BED STRUCTURE AND ITS IMPACT ON HYDRODYNAMICS OF TRICKLE BED REACTORS

AKARSHA SRIVASTAVA

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

SEPTEMBER 2019

BED STRUCTURE AND ITS IMPACT ON HYDRODYNAMICS OF TRICKLE BED REACTORS

by

AKARSHA SRIVASTAVA

Department of Chemical Engineering

Submitted

in fulfillment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

SEPTEMBER 2019

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled '**Bed Structure and Its Impact on Hydrodynamics of Trickle Bed Reactors'** being submitted by **Ms. Akarsha Srivastava** to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of degree of **Doctor of Philosophy** is a record of bona fide research work carried out by her under our guidance and supervision. The research report and results presented in this thesis have not been submitted, in part or full, to any other University or Institute for the award of any degree or diploma.

Professor K. D. P. Nigam
Department of Chemical Engineering
Indian Institute of Technology Delhi
New Delhi – 110016, India

Professor Shantanu Roy
Department of Chemical Engineering
Indian Institute of Technology Delhi
New Delhi – 110016, India

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this opportunity to express my gratitude to everyone who supported me throughout the course of my doctoral dissertation. First of all, I would like to thank my mentors **Prof. Shantanu Roy** and **Prof. K.D.P Nigam** for their unparalleled guidance and humungous support during the making of this dissertation. This work would not have been possible without their consistent supervision and constructive criticism. Their thought provoking questions, problem approach and research acumen have greatly inspired this study.

I am sincerely grateful to my Student Research Committee (SRC) members, Prof. Rajesh Khanna, Prof. A. K. Saroha, and Prof. M. R. Ravi who despite their busy schedules, attended and shared their diverse and insightful suggestions during my semester presentations. The semester presentations were critical in developing broader understanding of the research problem, and helped me in embracing a clear approach.

The current research work could not have possibly been carried out without the precise installation of experimental set-ups, regarding which I would like to thank Mr. Brahm Prakash, who sometimes went out his way to accomplish the same. There had been great support from Mr. Vijay Pal and Mr. Subhash in utilizing the lathe machine for bed sectioning, Mr. Rajaram for supporting the installation work, Mr. Naresh, Mr. Girish, Mr. Ashish, and Mr. Suchit for lending help whenever required.

I wish to thank K.C. Engineers, Ambala for providing the automated experimental set-up and Resinova Chemicals Ltd., Delhi for providing epoxy resin to carry out this study.

Last but not the least, I place a deep sense of gratitude to all the people who helped me personally and professionally during the long stay in the campus. I would like to thank my labmates

Meenakshi, Deepali, Loveleen, Tejas, Ashutosