez de transferencia de masa, generalmente es posible determinar, por muestreo y análisis, las concentraciones de soluto en la masa total de los fluidos. Sin embargo, el muestreo adecuado de los fluidos en la interfase es generalmente imposible, puesto que la mayor parte de las diferencias de concentración, como $C_{A,G} - C_{A,G}^i$, tienen lugar en distancias extremadamente pequeñas. Un aparato de muestreo resultaría tan grande en comparación con esta distancia que sería imposible acercarse lo suficiente a la interfase. Por tanto, el muestreo y el análisis proporcionarán valores de $C_{A,G}$ y $C_{A,L}$, pero no de $C_{A,G}^i$ y $C_{A,L}^i$. En estas circunstancias, sólo puede determinarse un efecto global en función de las concentraciones en la masa principal.

Otra forma de expresar el flujo molar de una fase a otra es a través de la utilización del concepto de los coeficientes globales de transferencia de masa:

$$N_A = K_G a_{LG} \cdot (C_{A,G} - C_{A,G}^e) = K_L a_{LG} \cdot (C_{A,L}^e - C_{A,L}) \quad (3.27)$$

donde K_G y K_L son los coeficientes globales en cada fase y $C_{A,G}^e$ y $C_{A,L}^e$ son las

concentraciones en fase gas y líquido que están en equilibrio con las correspondientes concentraciones en los senos del líquido y gas respectivamente.

Similarmente se puede escribir:

$$C_{A,G}^e = H_A \cdot C_{A,L} \quad (3.28)$$

$$C_{A,L}^e = \frac{C_{A,G}}{H_A} \quad (3.29)$$

Combinando estas ecuaciones (3.25 – 3.28), se obtienen las siguientes relaciones:

$$C_{A,G} - C_{A,G}^e = (C_{A,G} - C_{A,G}^i) + (C_{A,G}^i - C_{A,G}^e) = (C_{A,G} - C_{A,G}^i) + H_A \cdot (C_{A,L}^i - C_{A,L}) \quad (3.30)$$

Sustituyendo las diferencias de concentración por sus equivalentes (flux / coeficiente), dados por las ecuaciones 3.24 y 3.26, se obtienen las relaciones entre los coeficientes de transferencia de masa para cada fase por separado; el coeficiente global tendrá la forma de una suma de resistencias (de aquí el término de teoría de “doble película o doble resistencia”).

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H_A}{k_L} \quad (3.31)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{H_A \cdot k_G} + \frac{1}{k_L} \quad (3.32)$$

Suponiendo que los valores numéricos de k_L y k_G son aproximadamente iguales, se puede demostrar fácilmente la importancia del valor de la constante de la ley de Henry. Si H_A tiene un valor pequeño, en el equilibrio sólo una pequeña concentración de A en el gas proporciona una concentración muy grande en el

líquido (el soluto A es muy soluble en el líquido), entonces el término H_A/k_L en la ecuación 3.30 se vuelve poco importante, la resistencia principal se representa por $1/k_G$ y se dice que la rapidez de transferencia de masa está controlada por la fase gaseosa. Llevando al extremo lo anterior se tiene:

$$\frac{1}{K_G} \approx \frac{1}{k_G} \quad (3.33)$$

$$\text{ó } (C_{A,G} - C_{A,G}^e) \approx (C_{A,G} - C_{A,G}^i) \quad (3.34)$$

En estas circunstancias, ni los cambios muy grandes en el porcentaje de k_L afectarán significativamente a K_G , y será más adecuado dirigir los esfuerzos al aumento de la rapidez de transferencia de masa mediante la disminución de la resistencia de la fase gaseosa. Inversamente, cuando H_A es muy grande (el soluto A es relativamente insoluble en el líquido), con k_L y k_G casi iguales, el primer término del lado derecho de la ecuación 3.31, se vuelve poco importante y la resistencia principal a la transferencia de masa se presenta dentro del líquido; entonces se dice que éste controla la rapidez. Finalmente, se tiene:

$$\frac{1}{K_L} \approx \frac{1}{k_L} \quad (3.35)$$

$$\text{ó } (C_{A,L}^e - C_{A,L}) \approx (C_{A,L}^i - C_{A,L}) \quad (3.36)$$

En estos casos, los esfuerzos para efectuar cambios grandes en la rapidez de transferencia de masa se deben dirigir a las condiciones que modifican el coeficiente del líquido k_L .

Como se puede observar, los coeficientes globales son más sencillos de usar,

en comparación con los coeficientes locales, debido a que no es necesaria la determinación de las composiciones interfaciales.

En los reactores *trickle bed*, la fase gaseosa es generalmente o un compuesto con alto porcentaje de pureza (como es el caso en los procesos de hidrogenación), o un gas ligeramente soluble (como en los procesos de oxidación); por lo que el coeficiente de transferencia de masa gas – líquido con mayor influencia e importancia es el $k_L \cdot a_{LG}$. En este sentido, Turek y Lange (1981), exponen que en la mayoría de los casos de transferencia de masa gas – líquido, donde el reactante gaseoso está en exceso estequiométrico y/o tiene poca solubilidad en el líquido, puede postularse que no hay una resistencia significativa en la película gaseosa de la interfase gas – líquido.

Por otra parte Goto *et al.* (1977), muestran que los coeficientes de transferencia de masa local $k_G \cdot a_{LG}$ y $k_L \cdot a_{LG}$ son aproximadamente un orden de magnitud diferentes, por lo que el valor de la constante de Henry, determina la importancia relativa de las resistencias en las fases gas y líquido. Para gases poco solubles como el hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, los valores de la constante de Henry son mucho mayores que la unidad, por lo que según la expresión 3.32, $K_L \cdot a_{LG}$ es aproximadamente igual a $k_L \cdot a_{LG}$.

Los coeficientes de transferencia de masa son difíciles de determinar experimentalmente, por lo que normalmente son estimados por correlaciones. Según Gianetto y Specchia (1992), existen pocos trabajos que consideran el caso cocorriente en la determinación del coeficiente de transferencia de masa local del

lado del gas, ya que en la mayoría de los estudios debido al tipo de proceso analizado, se emplean los coeficientes de transferencia de masa del lado del líquido, predichos a través de correlaciones obtenidas con experimentación en sistemas de absorción de gases como CO₂ y amoníaco en soluciones acuosas. Por esta razón, las correlaciones deben ser empleadas con cuidado ya que se obtienen en equipos a escala laboratorio y con sistemas distintos a los empleados comercialmente.

En este sentido Reiss (1967), Yaïci (1985) y Wild *et al.* (1992) proponen las siguientes correlaciones, para determinar coeficientes locales de transferencia de masa en el gas.

Tabla 3.3.- Correlaciones para predecir el coeficiente de transferencia de masa local del lado del gas.

Correlación:	Expresión:
Reiss (1967):	
	$k_G a_{LG} = 2 + 0,91 \cdot \epsilon_g^{\frac{2}{3}} \quad (3.37)$
	$E_g = v_{s,G} \cdot \left(\frac{\Delta P}{z} \right), \text{ en } \frac{\text{ft} \cdot \text{lbf}}{\text{s} \cdot \text{ft}^3} \quad (3.38)$
Yaïci (1985):	
	$k_G a_{LG} = 0,049 \cdot \frac{D_{i,G} \cdot a_v}{d_p} \cdot \epsilon_v \cdot d_p^{0,015} \cdot Re_G^{1,08} \cdot Re_L^{0,2} \cdot Sc_{i,G}^{0,5} \cdot \left(\frac{d_p}{d_c} \right)^{0,72} \quad (3.39)$

Wild *et al.* (1992):

Régimen de baja interacción:

$$k_{G}a_{LG} = 0,067 \cdot \frac{D_{i,G}}{d_h^2} \cdot \left[X_G^{0,5} \cdot Re_L^{0,8} \cdot We_G^{0,2} \cdot Sc_{i,G}^{0,5} \cdot \left(\frac{a_v \cdot d_h}{1 - \varepsilon_B} \right)^{0,25} \right]^{1,1} \quad (3.40)$$

Régimen de alta interacción y transición:

$$k_{G}a_{LG} = 0,123 \cdot \frac{D_{i,G}}{d_h^2} \cdot \left[X_G^{0,5} \cdot Re_L^{0,8} \cdot We_G^{0,3} \cdot Sc_{i,G}^{0,5} \cdot \left(\frac{a_v \cdot d_h}{1 - \varepsilon_B} \right)^{0,25} \right]^{0,9} \quad (3.41)$$

Régimen de alta interacción:

$$k_{G}a_{LG} = 0,45 \cdot \frac{D_{i,G}}{d_h^2} \cdot \left[X_G^{0,5} \cdot Re_L^{0,8} \cdot We_G^{0,2} \cdot Sc_{i,G}^{0,5} \cdot \left(\frac{a_v \cdot d_h}{1 - \varepsilon_B} \right)^{0,25} \right]^{1,3} \quad (3.42)$$

Por otra parte, Biardi y Baldi (1999), sugieren que para reactores *trickle bed* operados a bajas velocidades de líquido ($0,05 - 0,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$), las correlaciones para calcular $k_L \cdot a_{LG}$ de Goto y Smith (1975) y Turek y Lange (1981) pueden ser empleadas. Ambas correlaciones dependen principalmente de las propiedades físicas y de la velocidad del flujo de líquido, así como también del coeficiente de difusión molecular del componente transferido. Las correlaciones referidas son respectivamente:

$$\frac{k_L a_{LG}}{D_{i,L}} = \alpha_1 \cdot \left(\frac{L}{\mu_L} \right)^{\alpha_2} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_{i,L}} \right)^{0,5} \quad (3.43)$$

$$\frac{k_L a_{LG}}{D_{i,L}} = 16,8 \cdot Ga_L^{-0,22} \cdot Re_L^{0,25} \cdot Sc_{i,L}^{0,5} \quad (3.44)$$

Los valores de α_1 y α_2 en la correlación de Goto y Smith (1975), dependen del diámetro de la partícula, y están entre 2,8 y 7,8, y entre 0,39 y 0,40 respectivamente.

Wild *et al.* (1992), presentan correlaciones para los regímenes de baja y alta interacción, y para el régimen de transición. Estas correlaciones fueron obtenidas empíricamente para presiones atmosféricas. A continuación se presentan cada una de ellas respectivamente:

$$\frac{k_L a_{LG} \cdot d_h^2}{D_{i,L}} = 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot \left[X_G^{1/4} \cdot Re_L^{1/5} \cdot We_L^{1/5} \cdot Sc_{i,L}^{1/2} \cdot \left(\frac{a_v \cdot d_h}{1 - \varepsilon_B} \right)^{1/4} \right]^{3,4} \quad (3.45)$$

$$\frac{k_L a_{LG} \cdot d_h^2}{D_{i,L}} = 0,45 \cdot \left[X_G^{1/2} \cdot Re_L^{4/5} \cdot We_L^{1/5} \cdot Sc_{i,L}^{1/2} \cdot \left(\frac{a_v \cdot d_h}{1 - \varepsilon_B} \right)^{1/4} \right]^{1,3} \quad (3.46)$$

$$\frac{k_L a_{LG} \cdot d_h^2}{D_{i,L}} = 0,091 \cdot \left[X_G^{1/4} \cdot Re_L^{1/5} \cdot We_L^{1/5} \cdot Sc_{i,L}^{3/10} \cdot \left(\frac{a_v \cdot d_h}{1 - \varepsilon_B} \right)^{1/4} \right]^{3,8} \quad (3.47)$$

En los reactores *trickle bed*, las resistencias a la transferencia de masa gas – líquido, tienen un efecto determinante en el desempeño global del reactor. Por consiguiente, una acertada estimación de estos coeficientes de transferencia de masa es importante para lograr un buen diseño del reactor y su posterior escalamiento.

La velocidad de transferencia de masa de reactantes y productos, desde el líquido hasta la superficie del catalizador es muy importantes y necesita ser considerada al evaluar el desempeño de los reactores *trickle bed*. Por esta razón,

el coeficiente de transferencia de masa volumétrico k_{SaLS} es un importante parámetro en el momento de diseñar y escalar el reactor. Desafortunadamente, el valor de dicho coeficiente es difícil predecirlo *a priori*.

Muchas correlaciones empíricas han sido reportadas para predecir el coeficiente k_{SaLS} ; sin embargo, todos los estudios han sido realizados a presiones atmosféricas y los procesos industriales son operados a altas presiones. En tal sentido Al-Dahhan *et al.* (1997), llevaron a cabo estudios para verificar la aplicabilidad de las correlaciones obtenidas hasta ahora, en procesos operados a altas presiones; estos llegaron a la conclusión que como las correlaciones dependen de parámetros que se ven afectados por la presión (retención de líquido, factor de mojado, caída de presión, densidad del gas, área interfacial gas - líquido, etc.), y como las correlaciones fueron derivadas a partir de datos obtenidos a presión atmosférica, existen discrepancias entre las correlaciones, y sugieren nuevas experimentaciones para deducir nuevas correlaciones aplicables en rangos de operaciones de presiones más elevadas.

3.7.- Transferencia de Calor:

Biardi y Baldi (1999), exponen que en los reactores *trickle bed*, los efectos del calor generado por la reacción, sobre el desempeño del reactor deben ser considerados en tres niveles:

- Gradiente de temperatura intrapartícula;
- Transporte de calor en la interfase sólido – líquido;
- Distribución de temperatura en el reactor.

El gradiente de temperatura intrapartícula depende de dos parámetros: el número de Prater y el número de Arrhenius, los cuales son respectivamente:

$$\beta = \frac{c_{As} \cdot \left(\frac{\Delta H_r}{R \cdot T_s} \right) D_{eff}}{\lambda_{eff} \cdot T_s} \quad (3.48)$$

$$\gamma = \frac{E}{R \cdot T_s} \quad (3.49)$$

Por otra parte, la diferencia de temperatura entre el sólido y el fluido está gobernada por el número de Biot de la partícula:

$$Bi_p = \frac{h_s \cdot d_p}{\lambda_{eff}} \quad (3.50)$$

Baldi *et al.* (1986), demostraron que el gradiente de temperatura dentro de partículas cuyos poros se encuentran llenos de líquido, es casi despreciable debido al bajo valor de D_{eff} (difusividad intrapartícula), y al relativamente alto valor de λ_{eff} (conductividad térmica intrapartícula). Además, agregaron que si las partículas están en contacto con el líquido que fluye a través del lecho, el número de Biot de las mismas es bastante alto, debido a que el coeficiente de transferencia de calor tiene también un valor considerablemente alto. Esto significa que si las partículas están eventualmente y efectivamente mojadas, no hay gradiente de temperatura y la reacción al nivel de la partícula se lleva a cabo isotérmicamente.

Sin embargo, Biardi y Baldi (1999), señalan que a bajas velocidades de líquido, la inestabilidad térmica puede tomar lugar en los reactores *trickle bed*, debido a la desigual distribución de líquido a escala de la partícula. Mills y

Dudukovic (1981), describen ésta inestabilidad térmica de la siguiente manera: en las zonas de poca irrigación, donde hay tapones de líquido estancados, se produce un incremento de la temperatura que provoca la evaporación del escaso líquido presente. Esto causa una reducción en la capacidad de las partículas de transferir calor y aumenta el área disponible para que el gas reaccione, por lo que se produce un incremento en la velocidad de reacción de la fase gaseosa, lo que continúa favoreciendo el aumento de temperatura y evaporación de líquido en los poros del catalizador en zonas adyacentes. Estas zonas calientes, se generan y se pueden extender por todo el reactor, bajo condiciones particulares de operación. Este fenómeno ha sido observado por Germain *et al.* (1974) y Hanika *et al.* (1976, 1981).

Una vaporización excesiva de líquido puede provocar transición de un sistema de reacción líquido – sólido a un sistema gas – sólido (Hanika *et al.*, 1976). Esta transición no es recomendable ya que genera aumentos considerables de temperatura en el reactor, zonas de acumulación de calor, sobrecalentamiento del catalizador y posible desactivación y sinterización del mismo, además podrían favorecerse reacciones colaterales no deseables. El grado de vaporización es controlado ajustando la relación de los flujos de gas y líquido a la entrada del reactor, de tal manera que el flujo másico del solvente volátil sea sutilmente mayor que el que se evapora debido al calor de reacción.

En el caso de reacciones altamente exotérmicas, el control de temperatura se logra recirculando una parte del flujo de líquido de salida (previamente enfriado), a

la entrada o a lo largo del reactor. Sin embargo, por este método los reactantes líquidos son diluidos y la velocidad de reacción decrece. Por esta razón, la inyección de reactantes gaseosos de enfriamiento a lo largo del reactor, podría resultar en una alternativa mejor; pero como la capacidad calorífica del gas es baja, éste método solo puede ser utilizado en condiciones medianas de calor de reacción. Otro método menos frecuente debido a los costos, aunque muy eficiente, es el interenfriamiento de los fluidos entre dos secciones del reactor por intercambiadores de calor.

En vista de esto, Mills y Duducovic (1981) señalan que es importante operar los reactores de lecho mojado con una buena distribución de líquido y con partículas completamente mojadas.

3.8.- Velocidades de Reacción:

Para poder llevar a cabo la reacción química en un reactor *trickle bed* es necesario que los reactantes se localicen simultáneamente sobre la superficie activa del catalizador. A continuación se presenta un diagrama esquemático de la localización de la superficie catalítica dentro del reactor.



Figura 3.6.- Esquema de un reactor empacado con un lecho catalítico.

En las reacciones en fase fluida catalizadas por sólidos, por lo general, hay que considerar las siguientes siete etapas: (1) transferencia de masa por difusión de la o las especies reaccionantes desde el seno de la fase (gas o líquido) hasta la superficie externa del catalizador; (2) difusión de los reactivos desde la boca del poro hasta las cercanías de la superficie interna del catalizador; (3) quimiadsorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie catalítica; (4) reacción química entre los reactivos adsorbidos o entre un reactivo adsorbido y moléculas en fase fluida que chocan contra la superficie; (5) desorción de los productos de la superficie catalítica; (6) difusión de los productos desde el interior del *pellet* hasta la boca del poro en la superficie externa; y (7) difusión de los productos hasta el seno del fluido.

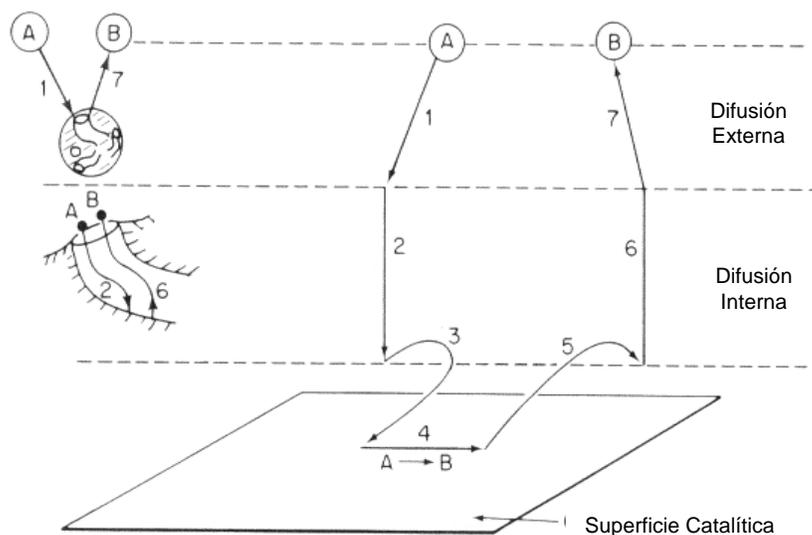


Figura 3.7.- Pasos en una reacción catalítica heterogénea.

Cuando los pasos de difusión (1, 2, 6 y 7) son muy rápidos comparados con los pasos de adsorción, reacción y desorción, las concentraciones en los sitios cercanos a los puntos activos del catalizador son indistinguibles de las medidas en el seno del líquido. En este caso, los pasos de transferencia de masa no afectan la velocidad global de reacción. Si por el contrario, los pasos de adsorción, reacción y desorción son más rápidos comparados con los de transferencia de masa, entonces en ese caso el transporte de masa afecta la velocidad de reacción.

Si se considera que la etapa 4, donde ocurre la reacción química es entre especies quimiadsorbidas sobre la superficie, se dice que la reacción se produce según el mecanismo de Langmuir – Hinshelwood; mientras que si la reacción química involucra una especie quimiadsorbida y una en la fase del fluido, el mecanismo se denomina de Rideal - Eley. Los mecanismos del primer tipo son más comunes que los de Rideal - Eley.

Sedriks y Kenney (1973), Goto *et al.* (1981), Ishigaki y Goto (1999) y otros han estudiado la velocidad global de reacción en reactores trifásicos gas – líquido – sólido, y a partir de sus resultados se han propuesto tres modelos basados en el mojado parcial del lecho catalítico.

Un modelo propone que la velocidad global de reacción se ve solamente afectada por la reacción que se lleva a cabo en la fase líquida. En éste modelo, basándose en los trabajos de Colombo *et al.* (1976), se asume que el volumen interno del poro catalítico (aún no estando mojado exteriormente), está completamente lleno de líquido debido a las fuerzas capilares, por lo que la

velocidad global de reacción se aproxima a la suma de las contribuciones de la superficie externa mojada y la no mojada, utilizando el factor de mojado del catalizador como un factor de peso:

$$r_{\text{Global},i} = f_W \cdot r_{L,i} \left(C_{i,L} \right) + \left(1 - f_W \right) \cdot r_{L,i} \left(C_{i,L}^e \right) \quad (3.51)$$

El segundo término en la ecuación (3.51) corresponde a la velocidad de reacción en la superficie externa no mojada, donde la concentración superficial puede aproximarse generalmente a la concentración en el líquido que está en equilibrio líquido – vapor; esto es posible ya que la resistencia a la transferencia de masa gas – sólido puede ser asumida insignificante.

Otro modelo de mojado parcial asume a parte de la zona completamente mojada, la presencia de una parte completamente seca en el lecho catalítico, en donde se lleva a cabo la reacción en fase gaseosa, por lo que dicha reacción también afecta la velocidad global de reacción. La zona seca podría aparecer por ejemplo como resultado de la vaporización parcial de componentes volátiles en el líquido, provocada por la transferencia de calor en la interfase gas – sólido en reacciones altamente exotérmicas. Sedriks y Kenney (1973) propusieron a partir de aquí, la siguiente expresión para la velocidad global de reacción.

$$r_{\text{Global},i} = f_W \cdot r_{L,i} \left(C_{i,L} \right) + \left(1 - f_W \right) \cdot r_{G,i} \left(C_{i,G} \right) \quad (3.52)$$

Recientemente, Ishigaki y Goto (1999), establecieron un tercer modelo basado en tres posibles estados de mojado del lecho catalítico, el cual de acuerdo a lo que proponen puede constar de: partículas internamente mojadas que pueden estar parcialmente mojadas superficialmente, y partículas completamente secas como

ilustra la figura 3.8.

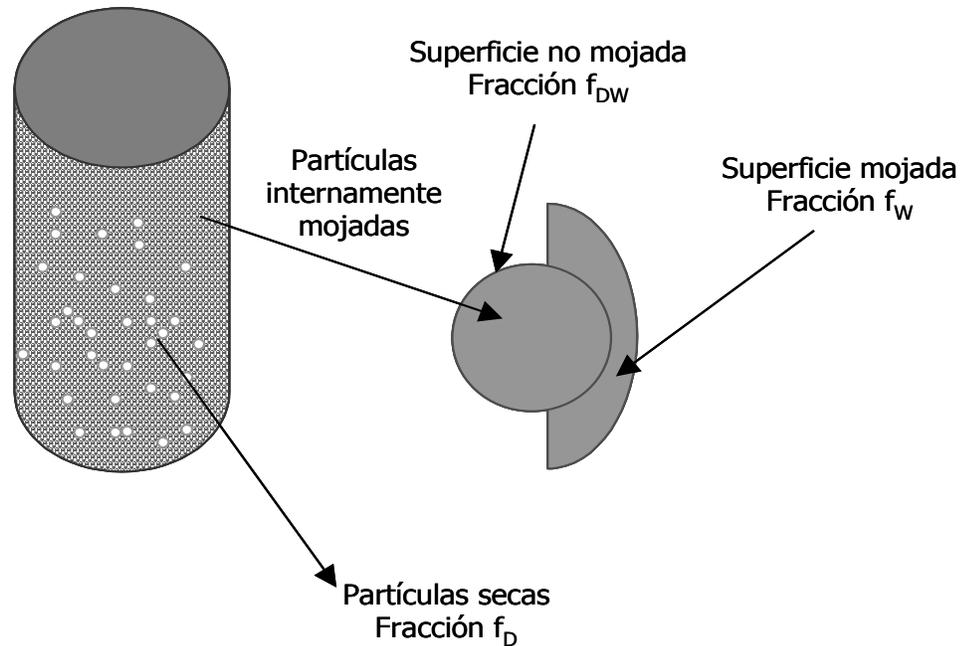


Figura 3.8.- Modelo de Ishigaki y Goto (1999), para establecer los estados de mojado del lecho catalítico en un reactor trickle bed.

Las fracciones mojadas y no mojadas de las partículas internamente mojadas son definidas como f_W y f_{DW} , respectivamente; las fracciones completamente secas como f_D . En este caso la velocidad global de reacción es expresada como:

$$r_{Global,i} = f_W \cdot r_{L,i} \left(C_{i,L} \right) + f_{DW} \cdot r_{L,i} \left(C_{i,L}^e \right) + f_D \cdot r_{G,i} \left(C_{i,G}^e \right) \quad (3.53)$$

donde:

$$f_W + f_{DW} + f_D = 1 \quad (3.54)$$

En este tercer modelo, la fracción de mojado f_W se obtiene a partir de las correlaciones existentes (en el caso del trabajo de Ishigaki y Goto, se utilizó la de

Mills y Dudukovic, 1981), mientras que las fracciones restantes se obtienen experimentalmente.

El concepto de una velocidad global de reacción en función de una sola fase, no es particularmente útil en el diseño de reactores multifásicos cuando hay dos o más fases en flujo continuo. Esto se debe a que una velocidad global expresada en términos de las propiedades del seno de una de las fases, no describe lo que está ocurriendo en la otra fase también en movimiento. Por tal razón, Smith (1981) expone que para efectos de diseño es más conveniente escribir directamente las ecuaciones de conservación para cada fase fluyendo, como es el caso de los dos últimos modelos expuestos.

IV. REACTORES TRICKLE BED – MODELO MATEMÁTICO

Con el objeto de poder evaluar los efectos de diferentes variables de operación como temperatura, presión, relación H_2 / Carga y LHSV entre otras, sobre el rendimiento obtenido en los reactores *trickle bed* utilizados en la hidrodesulfurización del *diesel* y VGO, se construyó un modelo matemático que permite simular el desempeño de dichos reactores.

Para la construcción del modelo fueron realizadas las siguientes suposiciones:

- 1.- El reactor es operado en estado estacionario.
- 2.- El reactor es adiabático, y se asume equilibrio térmico entre las fases.
- 3.- Las velocidades superficiales del gas y el líquido se consideran constantes en el área transversal del reactor, a lo largo de toda la longitud axial.
- 4.- Se considera que las velocidades de los fluidos cambian en la dirección axial del reactor.
- 5.- Los gradientes de Concentración en la sección transversal del reactor, se consideran despreciables a lo largo del lecho.
- 6.- El patrón de flujo tanto en la fase gaseosa como en la líquida, se aproxima a flujo pistón.
- 7.- Se desprecia la dispersión axial en la fase líquida.
- 8.- Se considera caída de presión, la cual se estima por correlaciones publicadas en la literatura.
- 9.- Se considera la posibilidad de transferencia de masa de las especies que

intervienen, en la interfase gas – líquido. Para ello se aplica la teoría de la doble película, y para estimar los coeficientes locales de transferencia de masa, se utilizan las correlaciones publicadas en la literatura.

10.- Se considera la posibilidad de mojado parcial del catalizador, éste se estima por correlaciones para el factor de mojado del lecho catalítico.

11.- Debido a la suposición anterior, se considera que puede haber reacción química tanto en la fase gaseosa como en la líquida, dependiendo de la fracción de mojado del catalizador. Para esto se utiliza el modelo que considera que el lecho catalítico puede presentarse en dos formas, fracciones completamente mojadas y/o completamente secas.

12.- El factor de efectividad del catalizador es usado para describir la transferencia de masa intrapartícula en el catalizador.

13.- Se asume que los compuestos transportados entre las fases fluidas y la superficie del catalizador, son consumidos o producidos por reacción química.

14.- La reacción de hidrosulfurización se describe por una ecuación cinética del tipo Langmuir – Hinshelwood.

El modelo desarrollado fue formulado incluyendo los siguientes balances:

1.- Conservación de masa global para cada una de las fases fluidas, (2 ecuaciones)

2.- Conservación de masa por fase fluida para cada una de las especies presentes en el sistema, (2xn ecuaciones).

3.- Balance global de energía (1 ecuación).

4.1.- Formulación del Modelo Matemático:

A continuación se presentan el conjunto de ecuaciones diferenciales que simulan el desempeño de los reactores *trickle bed* utilizados en los procesos de hidrodesulfurización de *diesel* y VGO. Primero se presentan las ecuaciones de conservación de masa para cada fase, y posteriormente el balance de energía global.

4.1.1.-- Balances de masa en la fase gaseosa:

Como se considera que las velocidades superficiales de los fluidos varían a lo largo del reactor, es necesario plantear las expresiones de balance de masa global en cada una de las fases.

Balance de masa global:

$$v_{S,G} \cdot \sum_{i=1}^{n^{\circ} \text{ esp}} \frac{dC_{i,G}}{dz} + \sum_{i=1}^{n^{\circ} \text{ esp}} C_{i,G} \cdot \frac{dv_{S,G}}{dz} + \sum_{i=1}^{n^{\circ} \text{ esp}} \left[K_{L,i} \cdot a_{LG,i} \cdot \left(\frac{C_{i,G}}{H_i} - C_{i,L} \right) \right] + \sum_{i=1}^{n^{\circ} \text{ esp}} k_{S,i} \cdot a_{SG,i} \cdot (C_{i,G} - C_{i,G}^S) = 0 \quad (4.1)$$

Las siguientes son las ecuaciones de balance de masa para cada una de las especies químicas en la fase gaseosa, que están involucradas en el proceso de hidrodesulfurización *diesel* o VGO.

Balances por componentes:

Hidrógeno (H₂):

$$v_{S,G} \cdot \frac{dC_{H_2,G}}{dz} + C_{H_2,G} \cdot \frac{dv_{S,G}}{dz} + K_{L,H_2} \cdot a_{LG,H_2} \cdot \left[\frac{C_{H_2,G}}{H_{H_2}} - C_{H_2,L} \right] + k_{S,H_2} \cdot a_{SG,H_2} \cdot (C_{H_2,G} - C_{H_2,G}^S) = 0 \quad (4.2)$$

Sulfuro de Hidrógeno (H₂S):

$$v_{S,G} \cdot \frac{dC_{H_2S,G}}{dz} + C_{H_2S,G} \cdot \frac{dv_{S,G}}{dz} + K_{L,H_2S} \cdot a_{LG,H_2S} \cdot \left[\frac{C_{H_2S,G}}{H_{H_2S}} - C_{H_2S,L} \right] + k_{S,H_2S} \cdot a_{SG,H_2S} \cdot \left[C_{H_2S,G} - C_{H_2S,G}^S \right] = 0 \quad (4.3)$$

Compuestos orgánicos sulfurosos (R-S):

$$v_{S,G} \cdot \frac{dC_{R-S,G}}{dz} + C_{R-S,G} \cdot \frac{dv_{S,G}}{dz} + K_{L,R-S} \cdot a_{LG,R-S} \cdot \left[\frac{C_{R-S,G}}{H_{R-S}} - C_{R-S,L} \right] + k_{S,R-S} \cdot a_{SG,R-S} \cdot \left[C_{R-S,G} - C_{R-S,G}^S \right] = 0 \quad (4.4)$$

Compuestos orgánicos sin azufre (R-H):

$$v_{S,G} \cdot \frac{dC_{R-H,G}}{dz} + C_{R-H,G} \cdot \frac{dv_{S,G}}{dz} + K_{L,R-H} \cdot a_{LG,R-H} \cdot \left[\frac{C_{R-H,G}}{H_{R-H}} - C_{R-H,L} \right] + k_{S,R-H} \cdot a_{SG,R-H} \cdot \left[C_{R-H,G} - C_{R-H,G}^S \right] = 0 \quad (4.5)$$

4.1.2.-- Balances de masa en la fase líquida:

Al igual que se hizo para la fase gaseosa, a continuación se plantean las ecuaciones de balance de masa global y balances de masa por componentes para la fase líquida:

Balance de masa global:

$$v_{S,L} \cdot \sum_{i=1}^{n^{\circ} \text{ esp}} \frac{dC_{i,L}}{dz} + \sum_{i=1}^{n^{\circ} \text{ esp}} C_{i,L} \cdot \frac{dv_{S,L}}{dz} - \sum_{i=1}^{n^{\circ} \text{ esp}} \left[K_{L,i} \cdot a_{LG,i} \cdot \left(\frac{C_{i,G}}{H_i} - C_{i,L} \right) \right] + \sum_{i=1}^{n^{\circ} \text{ esp}} \left[k_{S,i} \cdot a_{SL,i} \cdot \left(C_{i,L} - C_{i,L}^S \right) \right] = 0 \quad (4.6)$$

Balances por componentes:

Hidrógeno (H₂):

$$v_{S,L} \cdot \frac{dC_{H_2,L}}{dz} + C_{H_2,L} \cdot \frac{dv_{S,L}}{dz} - K_{L,H_2} \cdot a_{LG,H_2} \cdot \left[\frac{C_{H_2,G}}{H_{H_2}} - C_{H_2,L} \right] + k_{S,H_2} \cdot a_{SG,H_2} \cdot \left[C_{H_2,L} - C_{H_2,L}^S \right] = 0 \quad (4.7)$$

Sulfuro de Hidrógeno (H₂S):

$$v_{S,L} \cdot \frac{dC_{H_2S,L}}{dz} + C_{H_2S,L} \cdot \frac{dv_{S,L}}{dz} - K_{L,H_2S} \cdot a_{LG,H_2S} \cdot \left[\frac{C_{H_2S,G}}{H_{H_2S}} - C_{H_2S,L} \right] + k_{S,H_2S} \cdot a_{SG,H_2S} \cdot \left[C_{H_2S,L} - C_{H_2S,L}^S \right] = 0 \quad (4.8)$$

Compuestos orgánicos sulfurosos (R-S):

$$v_{S,L} \cdot \frac{dC_{R-S,L}}{dz} + C_{R-S,L} \cdot \frac{dv_{S,L}}{dz} - K_{L,R-S} \cdot a_{LG,R-S} \cdot \left[\frac{C_{R-S,G}}{H_{R-S}} - C_{R-S,L} \right] + k_{S,R-S} \cdot a_{SG,R-S} \cdot \left[C_{R-S,L} - C_{R-S,L}^S \right] = 0 \quad (4.9)$$

Compuestos orgánicos sin azufre (R-H):

$$v_{S,L} \cdot \frac{dC_{R-H,L}}{dz} + C_{R-H,L} \cdot \frac{dv_{S,L}}{dz} - K_{L,R-H} \cdot a_{LG,R-H} \cdot \left[\frac{C_{R-H,G}}{H_{R-H}} - C_{R-H,L} \right] + k_{S,R-H} \cdot a_{SG,R-H} \cdot \left[C_{R-H,L} - C_{R-H,L}^S \right] = 0 \quad (4.10)$$

4.1.3.-- Balances de masa en la fase sólida:

Como se asume que los compuestos transportados entre las fases fluidas y la superficie del catalizador, son consumidos o producidos por reacción química, se plantean los siguientes balances de materia entre las fases fluidas y la fase sólida:

Para reacción en fase gaseosa:

$$k_{S,i} \cdot a_{SG} \cdot \left[C_{i,G} - C_{i,G}^S \right] = \left(-f_w \right) \rho_B \cdot \eta \cdot \sum_{j=1}^{n^{\circ} Rx} \nu_{i,j} \cdot r_{G,j} \quad (4.11)$$

Para reacción en fase líquida:

$$k_{S,i} \cdot a_{SL} \cdot \left[C_{i,L} - C_{i,L}^S \right] = -f_w \cdot \rho_B \cdot \eta \cdot \sum_{j=1}^{n^{\circ} Rx} \nu_{i,j} \cdot r_{L,j} \quad (4.12)$$

4.1.4.-- Balance global de energía:

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{H_L \cdot \frac{\partial F_L}{\partial z} + H_G \cdot \frac{\partial F_G}{\partial z}}{F_L \cdot Cp_L + F_G \cdot Cp_G} \quad (4.13)$$

donde:

$$F_L = \sum_{i=1}^{n^{\circ} esp} C_{i,L} \cdot v_{S,L} \quad (4.14)$$

$$F_G = \sum_{i=1}^{n^{\circ} esp} C_{i,G} \cdot v_{S,G} \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial F_L}{\partial z} = \sum_{i=1}^{n^{\circ} esp} C_{i,L} \cdot \frac{dv_{S,L}}{dz} + v_{S,L} \cdot \sum_{i=1}^{n^{\circ} esp} \frac{dC_{i,L}}{dz} \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial F_G}{\partial z} = \sum_{i=1}^{n^{\circ} esp} C_{i,G} \cdot \frac{dv_{S,G}}{dz} + v_{S,G} \cdot \sum_{i=1}^{n^{\circ} esp} \frac{dC_{i,G}}{dz} \quad (4.17)$$

4.1.5.- Condiciones límites del modelo matemático:

Como el sistema de ecuaciones diferenciales es de primer orden, es necesario definir una condición limitante para cada una de las ecuaciones propuestas. Por esta razón, se fijan las condiciones fronteras en las registradas a la entrada del reactor, $z = 0$:

Condiciones a la entrada del reactor:

$$v_{S,G}(z = 0) = v_{S,G}^{\text{entrada}} \quad (4.20)$$

$$C_{H_2,G}(z = 0) = C_{H_2,G}^{\text{entrada}} \quad (4.21)$$

$$C_{H_2S,G}(z = 0) = C_{H_2S,G}^{\text{entrada}} \quad (4.22)$$

$$C_{R-S,G}(z = 0) = C_{R-S,G}^{\text{entrada}} \quad (4.23)$$

$$C_{R-H,G}(z = 0) = C_{R-H,G}^{\text{entrada}} \quad (4.24)$$

$$v_{S,L}(z = 0) = v_{S,L}^{\text{entrada}} \quad (4.25)$$

$$C_{H_2,L}(z = 0) = C_{H_2,L}^{\text{entrada}} \quad (4.26)$$

$$C_{H_2S,L}(z = 0) = C_{H_2S,L}^{\text{entrada}} \quad (4.27)$$

$$C_{R-S,L}(z = 0) = C_{R-S,L}^{\text{entrada}} \quad (4.28)$$

$$C_{R-H,L}(z = 0) = C_{R-H,L}^{\text{entrada}} \quad (4.29)$$

$$T(z = 0) = T^{\text{entrada}} \quad (4.30)$$

4.2.- Solución numérica del modelo matemático:

Para resolver el modelo matemático propuesto, se utilizó el lenguaje de programación VISUAL FORTRAN versión 6.5, en interfase con el simulador comercial de procesos PROII con PROVISION versión 5.61. Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales, se utilizó específicamente la subrutina DIVPAG de Fortran, la cual es una subrutina de una librería IMSL que permite

resolver sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden con condiciones iniciales. Dicha subrutina, se basa en el método riguroso de Gear, el cual es un método implícito lineal de diferenciación hacia atrás.

Con el lenguaje de programación, se construyó una subrutina en donde se programó el modelo propuesto para simular el reactor *trickle bed*, dicha subrutina fue creada dentro de una librería de conexión dinámica (UASLB.dll) que permite el enlace con PROII, aportando la ventaja de poder tener acceso a todas las variables termodinámicas que se pueden obtener del simulador, como lo son en el caso de este modelo: densidad, viscosidad, entalpía, tensión superficial del líquido, capacidad calorífica, constante de Henry, constante de partición y volumen molar. En el Apéndice B, se expone cómo se construyó el enlace entre Fortran y PROII, y se explica como funcionan tanto la librería DIVPAG utilizada para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales, como la interfase Fortran – PROII.

No obstante, para poder resolver el sistema de ecuaciones diferenciales, es necesario evaluar una serie de parámetros relacionados con el modelo:

- 1.- Difusividad molecular de los componentes en el líquido.
- 2.- Cinética de las reacciones de hidrodesulfurización.
- 3.- Coeficientes de transferencia de masa local gas – líquido.
- 4.- Caída de presión en el reactor.
- 5.- Fracción de mojado del lecho catalítico.
- 6.- Retención de líquido.

A continuación se exponen las expresiones y correlaciones utilizadas para

estimar dichos parámetros:

Difusividad molecular:

Para estimar los coeficientes de transferencia de masa gas – líquido, es necesario conocer la difusividad molecular de los componentes en el líquido. En este sentido, si se asume dilución infinita como se hizo en el modelo propuesto por Korsten *et al.* (1996) para reactores trickle bed utilizados en hidrotratamiento, la difusividad puede ser estimada por la correlación de Tyn-Calus, publicada por Reid *et al.* (1987):

$$D_{i,L} = 8,93 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{\nu_L^{0,267}}{\nu_i^{0,433}} \right) \cdot \left(\frac{T}{\mu_L} \right) \quad (4.31)$$

donde ν_L representa el volumen molar del solvente a la temperatura normal de ebullición, y ν_i el volumen molar del soluto i .

Cinética de las reacciones de hidrodesulfurización:

En los procesos de hidrotratamiento de *diesel* y VGO, se pueden llevar a cabo una variedad de reacciones químicas. De acuerdo a Gates *et al.* (1979), estas reacciones pueden ser clasificadas dentro de las siguientes categorías: (i) hidrodesulfurización, (ii) hidrodesnitrogenación, (iii) hidrogenólisis, (iv) hidrogenación, (v) craqueo, y (vi) desmetalización en el caso de fracciones pesadas. Las reacciones (i) – (iv) y (vi) implican consumo de hidrógeno, mientras que (v) y (vi) tienen efecto sobre la actividad y tiempo de vida del catalizador (Kodama *et al.*, 1980). En este trabajo se consideran únicamente reacciones de hidrodesulfurización, aunque el modelo diseñado puede ser extendido en un futuro

para considerar el resto de las reacciones involucradas.

Girgis y Gates (1991) y Vrinat (1983), han demostrado que las reacciones de hidrodesulfurización a las condiciones usuales de los procesos de hidrotratamiento son irreversibles, por lo que en este trabajo no se consideran reacciones reversibles. Por otra parte, Papayannakos y Marangozis, 1984, y Korsten y Hoffmann, 1996, indican que el proceso de hidrodesulfurización es afectado por las concentraciones de hidrógeno y compuestos sulfurosos disueltos, del mismo modo que la reacción es inhibida por la presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual es adsorbido en los sitios activos del catalizador. Tomando en consideración toda esta información, se propone la siguiente expresión cinética del tipo Langmuir – Hinshelwood, para predecir las velocidades de reacción de hidrodesulfurización.

Reacción en fase gaseosa:

$$r_{G,j} = k_{HDS} \cdot \frac{C_{R-S,G}^{m_1} \cdot C_{H_2,G}^{m_2}}{(1 + K_{ads} \cdot C_{H_2S,G})^2} \quad (4.32)$$

Reacción fase líquida:

$$r_{L,j} = k_{HDS} \cdot \frac{C_{R-S,L}^{m_1} \cdot C_{H_2,L}^{m_2}}{(1 + K_{ads} \cdot C_{H_2S,L})^2} \quad (4.33)$$

donde las velocidades de reacción en ambas fases por unidad de masa de catalizador, están correlacionadas con las concentraciones de cada una de la especies involucradas, en la fase respectiva. Los parámetros exponenciales m_1 y m_2 representan el orden de reacción del compuesto sulfuroso e hidrógeno,

respectivamente; k_{HDS} es el coeficiente cinético de reacción y K_{ads} es el coeficiente de equilibrio de adsorción del sulfuro de hidrógeno sobre la superficie catalítica.

El efecto de la temperatura sobre las velocidades de reacción de hidrodesulfurización, ha sido incluido en los parámetros k_{HDS} y K_{ads} . El coeficiente cinético de reacción, se expresa en términos de la ecuación de Arrhenius:

$$k_{\text{HDS}} = k_{0,\text{HDS}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{aHDS}}}{R \cdot T}\right) \quad (4.34)$$

donde $k_{0,\text{HDS}}$ es el factor de frecuencia y E_{aHDS} la energía de activación de la reacción de hidrodesulfurización. Mientras que la constante de equilibrio de adsorción del sulfuro de hidrógeno sobre la superficie catalítica, se describe por la ecuación de Van't Hoff (Korsten *et al.* 1996):

$$K_{\text{ads}} = K_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R \cdot T}\right) \quad (4.35)$$

donde ΔH_{ads} es la entalpía de adsorción de sulfuro de hidrógeno.

Los ordenes de reacción y los valores de la energía de activación de la reacción de hidrodesulfurización y los parámetros de la ecuación para estimar la constante de adsorción de H_2S , usados en este modelo fueron seleccionados de el trabajo realizado por Korsten y Hoffmann, 1996. Mientras que el factor de frecuencia $k_{0,\text{HDS}}$ fue ajustado en este trabajo.

Para la estimación de los coeficientes de transferencia de masa gas – líquido, la caída de presión, la fracción de mojado y la retención de líquido es determinante definir el régimen de flujo que se maneja en el reactor, ya que como se mostró en

el capítulo anterior, las correlaciones para éstos parámetros están dadas de acuerdo al grado de interacción entre las fases

En los reactores trickle bed operados a las condiciones de alta presión, los regímenes de flujo escurrido y pulso son los frecuentemente presentados. Sin embargo, de acuerdo a Wammes *et al.* (1990) el régimen de flujo pulso no es alcanzado a altas presiones, si el peso molecular de la fase gaseosa es del orden del nitrógeno (28g/mol). En una unidad de operación de hidropceso, por ejemplo, a 310 °C y 5000 KPa, el peso molecular de la fase gaseosa es aproximadamente 20 g/mol, por lo tanto existen fuertes indicios que el flujo escurrido es el régimen de flujo dominante.

Partiendo de la premisa que se opera bajo régimen de flujo escurrido, las siguientes correlaciones son las utilizadas para estimar los coeficientes de transferencia de masa local gas – líquido, la caída de presión, fracción de mojado y retención de líquido en el reactor:

Tabla 4.1.- Correlaciones para predecir los coeficientes de transferencia de masa local gas – líquido, la caída de presión, fracción de mojado y retención de líquido en el reactor.

Parámetro:	Correlación:
Coeficientes de transferencia de masa local en el gas	Reiss (1967)
Coeficientes de transferencia de masa local en el líquido	Goto <i>et al.</i> (1975) Wild <i>et al.</i> (1992)
Caída de Presión	Holub <i>et al.</i> (1992, 1993) Larachi <i>et al.</i> (1991)
Fracción de mojado	El-Hisnawi <i>et al.</i> (1981, 1982)
Retención de líquido	Holub <i>et al.</i> (1992, 1993) Larachi <i>et al.</i> (1991)

V. ESCENARIOS DE ESTUDIO

Con el objeto de validar el modelo matemático planteado para simular reactores *trickle bed* utilizados en la hidrosulfurización del diesel y VGO, se realizaron diferentes simulaciones, para comparar en forma cualitativa los resultados arrojados por éste, con otros obtenidos en estudios previos de hidrotratamiento de *diesel* y VGO.

La idea es comparar como es el comportamiento de variables como: fracción de mojado del lecho, *holdup* de líquido, perfil de temperatura, caída de presión, transferencia de masa gas - líquido y conversión global de compuesto sulfuroso, para tres escalas de volúmenes de reactores diferentes, ante diferentes condiciones de operación. En la tabla que se presenta a continuación, se muestran los volúmenes, dimensiones y características del lecho, de los reactores estudiados:

Tabla 5.1.- Dimensiones de los reactores estudiados, características del lecho.

Volumen de Reactor, V_R [m ³]	Longitud / Diámetro, [m]
155	30 / 2,56
0,005	1 / 0,08
0,0002	0,64 / 0,02
Propiedades del lecho	
Diámetro de partícula, [mm]	1,72
Densidad, [kg/m ³]	720
Porosidad	0,38

Los tres reactores se consideran que operan con el mismo tipo de catalizador, y se estudia como es el efecto de cada una de las condiciones, sobre las tres escalas de reactores. Esto se hace, para poder discernir el efecto de la escala sobre cada uno de los parámetros estudiados.

A continuación se presentan las características de los fluidos líquido y gas, considerados como base para realizar las simulaciones de validación:

5.1.- Fluidos Base de Estudio:

En la última década se han venido haciendo muchos estudios en aras de determinar procesos factibles para obtener combustibles con bajo contenido de azufre. De estos estudios, se ha determinado que hay muchísimos compuestos sulfurosos presentes tanto en corrientes de *diesel* como VGO con reactividades diferentes a la hidrodesulfurización, (Ma *et al.* 1996a, Sakanishi *et al.* 1992).

Ma. *et al.* (1994, 1996b), con el fin de simplificar los estudios en los procesos de hidrodesulfurización, agruparon los compuestos sulfurosos de acuerdo a los rangos de reactividad a la desulfurización, en cuatro grupos de sulfurosos tanto en el *diesel* como en el VGO. Para el caso del *diesel*, estos cuatro grupos son: Alquil-Benzotiofenos, Dibenzotiofenos sin sustituyentes en las posiciones 4 y 6, Alquil-Dibenzotiofenos con un grupo alquil en la posición 4 ó 6, y Alquil-Dibenzotiofenos con dos grupos alquil en las posiciones 4 y 6. Mientras que para el VGO: Alquil-Benzotiofenos, Alquil-Dibenzotiofenos, Alquil-fenantro[4,5-b,c,d]tiofenos y Alquil-Benzonaftotiofenos. El propósito de estas agrupaciones, es poder simular las reacciones de desulfurización que se llevan a cabo en los procesos de

hidrotratamiento tanto del diesel como del VGO, con una cantidad de compuestos manejables que simulen el total de los presentes.

Como lo que se pretende demostrar con este proyecto, es la capacidad del modelo de reproducir las tendencias de los parámetros mencionados anteriormente. Para la validación, se tomó como base un flujo de diesel, caracterizado por Ma *et al.* (1994), cuyas características se muestran en la tabla siguiente. Y para efectos de simplificación, se consideró la existencia de una sola especie azufrada, el Dibenzotiofeno.

Tabla 5.2.- Características del diesel considerado como fluido líquido base para los estudios de Hidrodesulfurización.

Destilación, D – 86, [K]	
IBP	505,37
10 % V	540,37
30 % V	555,37
50 % V	565,37
70 % V	575,93
90 % V	594,26
FBP	612,04
Gravedad API, [°API]	37
Azufre Total (S), % P	0,706
Composición, % V	
Saturados	78
Olefinas	5
Aromáticos	17

Por otra parte, en los procesos de hidrodesulfurización, la fase gaseosa a la entrada del reactor consiste generalmente de hidrógeno de alta pureza, en el caso de este proyecto, se considera que el flujo de gas es hidrógeno al 100% de pureza.

5.2.- Casos de Estudio:

La influencia de los flujos de líquido y gas, determinados por los parámetros LHSV y relación hidrógeno / carga, se estudiaron tomando como base condiciones fijas de temperatura y presión de entrada; dichas condiciones se plantean en el conjunto de escenarios 1, que se muestra en la tabla 5.3, en donde se exponen los diferentes casos estudiados. Mientras que para el estudio de la sensibilidad del sistema, ante las variaciones de temperatura y presión de entrada, se fijaron los parámetros LHSV y la relación hidrógeno / carga, como se muestra en el conjunto de escenarios 2, en la tabla mencionada.

Las correlaciones utilizadas para calcular los parámetros: caída de presión, transferencia de masa gas – líquido y *holdup* de líquido en el modelo, también fueron objeto de estudio, puesto que se utilizó más de una correlación en cada caso, para determinar la sensibilidad del sistema ante el cambio de las mismas. De igual forma, fue estudiada la influencia del catalizador, ya que se comparó el caso base, con otro en donde la constante de frecuencia de la velocidad de reacción de hidrodesulfurización fue multiplicada por un factor de 1,5. La sensibilidad ante estos cambios, se estudió bajo los casos planteados en el conjunto de escenarios 1.

Un último caso que se planteó fue comparar bajo el conjunto de escenarios 1, la sensibilidad de las variables del sistema, ante la operación adiabática, y la operación isotérmica, considerando como temperatura de operación en el caso isotérmico a la temperatura equivalente isotérmica, la cual es derivada de la temperatura de entrada y salida de la operación adiabática, por la siguiente expresión:

$$T_{ieq} = T_0 + \frac{2}{3} \cdot (T_f - T_0) \quad (5.1)$$

Tabla 5.3.- Escenarios estudiados en la validación del modelo.

Conjunto de Escenarios 1: Temperatura de entrada: 643,15K Presión de entrada: 1000psi	
LHSV, [h⁻¹]	Relación H₂ / Carga, [NV/V]
0,5	100
	300
	500
1	100
	300
	500
1,5	100
	300
	500
Conjunto de Escenarios 2: LHSV: 0,5 h ⁻¹ Relación H ₂ / Carga: 300 NV/V	
Temperatura de Entrada, [K]	Presión de entrada, [psi]
613,15	500
	700
	1000
643,15	500
	700
	1000
673,15	500
	700
	1000

VI.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El conocimiento claro de las posibles respuestas de un proceso y sus tendencias ante variaciones de las condiciones de entrada y de operación, contribuye a reducir los estudios de optimización de procesos, al focalizar la atención sobre aquellas variables en las que se observa mayor influencia sobre el rendimiento y eficiencia de las operaciones. Con esto como base, se llevaron a cabo las simulaciones planteadas en el capítulo anterior, y a continuación se muestran los resultados obtenidos de dichas simulaciones, y se plantean los análisis respectivos sobre las tendencias y sensibilidades observadas en las respuestas del sistema.

Los gráficos generados en las simulaciones, se presentan en el Apéndice A. En este capítulo se mostrarán solamente aquellos necesarios para demostrar las tendencias de los diferentes parámetros, y se hará referencia a los presentados en dicho apéndice.

6.1.- Sensibilidad a Cambios en el LHSV:

Como se mencionó anteriormente, para el estudio de la sensibilidad ante cambios de los parámetros LHSV y relación hidrógeno / carga, se tomó como base condiciones fijas de temperatura y presión de entrada, 643,15 K y 1000 psi, respectivamente.

En la figura 6.1, se muestran como varía la conversión de Dibenzotiofeno (DBT) ante diferentes valores de velocidad espacial de líquido (LHSV), para cada

volumen de reactor considerado.

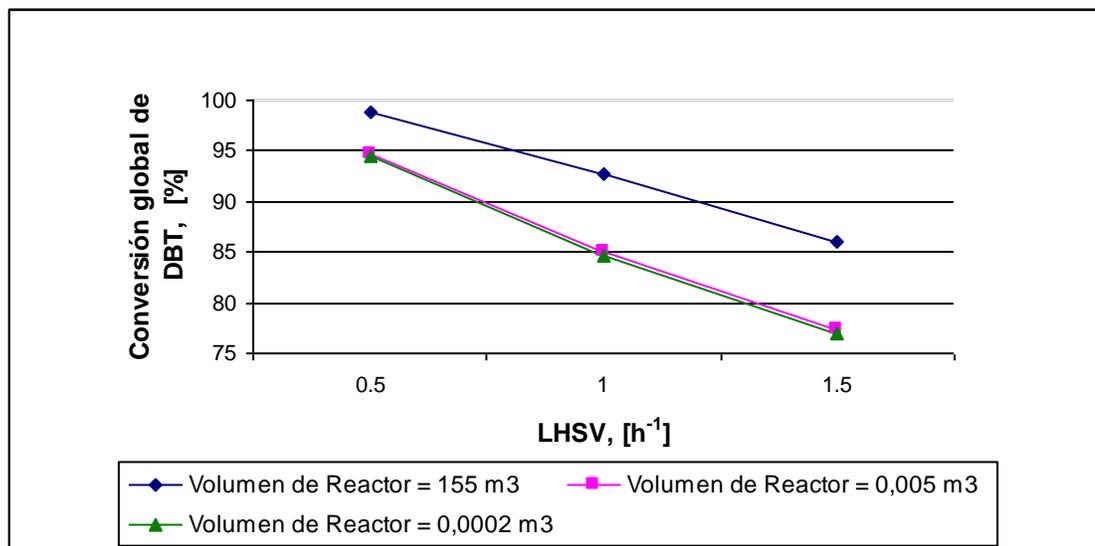


Figura 6.1.- Conversión global de DBT vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 100 NV/V.

En los procesos de hidrotratamiento, la velocidad espacial de líquido, LHSV, se define como la cantidad de hidrocarburo alimentado que se mantiene en contacto con el lecho catalítico por un tiempo determinado. El aumento de ésta velocidad, implica que el hidrocarburo pasa a través del lecho catalítico más rápido, estando menor tiempo dentro del reactor. Como el lecho catalítico es fijo, se observa que la conversión de DBT sufre una reducción al aumentar el LHSV desde 0,5 a 1,5 h⁻¹, porque se disminuye el tiempo de contacto con el catalizador.

En la figura 6.1, se observa que para el caso del reactor de volumen industrial (155 m³), el efecto del LHSV es menor en comparación con los dos reactores de menor volumen, en los que las conversiones son muy similares, aunque ligeramente menores para el de 0,0002 m³. En el reactor de mayor volumen, la

conversión de DBT disminuye desde 99% hasta 86%, mientras que para los otros dos (0,005 y 0,0002 m³), desde 95% hasta 77 %, en el rango de 0,5 a 1,5 h⁻¹.

En las figuras A.2 y A.3 del apéndice A, se muestran las mismas tendencias sobre la conversión de DBT, para las relaciones H₂ / Carga de 300 y 500 NV/V.

El efecto del LHSV sobre la fracción de mojado del lecho catalítico, se muestra en la figura 6.2, en la que se observa que al aumentar la velocidad espacial del líquido, aumenta la fracción de mojado del lecho, debido a que al aumentar la velocidad espacial, se aumenta el flujo volumétrico de operación.

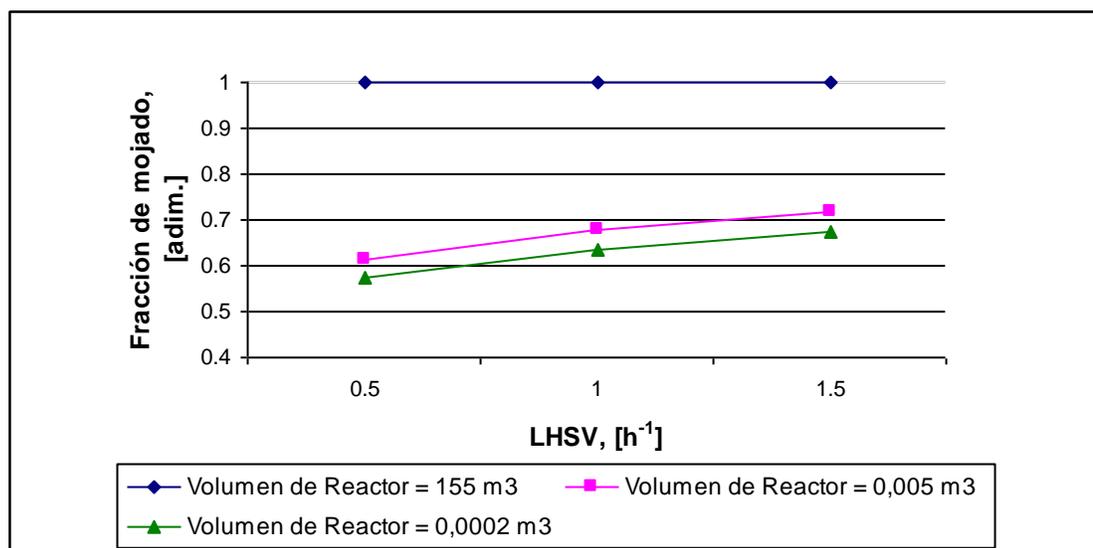


Figura 6.2.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 100 NV/V.

Para el caso del reactor industrial, a las condiciones de temperatura, presión y relación hidrógeno / carga utilizadas en este caso, las variaciones de la velocidad espacial no repercuten sobre la fracción de mojado, ya que se observa que para el

rango de 0,5 a 1,5 h⁻¹, la fracción de mojado siempre es 1, lo que implica que el lecho está completamente mojado en este rango. No obstante, al variar la relación hidrógeno / carga hasta 500 NV/V, (ver figuras A.5 y A.6), se observa la misma tendencia que para los reactores de menor volumen, en los que la fracción de mojado aumenta al incrementar el LHSV.

En la figura 6.2, también se observa que cuando se aumenta la escala del reactor, la fracción de mojado es mayor. En capítulos anteriores, se mostró que la fracción de mojado está involucrada dentro de las velocidades de reacción, puesto que representa un factor de peso sobre las velocidades de reacción que ocurren en ambas fases líquido y gas. Cuando el factor de mojado es 1, como lo es bajo estas condiciones para el reactor industrial operado a los distintos LHSV, la conversión global de DBT en cada caso está dada por la reacción en fase líquida solamente, ya que no ocurre reacción en fase gaseosa. En este caso, se puede decir que la única influencia sobre la conversión de DBT, está dada por la velocidad espacial del líquido.

No obstante, lo mismo no se puede determinar, para los reactores de menor volumen, en los que la fracción de mojado bajo estas condiciones varía desde 0,6 a 0,7 al variar el LHSV desde 0,5 a 1,5 h⁻¹. En estos reactores a pesar que ocurre reacción de desulfurización en ambas fases, las conversiones que se obtienen en comparación con el reactor de mayor escala son menores (ver figura 6.1), lo que nos indica que para estos reactores de menor volumen, existe una variable a parte del LHSV y la fracción de mojado, que es determinante sobre los valores de

conversión.

Estos resultados de fracción de mojado, para las escalas de reactores consideradas, y su sensibilidad ante las variaciones de la velocidad espacial, coinciden con los resultados obtenidos por Ng, 1986, Ng y Chu, 1987 y Satterfield, 1975, quienes concluyen que para reactores en régimen de flujo *trickle*, en reactores de escala piloto las fracciones de mojado varían entre 0,12 y 0,6 dependiendo de la velocidad espacial; mientras que para reactores industriales la fracción de mojado la ubican entre 0,7 y 1.

En la figura 6.3, se presenta la influencia de la velocidad espacial sobre el *holdup* de líquido total en el reactor. Como es de esperarse al aumentar el LHSV, aumenta la retención de líquido dentro del reactor.

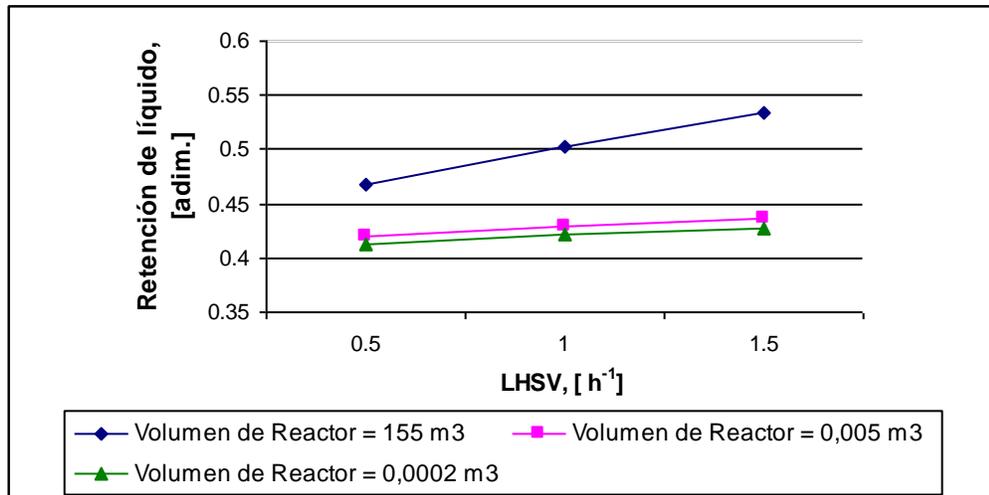


Figura 6.3.- Retención de líquido vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 100 NV/V.

La retención de líquido o *holdup* (R_L), se define como el volumen de líquido contenido en el volumen de la columna, por lo que su valor está muy influenciado por la velocidad espacial del líquido. La velocidad espacial es directamente proporcional al flujo volumétrico de líquido, por lo que al aumentar el LHSV, lo que se incrementa es el flujo volumétrico de líquido que pasa a través de la columna, y al aumentar éste último, se tiene mayor cantidad de líquido en un momento dado dentro del reactor.

En el caso de la retención de líquido, al contrario que en la fracción de mojado, el LHSV tiene mayor influencia sobre el reactor de mayor volumen. En la figura 6.3, se puede observar que el reactor de 155 m^3 , experimenta un aumento en el *holdup* de líquido de 0,45 hasta 0,55 aproximadamente, cuando se varía de 0,5 a $1,5 \text{ h}^{-1}$; mientras que en los reactores de menor escala la diferencia es apenas de 0,03. Sin embargo, al igual que para la fracción de mojado, se tiene que a mayor escala, mayor es la retención de líquido a las mismas condiciones de operación.

En el apéndice A, en las figuras A.8 y A.9, se muestran los gráficos correspondientes a las relaciones hidrógeno / carga de 300 y 500 NV/V, en estos se observan las mismas tendencias.

La influencia que tiene el LHSV sobre la caída de presión en los reactores *trickle bed* es pequeña, sobre todo cuando se refiere a las escalas de volúmenes menores, como se observa en la figura 6.4. En donde, es notable que para el caso del reactor de 155 m^3 , existe una leve tendencia a disminuir la caída de presión cuando se aumenta la velocidad espacial del líquido (0,5 psi de diferencia entre

0,5 y $1,5 \text{ h}^{-1}$), mientras que para los reactores de volúmenes pequeños, aunque pareciera que la caída de presión no variara al cambiar el LHSV, se observa una ligera tendencia a aumentar.

No obstante, si se observan las figuras A.11 y A.12, se puede notar que cuando se aumenta la relación hidrógeno / carga hasta 500 NV/V, no se observan variaciones de caída de presión ante cambios en la velocidad espacial.

La caída de presión para el reactor industrial está en el orden de 24 psi, lo que indica menos de 1 psi por cada metro, que es precisamente lo que se registra a nivel de refinería, mientras que para los reactores de volúmenes pequeños, $0,005$ y $0,0002 \text{ m}^3$, la caída de presión indica que por cada centímetro de longitud, se pierden aproximadamente 0,008 psi.

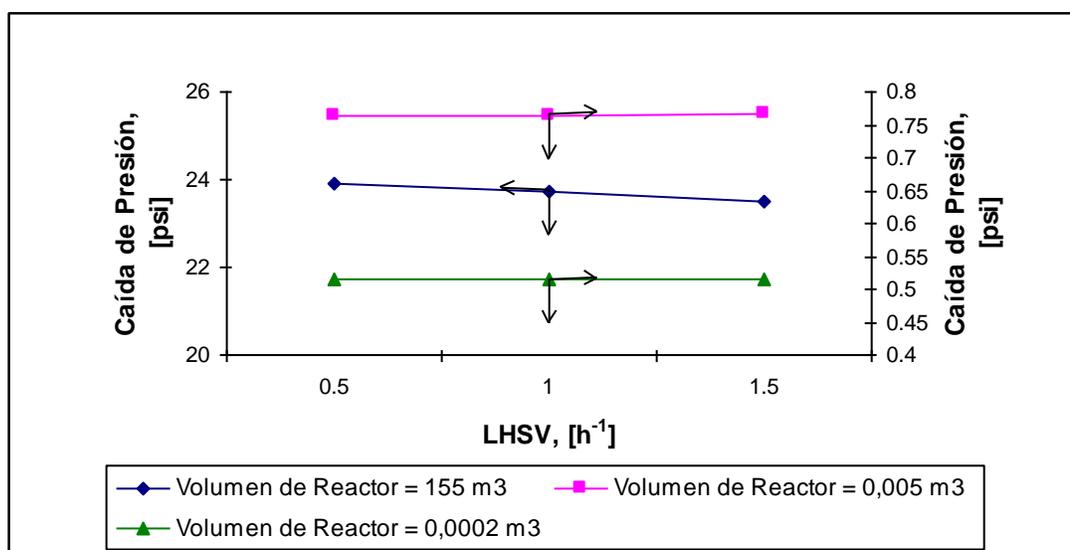


Figura 6.4.- Caída de Presión vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 100 NV/V.

Por otra parte, en las figuras 6.5, 6.6 y 6.7 se puede observar que la influencia de la velocidad espacial sobre los perfiles de temperatura, no es tan significativa, aunque se pueden distinguir más variaciones en los perfiles de reactores de menor tamaño. La tendencia que muestran dichos perfiles de temperatura desarrollados para cada volumen de reactor, es que a valores mayores de LHSV, se registran perfiles de menores temperaturas. Por lo que a menores valores de velocidad espacial va a existir un mayor delta de temperatura entre la entrada y la salida del reactor.

Al comparar los perfiles obtenidos para cada uno de los reactores estudiados, se observa que en cada caso, la temperatura aumenta significativamente al inicio del reactor, por efectos de la reacción química que consume en un principio una cantidad considerable del hidrógeno disuelto en el hidrocarburo; también se observa que los perfiles de temperatura crecen con mayor velocidad a medida que aumenta el volumen del reactor.

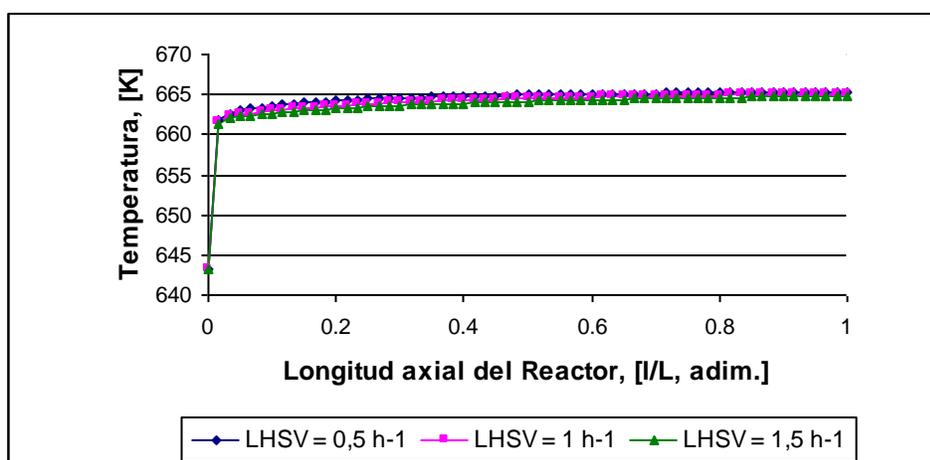


Figura 6.5.- Perfiles de Temperatura en el reactor de 155 m³, alcanzados al variar LHSV. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 100 NV/V.

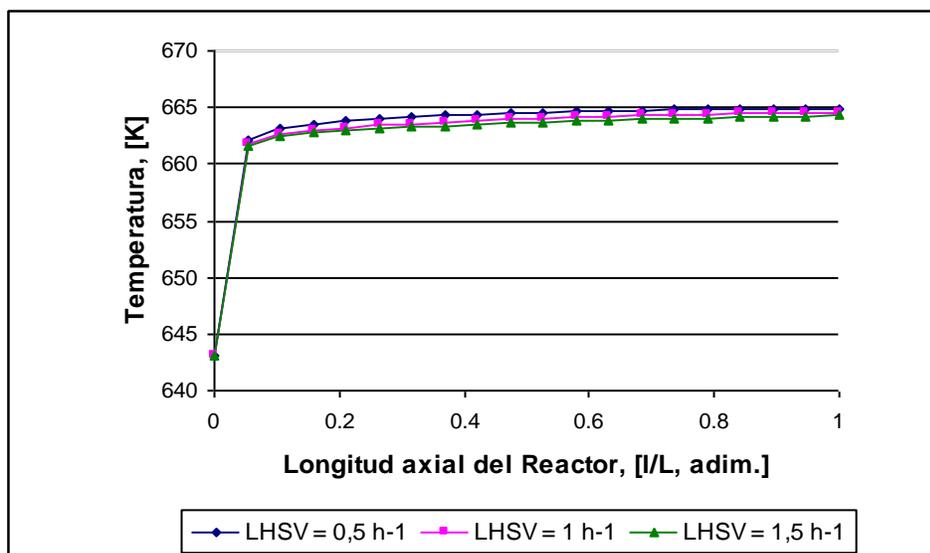


Figura 6.6.- Perfiles de Temperatura en el reactor de $0,005 \text{ m}^3$, alcanzados al variar LHSV. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$.

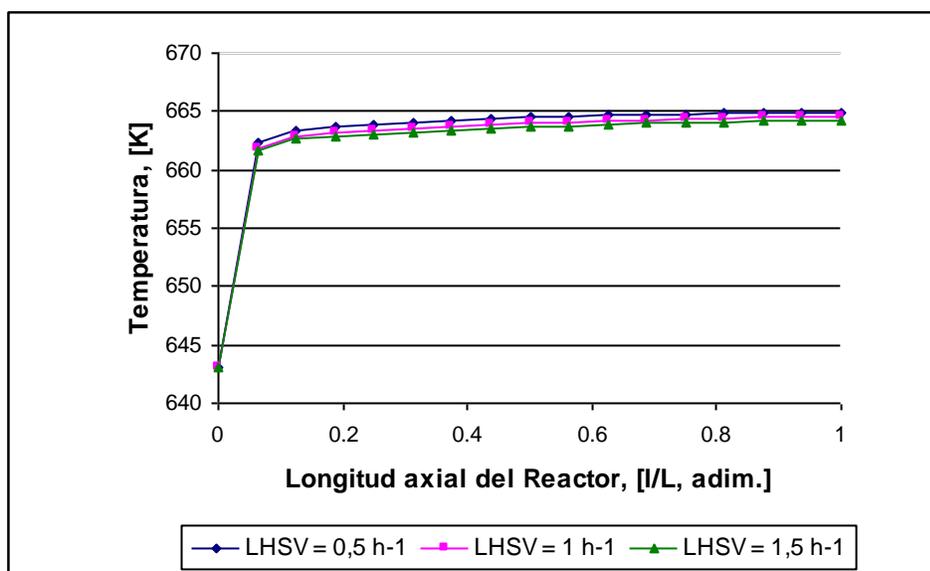


Figura 6.7.- Perfiles de Temperatura en el reactor de $0,0002 \text{ m}^3$, alcanzados al variar LHSV. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, Relación $\text{H}_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$.

La temperatura es una variable que está directamente ligada a la conversión, en el caso de las reacciones de desulfurización el proceso es favorecido con el aumento de la temperatura, ya que las reacciones involucradas son exotérmicas; por esa razón es lógico observar que en donde se obtienen perfiles de mayor temperatura se alcancen mayores conversiones, como ocurre en éste caso. No obstante, no siempre es así debido a otros factores que intervienen en el proceso, como es el caso de la vaporización de compuestos desde el hidrocarburo durante la operación, que involucra la disminución de temperatura en el proceso; esto será explicado posteriormente con más detalle.

6.2.- Sensibilidad ante Cambios en la Relación H₂ / Carga:

En el proceso de hidrodesulfurización de diesel y VGO, las corrientes de hidrocarburo e hidrógeno son mezcladas y pasadas por un horno antes de entrar al reactor; en el proceso de mezclado y calentamiento ocurren dos fenómenos que son de mucho interés, y que se deben comprender para poder realizar el análisis de los resultados. En el proceso de mezclado ocurre un descenso de temperatura, debido a la vaporización de compuestos presentes en el líquido; de aquí se explica que en el proceso se tenga que calentar la alimentación antes de introducirla al reactor; por otra parte en el proceso de calentamiento se experimenta la transferencia a la fase gaseosa de una fracción de los compuestos sulfurados (en este caso solo el DBT).

La sensibilidad a la relación hidrógeno / carga se lleva a cabo porque las unidades de hidrodesulfurización deben operar con una cantidad de hidrógeno

mínima suficiente que permita alcanzar las especificaciones requeridas en el combustible de salida. Sin embargo, en las simulaciones, se observa que mientras mayor es la relación hidrógeno / carga que se utilice, mayor es el descenso de la temperatura en la etapa de mezclado, y la transferencia de especies sulfurosas a la fase gaseosa. Esto último, afecta la fracción de mojado del catalizador, la cual como se verá más adelante disminuye con el aumento de la relación hidrógeno / carga, lo que implica que la reacción en fase gas pasa a ocupar un papel de mayor importancia.

Como se dijo en la teoría, la fracción de mojado representa un factor de peso en la velocidad de reacción global, por lo que si su valor es menor que la unidad, cabe la posibilidad de las reacciones en fase gas. Sin embargo, si bien es cierto que al aumentar la relación hidrógeno / carga, hay más presencia de compuesto sulfuroso en la fase gas, también es cierto que la fracción de mojado disminuye, pero no en un orden suficiente como para aumentar en el mismo grado la conversión global. Por esta razón, éste parámetro viene a ser de gran importancia en la optimización del proceso de hidrosulfurización, ya que como se puede observar en la figura 6.8, de acuerdo a las condiciones de operación a las que se trabaje, va a existir un punto óptimo donde se alcanzan las conversiones más altas.

Si se observan las figuras A.17 y A.18, se pueden notar las tendencias, cuando se opera a LHSV igual a 1 y $1,5 \text{ h}^{-1}$, y se puede distinguir que para todos los casos de LHSV, la relación hidrógeno / carga óptima se localiza en el valor de

300 NV/V.

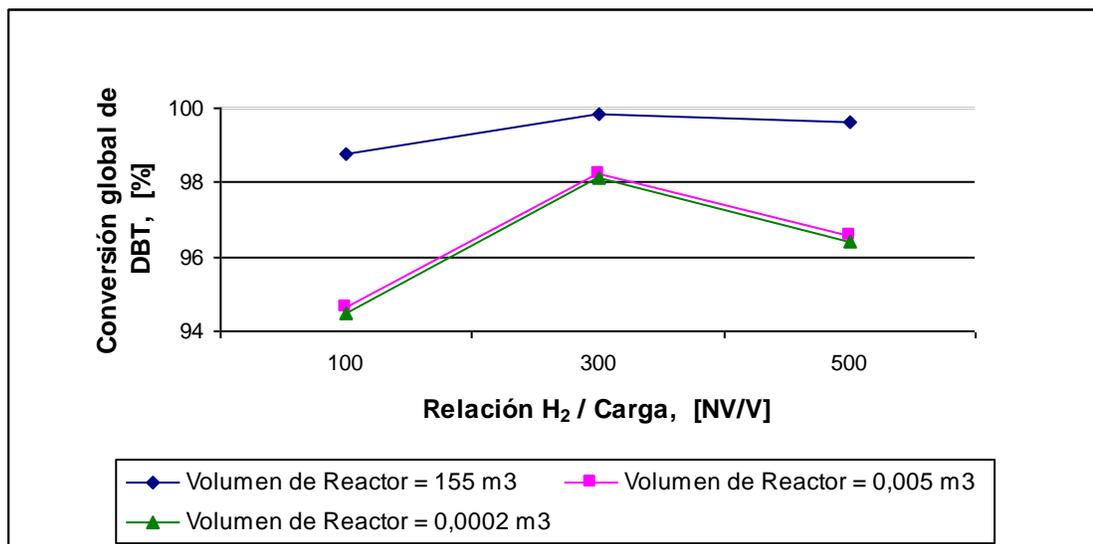


Figura 6.8.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

Hasta ahora, se puede decir que de acuerdo a las condiciones de operación estudiadas, el punto óptimo de mayor conversión es a LHSV igual a 0,5 h⁻¹ y a una relación H₂ / Carga igual a 300 NV/V.

En cuanto a la influencia de la relación H₂ / Carga sobre la fracción de mojado, como se mencionó anteriormente y se muestra en la figura 6.9, dicha fracción disminuye con la relación hidrógeno / carga, por los efectos de los fenómenos explicados anteriormente. A parte, que al aumentar la cantidad de hidrógeno para una velocidad espacial de líquido constante, es razonable que por manejar mayor cantidad de gas en el reactor, la fracción de mojado disminuya.

En las figuras A.20 y A.21, se pueden observar las tendencias para LHSV igual a 1 y 1,5 h⁻¹, y es importante notar que para estos valores de LHSV, la

variación de la relación hidrógeno / carga no ejerce casi influencia en la fracción de mojado del reactor de 155 m³, ya que gracias a los valores de velocidad espacial, el lecho logra estar siempre completamente mojado.

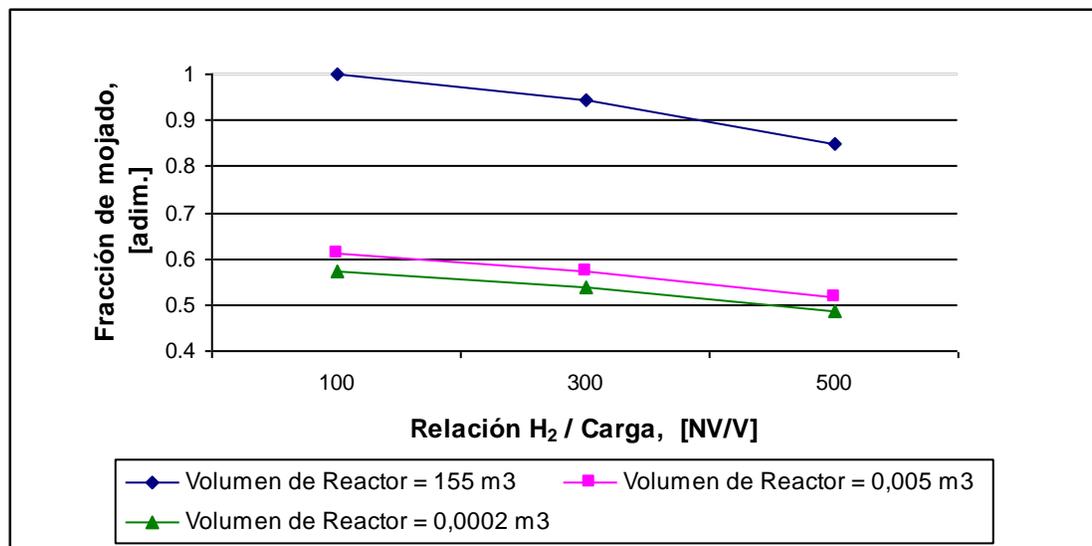


Figura 6.9.- Fracción de mojado del catalizador vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

En cuanto a la influencia de la relación H₂ / Carga sobre la retención de líquido, por discrepancias de las tendencias obtenidas entre la correlación de Holub *et al.* (1992, 1993), con respecto a la de Larachi *et al.* (1991), este punto se tratará más adelante en la sección de sensibilidad al cambio de correlaciones.

En la figura 6.10, se observa la influencia de la variación de la relación H₂ / Carga sobre la caída de presión en los distintos volúmenes de reactores estudiados.

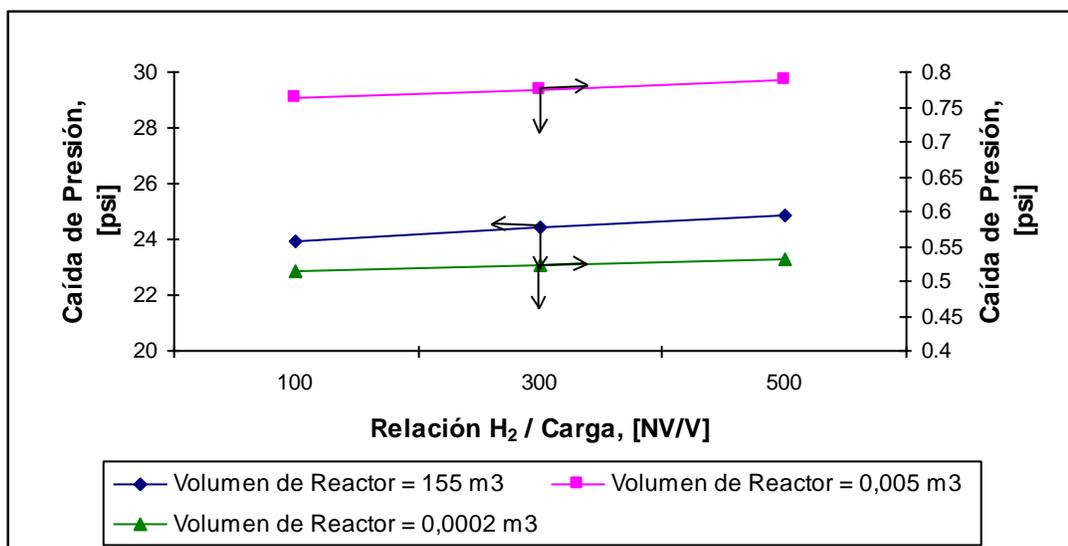


Figura 6.10.- Caída de presión vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

De acuerdo a Larachi *et al.* (1991), la caída de presión en reactores *trickle bed* se debe principalmente a las siguientes causas: fuerzas de fricción en las interfases líquido – gas, gas – sólido (condiciones de mojado parcial), y líquido – sólido; fuerzas inerciales, causadas por las sucesivas aceleraciones y desaceleraciones de los fluidos cuando atraviesan el lecho empacado; fuerzas capilares. La importancia de cada una de estas fuerzas, depende del grado de interacción que haya entre cada una de las fases.

Como se mencionó en capítulos anteriores, al elevar el flujo de gas se promueve al aumento del grado de interacción entre las fases, por lo que es de esperarse que la caída de presión aumentara al incrementar la relación hidrógeno / carga. En las figuras A.23 y A.24, se pueden observar las tendencias para los casos de LHSV igual a 1 y 1,5 h⁻¹.

En las figuras 6.11, 6.12 y 6.13, se presentan los perfiles de temperatura ante las variaciones de la relación H_2 / Carga, para cada uno de los volúmenes de reactores estudiados. Como se puede observar en cada una de las gráficas, a medida que aumenta la relación H_2 / Carga, disminuye el perfil de temperaturas. Estos resultados se deben al efecto de la vaporización de compuestos presentes en la fase líquida.

Como se explicó anteriormente, en el momento de mezclarse la corriente gaseosa con la de hidrocarburo se produce una disminución de temperatura que es más intensa para mayores relaciones H_2 / Carga; luego de mezcladas ambas corrientes, la corriente de alimentación al reactor se calienta en un horno (en este caso hasta 643,15 K). En los casos de mayor relación H_2 / Carga, el incremento de temperatura en el horno es más significativo, por lo que ocurre una vaporización importante de compuestos presentes en la fase líquida, que trae como consecuencia que disminuya la concentración de saturación de hidrógeno en el hidrocarburo.

Como se mencionó anteriormente, el mayor aumento de temperatura se produce al principio del reactor, cuando disminuye significativamente la concentración de hidrógeno en el líquido por efectos de la reacción de desulfurización; para los casos donde se utiliza una relación H_2 / Carga superior, se tiene que a la entrada del reactor, la cantidad de moles de hidrógeno en el líquido es pequeña (ver figura 6.14), por lo que el incremento de temperatura en la etapa inicial del reactor no es tan notable como para los casos donde la relación

H₂ / Carga es menor.

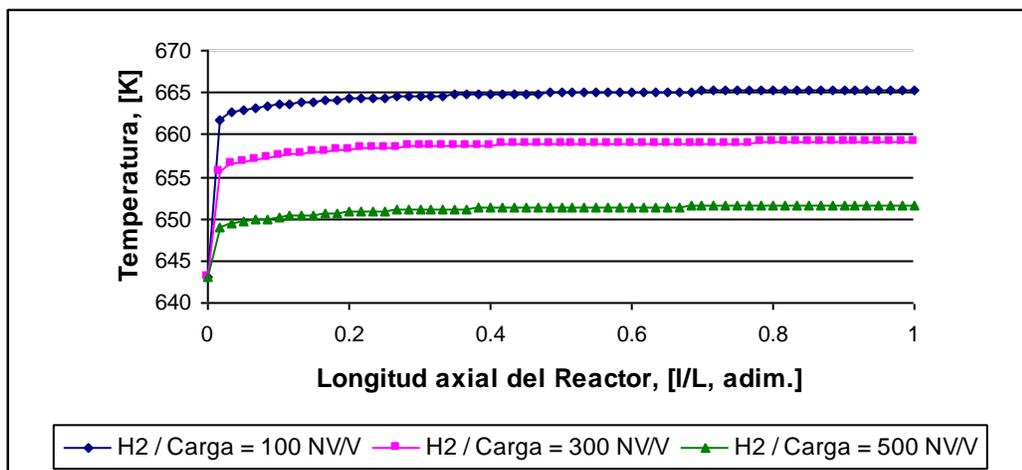


Figura 6.11.- Perfiles de Temperatura ante diferentes relaciones H₂ / Carga, para el reactor de volumen 155 m³. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

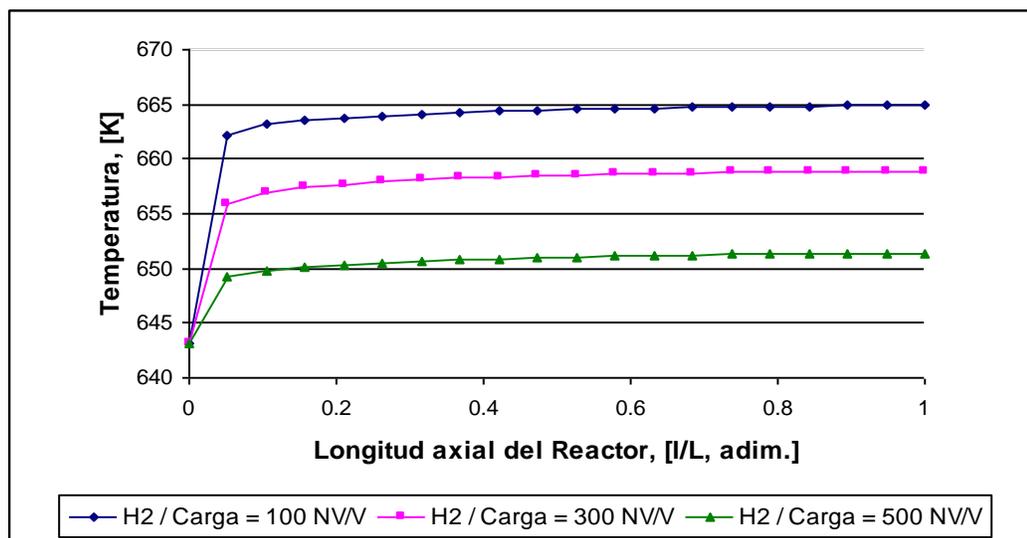


Figura 6.12.- Perfiles de Temperatura ante diferentes relaciones H₂ / Carga, para el reactor de volumen 0,005 m³. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

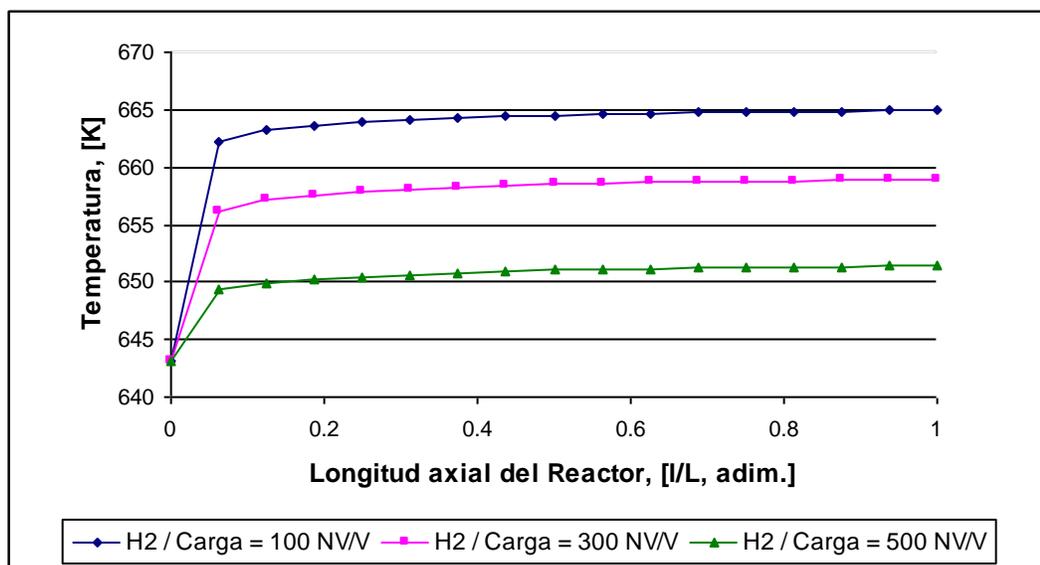


Figura 6.13.- Perfiles de Temperatura ante diferentes relaciones H_2 / Carga , para el reactor de volumen $0,0002 \text{ m}^3$. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$.

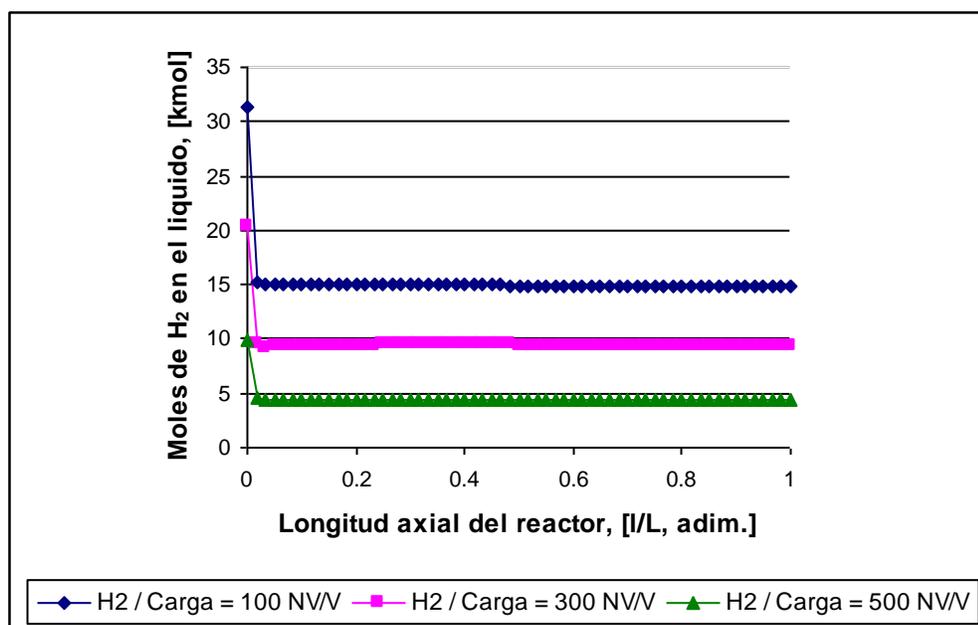


Figura 6.14.- Variación de la cantidad de moles de hidrógeno en el líquido ante diferentes relaciones H_2 / Carga , para el reactor de volumen 155 m^3 . $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$.

En un principio, se hubiese esperado que para la relación H_2 / Carga igual a 300 NV/V (en donde se obtienen mayores conversiones de DBT), se registrarán los mayores deltas de temperaturas. Sin embargo, por el efecto de vaporización, la concentración de DBT en el líquido disminuye al aumentar la relación hidrógeno carga, por lo que la velocidad de reacción en la etapa inicial del reactor disminuye, y dicha disminución se refleja en la temperatura que se alcanza a lo largo del lecho.

6.3.- Sensibilidad ante Cambios de Temperatura de Entrada:

Como se explicó en el capítulo anterior, las sensibilidades a los cambios de Temperatura y Presión de entrada, fueron realizadas tomando como base las condiciones de operación que ofrecen mayor conversión, LHSV igual a $0,5 \text{ h}^{-1}$ y relación H_2 / Carga igual a 300 NV/V.

En la figura 6.15, se puede observar como varía la conversión global de DBT, con el incremento de la temperatura de entrada al reactor, para los diferentes volúmenes de reactores estudiados.

Como la reacción de desulfurización es exotérmica, la misma es favorecida por el incremento de la temperatura a la entrada del reactor, como de hecho se observa en las tendencias reportadas, ante una presión de entrada de 1000 psi en la figura 6.15. Las tendencias observadas a presiones de 700 y 500 psi, se pueden observar en las figuras A.29 y A.30.

Al igual que en los casos anteriores, las mayores conversiones, se alcanzan siempre en el reactor de mayor escala, mientras que para los reactores de menor

volumen, se observan conversiones muy parecidas, siendo las del reactor de $0,0002 \text{ m}^3$ ligeramente menores a las que se obtienen con el reactor de $0,005 \text{ m}^3$.

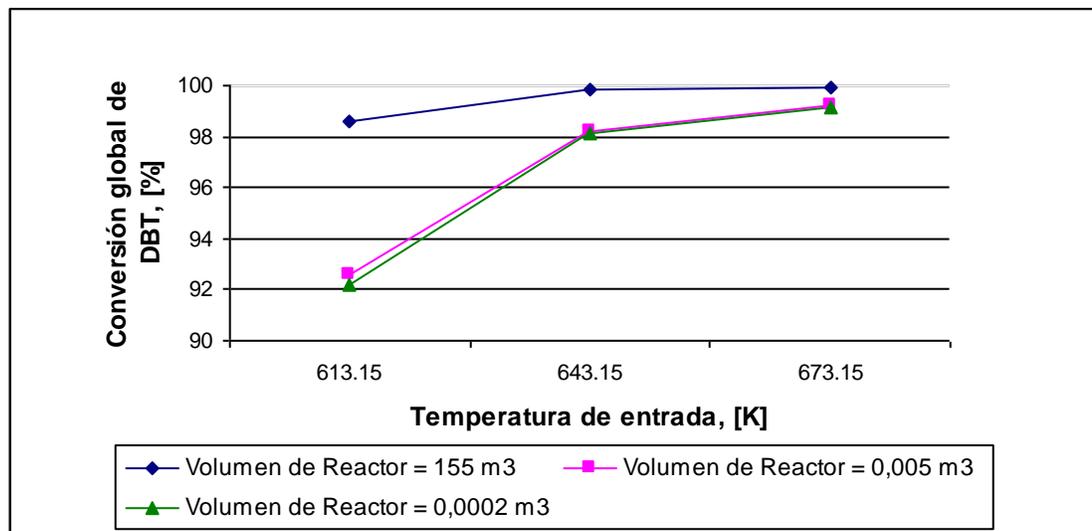


Figura 6.15.- Conversión global de DBT vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

Para el caso de la fracción de mojado, se tiene que al aumentar la temperatura de entrada al reactor, la fracción de mojado del lecho disminuye, como se puede observar en la figura 6.16.

Al igual que para los casos anteriores, la fracción de mojado disminuye al disminuir la escala del reactor, no obstante, la dependencia con la temperatura para los tres volúmenes de reactores es muy parecida, porque las pendientes de las rectas que se obtienen en cada caso para las fracciones de mojado son muy similares.

Las tendencias, que se observan a presiones de entrada de 700 y 500 psi, se muestran en las figuras A.32 y A.33.

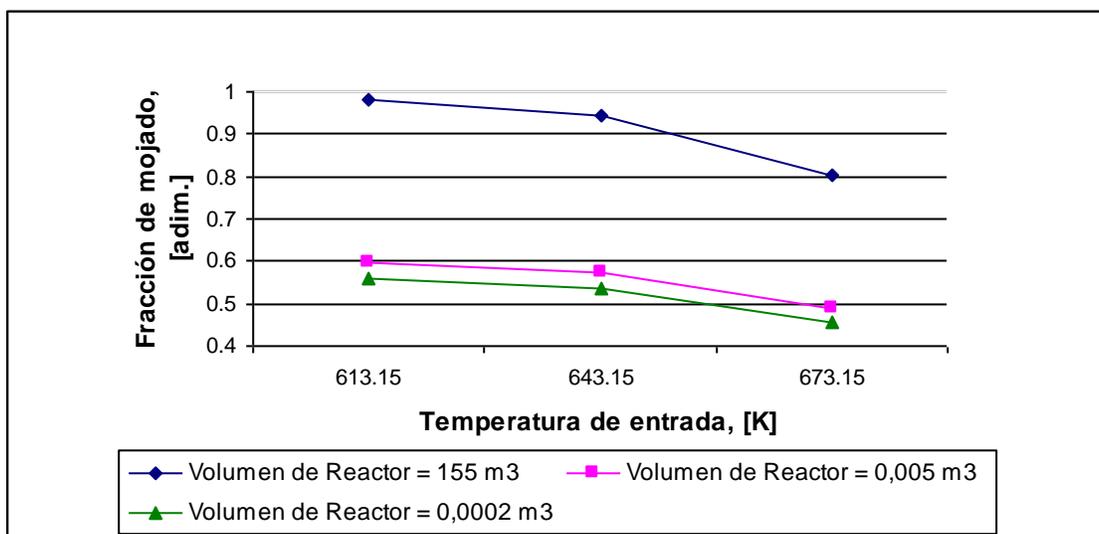


Figura 6.16.- Fracción de mojado del catalizador vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

El caso de los efectos de la temperatura de entrada, sobre la retención de líquido, será discutido cuando se trate la sensibilidad al cambio de correlaciones, en la sección de sensibilidad al cambio de correlaciones.

La sensibilidad de la temperatura de entrada sobre la caída de presión, se puede notar en la figura 6.17 que se muestra a continuación, en donde se observa que al aumentar la temperatura de entrada en el reactor, la caída de presión disminuye, y este efecto es notable para las tres escalas de reactores utilizadas.

Al variar la temperatura de entrada desde 613,15 hasta 673,15 K, manteniendo la relación H_2 / Carga en 300 NV/V, el LHSV en $0,5 \text{ h}^{-1}$, y la presión de entrada constante, se tiene que la densidad de la corriente líquida disminuye, por lo que el flujo másico del líquido va a ser menor en la medida que se aumente la temperatura a la entrada del reactor. Y como se mencionó anteriormente, al

disminuir el flujo másico de líquido que circula a través del reactor, la interacción entre las fases disminuye, por lo que se observa que la caída de presión decrece.

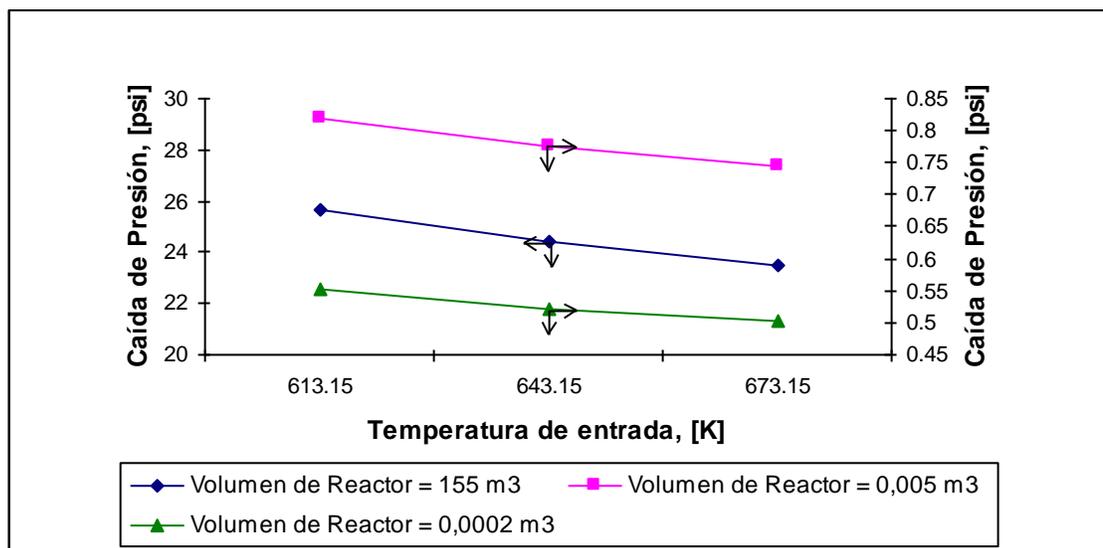


Figura 6.17.- Caída de Presión vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

En las figuras A.35 y A.36, se observan las tendencias, para los casos en que la presión de entrada es 700 y 500 psi.

6.4.- Sensibilidad ante Cambios de Presión de Entrada:

La presión de entrada, tiene un efecto sobre la conversión global de DBT, muy parecido al que tiene la temperatura, ya que la máxima conversión se alcanza a las presiones de entrada mayores, como se observa en la figura 6.18.

Al aumentar la presión, manteniendo constante: el LHSV, la relación H_2 / Carga , y la temperatura de entrada, se tiene que la densidad del hidrocarburo

aumenta, por lo que el flujo másico de líquido que se maneja dentro del reactor es mayor, por esa razón al incrementar la presión, se consigue una mayor conversión.

Las tendencias para la temperatura de entrada de 643,15 K, se muestran en la figura A.38.

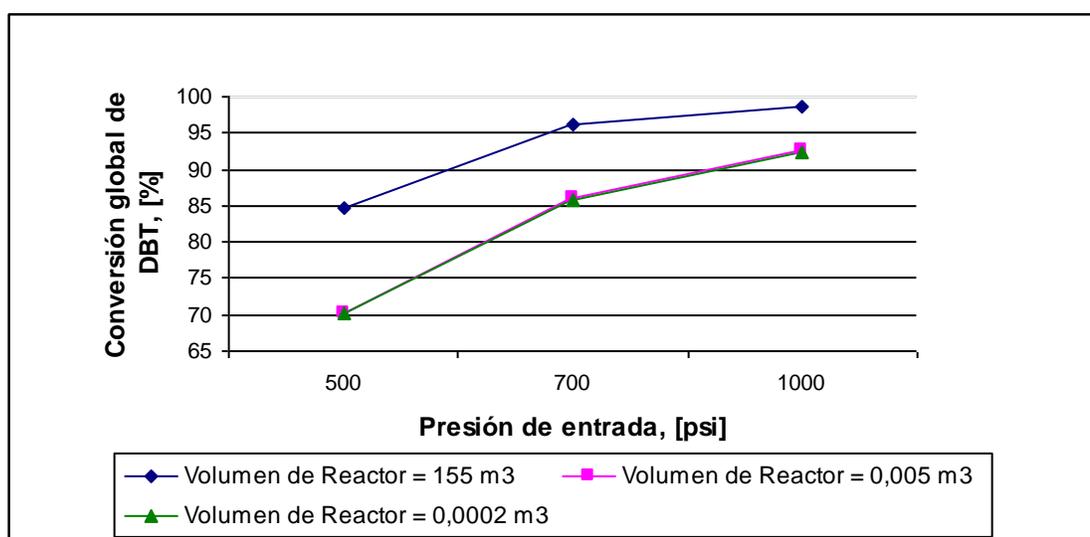


Figura 6.18.- Conversión global de DBT vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 613,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

Los efectos de la presión de entrada sobre la fracción de mojado, se muestran en la figura 6.19. En ésta se observa que a medida que aumenta la presión de entrada, la fracción de mojado del lecho catalítico se incrementa. La explicación de este resultado radica en lo expuesto anteriormente, ya que al aumentar la presión de entrada al reactor, manteniendo las variables de LHSV, relación H_2 / Carga y temperatura de entrada, constantes, se incrementa el flujo másico de líquido y por

ende la fracción de mojado.

Las tendencias, para el caso en que la temperatura de entrada es de 643,15 K, se pueden observar en la figura A.40.

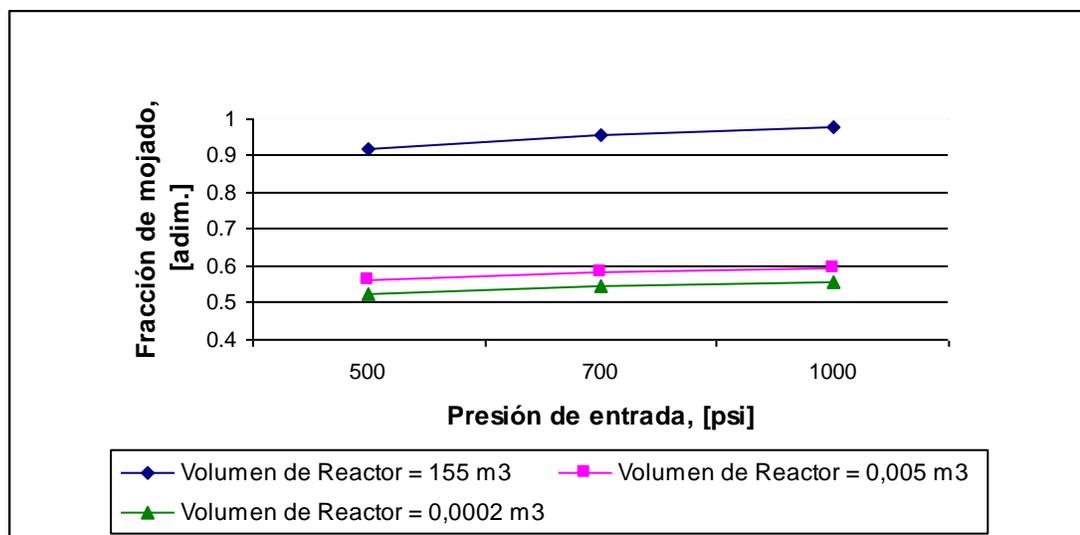


Figura 6.19.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 613,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

La dependencia de la caída de presión, con respecto a la presión de entrada al reactor, se puede notar en la figura 6.20, en donde se observa que la caída de presión en las diferentes escalas de reactores, tiende a disminuir en forma muy suave a medida que aumenta la presión de entrada; sin embargo, no se puede aseverar ésta tendencia, porque si se observa la figura A.41, donde se reporta la tendencia para el caso en que la temperatura de entrada es de 613,15 K, en ese caso no se registra ningún tipo de influencia de la presión de entrada, sobre los valores de caída de presión obtenidos en cada caso para cada volumen de

reactor. Por razón, se dice que ésta dependencia es relativa, y depende de la temperatura de entrada al reactor y de la fracción que se vaporice en las fases de mezclado de las corrientes gas e hidrocarburo, y calentamiento de la corriente de alimentación.

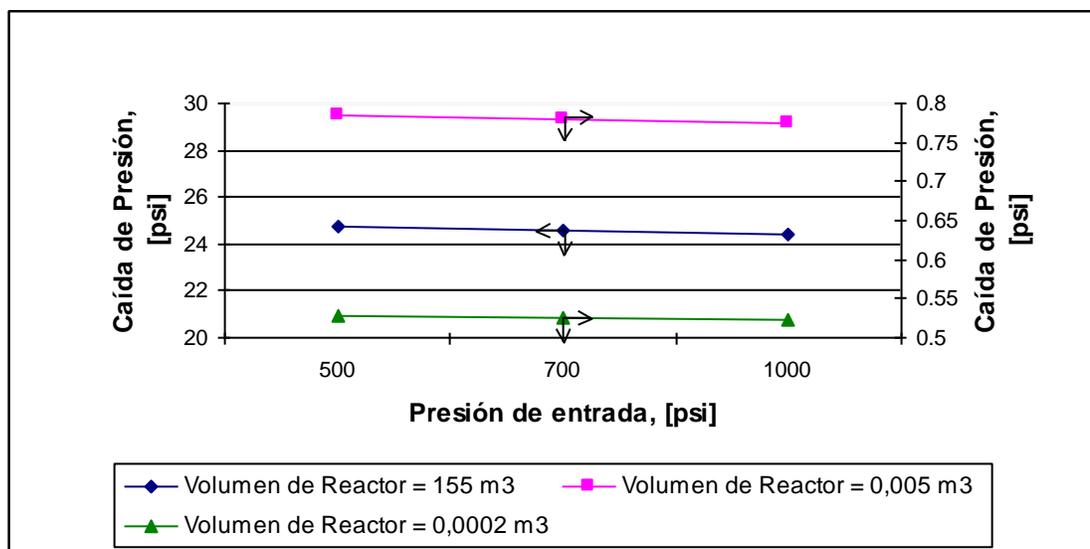


Figura 6.20.- Caída de presión vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

Lo anteriormente expuesto, se corrobora al observar los perfiles de temperatura que se obtienen a medida que se aumenta la presión de entrada en el reactor. Como es de esperarse los perfiles a temperaturas superiores, se obtienen a las presiones mayores, debido a que en esos casos se registran las mayores conversiones de DBT, figuras 6.21 y 6.22.

En la figura 6.21, se puede verificar que la diferencia de temperatura que se logra alcanzar entre un perfil y otro de acuerdo a la presión de entrada, no llega a superar los 4 grados entre uno y otro, mientras que en la figura 6.22, en donde la

temperatura de entrada que se considera es superior, los perfiles llegan alcanzar diferencias de hasta 8 grados entre sí.

Resulta que al aumentar la presión de entrada al reactor, para poder mantener los siguientes parámetros constantes: LHSV, relación H_2 / Carga y temperatura de entrada, es necesario alimentar mayor flujo de líquido, puesto que la densidad del hidrocarburo aumenta con la presión. Sin embargo, el incremento de flujo a ser alimentado para una presión u otra no es tan importante, aunque se hace más distinguible la diferencia, cuando se tienden a considerar temperaturas de entrada cada vez, más elevadas.

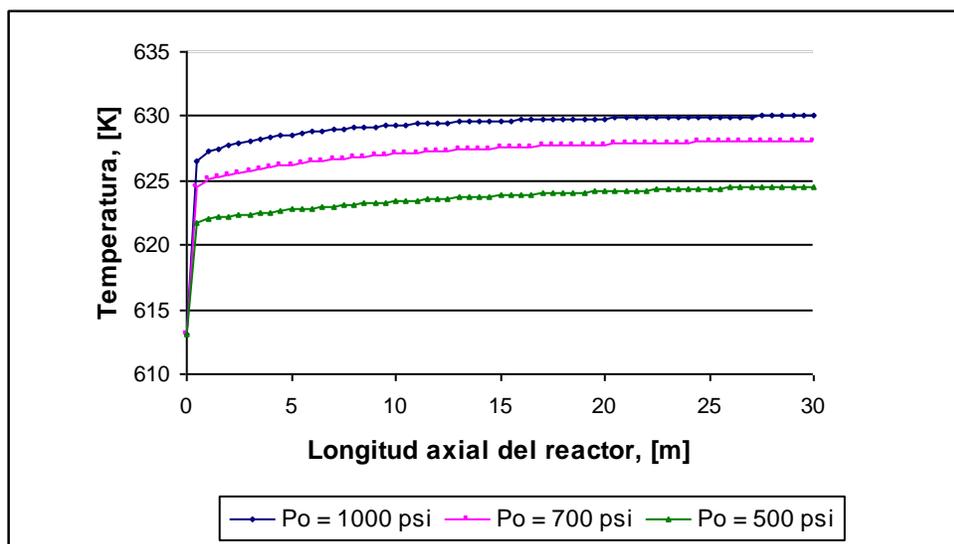


Figura 6.21.- Perfiles de Temperatura vs. Longitud del reactor, para diferentes presiones de entrada. Reactor de 155 m^3 . $T = 613,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

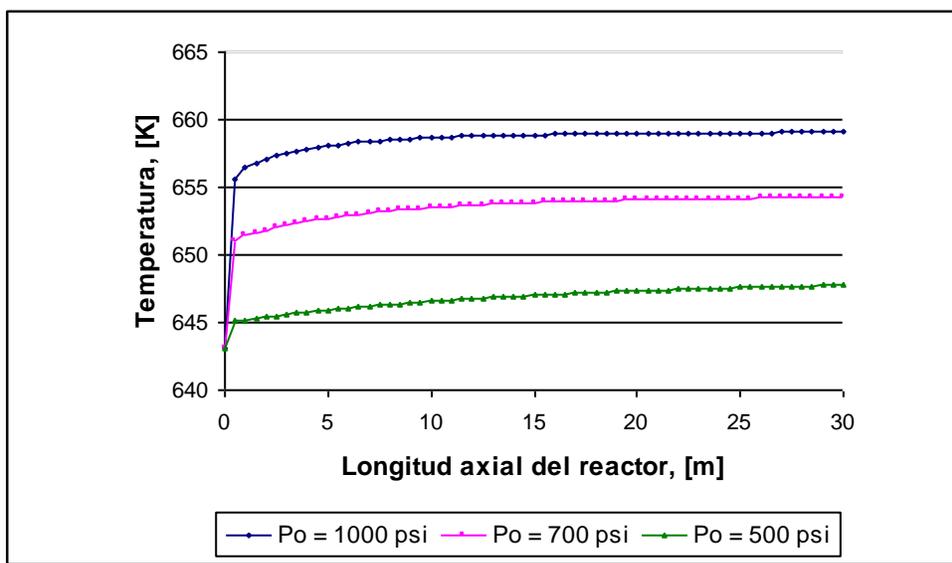


Figura 6.22.- Perfiles de Temperatura vs. Longitud del reactor, para diferentes presiones de entrada. Reactor de 155 m^3 . $T = 643,15 \text{ K}$, $\text{LHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

6.5.- Sensibilidad al cambio de correlaciones:

Con el objeto de verificar las tendencias arrojadas por el modelo matemático, se procedió a utilizar dos correlaciones de comparación para estudiar los resultados de caída de presión, *holdup* de líquido y coeficiente de transferencia de masa gas -líquido.

6.5.1.- Correlación de caída de presión y *holdup* de líquido:

Los resultados mostrados hasta ahora, fueron estimados utilizando la correlación para la caída de presión y *holdup* de líquido, propuesta por Holub *et al.* (1992, 1993). En esta sección se mostrarán los resultados, para comparar las tendencias cuando se utilizan las correlaciones de Larachi *et al.* (1991).

En cuanto a resultados de conversión y fracción de mojado, el cambio de

correlaciones para la caída de presión y retención de líquido, no tiene ninguna incidencia, por lo que estos parámetros no serán comentados.

Por las tendencias que se observan, se hace muy interesante ésta comparación, ya que con la correlación de Larachi *et al.* (1991), se obtienen valores de retención y caída de presión más bajos, que los obtenidos con la ecuación de Holub *et al.* (1992, 1993). No obstante, esto se podría esperar, ya que Al Dahhan *et al.* (1998), hicieron estudios donde comparaban ambas correlaciones, y de acuerdo a sus resultados, demostraron que la correlación de Holub *et al.* tanto para el *holdup* como para la caída de presión, ofrece menos desviación que las correlaciones de Larachi *et al.* No obstante, para el caso del *holdup*, la diferencia entre una correlación y otra es menos del 5%.

Como se puede observar en la figura 6.23, la tendencia de la retención del líquido al variar la velocidad espacial es igual para ambas correlaciones, no obstante, se observa que los valores obtenidos por la correlación de Larachi *et al.* son bastante pequeños. Para observar las tendencias obtenidas a relaciones hidrógeno / carga de 300 y 500 NV/V, ver figuras A.46 y A.47.

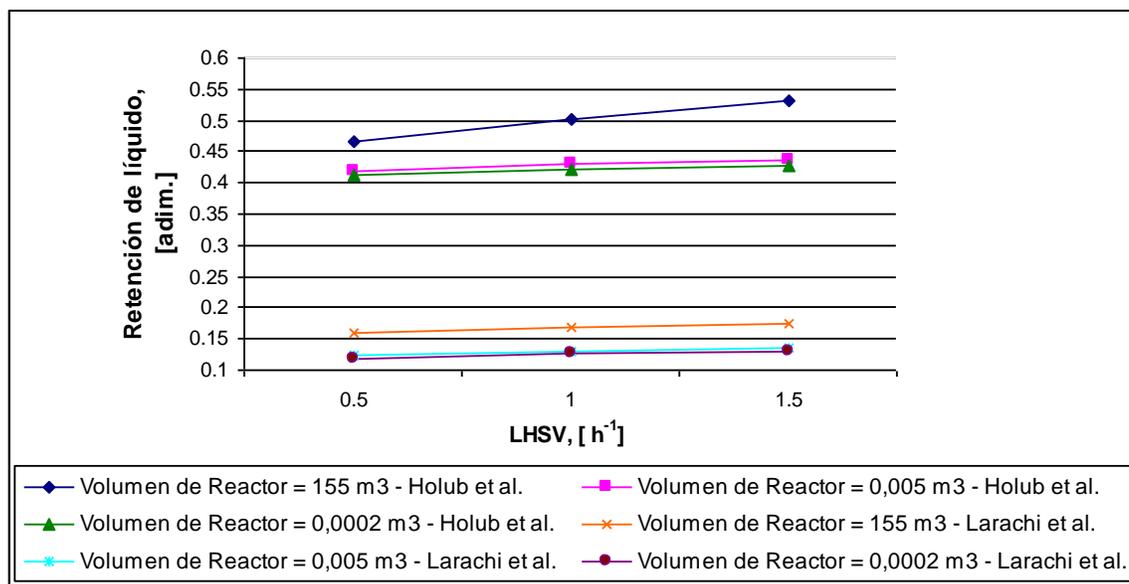


Figura 6.23.- Retención de líquido vs. LHSV, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $H_2 / \text{Carga} = 100 \text{ NV/V}$.

Sin embargo, en la figura 6.24, se puede observar que la tendencia de ambas correlaciones ante las variaciones en la relación hidrógeno / carga, no es la misma. Para el caso de la correlación de Holub *et al.* se obtiene que la retención de líquido aumenta con la relación hidrógeno / carga, mientras que con la correlación de Larachi *et al.* se obtiene que la retención disminuye.

Como se mencionó anteriormente, la retención de líquido se define como el volumen de líquido contenido en el volumen de la columna; en el caso de aumentar la relación hidrógeno / carga, manteniendo el resto de los parámetros constantes, lo que se está haciendo es aumentar la cantidad de H_2 que va a pasar a través del reactor, por lo que en este caso lo que se esperaría sería una disminución en el valor de la retención de líquido, como en efecto lo demuestra la

correlación propuesta por Larachi *et al.* (1991).

Las tendencias para valores de LHSV igual a 1 y $1,5 \text{ h}^{-1}$, se muestran en las figuras A.49 y A.50.

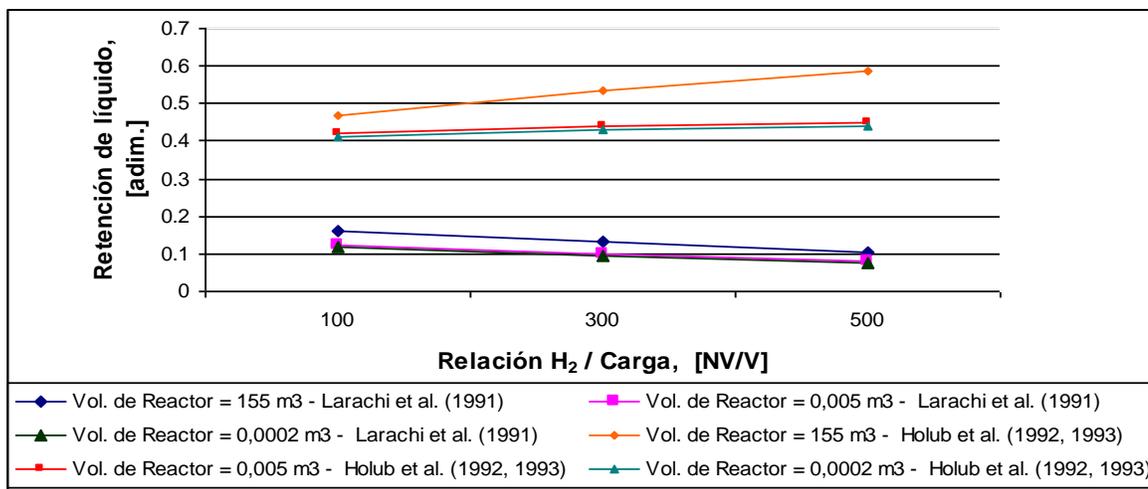


Figura 6.24.- Retención de líquido vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$.

Iguals discrepancias se presentan cuando se estudia la sensibilidad del *holdup* de líquido ante variaciones en la temperatura y presión de entrada, en cuyos casos las tendencias entre ambas correlaciones son diferentes. En la figura 6.25 y 6.26, se muestran tales tendencias.

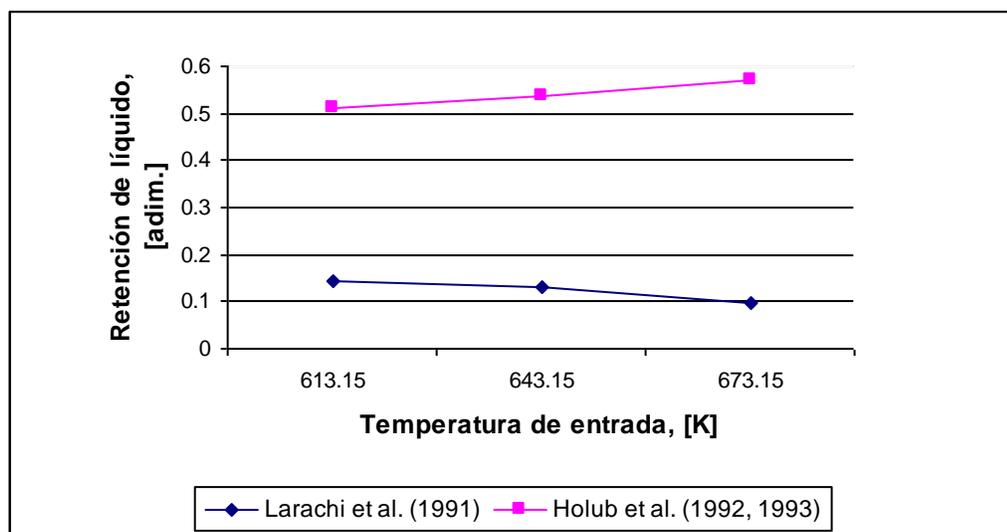


Figura 6.25.- Retención de líquido vs. Temperatura de entrada, para el reactor de 155 m³. Comparación de correlaciones. P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹, H₂ / carga = 300 NV/V.

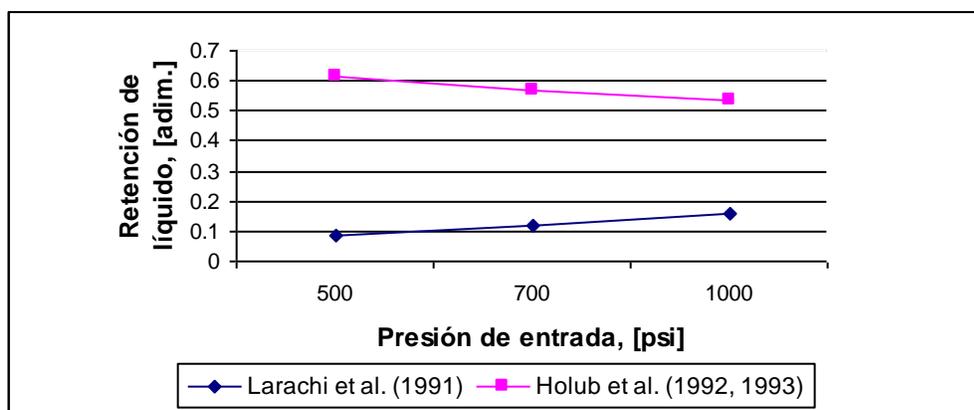


Figura 6.26.- Retención de líquido vs. Presión de entrada, para el reactor de 155 m³. Comparación de correlaciones. T = 643,15 K, LHSV = 0,5 h⁻¹, H₂ / carga = 300 NV/V.

En cuanto a la tendencia con respecto a la temperatura de entrada, se tiene que para condiciones fijas, donde se varía únicamente la temperatura, para poder mantener el resto de los parámetros fijos, el flujo másico de líquido se tiene que

variar en sentido descendente cuando se aumenta la temperatura. Por ésta razón, lo que se espera es que al aumentar la temperatura de entrada, dejando fijos el LHSV, la relación H_2 / carga y la presión de entrada, el *holdup* disminuya, como es el caso de la tendencia mostrada por la correlación de Larachi *et al.*

Mientras que para el caso de la presión, se tiene que para condiciones fijas, donde se varía únicamente la presión a la entrada del reactor, para poder mantener el resto de los parámetros fijos, el flujo másico de líquido se tiene que variar en sentido ascendente cuando se aumenta la presión. Por ésta razón, se espera que al aumentar la presión de entrada, dejando fijos el LHSV, la relación H_2 / carga y la temperatura de entrada, el *holdup* aumente, como en efecto lo logra mostrar la tendencia conseguida a través de la correlación de Larachi *et al.*

Para el caso de las tendencias en la caída de presión, no se presentan discrepancias entre ambas correlaciones, puesto que como se puede observar en las figuras 6.27 y 6.28, las tendencias que se obtienen por ambas correlaciones son similares. Las diferencias están en la magnitud de los valores de caída de presión.

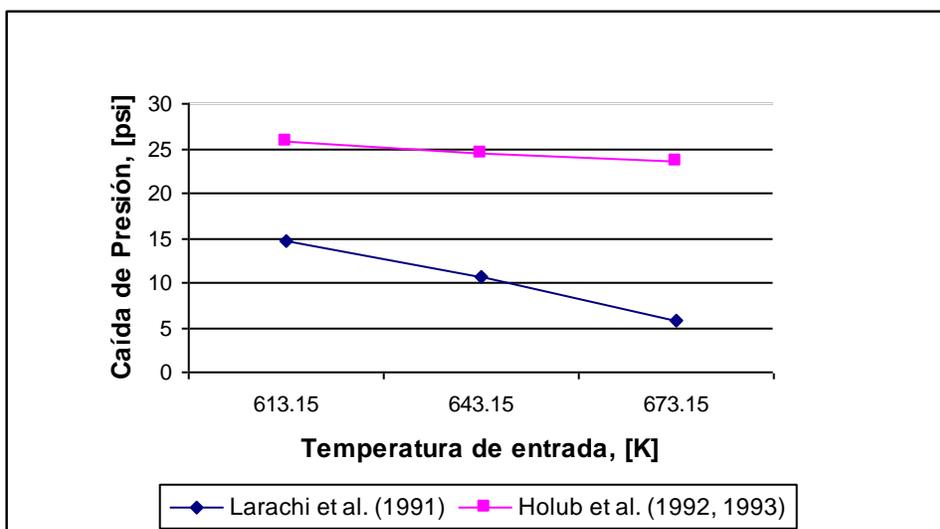


Figura 6.27.- Caída de Presión vs. Temperatura de entrada, para el reactor de 155 m³. Comparación de correlaciones. P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹, H₂ / carga = 300 NV/V.

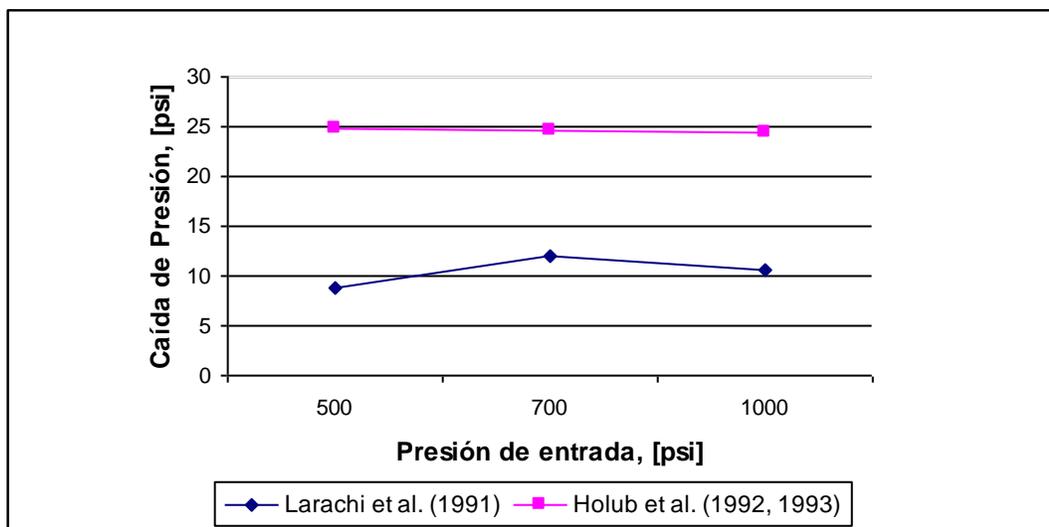


Figura 6.28.- Caída de Presión vs. Presión de entrada, para el reactor de 155 m³. Comparación de correlaciones. T = 643,15 K, LHSV = 0,5 h⁻¹, H₂ / carga = 300 NV/V.

6.5.2.- Correlación de transferencia de masa gas - líquido:

Los resultados estimados hasta ahora, fueron obtenidos utilizando como correlación de transferencia de masa gas – líquido, la correlación de Goto *et al.* (1975); para efectos de comparación en esta sección, se utilizará la correlación de Wild *et al.* (1992). Para la comparación, solo se hará referencia a la conversión global de DBT y a los perfiles de temperatura que se obtienen en cada caso, ya que los parámetros: factor de mojado, retención de líquido y caída de presión no se ven afectados.

En la figura 6.29, que se muestra a continuación, se puede observar la influencia de variar la correlación de transferencia de masa sobre las conversiones de DBT alcanzadas en los diferentes volúmenes de reactores.

Como era de esperarse, el cambio de correlación de transferencia de masa afecta la conversión de DBT, para los reactores de pequeña escala porque en estos se experimentan fenómenos de transferencia de masa gas - líquido, mientras que para el reactor industrial solo se presenta una pequeña desviación menor del 1% para valores de LHSV de $1,5 \text{ h}^{-1}$, ver figuras A.52 y A.53.

Las conversiones de DBT para el caso de los reactores de $0,005$ y $0,0002 \text{ m}^3$ varían desde 95% hasta 55% en el peor de los casos al cambiar de correlación, y estas desviaciones se deben a que en los reactores de pequeña escala como éstos que se estudian, existen problemas de transferencia de masa, es decir, la velocidad de transferencia de masa en la interfase gas – líquido es muy lenta.

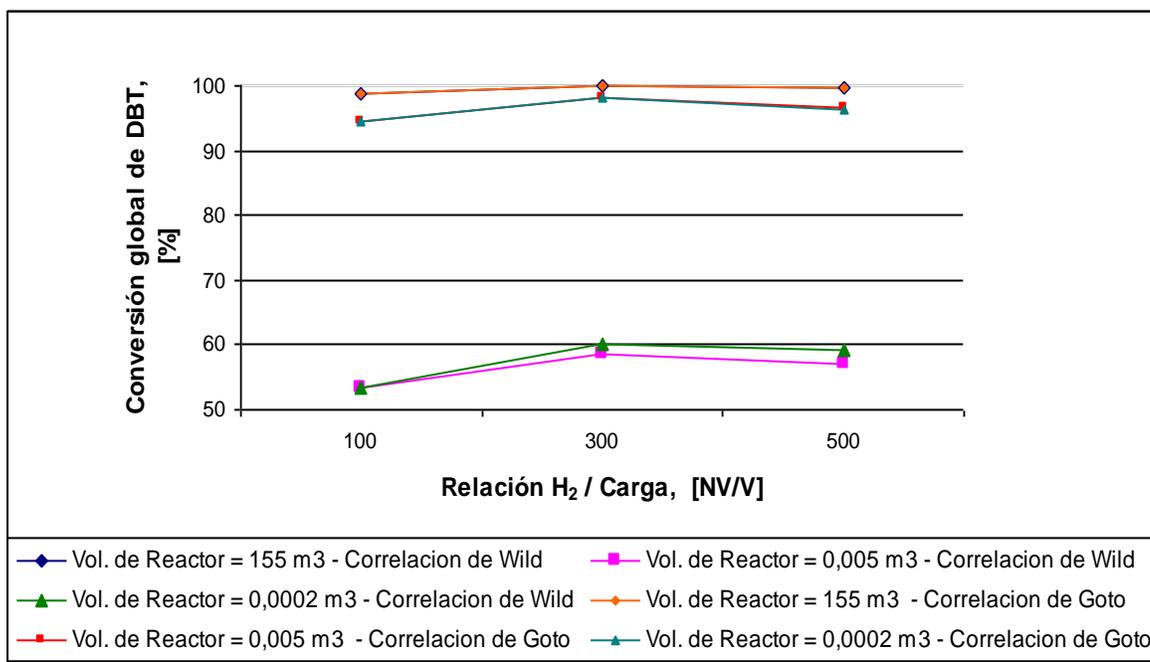


Figura 6.29.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

En cuanto a los perfiles de temperatura, estos presentan variaciones solamente para los casos de menor escala, puesto que aquí es donde ocurren variaciones significativas sobre el porcentaje de conversión de DBT. A continuación se muestran los perfiles que se obtienen para cada volumen de reactor:

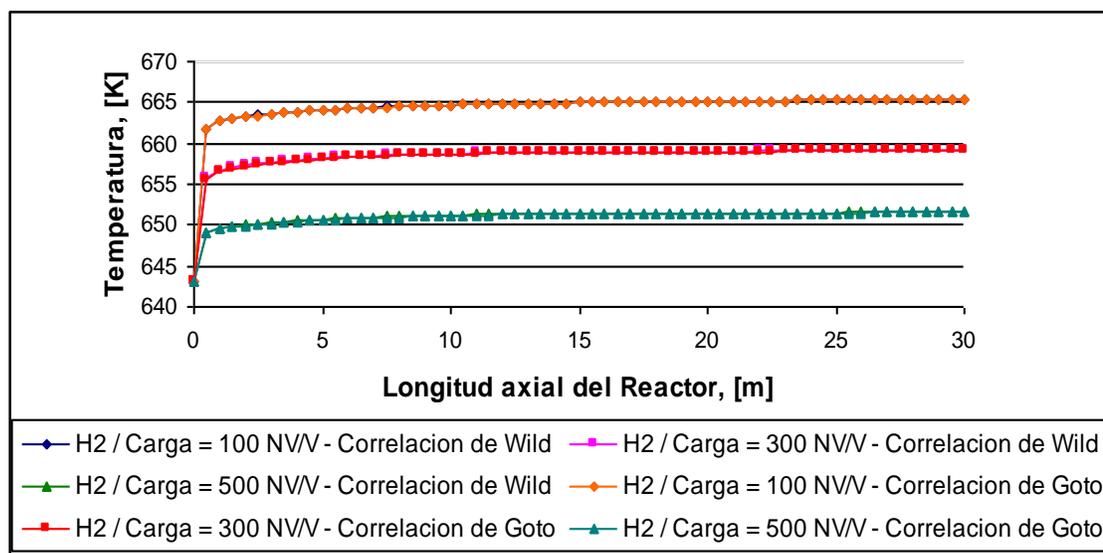


Figura 6.30.- Perfiles de Temperaturas para diferentes relaciones H_2 / Carga . $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$. $V_R = 155 \text{ m}^3$.

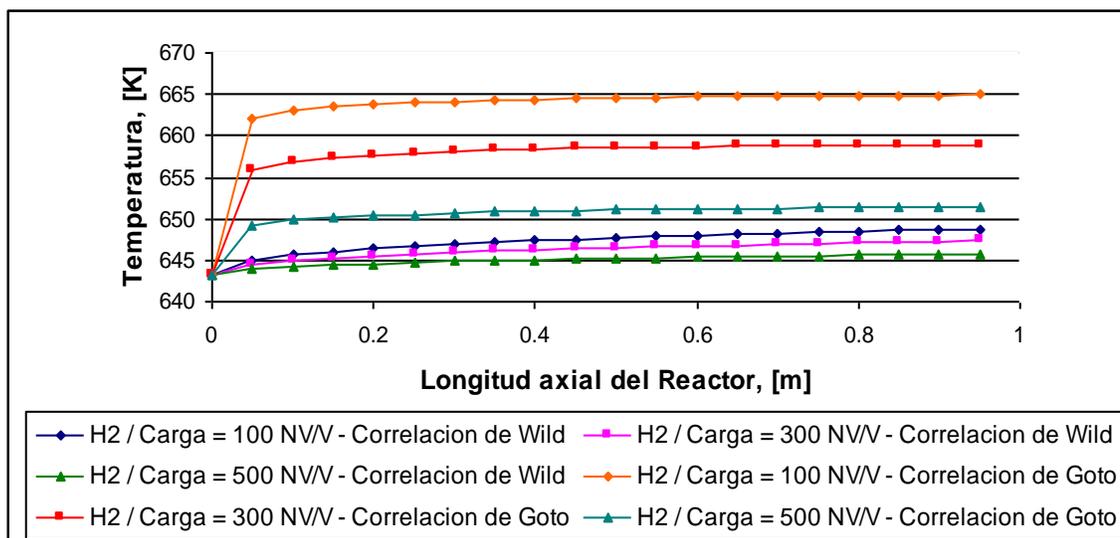


Figura 6.31.- Perfiles de Temperaturas para diferentes relaciones H_2 / Carga . $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$. $V_R = 0,005 \text{ m}^3$.

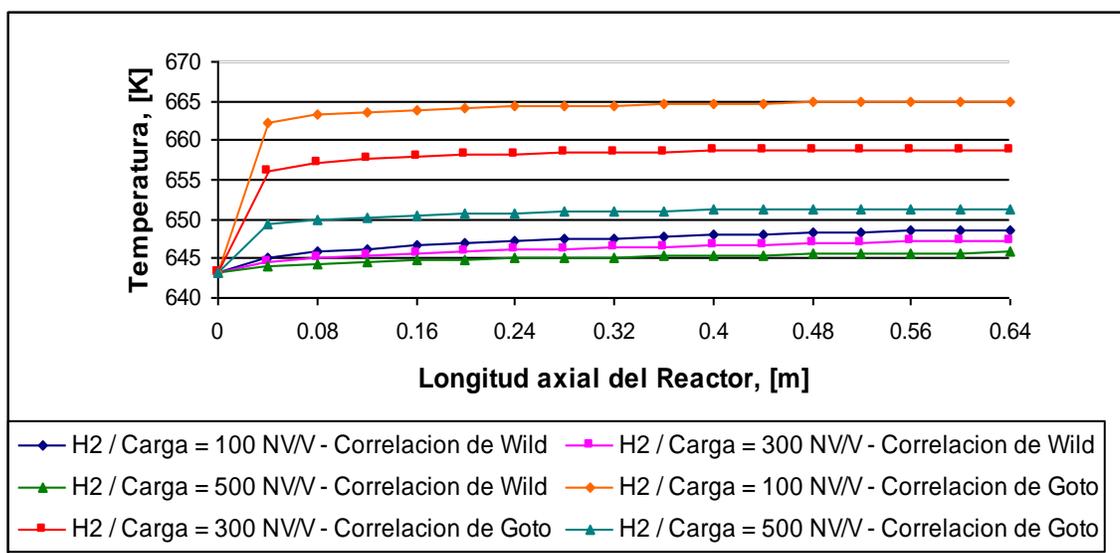


Figura 6.32.- Perfiles de Temperaturas para diferentes relaciones H_2 / Carga . $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$. $V_R = 0,0002 \text{ m}^3$.

Como era de esperarse, los perfiles que se obtienen con la correlación de Goto *et al.* son de mayores temperaturas, que los que se obtienen al utilizar la correlación de Wild *et al.*, ya que con la primera se obtienen conversiones mucho mayores.

6.6.- Sensibilidad ante Cambios en el Factor de Frecuencia de la Cinética:

El factor de frecuencia, fue ajustado inicialmente para realizar todas las

sensibilidades en el valor de $0,145 \cdot 10^6 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \right) \cdot \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right)^{0,45}$, donde el reactor

industrial (155 m^3), bajo las condiciones de LHSV igual a $0,5 \text{ h}^{-1}$ y relación hidrógeno / carga igual a 300 NV/V, maneja una conversión global de DBT de 99,85%.

Con el objeto de observar la sensibilidad ante cambios que puedan haber sobre la actividad del catalizador, para las diferentes escalas de reactor, se varió por un factor de 1,5 la frecuencia de la cinética de reacción. Sólo se hará referencia a la conversión de DBT y a los perfiles de temperatura, ya que los cambios en la cinética no tienen efectos notables sobre el resto de las variables.

En la figura 6.33, se muestra como varía la conversión global de DBT, para las distintas escalas de reactores ante diferentes factores de frecuencia, considerando una velocidad espacial de líquido de $0,5 \text{ h}^{-1}$. En esta gráfica se puede observar como al aumentar el factor de frecuencia, las conversiones para los distintos volúmenes de reactores aumentan.

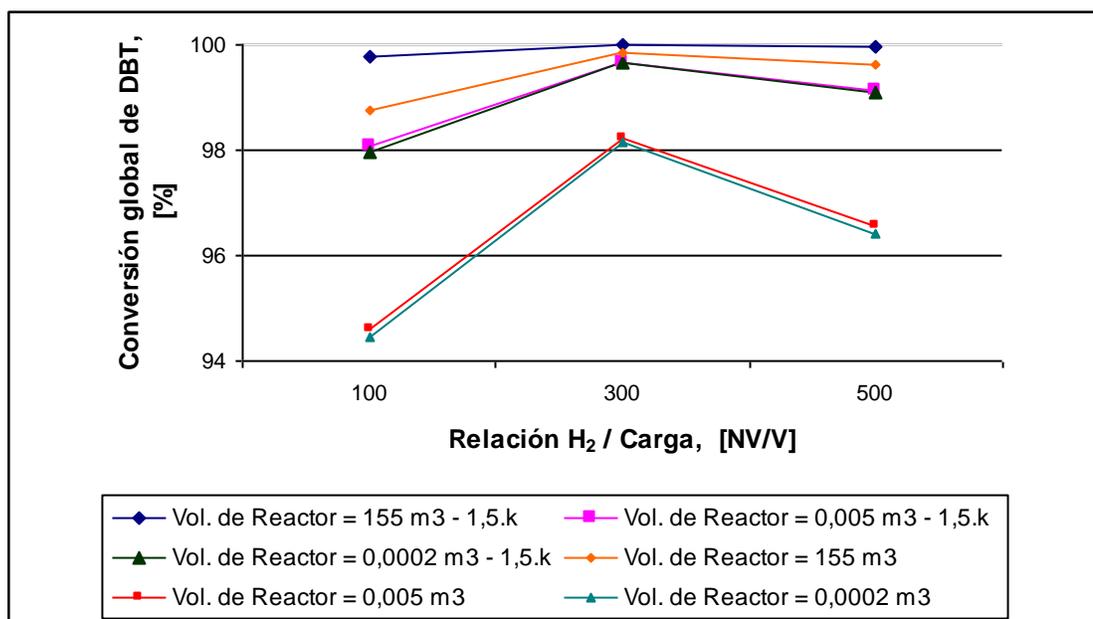


Figura 6.33.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / Carga. Variaciones en la velocidad de reacción. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = $0,5 \text{ h}^{-1}$.

En el Apéndice A, en las figuras A.55 y A.56, se muestran las tendencias para LHSV igual a 1 y $1,5 \text{ h}^{-1}$. Si se comparan las tendencias observadas para los distintos LHSV, se puede notar, que al aumentar la velocidad espacial del líquido, las mejoras que se observan en la conversión global de DBT son cada vez mayores para las tres escalas de reactores. No obstante, donde se observan aumentos más notables debido a la variación del factor de frecuencia, es en los reactores de menor escala.

En cuanto a los perfiles de temperatura, en las figuras 6.34, 6.35 y 6.36, se puede observar como éstos, a pesar que las conversiones mejoran hasta en un 5% como es el caso de los reactores de menor escala, los perfiles no muestran variaciones significativas, aunque presentan la tendencia de tener mayores temperaturas, al aumentar la conversión.

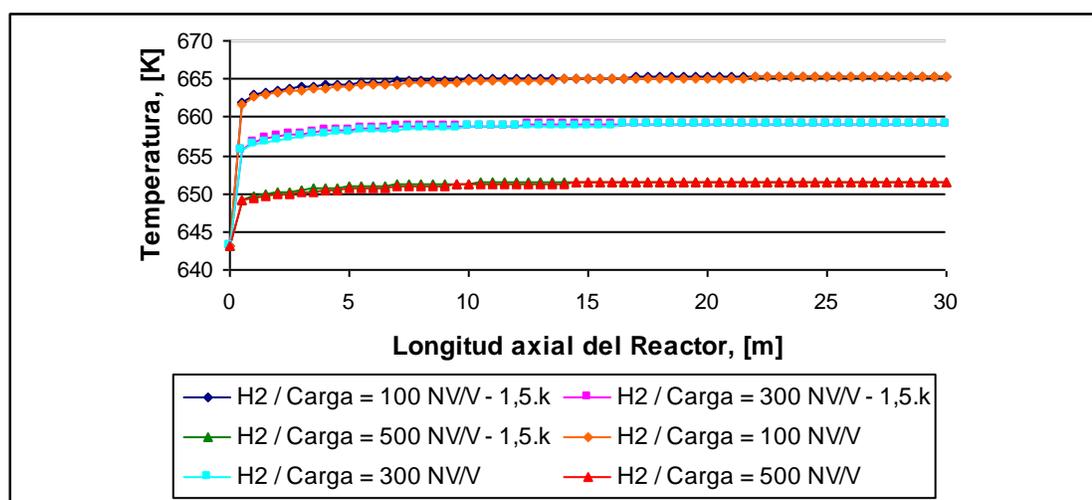


Figura 6.34.- Perfiles de temperatura para distintas relaciones H_2/Carga . Comparación de cinética. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $\text{LHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $V_R = 155 \text{ m}^3$.

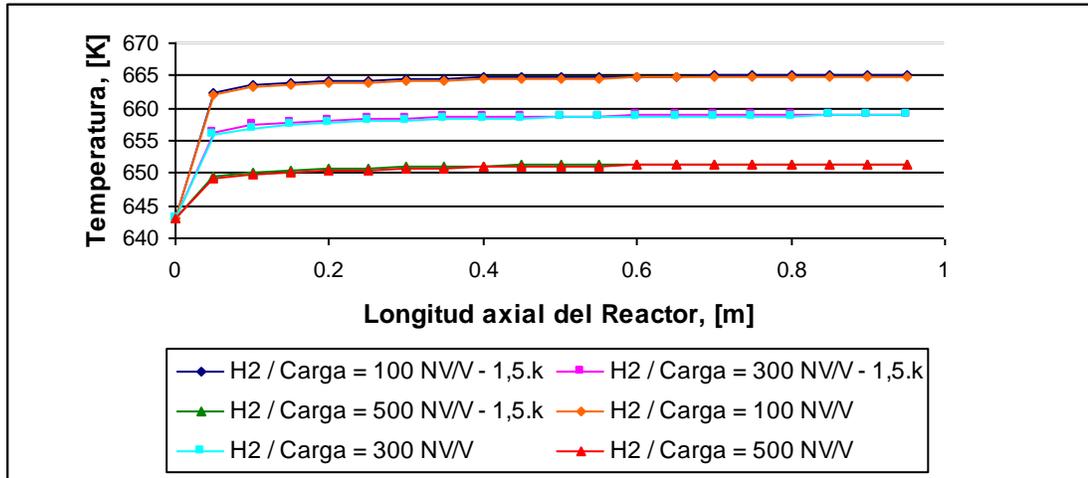


Figura 6.35.- Perfiles de temperatura para distintas relaciones $H_2/Carga$. Comparación de cinética. $T = 643,15\text{ K}$, $P = 1000\text{ psi}$, $LHSV = 0,5\text{ h}^{-1}$, $V_R = 0,005\text{ m}^3$.

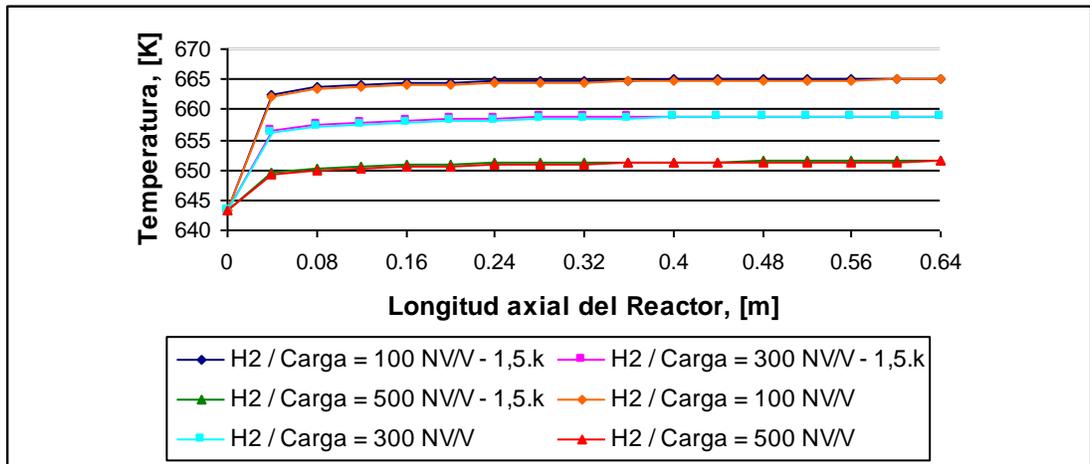


Figura 6.36.- Perfiles de temperatura para distintas relaciones $H_2/Carga$. Comparación de cinética. $T = 643,15\text{ K}$, $P = 1000\text{ psi}$, $LHSV = 0,5\text{ h}^{-1}$, $V_R = 0,0002\text{ m}^3$.

6.7.- Comparación entre Caso Isotérmico y Adiabático:

Muchos modelos matemáticos, para efectos de simplificación asumen que el reactor opera isotérmicamente a la temperatura equivalente isotérmica, que no es

más que la temperatura de entrada del reactor adiabático mas dos tercios del delta de temperatura que se registra en dicho reactor.

Con el objeto de comparar los resultados que arrojan ambos modelos sobre las variables de interés, se calcularon las respectivas temperaturas isotérmicas equivalentes, a partir de los resultados obtenidos en las simulaciones del reactor adiabático, en el marco del conjunto de escenarios 1.

En cuanto a los efectos sobre la conversión global de DBT, en la figura 6.37 se observa que aunque para cada escala de reactor, el caso adiabático ofrece conversiones superiores al isotérmico, las diferencias entre un caso y otro están en un orden de magnitud menor al 1%, y se observan las mismas tendencias ante las variaciones de la relación H_2 / Carga. Las mayores diferencias se presentan para los reactores de menor volumen.

En las figuras A.58 y A.59, se presentan las tendencias que se observan cuando se opera a LHSV de 1 y $1,5 \text{ h}^{-1}$. En éstas figuras, se puede notar que a medida que aumenta la velocidad espacial del líquido, la diferencia entre los resultados de ambos casos aumenta, aunque igual no superan una diferencia del 1% y se siguen conservando las tendencias.

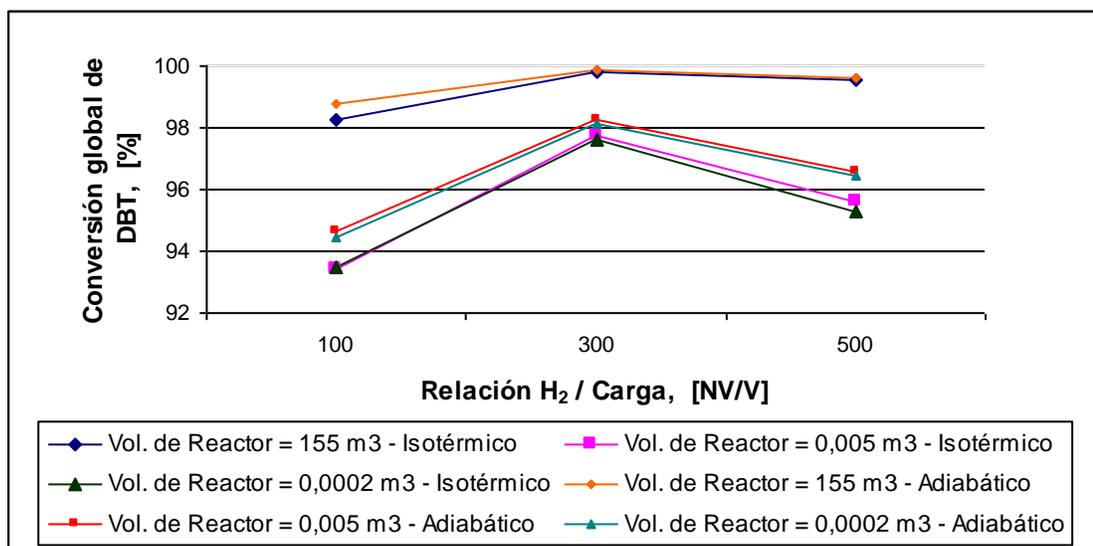


Figura 6.37.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

En el caso de la fracción de mojado, los valores que se obtienen del caso adiabático, son superiores a los observados en el caso isotérmico, como se puede observar en la figura 6.38. Para los casos en que se considera relación hidrógeno / carga igual a 100 NV/V, los resultados que arrojan ambos modelos son iguales; no obstante, al incrementar dicha relación la discrepancia entre un resultado y otro aumenta, aunque la diferencia en los resultados no llega a superar el 4 % de desviación. Esta tendencia sobre la relación H₂ / Carga, se observa para los tres casos de LHSV estudiados, ver figuras A.60, A.61, A.62.

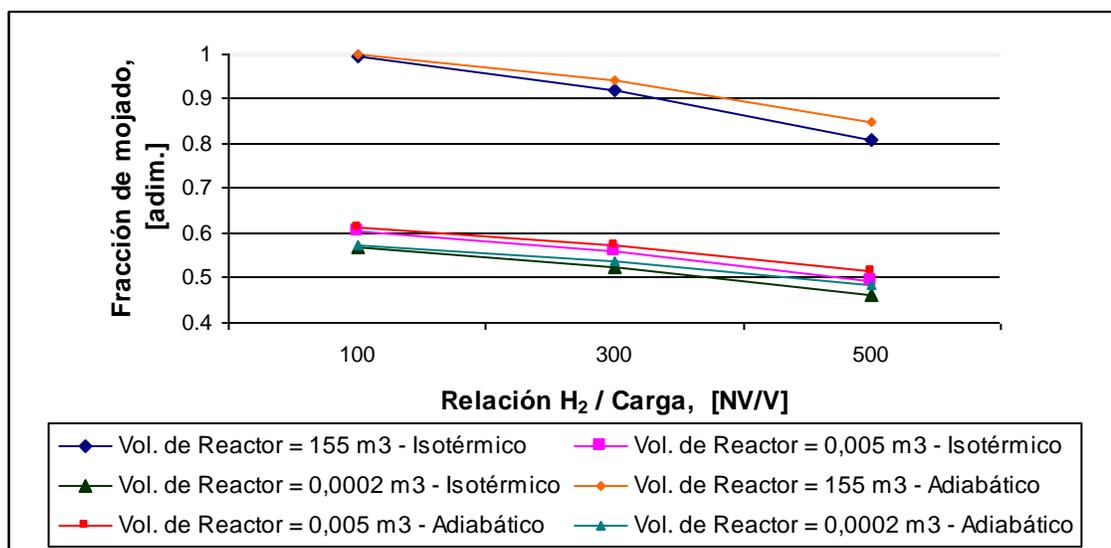


Figura 6.38.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

En cuanto a la influencia sobre la retención de líquido, como se puede observar en la figura 6.39, a diferencia de los casos anteriores, los valores más altos de *holdup* de líquido se obtienen con el modelo isotérmico, sin embargo, las discrepancias entre los resultados obtenidos por un modelo y otro, no superan en ningún caso el 1%.

Las tendencias que se obtuvieron para valores de LHSV de 1 a 1,5 h⁻¹, se pueden observar en las figuras A.64 y A.65.

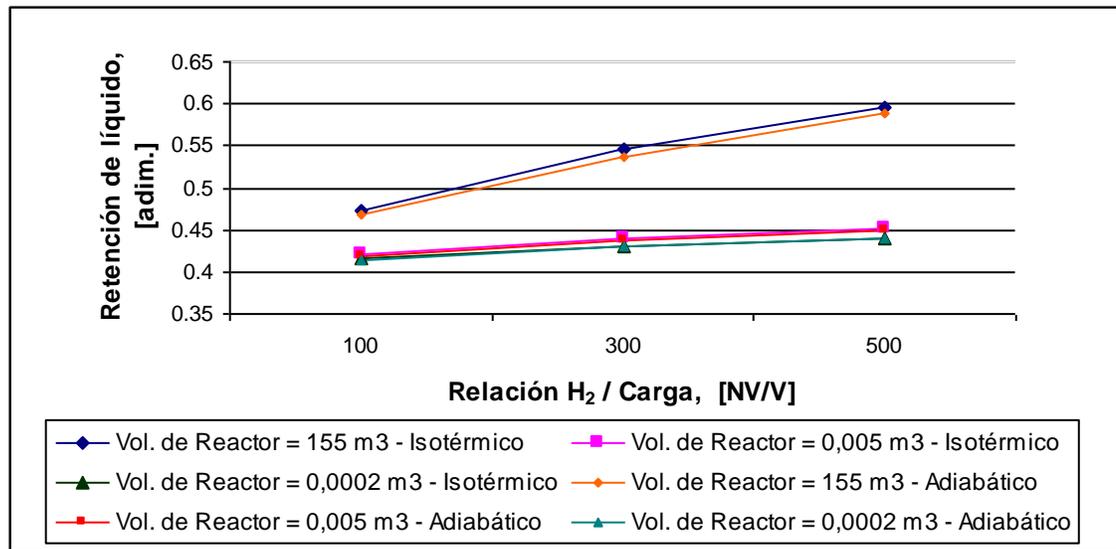


Figura 6.39.- Retención de líquido vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotermico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

Para el caso de la caída de presión, al igual que para los parámetros ya mencionados, las diferencias que se obtienen entre un modelo y otro son menores que el 1%. En la figura 6.40, se muestran los resultados de caída de presión de ambos modelos ante la variación de la relación H₂ / carga.

Como se puede observar en la figura 6.40, las mayores diferencias entre los valores arrojados para la caída de presión, ocurren a valores más bajos de relación hidrógeno / carga, esta tendencia se observa en los resultados obtenidos para valores de LHSV de 1 y 1,5 h⁻¹, que se muestran en las figuras A.67 y A.68.

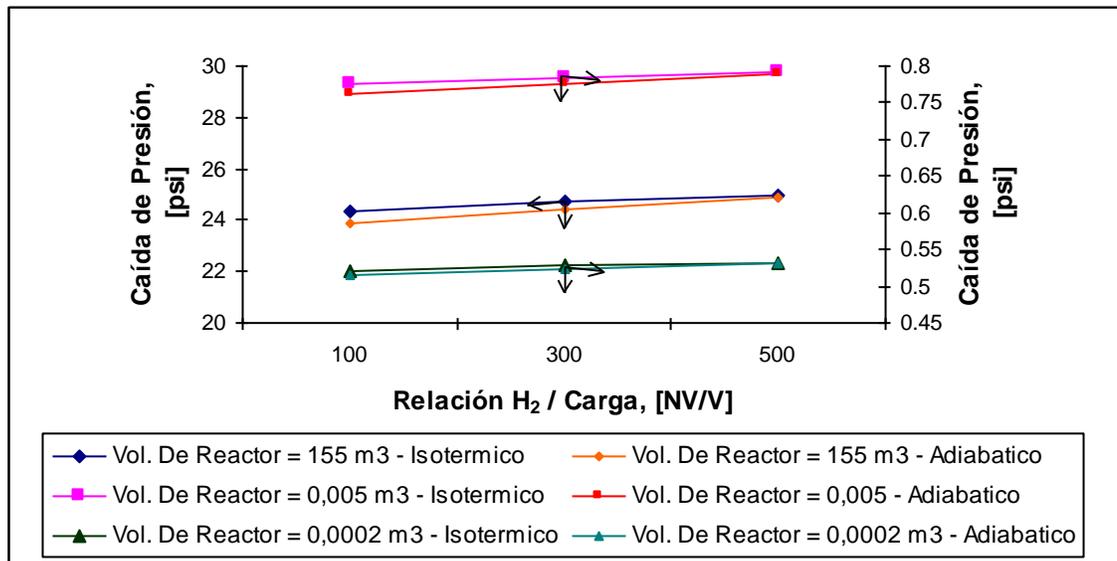


Figura 6.40.- Caída de presión vs. Relación H_2 / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. $T = 643,15$ K, $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h^{-1} .

VII.- CONCLUSIONES

Con los resultados arrojados por el modelo matemático, y luego de hacer el análisis sobre cada una de las variables involucradas, se concluye lo siguiente:

- El modelo matemático desarrollado, logra simular el comportamiento en estado estacionario de los reactores trickle bed, utilizados en la hidrosulfurización de *diesel* y VGO, ya que logra reproducir el efecto que tienen las variables de operación, sobre el desempeño y rendimiento del proceso, tanto en reactores industriales, como en reactores de escala laboratorio y pilotos.

De los estudios realizados, para validar el modelo, se concluye:

- En los procesos de hidrotratamiento, la conversión de los compuestos sulfurosos disminuye al aumentar la velocidad espacial de los hidrocarburos, LHSV.

- Al aumentar la velocidad espacial de los hidrocarburos, tanto la fracción de mojado del lecho como el *holdup* de líquido aumenta. Sin embargo, para reactores de escala pequeña, las fracciones de mojado son siempre menores, a las fracciones de mojado que se obtienen en reactores industriales.

- La influencia de la velocidad espacial de hidrocarburos, no es significativa sobre los perfiles de temperatura en el reactor.

- La relación H_2 / Carga, presenta un óptimo de rendimiento en el proceso, dependiendo de las condiciones de operación que se manejen. Para todos los casos estudiados, el óptimo siempre se ubicó en una relación igual a 300 NV/V.

- Al aumentar la relación H_2 / Carga de operación, la fracción de mojado del lecho, la retención de líquido y las temperaturas de los perfiles disminuyen, mientras que la caída de presión aumenta.

- A medida que aumenta la temperatura de entrada, aumenta la conversión de los compuestos sulfurosos, pero disminuye la fracción mojada del lecho, la retención de líquido y la caída de presión en el reactor.

- A medida que aumenta la presión de entrada, aumenta la conversión de los compuestos sulfurosos, la fracción mojada del lecho, la retención de líquido y las temperaturas en los perfiles del lecho.

- Al resolver el modelo en forma isotérmica, con la temperatura equivalente isotérmica, se obtienen las mismas tendencias que para el caso adiabático, y los resultados de conversión, fracción de mojado y retención, para el caso de los reactores industriales, no se obtienen diferencias mayores al 1%, mientras que para los reactores de menor escala las diferencias no pasan el 4%.

- Al cambiar la correlación para los coeficientes de transferencia de masa gas – líquido, los reactores de pequeña escala presentan grandes diferencias a nivel de las conversiones del compuesto sulfuroso, por los problemas de transferencia de masa que estos experimentan; mientras que el reactor industrial no presenta diferencias superiores al 1%.

VIII.- RECOMENDACIONES

Como el modelo está diseñado para operar con cualquier cantidad de compuestos sulfurados, sería muy interesante estudiar el desempeño del reactor *trickle bed*, cuando se consideran las cuatro especies azufradas tanto para el diesel como el VGO, propuestas por Ma. *et al.* (1994, 1996b).

De igual forma, como el modelo es flexible para incluir cualquier tipo de reacción, en un futuro, sería importante poder simular otras reacciones también involucradas en el proceso de hidrotratamiento del diesel y el VGO.

IX.- REFERENCIAS

- Al-Dahhan, M. H.; Dudukovic, M. P., Catalyst Wetting Efficiency in Trickle Bed Reactors at High Pressure, Chemical Engineering Science, (1995), 50, 2377.
- Al-Dahhan, M. H.; Highfill W.; Friedman, M., Assessment of the Effects of High Pressure Operation on the Liquid – Solid Mass Transfer Coefficient in Trickle Bed Reactors, Industrial Engineering Chemistry Research, Research Notes, (1997), 36, 4421.
- Al-Dahhan, M. H.; Khadilkar, M. R.; Wu, Y.; Dudukovic, M. P., Prediction of Pressure Drop and Liquid Hold-up in High Pressure Trickle Bed Reactors, Industrial Engineering Chemistry Research, (1998), 37, 793.
- Al-Dahhan, M. H.; Wu, Y. X.; Dudukovic, M. P., Reproducible Technique for Packing Laboratory Scale Trickle Bed Reactors with a Mixture of Catalyst and Fines, Industrial Engineering Chemistry Research, (1995), 34, 741.
- Atsushi, T.; Tajima, H., Hydrodesulfurization of Sulfur-Containing Polyaromatic Compounds in Light Oil, Industrial Engineering Chemistry Research, (1992), 31, 1577.
- Baldi G., Heat Transfer in fixed bed three phase reactors, In Multiphase Chemical Reactors; Gianetto, A.; Silveston, P. L.; Eds., Hemisphere, New York, (1986).
- Biardi, G.; Baldi, G., Three – phase catalytic reactors, Catalysis Today, (1999), 52, 223.
- Colombo, A. J.; Baldi, G.; Sicardi, S., Liquid – solid contacting efficiency in trickle bed reactors, Chemical Engineering Science, (1976), 31, 1101.
- Charpentier, J. C.; Favier, M., Some Liquid Hold-up Experimental Data in Trickle Bed Reactors for Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons, AIChE Journal,

(1975), 21 (6), 1213.

El-Hisnawi, A. A., Tracer and Reaction Studies in Trickle Bed Reactors, D. Sc. Thesis, Washington University, St. Louis, Missouri, (1981).

El-Hisnawi, A. A.; Dudukovic, M. P.; Mills, P. L., Trickle Bed Reactors: Dynamic Tracer Test, Reaction Studies and Modeling of Reactor Performance, ACS Symp. Series, (1982), N° 196, 421.

Ellman, M. J.; Midoux, N.; Laurent A.; Charpentier, J. C., A New Improved Pressure Drop Correlation for Trickle Bed Reactors, Chemical Engineering Science, (1988), 43, 2201.

Gates, B. C.; Katzer, J. R.; Schuit, C. A., Chemistry of Catalytic Processes, McGraw Hill, New York, (1979).

Germain, H.; Lefebvre, A. G.; L'Homme, G. A., , ACS Monog. Ser., (1974), 133, 164.

Giannetto, A.; Baldi, G.; Specchia, V.; Sicardi, S., Hydrodynamics and Solid – Liquid Contacting Effectiveness in Trickle Bed Reactors, AIChE Journal, (1978), 24, 1087.

Gianetto, A.; Specchia, V., Trickle Bed Reactors: State of Art and Perspectives, Chemical Engineering Science, (1992), 47, 3197.

Girgis, M. J.; Gates, B. C., Reactivities, Reaction Networks and Kinetics in High Pressure Catalytic Hydroprocessing, Industrial Engineering Chemistry Research, (1991), 30, 2021.

Goto, S.; Smith, J. M., Trickle Bed Reactor Performance. Part I: Hold-up and Mass Transfer Effects, AIChE Journal, (1975), 21, 706.

Goto, S.; Levec, J.; Smith, J. M., Trickle Bed Oxidation Reactors, Catal. Rev. Science Engineering, (1977), 15, 187.

- Goto, S.; Lakota, L.; Levec, J., Effectiveness factors of n th order kinetics in trickle bed reactors, Chemical Engineering Science, (1981), 36, 157.
- Hanika, J.; Sporka, K.; Ruzicka, V.; Hrstka, J., Measurement of axial temperature profiles in an adiabatic trickle bed reactor, Chemical Engineering Journal, (1976), 12, 193.
- Hanika, J.; Vosecki, V.; Ruzicka, V., Dynamic behaviour of the Laboratory Trickle Bed Reactor, Chemical Engineering Journal, (1981), 21, 108.
- Herskowitz, M.; Carbonnel, R. G.; Smith, J. M., Effectiveness factors and mass transfer in trickle bed reactors, AIChE Journal, (1979), 25, 272.
- Herskowitz, M.; Smith, J. M., Liquid Distribution in Trickle Bed Reactors, AIChE Journal, (1978), 24, 439.
- Herskowitz, M.; Smith, J. M., Trickle Bed Reactors: A review, AIChE Journal, (1983), 29, 1.
- Hofmann, H., Hydrodynamics, Transport Phenomena, and Mathematical Models in Trickle Bed Reactors, Chemical Engineering Technology, (1975), 47, 823.
- Holub, R. A., Dudukovic, M. P., Ramachandran, P. A., A Phenomenological Model of Pressure Drop, Liquid Hold-up and Flow Regime Transition in Gas – Liquid Trickle Flow, Chemical Engineering Science, (1992), 47, 2343.
- Holub, R. A., Dudukovic, M. P., Ramachandran, P. A., Pressure Drop Liquid Hold-up and Flow Regime Transition in Gas – Liquid Trickle Flow, AIChE Journal, (1993), 39, 302.
- Ishigaki, S.; Goto S., Vapor – phase kinetics and its contribution to global three – phase reaction rate in hydrogenation of 1 - methylnaphtalene, Catalysis Today, (1999), 48, 31.
- Kodama, S.; Nitta, H.; Takatsuka, T.; Yokoyama, T., Simulation of Residue

- Hydrodesulfurization Reaction Based on Catalyst Deactivation Model, J. Japan Petrol. Inst. (1980), 23, 310.
- Kohler, M.; Richarz, W., Investigation of Liquid Hold-up in Trickle Bed Reactors, Ger. Chemical Engineering, (1985), 8, 295
- Korsten, H.; Hoffmann, U., Three – Phase Reactor Model for Hydrotreating in Pilot Trickle Bed Reactors, AIChE Journal, (1996), 42 (5), 1350.
- Kundu, A.; Saroha, A.; Nigam, K. D. P., Liquid Distribution Studies in Trickle Bed Reactors, Chemical Engineering Science, (2001), 56, 5963.
- Lakota, A.; Levec, J., Solid – Liquid Mass Transfer in Packed Beds with Cocurrent Downward Two – Phase Flow, AIChE Journal, (1990), 36, 1444.
- Larachi, F.; Wild, G.; Laurent A.; Midoux, N., Experimental Study of a Trickle Bed Reactor Operating at High Pressure: Two – Phase Pressure Drop and Liquid Saturation, Chemical Engineering Science, (1991), 46, 1233.
- Larachi, F.; Wild, G.; Laurent A.; Midoux, N., Influence of Gas Density on the Hydrodynamics of Cocurrent Gas – Liquid Upflow Fixed Bed Reactors, Industrial Engineering Chemistry Research, (1994), 33, 519.
- Lazzaroni, C. L.; Keselman, H. R.; Figoli, N. S., Trickle Bed Reactors. Multiplicity of hydrodynamic states. Relation between the pressure drop and the liquid holdup, Industrial Engineering Chemistry Research, (1989), 28, 119.
- Lutran, P. G.; Ng, K. M.; Delikat, E. P., Liquid Distribution in Trickle Beds. An Experimental Study Using Computer Assisted Tomography, Industrial Engineering Chemistry Research, (1991), 30, 1270.
- Ma, X.; Sakanishi, K.; Isoda, T.; Mochida, I., Detail Structural Characteristics of Sulfur Compounds in Vacuum Gas Olis, Energy Fuels, (1996a)
- Ma, X.; Sakanishi, K.; Mochida, I., Hidrodesulfurization Reactivities of Various

- Sulfur Compounds in Diesel Fuel, Industrial Engineering Chemistry Research, (1994), 33, 218.
- Ma, X.; Sakanishi, K.; Mochida, I., Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil, Industrial Engineering Chemistry Research, (1996b), 35 (8), 2487.
- Mata, A. R.; Smith, J. M., Oxidation of Sulfur Oxide in Trickle Bed Reactor, Chemical Engineering Science, (1981), 22, 229.
- Midoux, N.; Favier, M.; Charpentier, J. C., Flow Pattern, Pressure Loss and Liquid Hold-up Data in Gas – Liquid Downflow Packed Beds with Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons, Journal Chemical Engineering (Japan), (1976), 9, 350.
- Mills, P. L.; Dudukovic, M. P., Evaluation of Liquid – Solid Contacting in Trickle beds by Tracer Methods, AIChE Journal, (1981), 27, 893.
- Moller, L. B.; Halken, C.; Hansen, J.; Bartholdy, J., Liquid and Gas Distribution in Trickle Bed Reactors, Industrial Engineering Chemistry Research, (1996), 35, 926.
- Ng, K. M., A Model for Flow Regime Transitions in Cocurrent Down – Flow Trickle Bed Reactors, AIChE Journal, (1986), 32, 115.
- Ng, K. M.; Chu, C. F., Trickle Bed Reactors, Chemical Engineering Progress, (1987), 83 (11), 55.
- Onda, K.; Takeuchi, H.; Kayama, Y., Effect of Packing Materials on Wetted Surface Area, Kagaku Kogaku, (1967), 31, 126.
- Papayannakos, N.; Marangozis, J., Kinetics of Catalytic Hydrodesulfurization of a Petroleum Residue in a Batch Recycle Trickle Bed Reactor, Chemical Engineering Science, (1984), 39, 1051.

- Puranik, S. S.; Vogelpohl, V., Effective Interfacial Area in Irrigated Packed Columns, Chemical Engineering Science, (1974), 29, 501.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Pauling, B. E., The properties of Gases and Liquids, 4th ed., Mc Graw Hill, New York, (1987).
- Reiss, L. P., Cocurrent Gas – Liquid Contacting in packed columns, I&EC Process Design and Development, (1967), 6, 486.
- Sáez et al., ,AIChE Journal, (1991), 37
- Sakanishi, K.; Ando, M.; Mochida, I., Extensive Desulfurization of Diesel Fuel through Catalytic Two-stage Hydrotreatment, (Part 2): Influence of reaction Pressure on Desulfurization and Reactivities of Refractory Sulfur Compounds, J. Japan Pet. Inst., (1992), 35, 403.
- Satterfield, C. N., Trickle Bed Reactors, AIChE Journal, (1975), 21, 209.
- Sato, Y.; Hirose, T.; Takahashi, F.; Toda, M.; Hachiguchi, Y., Pattern and Pulsation properties of cocurrent gas – liquid downflow in packed beds, Journal Chemical Engineering (Japan), (1973), 6 (4), 315.
- Sedriks, W.; Kenney, C. N., Partial Wetting in Trickle Bed Reactors: The Reduction of Crotonaldehyde over a Palladium Catalyst, Chemical Engineering Science, (1973), 28, 559.
- Sicardi, S.; Baldi, G.; Specchia, V., Hydrodynamics Models for the Interpretation of the Liquid Flow in Trickle Bed Reactors, Chemical Engineering Science, (1980), 35, 1775.
- Smith, J. M., Chemical Engineering Kinetics, 3rd. Ed., Mc Graw Hill, New York, (1981).
- Snow, A. I.; Grosboll, M. P., Good Catalyst Loading Benefits Operations, Oil Gas Journal, (1977), 75 (21), 61.

- Specchia, V.; Baldi, G., Pressure Drop and Liquid Hold-up for Two - phase Cocurrent Flow in Packed Beds, Chemical Engineering Science, (1977), 32, 515.
- Talmor, E., Two Phase downflow through catalyst beds: Part I, Flow maps, AIChE Journal, (1977), 23 (6), 868.
- Tsamatsoulis, D.; Papayannakos, N., Partial Wetting of Cylindrical Catalytic Carriers in Trickle Bed Reactors, AIChE Journal, (1996), 42, 1853.
- Tukac, V.; Hanika, J., Influence of Catalyst Particles Orientation on the Pressure Drop and the Liquid Dispersion in the Trickle Bed Reactor, Chemical Engineering Science, (1992), 47, 2227.
- Turek, F.; Lange, R., Mass Transfer in Trickle Bed Reactors, at Low Reynolds Number, Chemical Engineering Science, (1981), 36, 569.
- Van Swaaij, W. P. M., Charpentier, J. C., y Villermaux, J., Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns, Chemical Engineering Science, (1969), 24, 1083.
- Vrinat, M. L., The Kinetics of Hydrodesulfurization Proceses – A Review, Applied Catalysis. (1983), 6, 137.
- Wammes, W. J. A.; Mechielsen, S. J.; Westerterp, K. R., The Influence of the Reactor Pressure on the Hydrodynamics in a Cocurrent Gas – Liquid Trickle Bed Reactor, Chemical Engineering Science, (1990), 45, 2247.
- Wammes, W. J. A.; Middelkamp, J.; Huisman, W. J.; de Baas, C. M.; Westerterp, K. R., Hydrodynamics in a Cocurrent Gas – Liquid Trickle Bed at Elevated Pressures, AIChE Journal, (1991a), 37, 1849.
- Wammes, W. J. A.; Mechielsen, S. J.; Westerterp, K. R., The Influence of Pressure on the Liquid Hold-up in a Cocurrent Gas – Liquid Trickle Bed Reactor Operating at low Gas Velocities, Chemical Engineering Science, (1991b), 46,

409.

Wild, G.; Larachi, F.; Charpentier, J. C., Heat and Mass Transfer in Gas – Liquid – Solid Fixed Bed Reactors, In Heat and Mass Transfer in Porous Media; Quintard M., Todorovic, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, (1992), 616.

Yaïci, W., Mise au point de nouveaux systèmes d'absorption gaz-liquide avec réaction chimique en milieux liquides aqueux et organique en vue de leur application à la détermination par méthode chimique de la conductance de transfert de matière en phase gazeuse dans un réacteur catalytique à lit fixe arrosé, Ph. D. Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, (1985).

X.- BIBLIOGRAFÍA

- FOGLER, H. Scott, "Elements of Chemical Reaction Engineering". Tercera Edición. Editado por Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1999.
- GROSSER, Karen A., "Hydrodynamics and lateral thermal dispersion in trickle bed reactors". Editado por UMI, E.U.A., 1988.
- LASA, H. I., et al., "Chemical Reactor Technology for Environmentally safe Reactors and Products". Kluwer Academic Publishers, 1992.
- MATA, Almilkar R. "Trickle bed reactors". M.S. 1978.
- "Regulatory Announcement". U. S. Environmental Protection Agency, Office of Transportation and Air Quality. EPA420-F-00-026. Ann Arbor, julio 2.000.
- SHA, Yatish T., "Gas – Liquid – Solid Reactor Design", Editado por Mc Graw Hill, México 1979.
- TREYBAL, Robert E., "Operaciones de Transferencia de Masa", Segunda Edición, Mc Graw Hill, México, 1988.

APÉNDICE A: Gráficos de Sensibilidad

A.1.- Sensibilidad a Cambios en el LHSV:

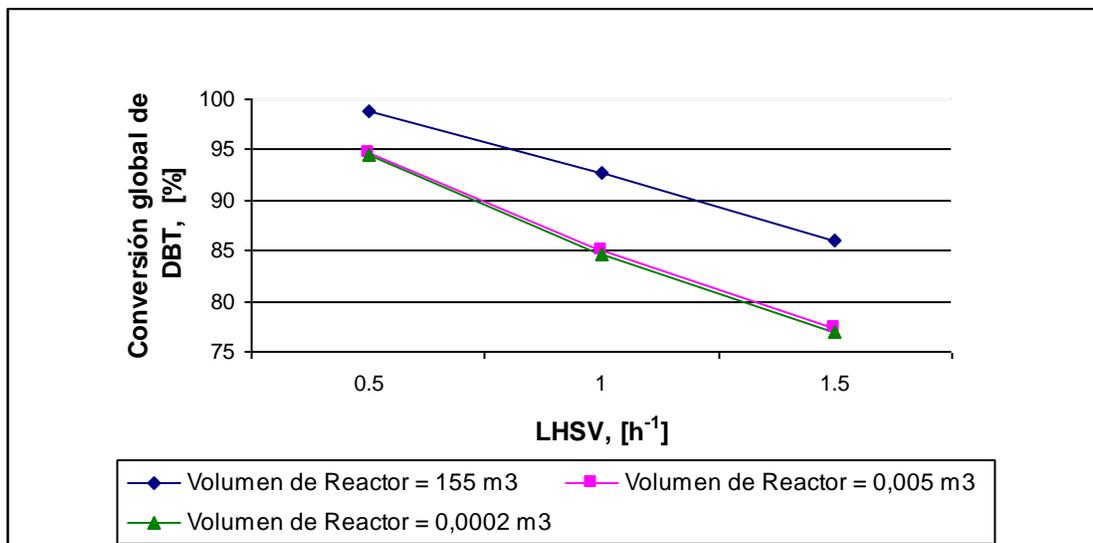


Figura A.1.- Conversión global de DBT vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 100 NV/V.

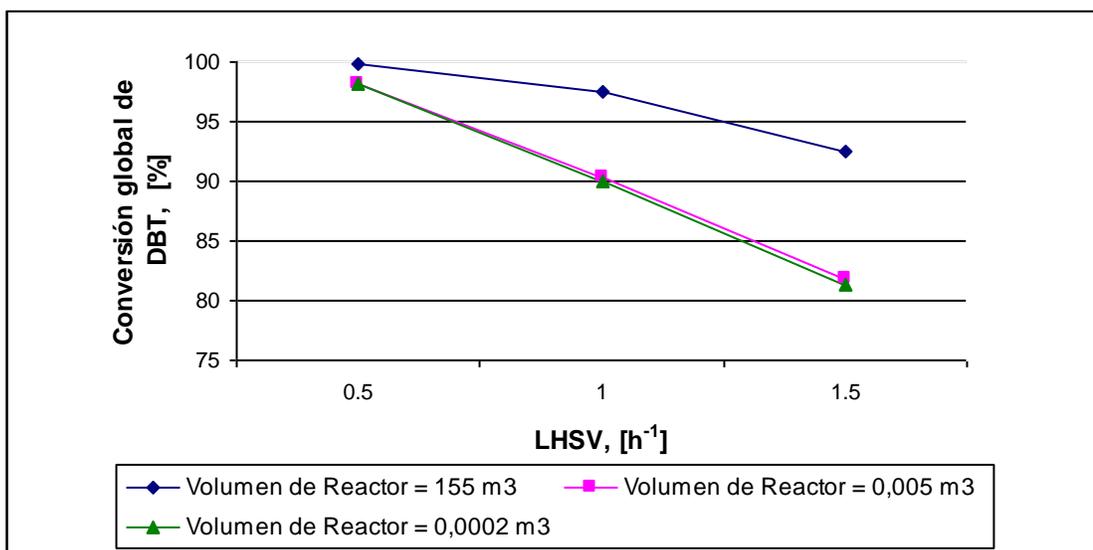


Figura A.2.- Conversión global de DBT vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 300 NV/V.

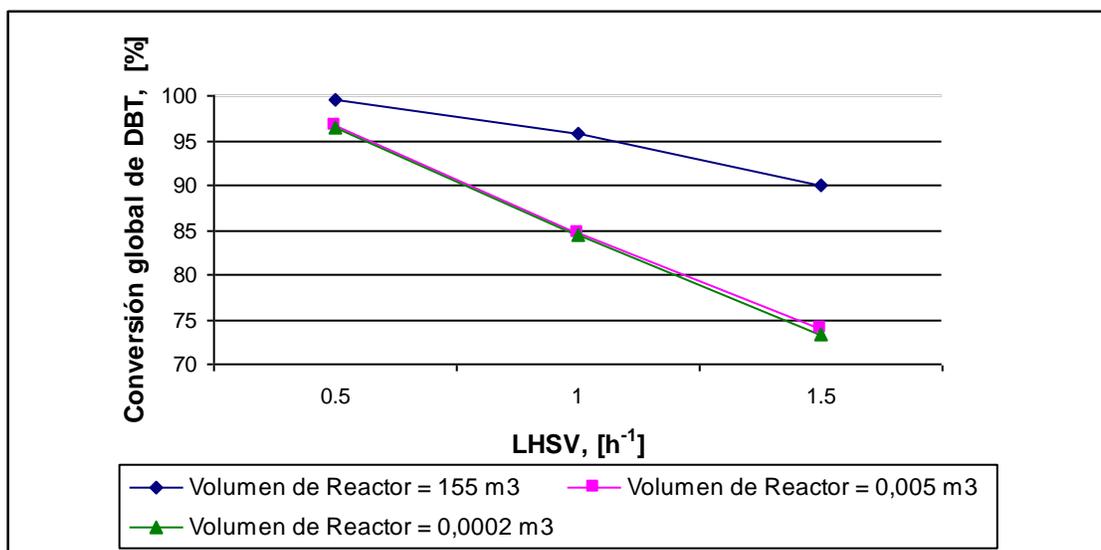


Figura A.3.- Conversión global de DBT vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 500 NV/V.

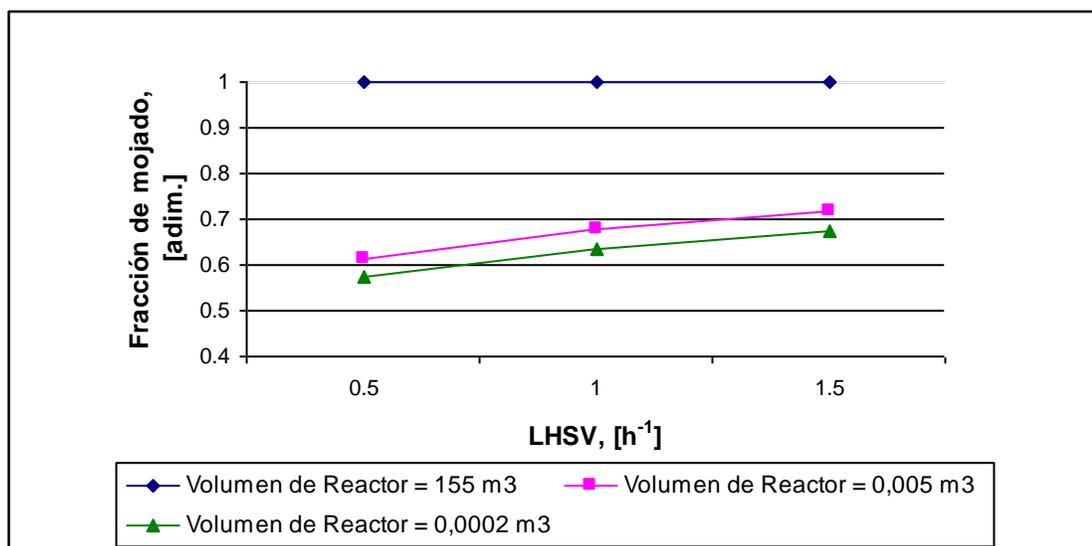


Figura A.4.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 100 NV/V.

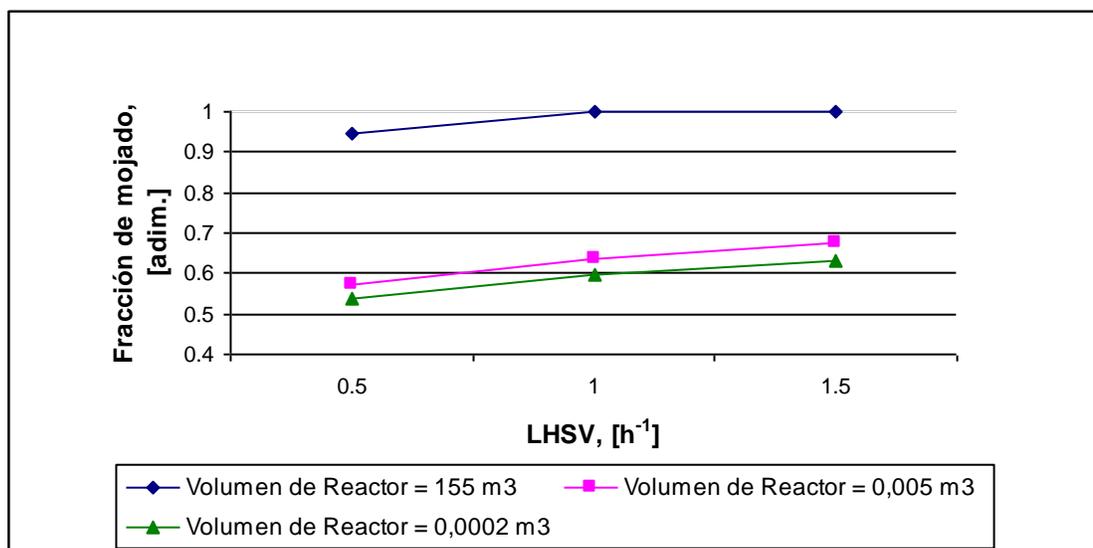


Figura A.5.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 300 NV/V.

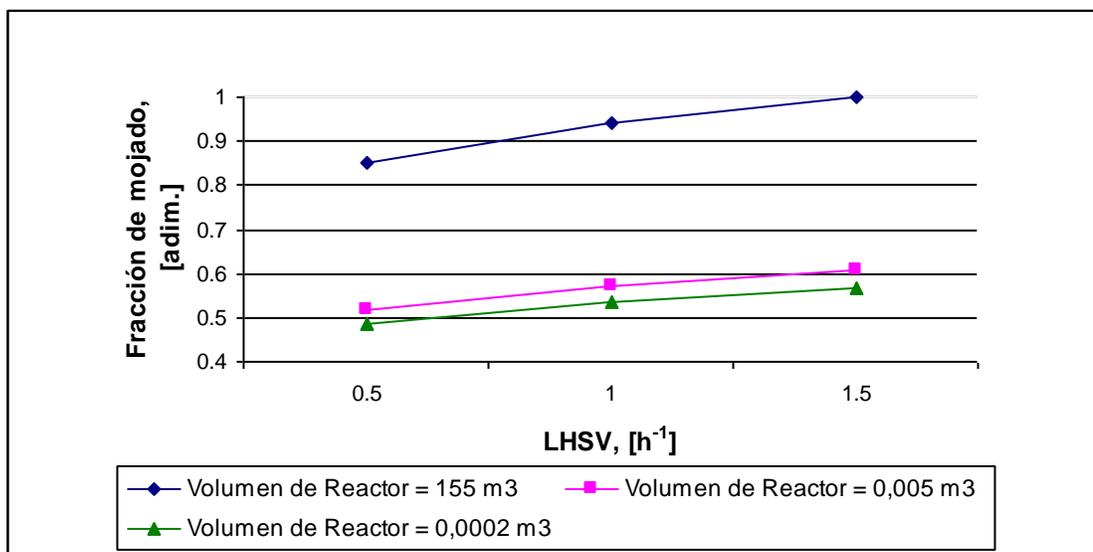


Figura A.6.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 500 NV/V.

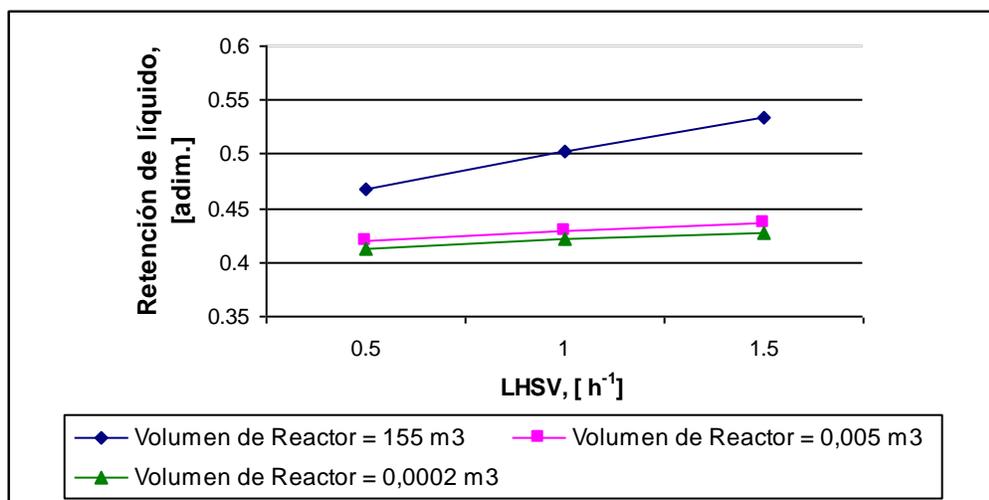


Figura A.7.- Retención de líquido vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 100 NV/V.

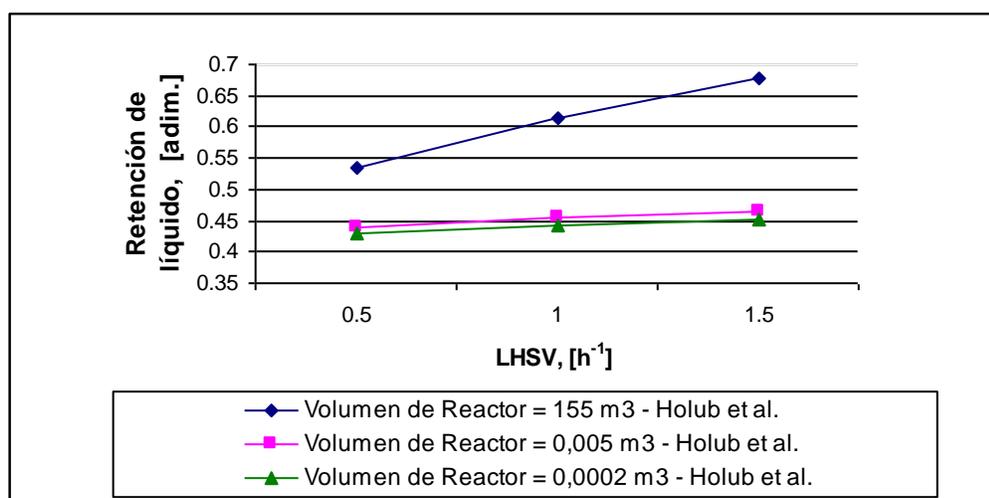


Figura A.8.- Retención de líquido vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 300 NV/V.

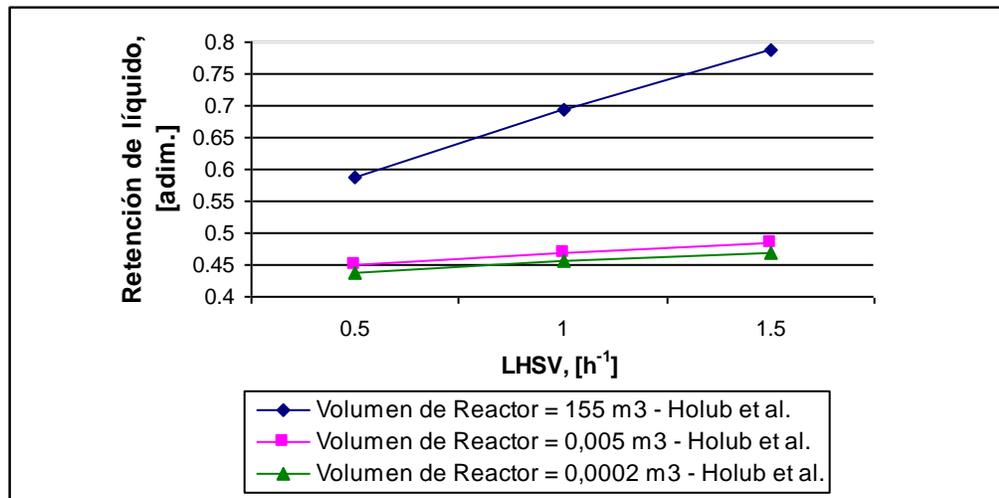


Figura A.9.- Retención de líquido vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 500 NV/V.

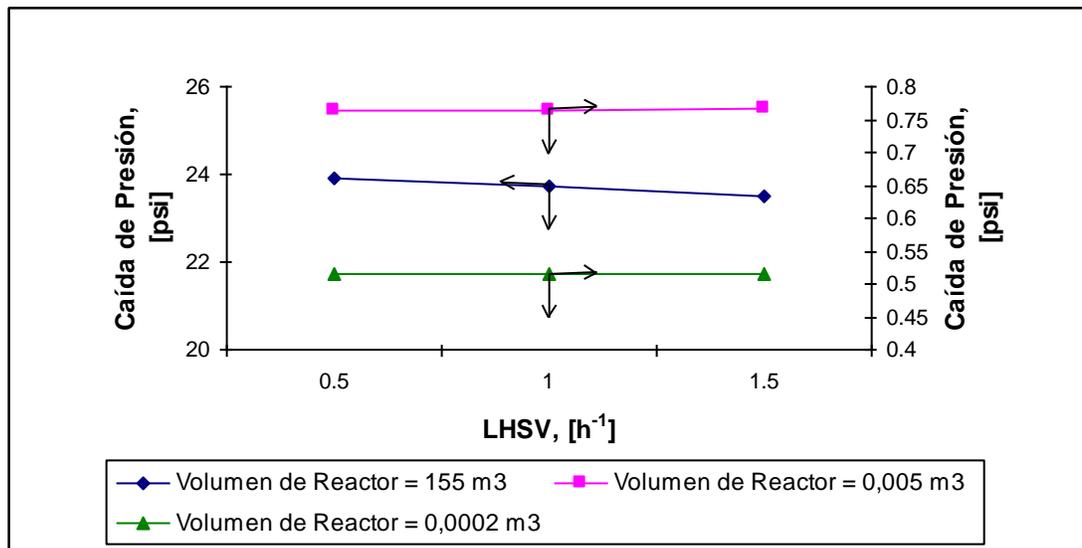


Figura A.10.- Caída de Presión vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 100 NV/V.

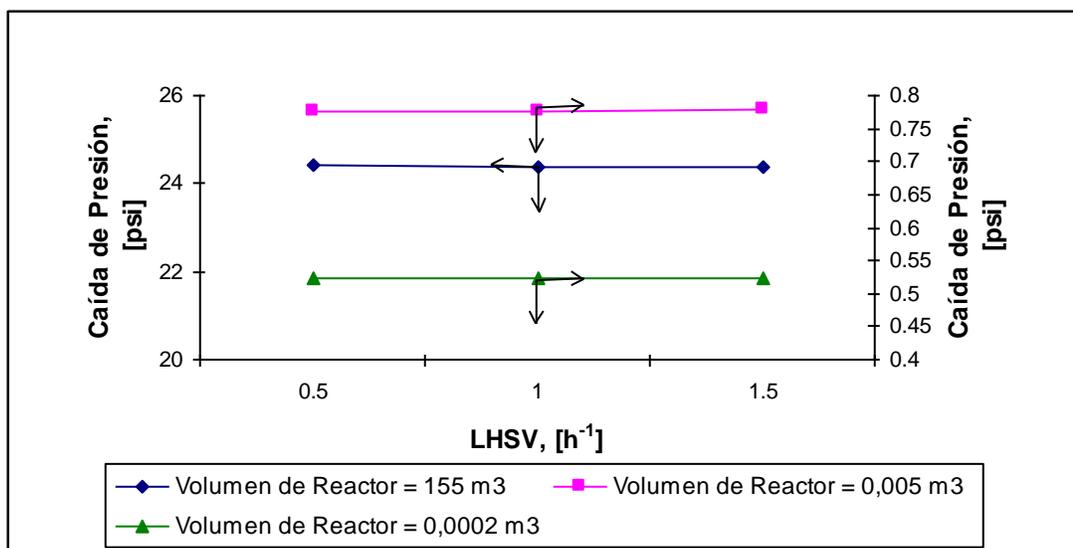


Figura A.11.- Caída de Presión vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor.

T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 300 NV/V.

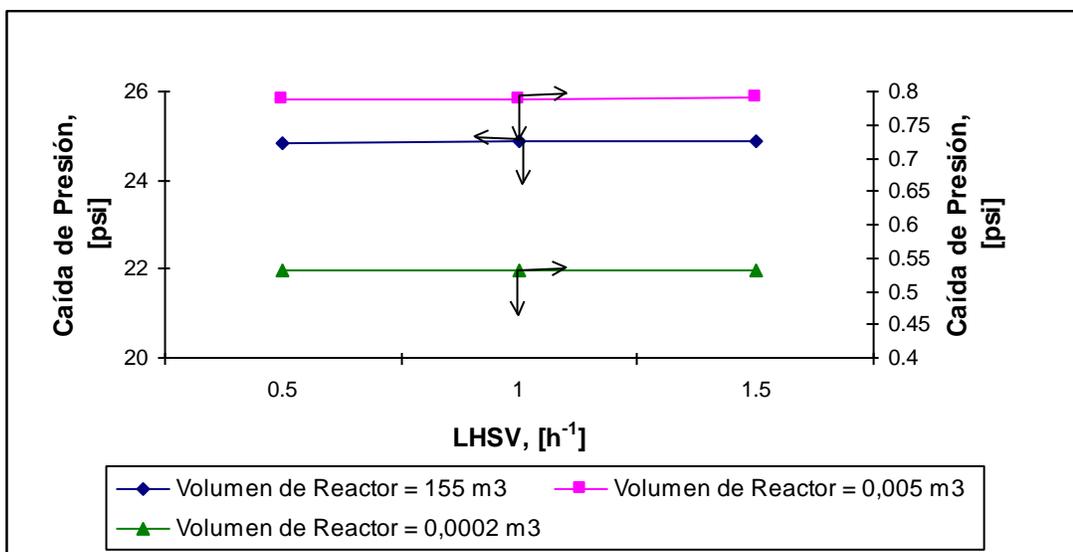


Figura A.12.- Caída de Presión vs. LHSV, para distintos volúmenes de reactor.

T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 500 NV/V.

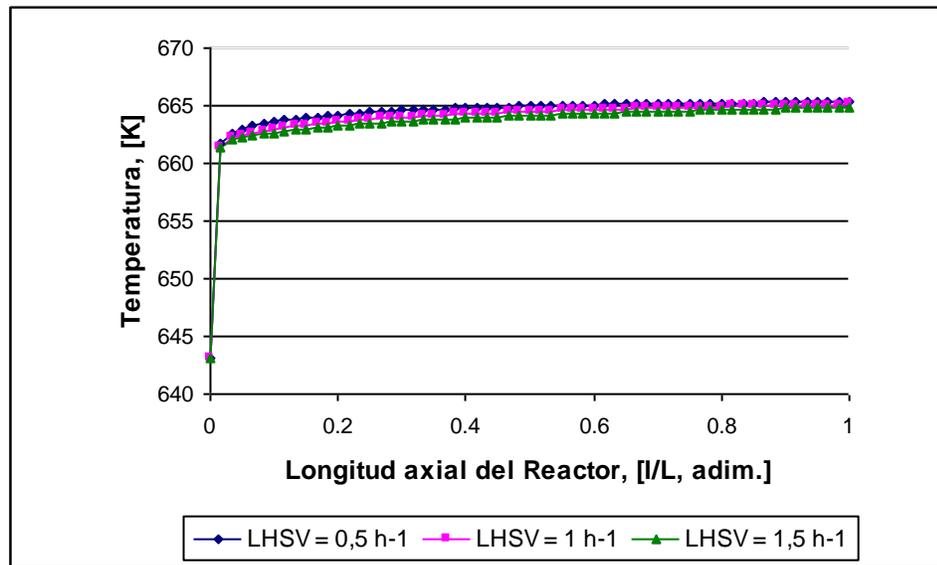


Figura A.13.- Perfiles de Temperatura en el reactor de 155 m³, alcanzados al variar LHSV. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 100 NV/V.

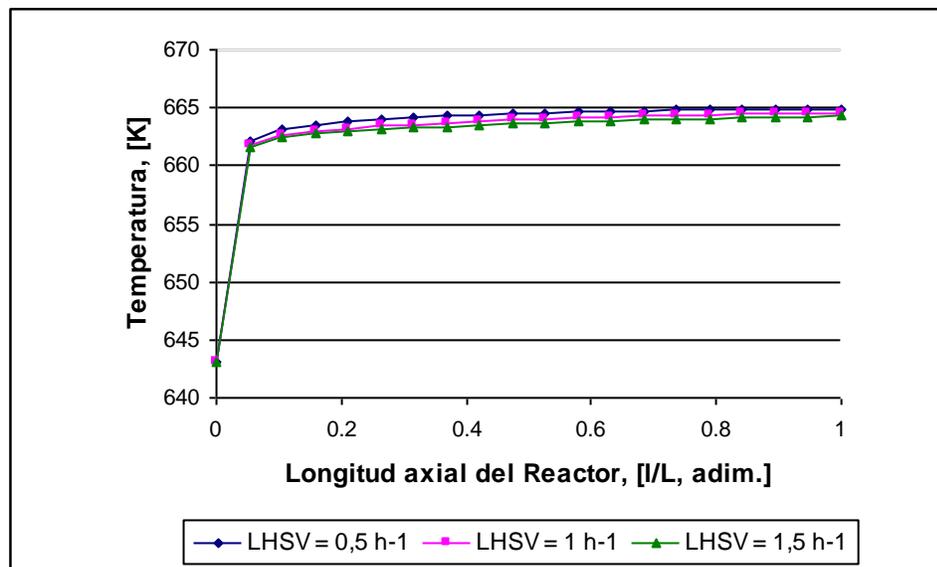


Figura A.14.- Perfiles de Temperatura en el reactor de 0,005 m³, alcanzados al variar LHSV. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 100 NV/V.

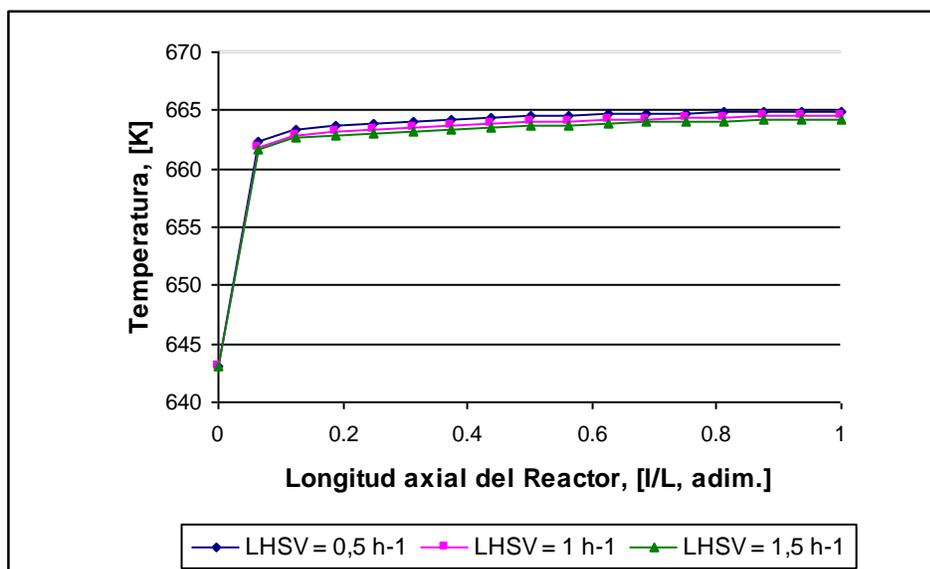


Figura A.15.- Perfiles de Temperatura en el reactor de 0,0002 m³, alcanzados al variar LHSV. T = 643,15 K, P = 1000 psi, Relación H₂ / Carga = 100 NV/V.

A.2.- Sensibilidad a Cambios en la relación H₂ / Carga:

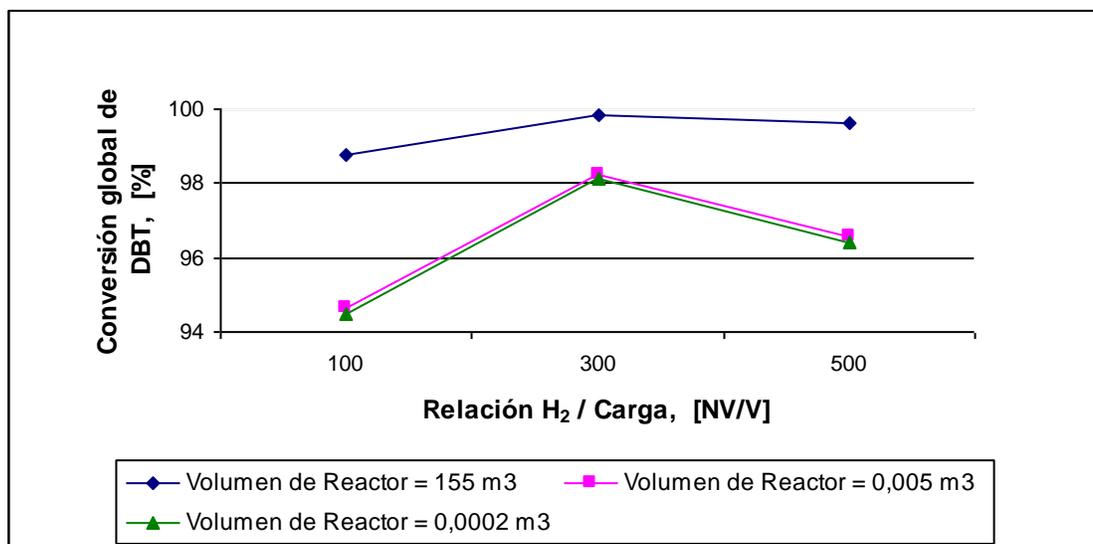


Figura A.16.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

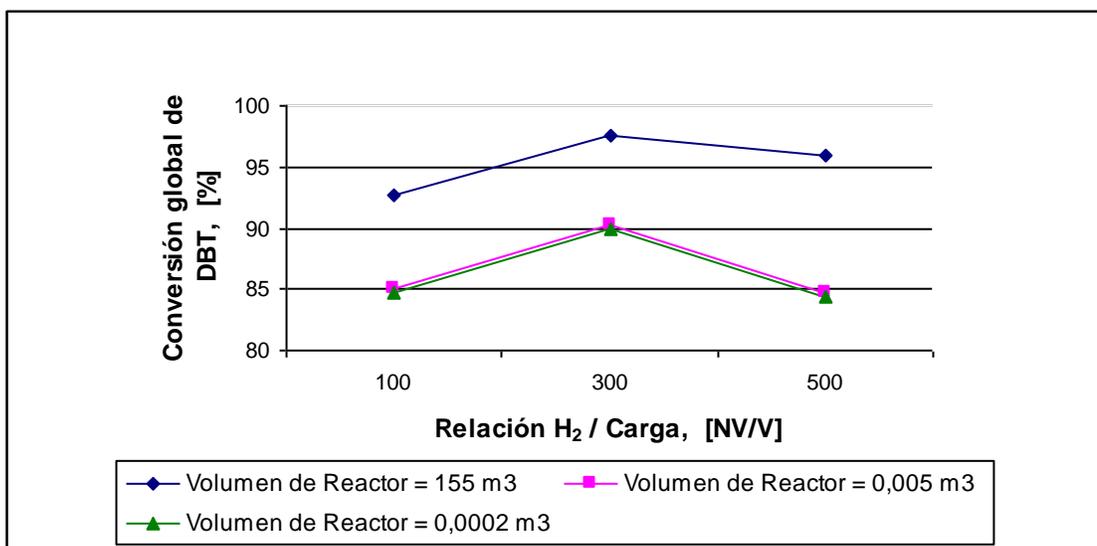


Figura A.17.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1 h⁻¹.

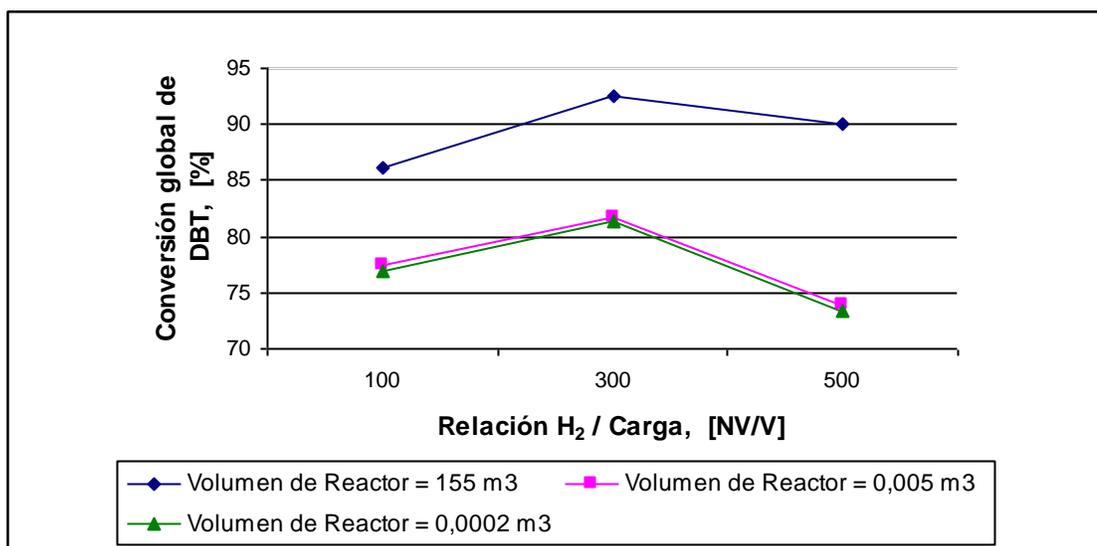


Figura A.18.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1,5 h⁻¹.

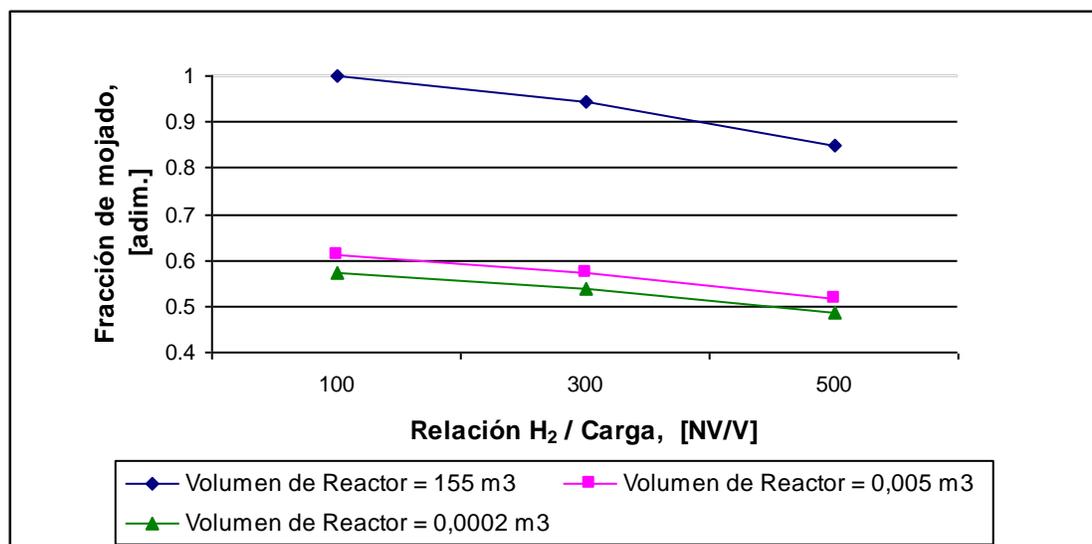


Figura A.19.- Fracción de mojado del catalizador vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

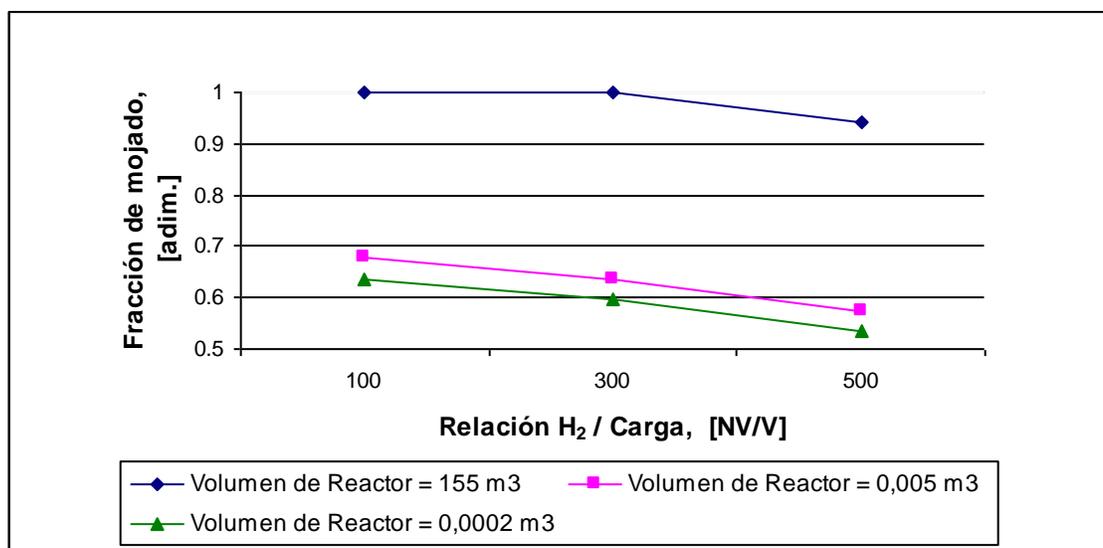


Figura A.20.- Fracción de mojado del catalizador vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1 h⁻¹.

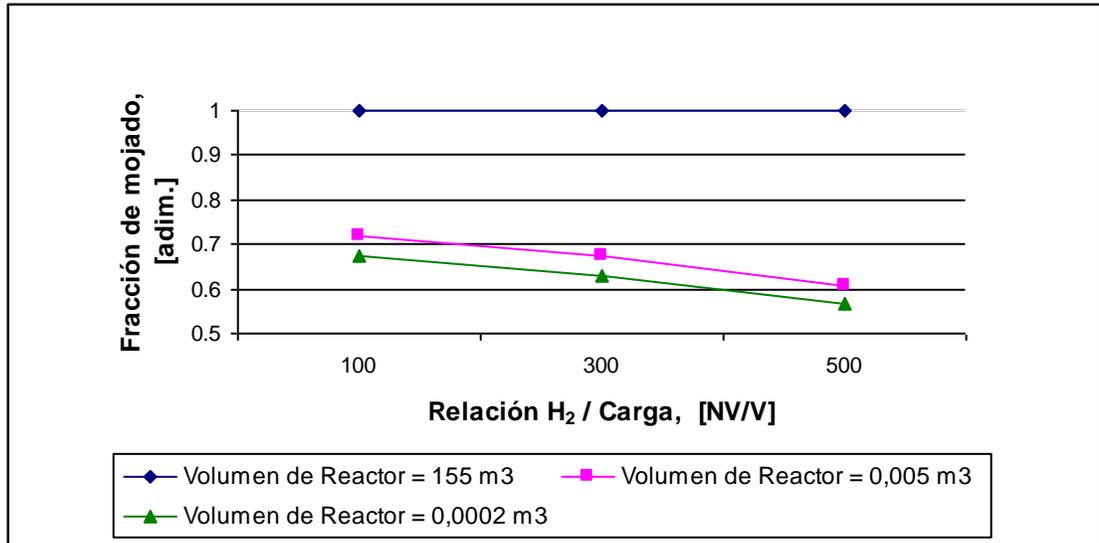


Figura A.21.- Fracción de mojado del catalizador vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1,5 h⁻¹.

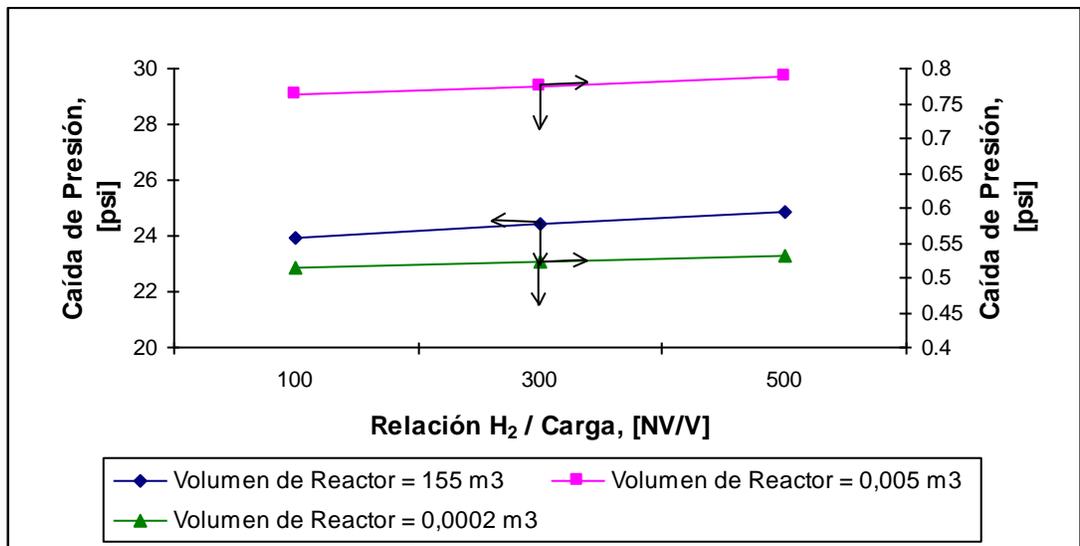


Figura A.22.- Caída de Presión vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

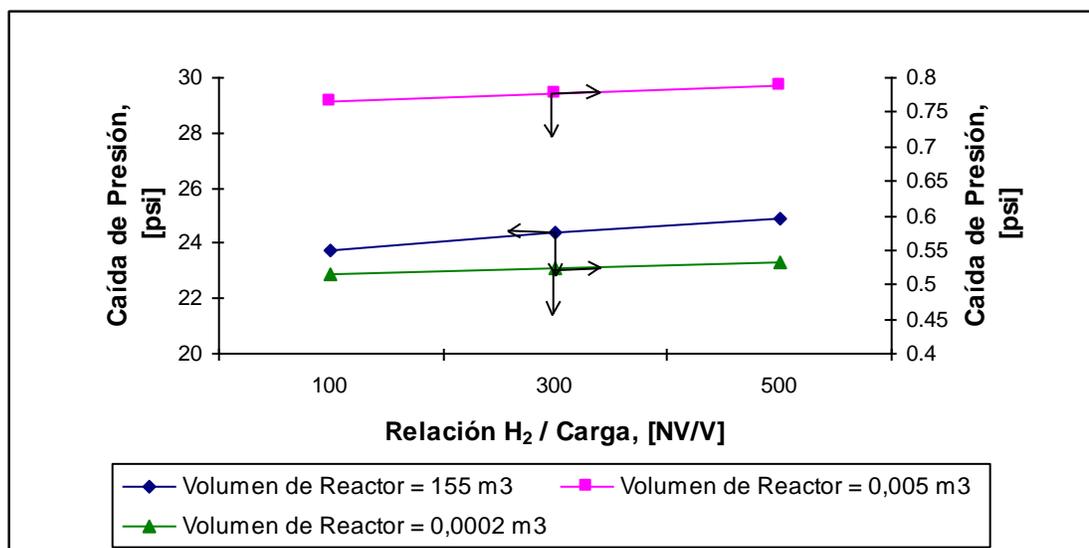


Figura A.23.- Caída de Presión vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1 h⁻¹.

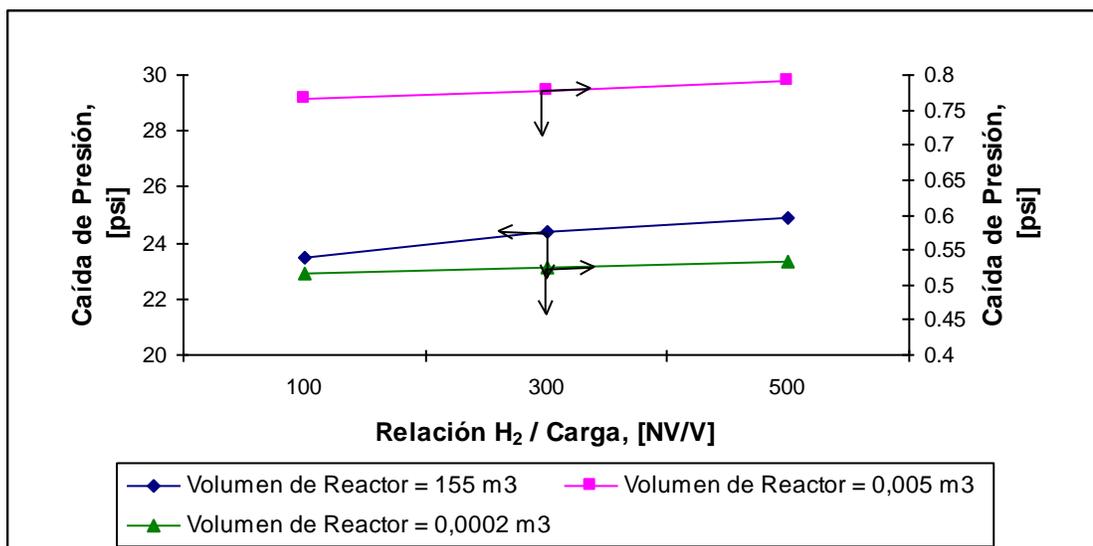


Figura A.24.- Caída de Presión vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1,5 h⁻¹.

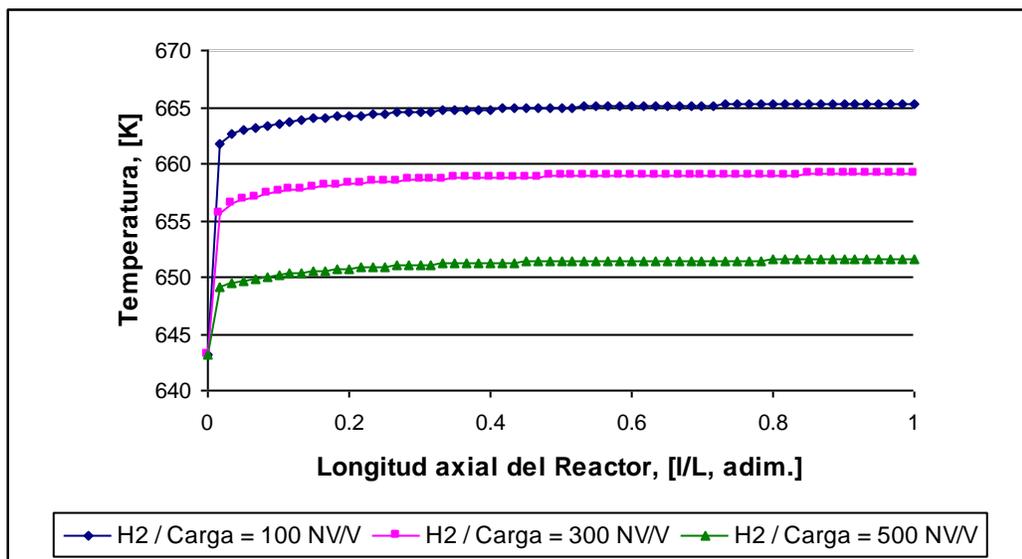


Figura A.25.- Perfiles de Temperatura ante diferentes relaciones H_2 / Carga, para el reactor de volumen 155 m^3 . $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$.

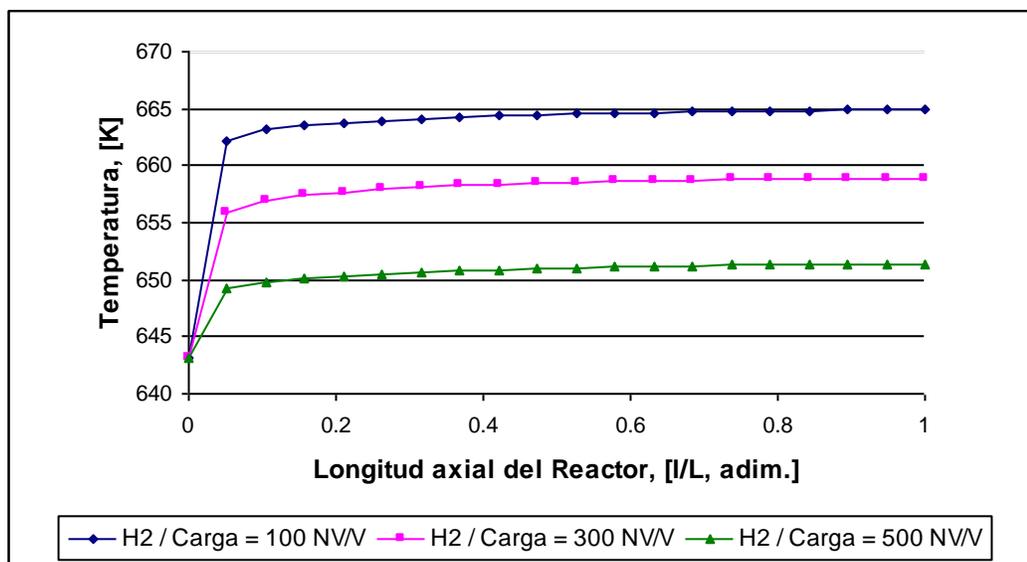


Figura A.26.- Perfiles de Temperatura ante diferentes relaciones H_2 / Carga, para el reactor de volumen $0,005 \text{ m}^3$. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$.

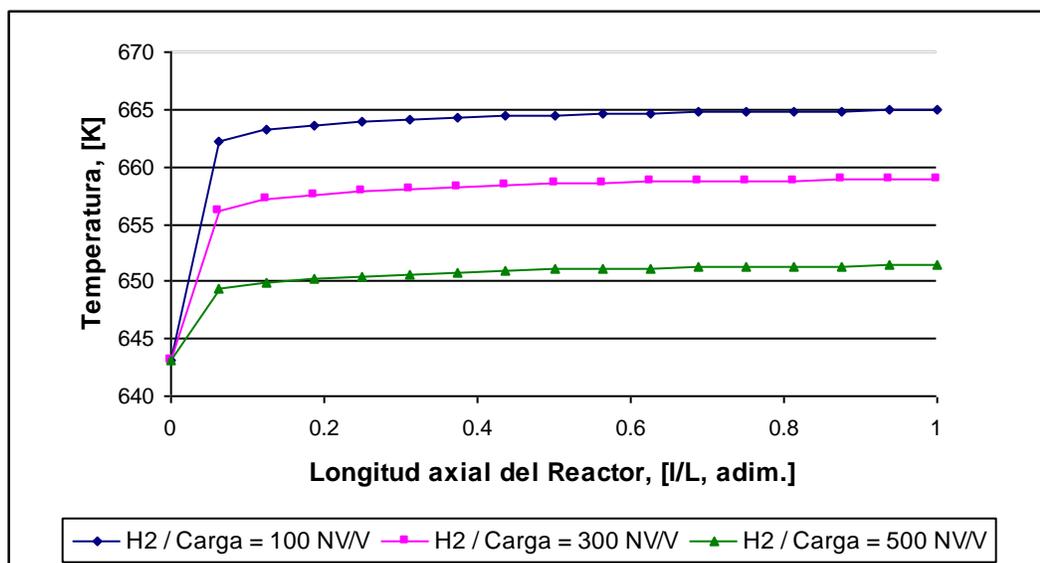


Figura A.27.- Perfiles de Temperatura ante diferentes relaciones H_2 / Carga, para el reactor de volumen $0,0002 \text{ m}^3$. $T = 643,15 \text{ K}$, $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$.

A.3.- Sensibilidad a Cambios en la Temperatura de entrada:

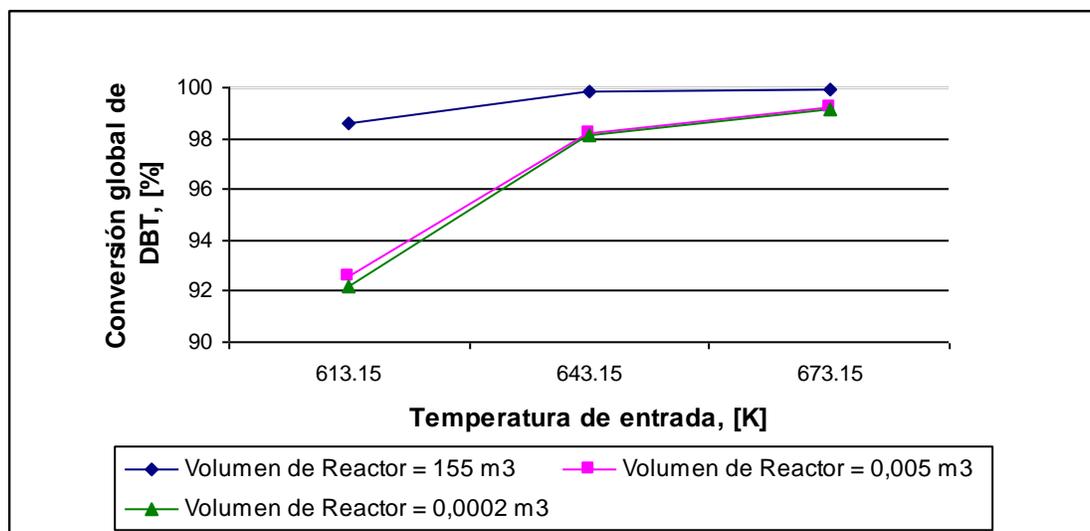


Figura A.28.- Conversión global de DBT vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 1000 \text{ psi}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, H_2 / Carga = 300 NV/V.

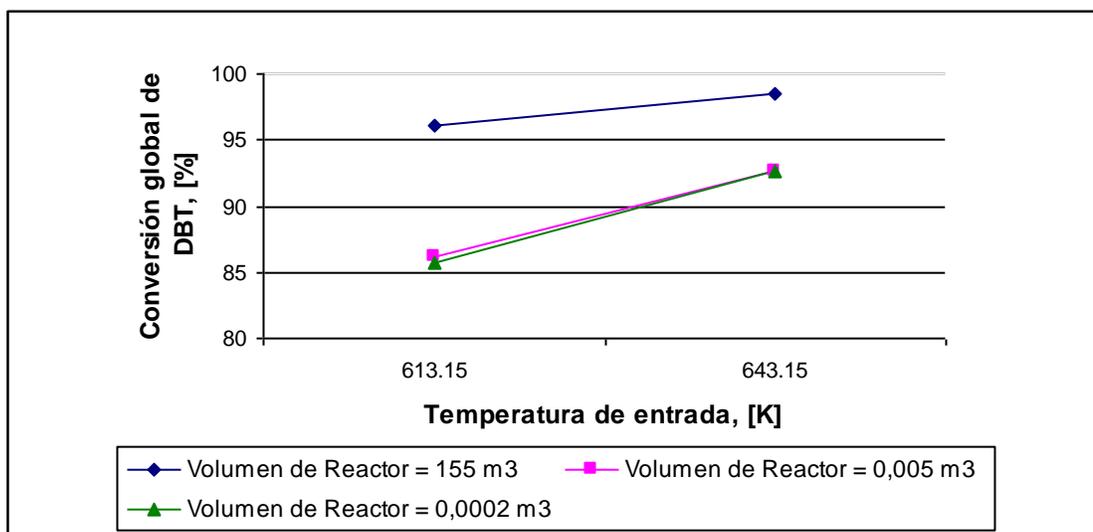


Figura A.29.- Conversión global de DBT vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 700$ psi, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300$ NV/V.

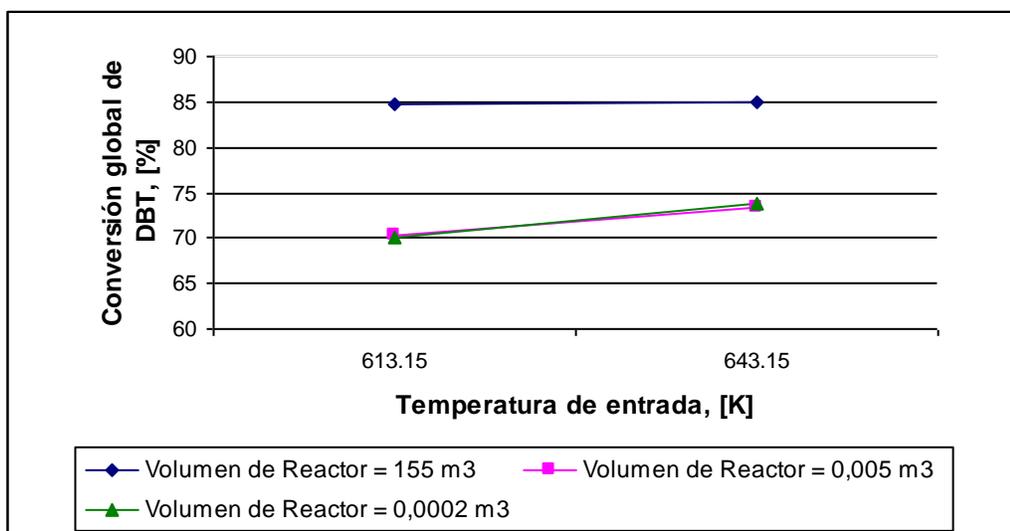


Figura A.30.- Conversión global de DBT vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 500$ psi, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300$ NV/V.

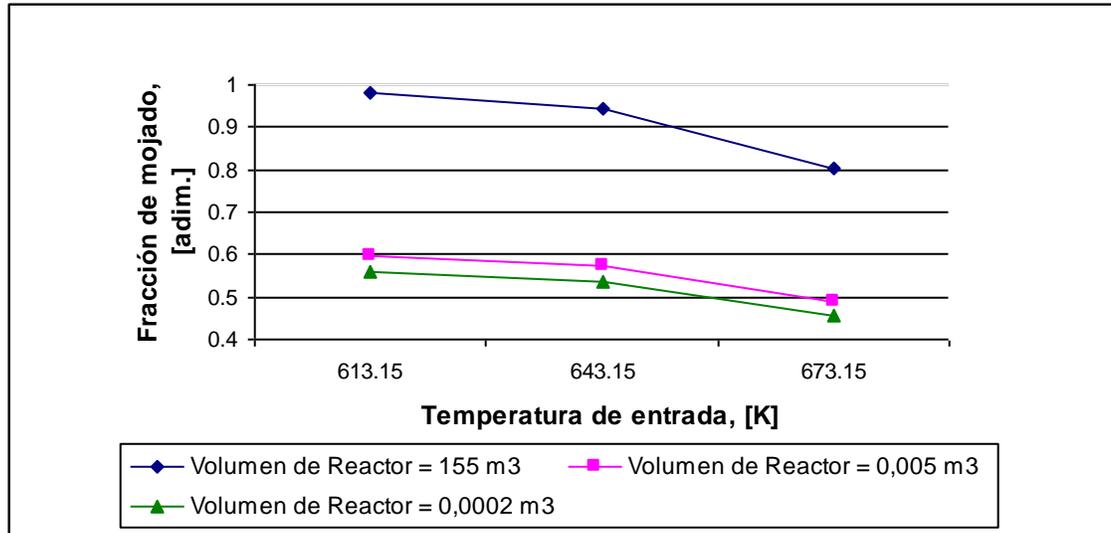


Figura A.31.- Fracción de mojado del lecho vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300$ NV/V.

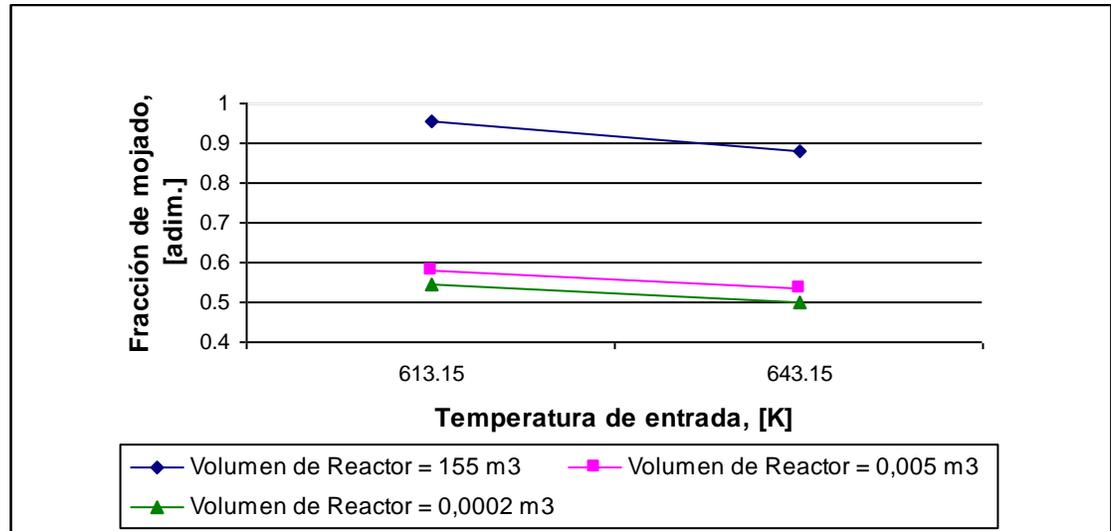


Figura A.32.- Fracción de mojado del lecho vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 700$ psi, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300$ NV/V.

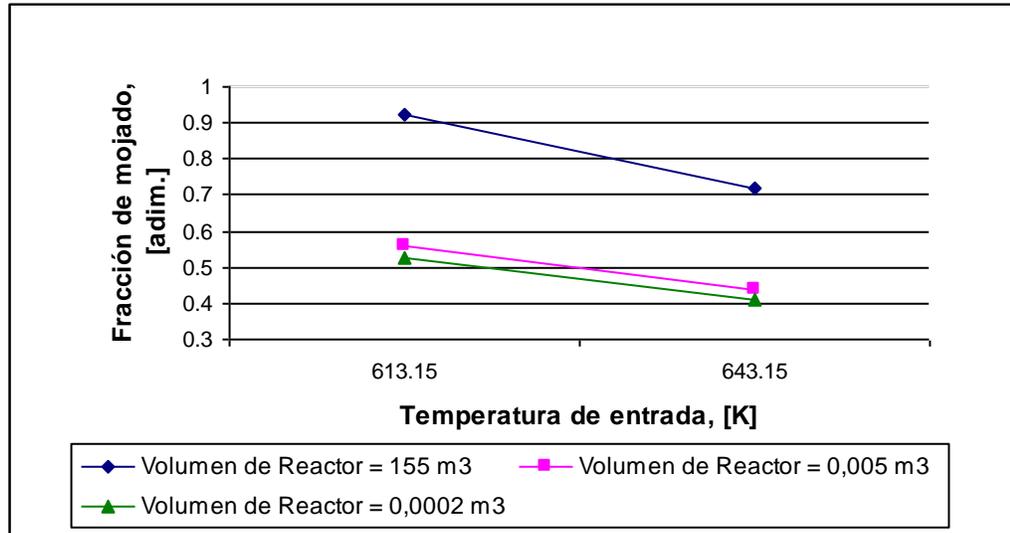


Figura A.33.- Fracción de mojado del lecho vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 500$ psi, $LHSV = 0,5$ h⁻¹, H_2 / Carga = 300 NV/V.

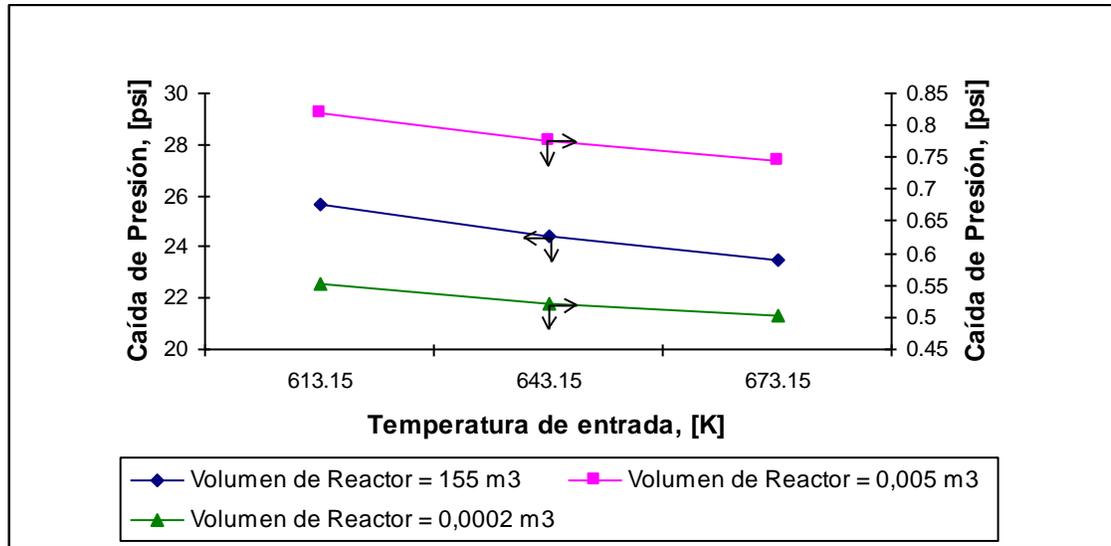


Figura A.34.- Caída de presión vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 1000$ psi, $LHSV = 0,5$ h⁻¹, H_2 / Carga = 300 NV/V.

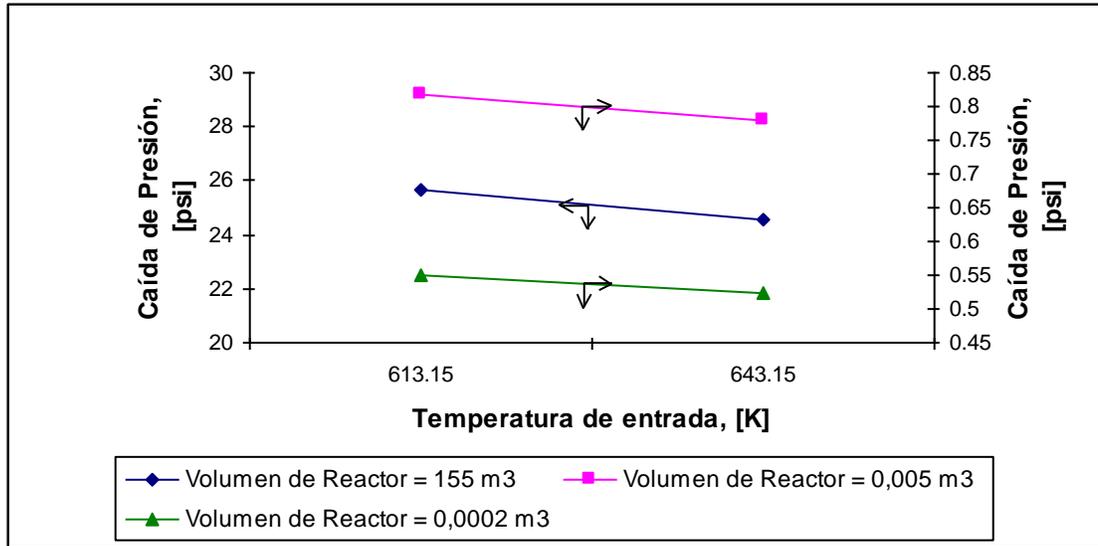


Figura A.35.- Caída de presión vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 700$ psi, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

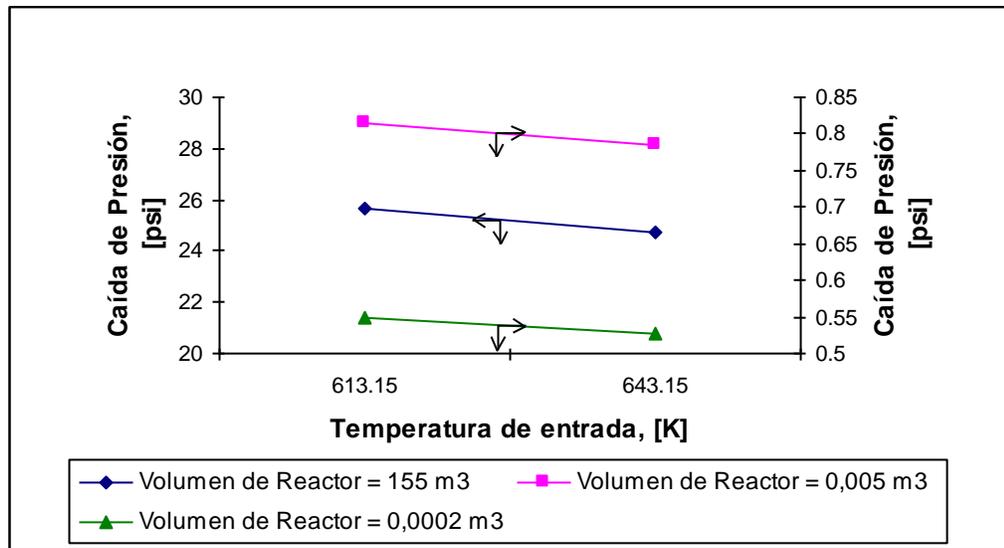


Figura A.36.- Caída de presión vs. Temperatura de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $P = 500$ psi, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $H_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

A.4.- Sensibilidad a Cambios en la Presión de entrada:

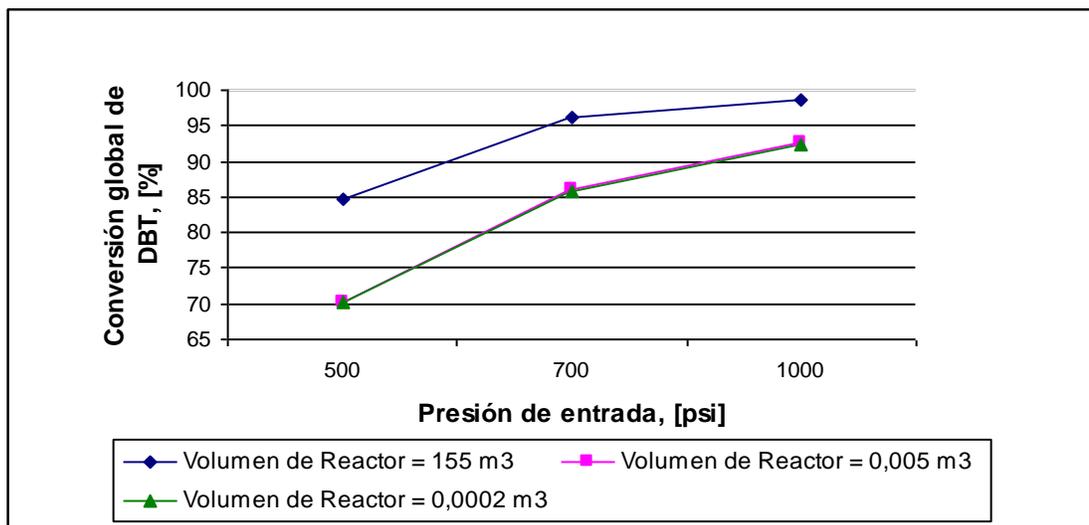


Figura A.37.- Conversión global de DBT vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 613,15 \text{ K}$, $\text{LHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

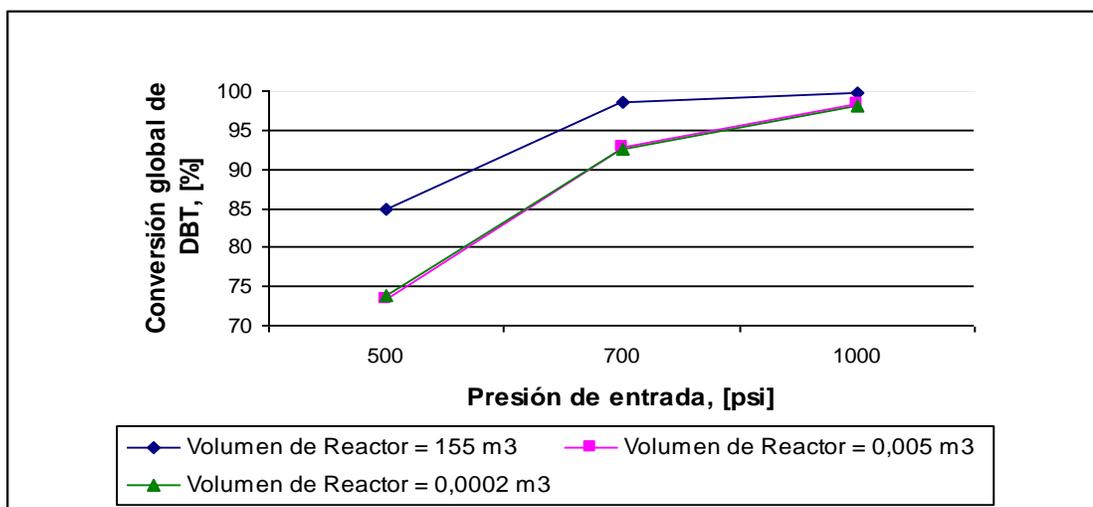


Figura A.38.- Conversión global de DBT vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15 \text{ K}$, $\text{LHSV} = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

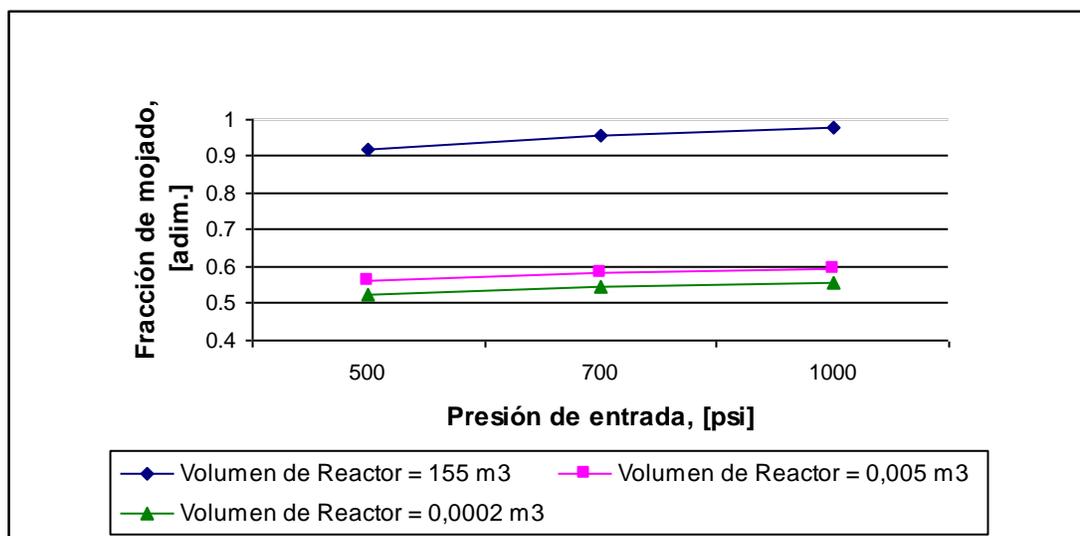


Figura A.39.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 613,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

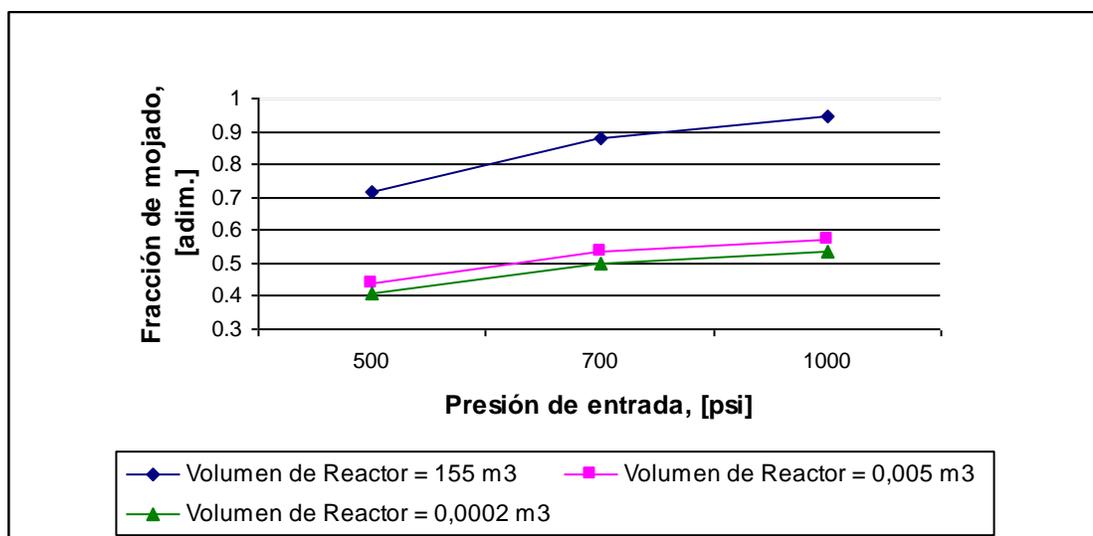


Figura A.40.- Fracción de mojado del lecho catalítico vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. $T = 643,15 \text{ K}$, $LHSV = 0,5 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2 / \text{Carga} = 300 \text{ NV/V}$.

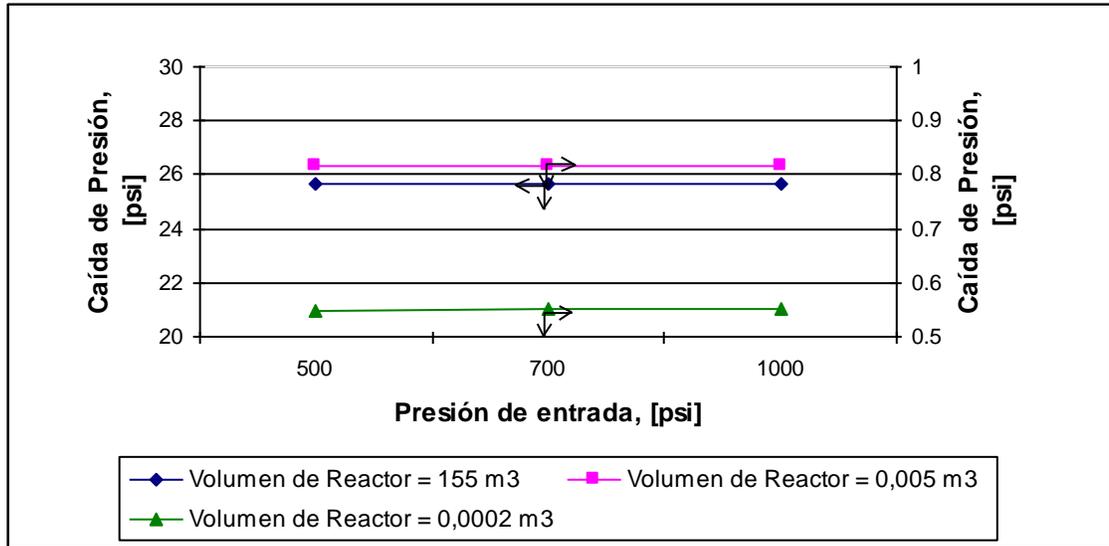


Figura A.41.- Caída de Presión vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. T = 613,15 K, LHSV = 0,5 h⁻¹, H₂ / Carga = 300 NV/V.

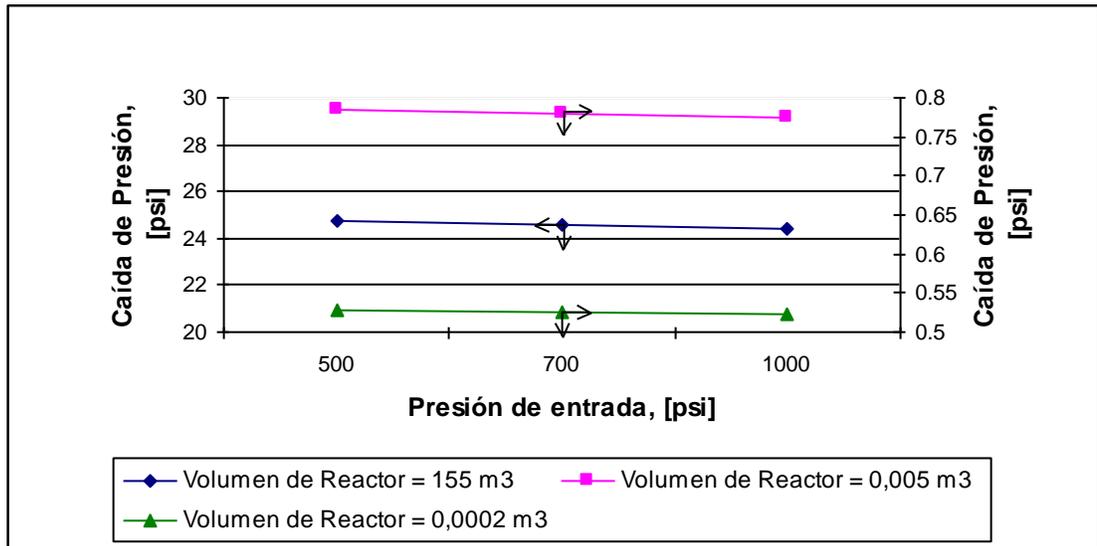


Figura A.42.- Caída de Presión vs. Presión de entrada, para diferentes volúmenes de reactores. T = 643,15 K, LHSV = 0,5 h⁻¹, H₂ / Carga = 300 NV/V.

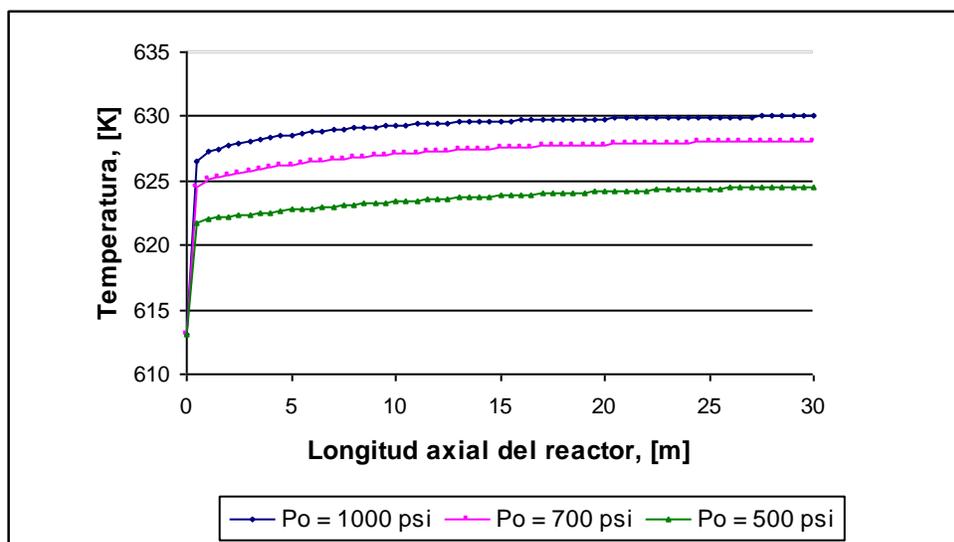


Figura A.43.- Perfiles de Temperatura vs. Longitud del reactor, para diferentes presiones de entrada. Reactor de 155 m³. T = 613,15 K, LHSV = 0,5 h⁻¹, H₂ / Carga = 300 NV/V.

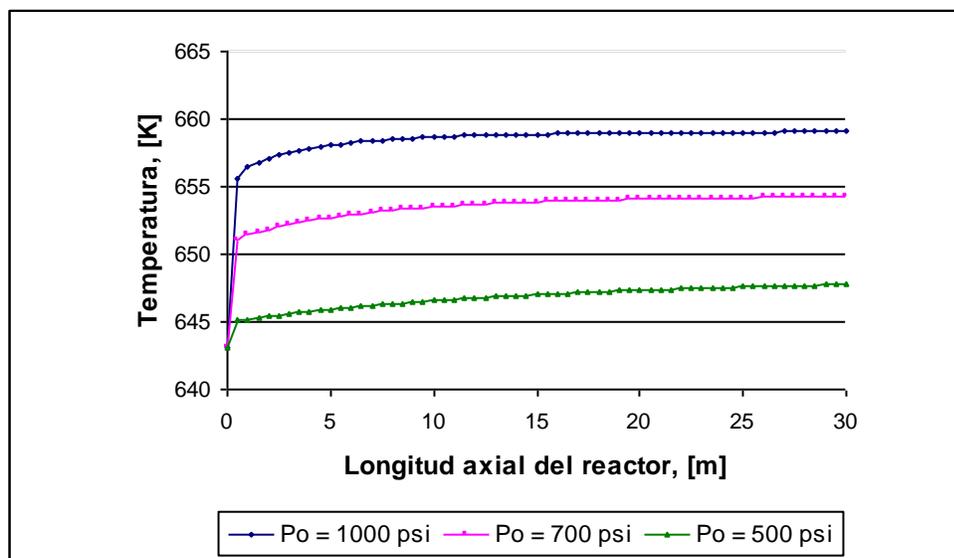


Figura A.44.- Perfiles de Temperatura vs. Longitud del reactor, para diferentes presiones de entrada. Reactor de 155 m³. T = 643,15 K, LHSV = 0,5 h⁻¹, H₂ / Carga = 300 NV/V.

A.5.- Cambio de correlaciones de Caída de Presión y Holdup de líquido:

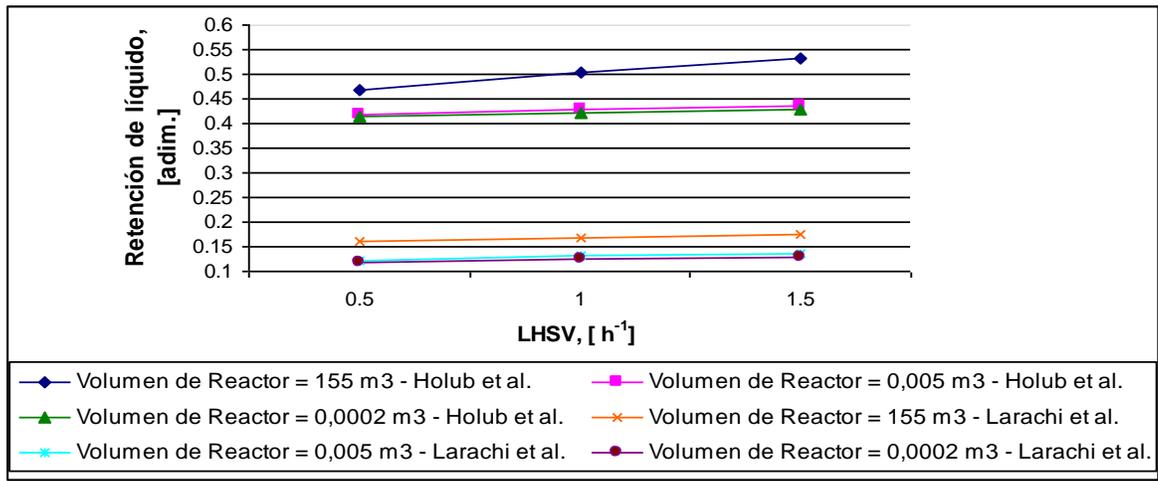


Figura A.45.- Retención de líquido vs. LHSV, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. T = 643,15 K, P = 1000 psi, H₂ / Carga = 100 NV/V.

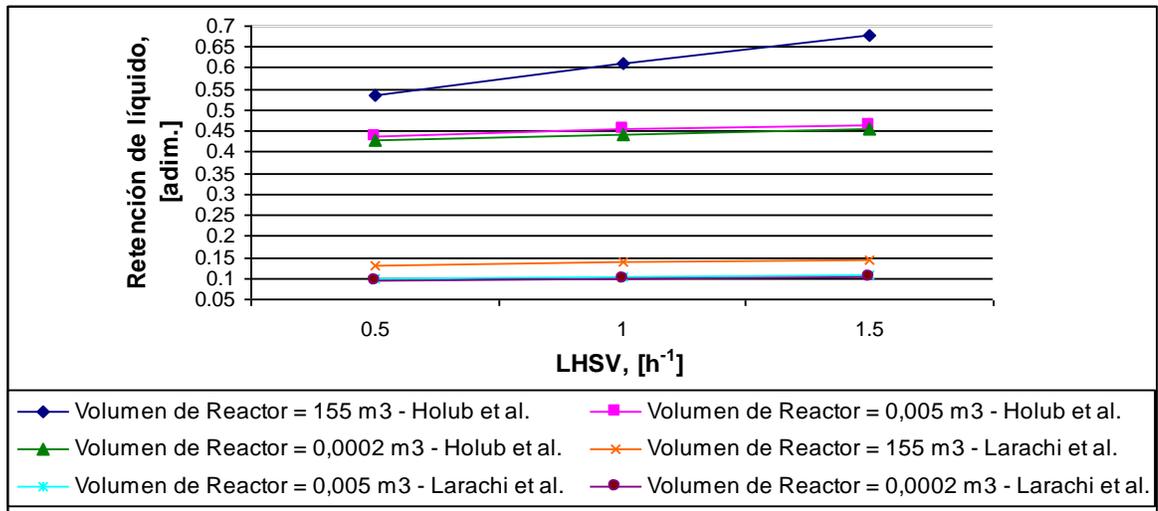


Figura A.46.- Retención de líquido vs. LHSV, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. T = 643,15 K, P = 1000 psi, H₂ / Carga = 300 NV/V.

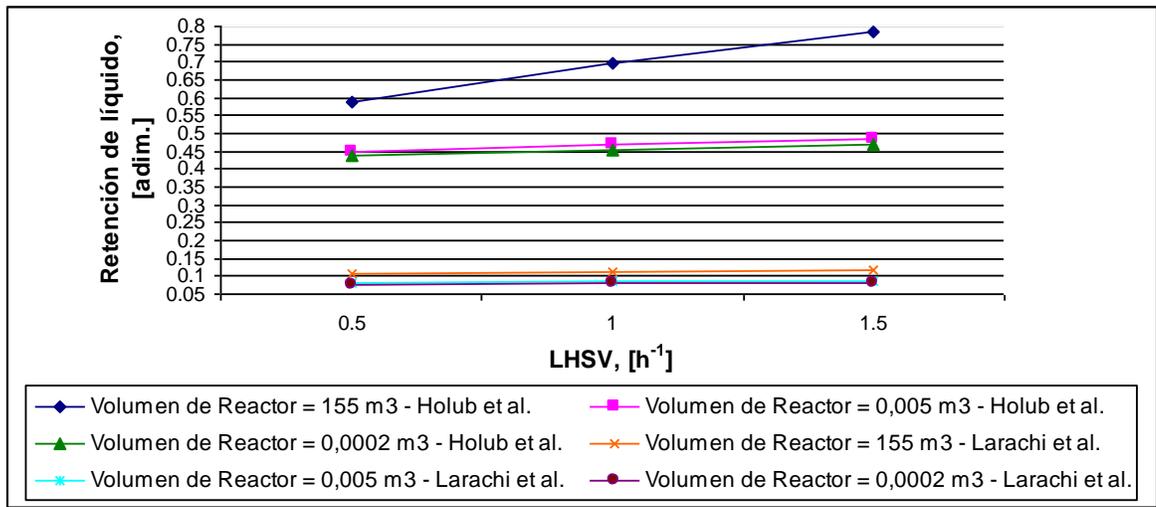


Figura A.47.- Retención de líquido vs. LHSV, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. T = 643,15 K, P = 1000 psi, H₂ / Carga = 500 NV/V.

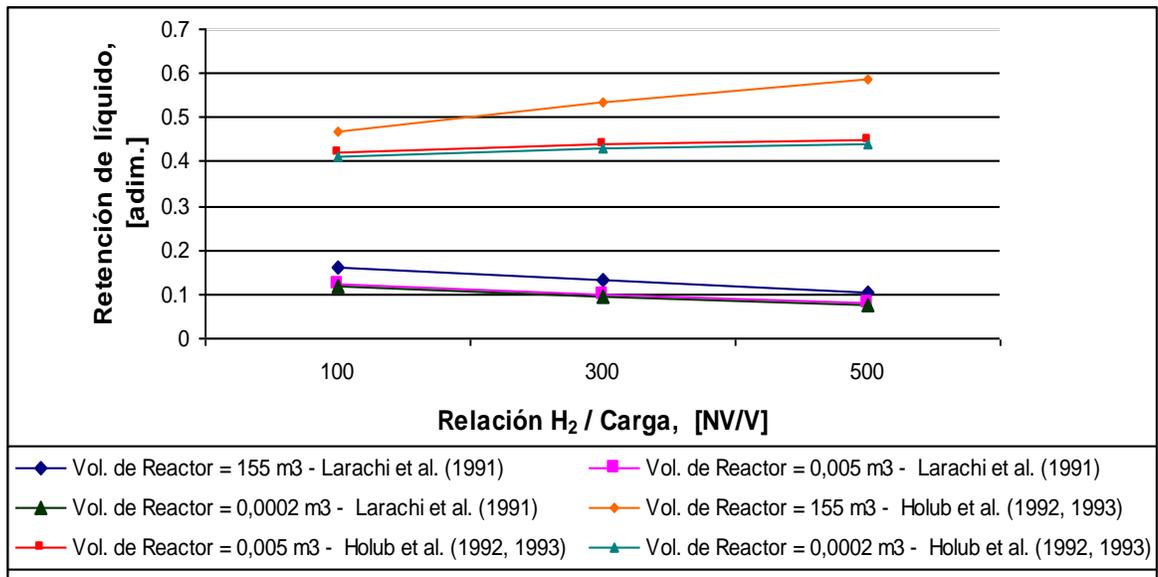


Figura A.48.- Retención de líquido vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

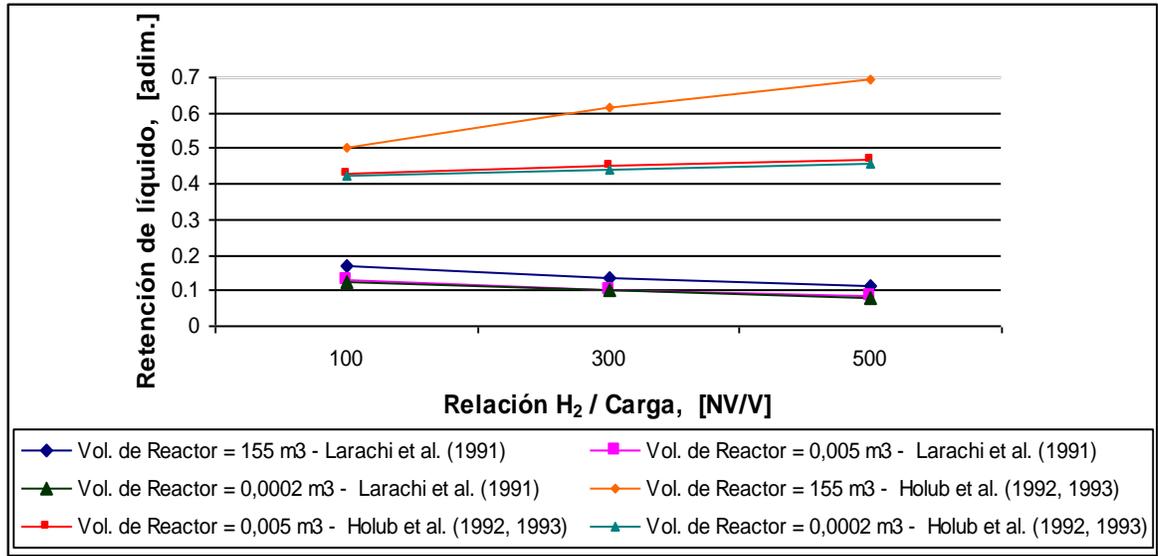


Figura A.49.- Retención de líquido vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1 h⁻¹.

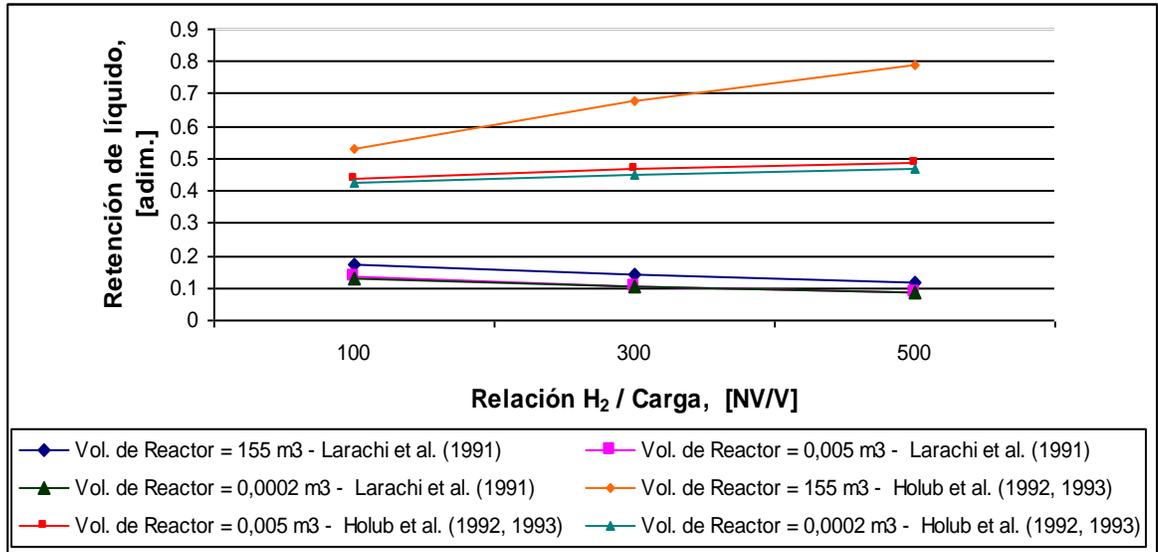


Figura A.50.- Retención de líquido vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1,5 h⁻¹.

A.6.- Cambio de correlación de transferencia de masa:

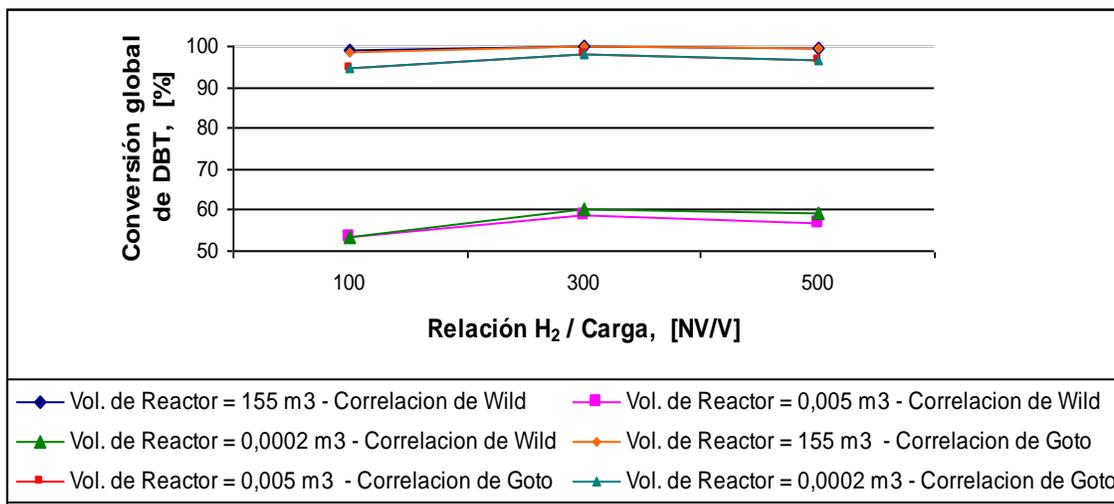


Figura A.51.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

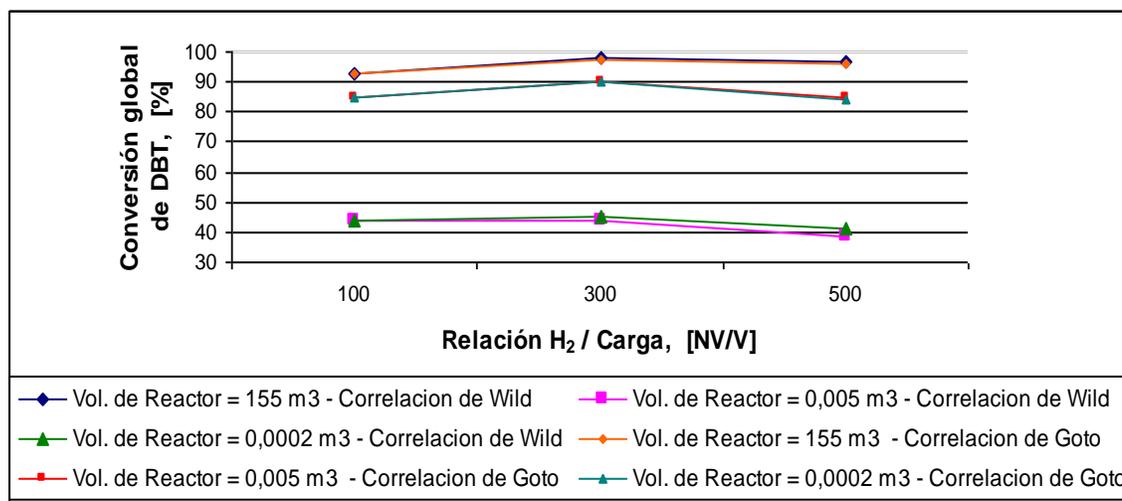


Figura A.52.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1 h⁻¹.

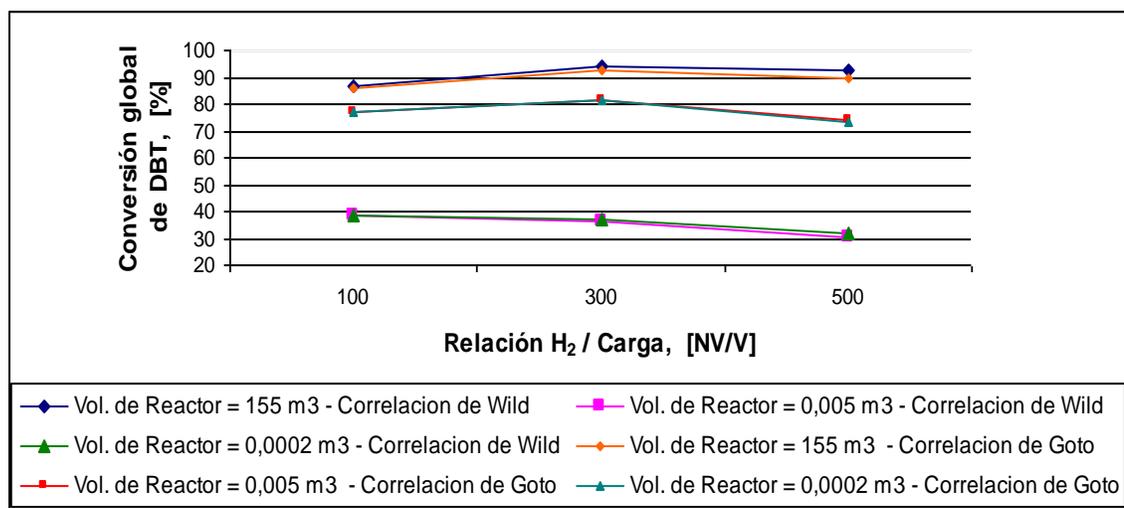


Figura A.53.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de correlaciones. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1,5 h⁻¹.

A.7.- Sensibilidad ante Cambios en el Factor de Frecuencia de la Cinética:

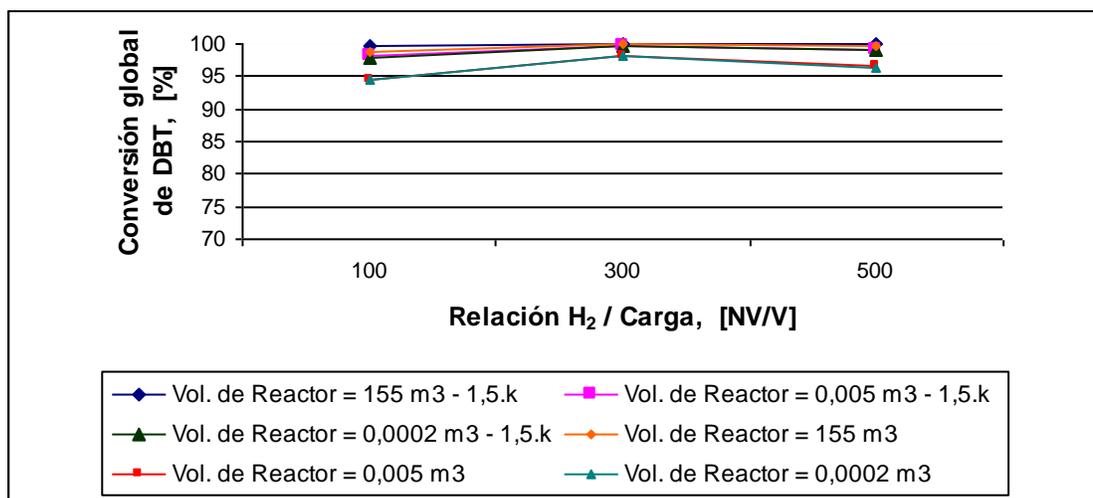


Figura A.54.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / Carga. Variaciones en la velocidad de reacción. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

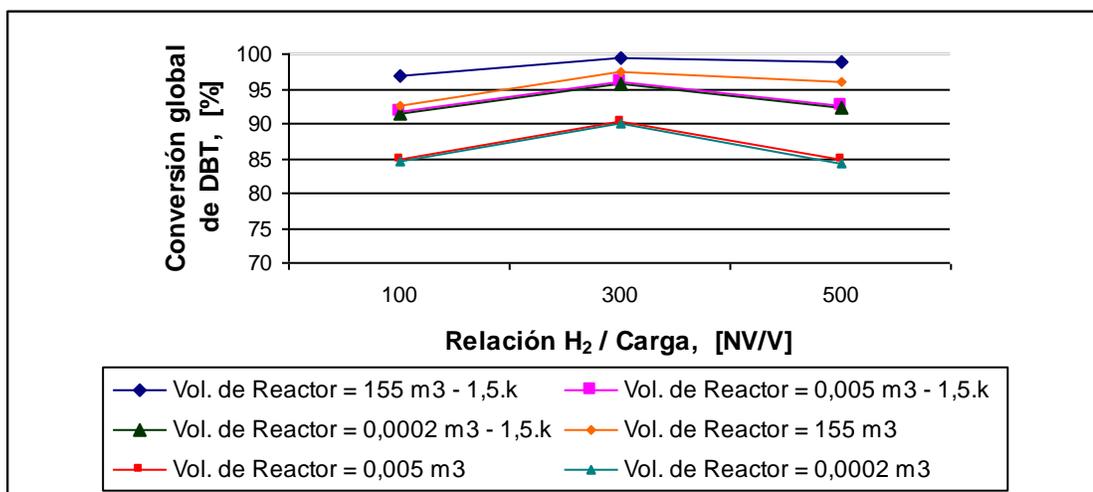


Figura A.55.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / Carga. Variaciones en la velocidad de reacción. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1 h⁻¹.

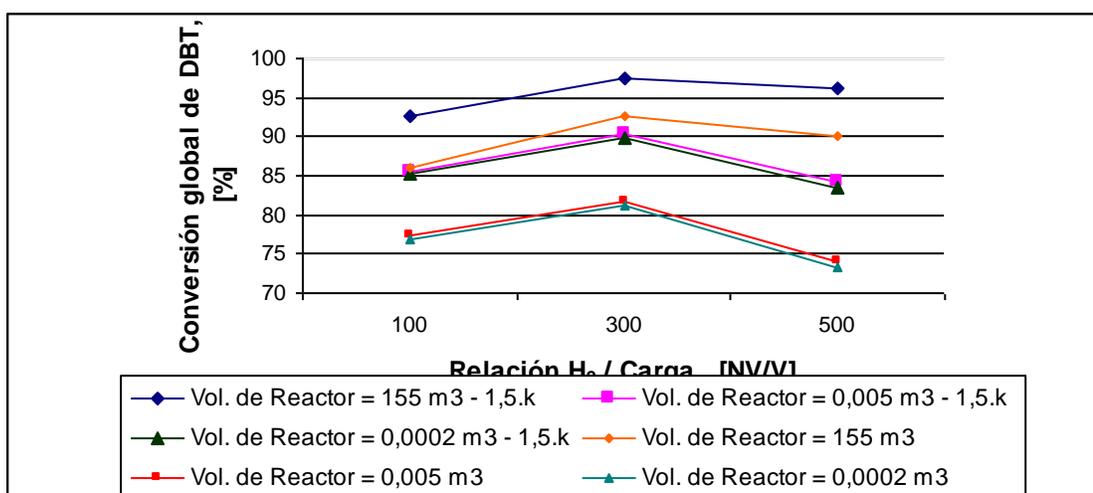


Figura A.56.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / Carga. Variaciones en la velocidad de reacción. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1,5 h⁻¹.

A.8.- Comparación entre caso Isotérmico y Adiabático:

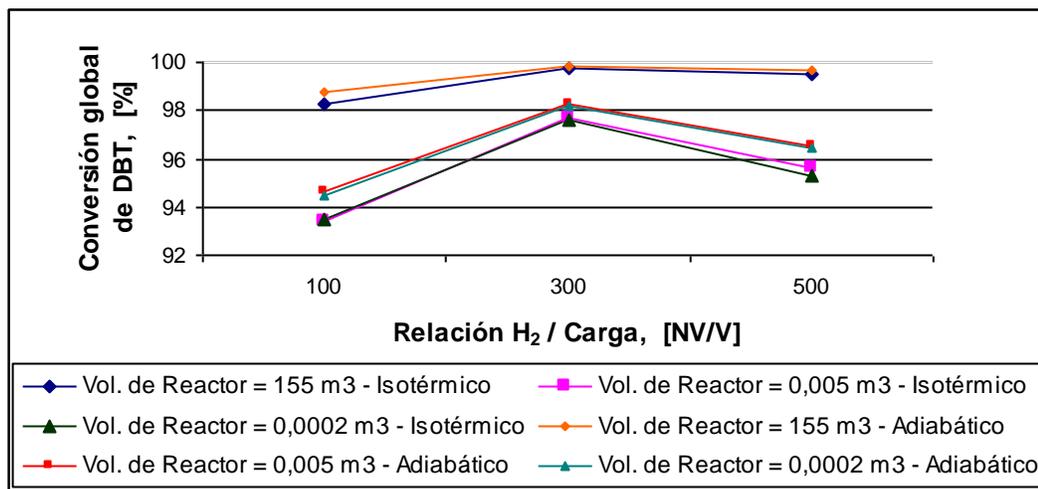


Figura A.57.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

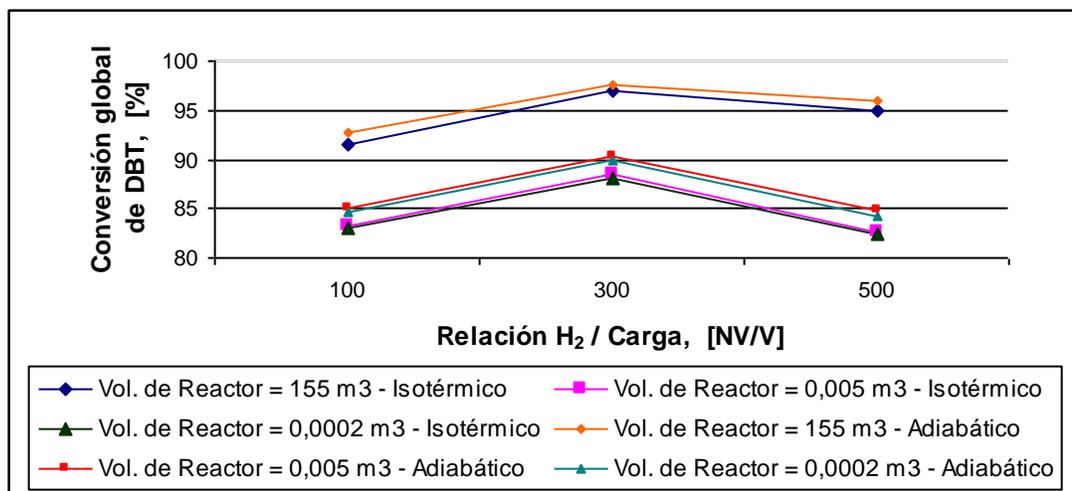


Figura A.58.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1 h⁻¹.

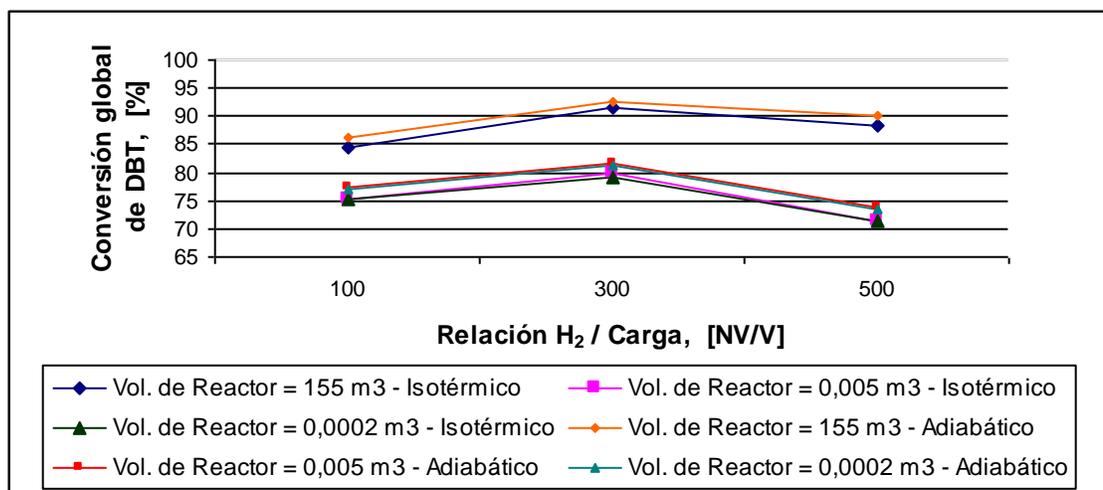


Figura A.59.- Conversión global de DBT vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1,5 h⁻¹.

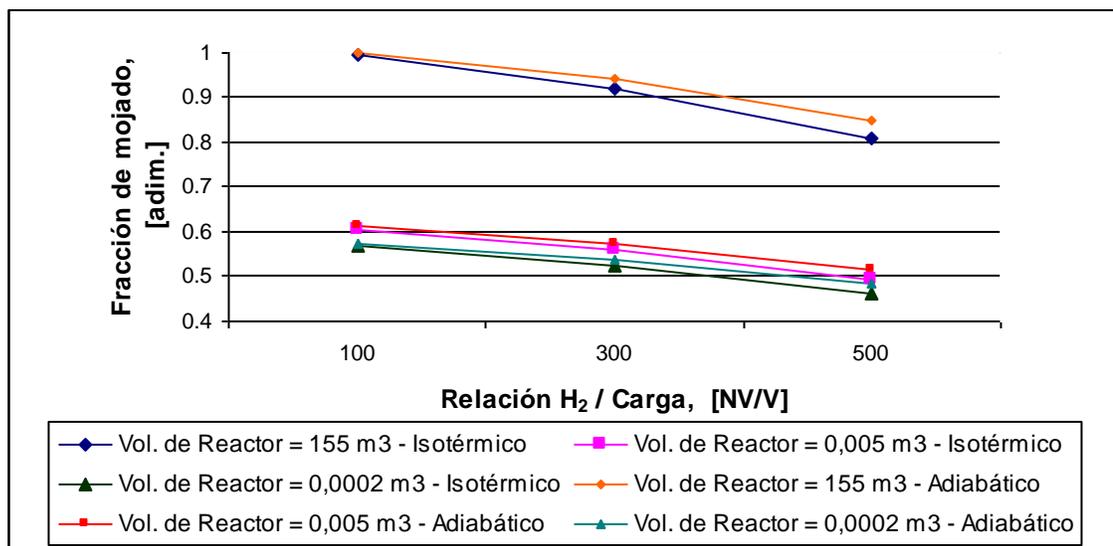


Figura A.60.- Fracción de mojado del lecho vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

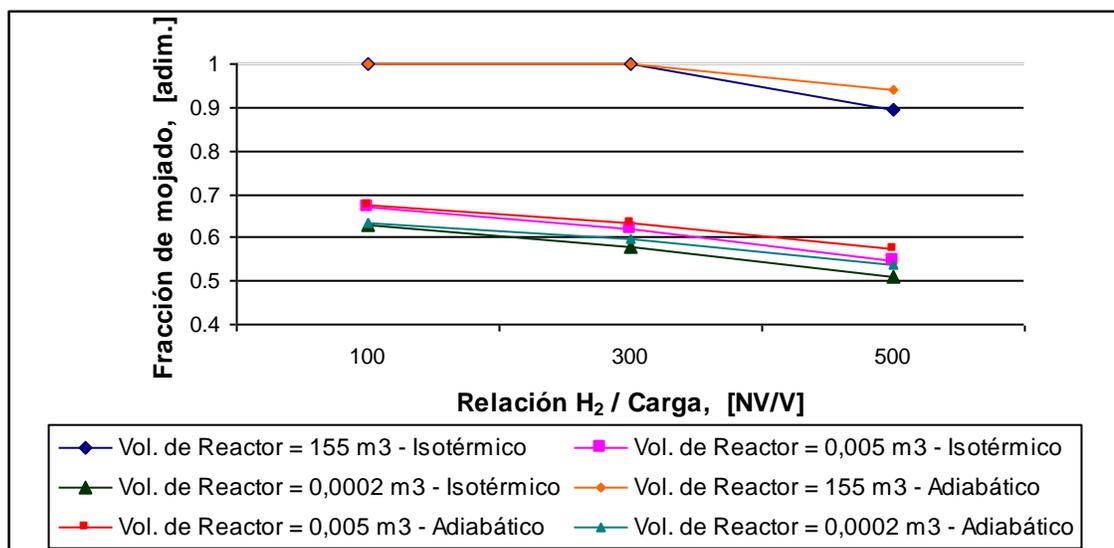


Figura A.61.- Fracción de mojado del lecho vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1 h⁻¹.

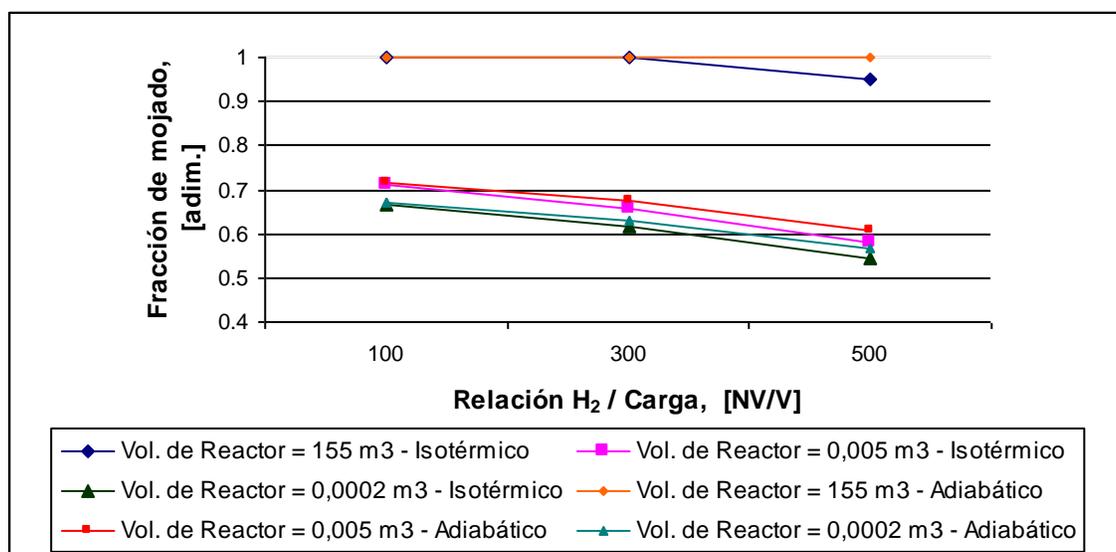


Figura A.62.- Fracción de mojado del lecho vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1,5 h⁻¹.

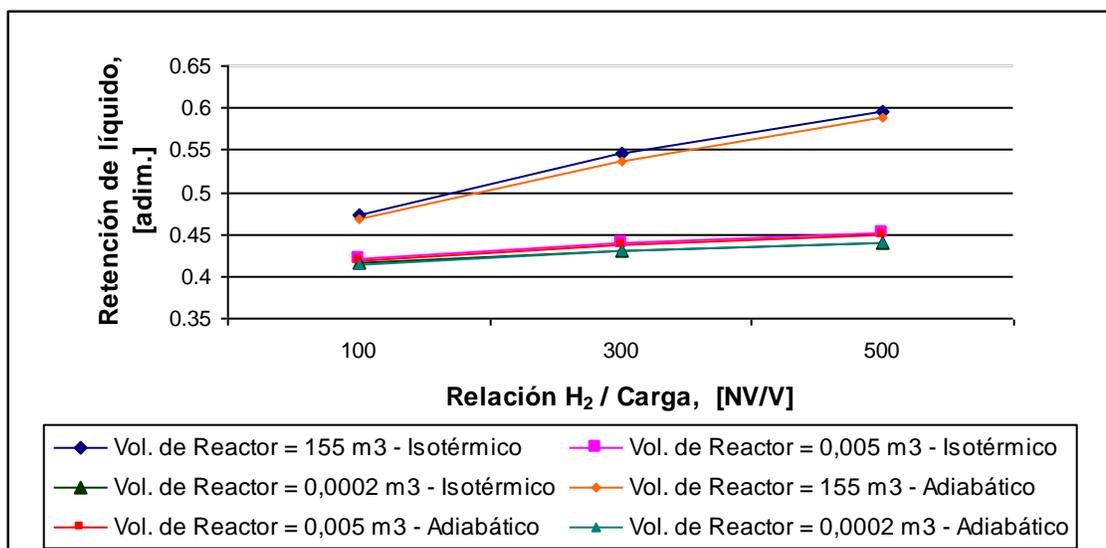


Figura A.63.- Retención de líquido vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotermico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

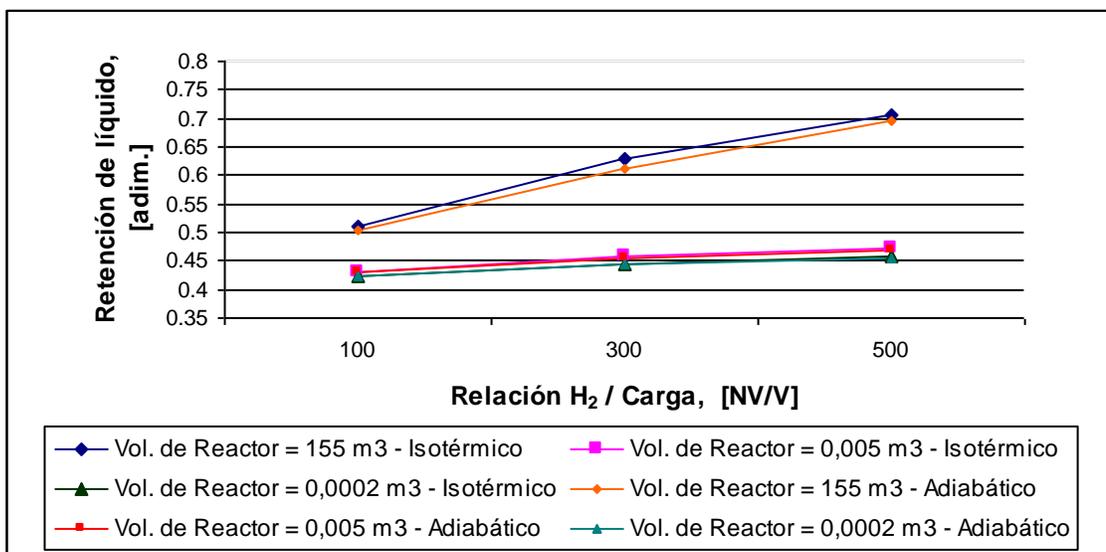


Figura A.64.- Retención de líquido vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotermico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1 h⁻¹.

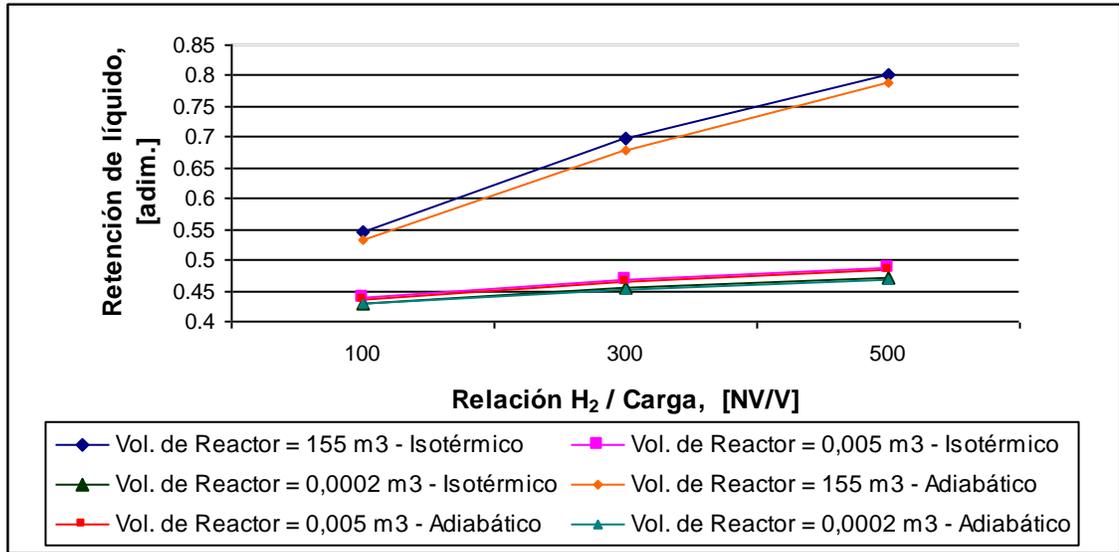


Figura A.65.- Retención de líquido vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1,5 h⁻¹.

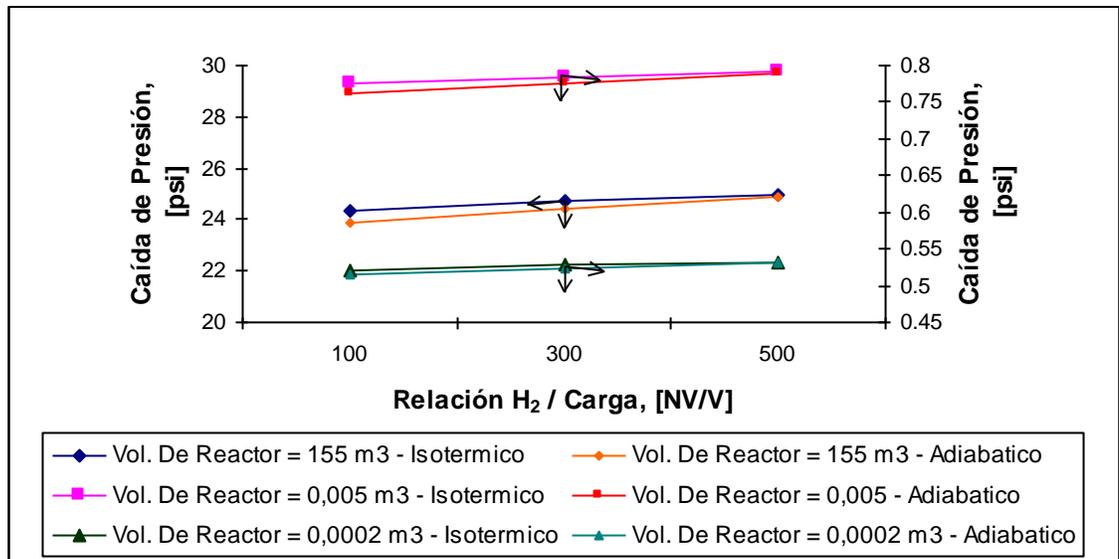


Figura A.66.- Caída de presión vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 0,5 h⁻¹.

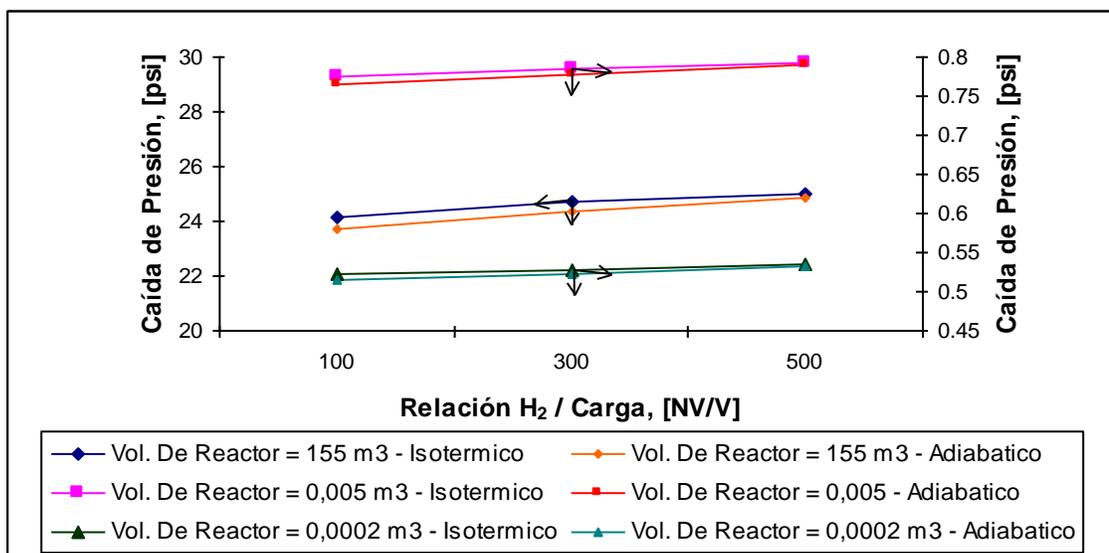


Figura A.67.- Caída de presión vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1 h⁻¹.

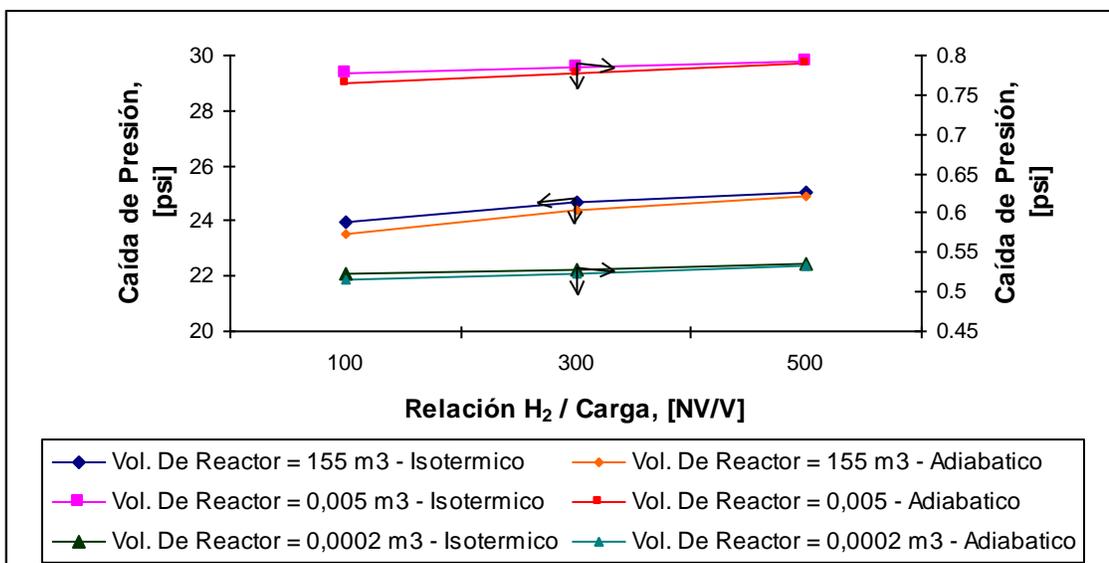


Figura A.68.- Caída de presión vs. Relación H₂ / Carga, para diferentes volúmenes de reactores. Comparación de casos Isotérmico y Adiabático. T = 643,15 K, P = 1000 psi, LHSV = 1,5 h⁻¹.

APÉNDICE B: Funcionamiento PROII – Visual Fortran

El simulador comercial PROII con Provision, permite incorporar dentro del programa estándar de PROII métodos de cálculos para equipos, mediante subrutinas añadidas por el usuario, escritas en el lenguaje de programación Fortran.

B.1.- Enlace entre Visual Fortran y PROII con Provision:

Para efectos de conectar PROII con el programa realizado en Fortran, es necesario contar con: el compilador Compaq Visual Fortran 6.1 a 6.5; Windows 98, Windows NT, o Windows 2000, y PROII 4.0 o superiores. Es importante destacar que los compiladores Lahey Fortran y Microsoft PowerStation Fortran no son compatibles con las versiones 4.0 y superiores de PROII que permiten el uso de subrutinas añadidas por el usuario. Para efectos de este trabajo se utilizó Compaq Visual Fortran en la versión 6.5 y PROII versión 5.61.

Para lograr la conexión entre la subrutina programada en Fortran y PROII, es necesario seguir los siguientes pasos:

1.- Una vez abierto el programa Compaq Visual Fortran 6.5, se selecciona de la barra de menú: *File / Open Workspace*.

2.- Se selecciona el archivo, \SIMSCI\PROII55\USER\UAS\EXAMPLES\UASLB.DSW, y se hace clic en *OK*.

3.- Hasta este momento se ha creado el proyecto de trabajo, posteriormente en dicho proyecto, se procede a añadir la subrutina que ha sido creada. Para el

caso de este trabajo, en este momento, se anexa al proyecto la subrutina donde se encuentra el modelo matemático del reactor. Dicha subrutina debe estar obligatoriamente identificada como: SUBROUTINE USERXX (IPARM, RPARM, SUPLE, HEAT, IDATA, ISOLVE, ISTOP), donde:

XX Es un número que va desde 41-60, 81-160, e identifica la subrutina añadida por el usuario.

IPARM Vector de parámetros enteros (250).

RPARM Vector de parámetros reales (500).

SUPLE Vector que almacena datos reales (10000).

HEAT Calor x 10^{-6} . (10).

IDATA Vector de parámetros enteros que en sus posiciones contiene información de: número de alimentaciones, de productos, de intercambiadores de calor, de componentes, contenido de agua, etc.

ISOLVE Del 0 al 9, indica que el problema no tiene solución, 10 indica solución alcanzada.

ISTOP 0, Continúa cálculo; 1, se detiene el cálculo.

Los parámetros IPARM, RPARM, SUPLE y HEAT, son valores asignados desde la subrutina añadida por el usuario, y permiten almacenar en ellos condiciones iniciales suministradas desde el *Flowsheet* de PROII. Mientras que ISOLVE e ISTOP son inicializados a cero por PROII, y se utilizan en el programa, para detener en un momento dado la simulación.

4.- Una vez creado todo el programa, se procede a compilar. En el momento

de compilación se crea la librería dinámica de conexión (UASLB.dll), que permite la interfase entre las subrutinas de Fortran y PROII.

5.- Después que ha sido creado el archivo UASLB.dll, se procede a copiar el mismo, en la siguiente dirección: SIMSCI\PROII55\BIN.

6.- Para crear la ventana de datos de entrada en PROII, de la subrutina desarrollada, se deben crear dos archivos ASCII en el archivo PROII.ini. Estos archivos deben ser llamados UASLIST.ini y USERXX.ini. Una vez seguidos todos y cada uno de estos pasos, el modelo añadido puede ser utilizado desde cualquier *Flowsheet* de PROII.

Para detalles del procedimiento, se aconseja leer el Manual PPTS UAS USER'S GUIDE, suministrado por SIMSCI para comprensión de la implementación de subrutinas añadidas por el usuario en el simulador PROII con Provisión.

B.2.- Transferencia de datos en la interfase Fortran – PROII:

Una vez creada la subrutina de trabajo (SUBROUTINE USERXX), en ella se desarrolla el modelo matemático, considerando las subrutinas de interfase que permiten el intercambio de datos entre el programa Fortran y PROII, las más importantes y utilizadas en este trabajo se señalan a continuación (para el detalle de los argumentos en cada subrutina, se recomienda leer el capítulo 12 del Manual mencionado anteriormente):

URXINF Identifica el tipo y número de corriente en el *Flowsheet* de PROII.

URXSTR Permite el intercambio de información sobre las

especificaciones de una corriente, entre los programas. Flujo molar, temperatura, presión, entalpía, identificación de estado, y composición molar.

TTPROP Permite el cálculo de Presión de vapor y entalpía molar de gas ideal de cada componente, y propiedades de transporte de la corriente.

UFLSH Permite el cálculo de diferentes tipos de Flash.

UHS Permite calcular entropía, entalpía, capacidad calorífica, y factor de compresibilidad de las corrientes.

UDENS Permite la estimación del flujo volumétrico de las corrientes.

KCOMPU Determina las constantes de partición de los componentes.

HCOMPU Estima las entalpías en un flash.

Y vectores de propiedades calculadas por PROII, que pueden ser utilizados en cualquier momento en el programa, como:

/FACTOR/ Vector que almacena factores de conversión.

/XPROPX/ Vector que almacena datos de los componentes puros.

Las variables de entrada y salida de PROII, obligatoriamente deben estar en precisión simple, a excepción de las intercambiadas con la subrutina KCOMPU, que están en doble precisión. Como en el modelo matemático se manejan parámetros con órdenes de magnitud pequeños, para efectos de la utilización de dichas variables en el modelo y con el objeto de no perder información numérica en los números decimales, cada parámetro sustraído de PROII es almacenado en archivos de textos con formato de doble precisión, desde donde posteriormente son leídos para ser utilizados en las operaciones del modelo. Para efectos de

regresar datos nuevamente a PROII, simplemente se almacenan dichos parámetros, en variables declaradas con precisión simple.

El proceso de almacenamiento y lectura de información en archivos de texto, no interfiere en absoluto con el tiempo de simulación, puesto que se manejan tiempos de simulación del orden de 3 a 4 segundos.

Los datos que se suministran desde PROII, son los siguientes:

- Especificaciones de las corrientes de entrada al reactor.
- Longitud y Diámetro del reactor.
- Diámetro promedio de las partículas.
- Densidad del catalizador.
- Porosidad del lecho catalítico.
- Factor de eficiencia del catalizador.
- Número de reacciones de desulfurización.
- Número de pseudocomponentes en la fase líquida.
- Número de pseudocomponentes en la fase gaseosa.

Mientras que cualquier resultado que se desee estudiar, puede ser visto desde archivos de textos creados en Fortran.

B.3.- Descripción de la subrutina DIVPAG utilizada para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales:

Como se mencionó anteriormente, esta subrutina de doble precisión permite resolver sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden con condiciones iniciales, bajo el método riguroso de Gear, que se basa en fórmulas

de diferenciación hacia atrás. Los argumentos de dicha subrutina, se muestran a continuación:

CALL **DIVPAG** (IDO, N, FCN, FCNJ, A, t, TEND, TOL, PARAM, y)

IDO Parámetro entero que indica el estado de la computación del programa. La llamada inicial de la subrutina es hecha con IDO = 1, mientras que cuando la subrutina está resolviendo el sistema de ecuaciones, IDO = 2. La última llamada de la subrutina es hecha con IDO = 3, para indicar el final de su uso.

N Número de ecuaciones diferenciales.

FCN Es una subrutina suplida por el usuario, donde se exponen las funciones a evaluar, debe ser declarada como EXTERNAL en la subrutina USERXX:

CALL FCN (N, t, y, yprime), donde:

N Número de ecuaciones.

t Variable independiente, en el caso de este trabajo es Z, la longitud del reactor.

y Arreglo de tamaño N, que contiene los valores de las variables dependientes, en este caso: concentraciones de las especies, velocidades superficiales de líquido y gas, y temperatura del sistema.

yprime Arreglo de tamaño N, que contiene los valores del vector y' .

FCNJ Subrutina para computar el Jacobiano, debe ser declarada como EXTERNAL también.

CALL FCN (N, t, y, DYPDY), donde:

DYPDY Un arreglo con una estructura y tipo de datos, que contienen las derivadas parciales requeridas. Para efectos de este trabajo, este arreglo no fue suministrado, ya que se seleccionó la opción del uso de un método corto realizado por el mismo programa para estimar el Jacobiano.

A Matriz estructurada que es utilizada cuando el método es implícito, ese no es el caso de éste trabajo.

t Variable independiente, en el proceso de solución el valor de t tiende a TEND.

TEND Valor de t , donde la solución es requerida, puede ser menor que t , en este trabajo representa el tamaño del paso de integración.

TOL Tolerancia para controlar el error, en este caso se establece un error relativo de 1.10^{-5} .

PARAM Arreglo de tamaño 50, donde se establecen parámetros para la solución de las ecuaciones.

y Arreglo de tamaño N, que contiene los valores de las variables dependientes, en este caso: concentraciones de las especies, velocidades superficiales de líquido y gas, y temperatura del sistema.

Para una mejor comprensión de ésta subrutina, se recomienda revisar el Manual de IMSL "*Fortran Subroutines for Mathematical Applications, Math Library*", Volumen 1 y 2, que se encuentra incorporado en el Programa Compaq Visual Fortran.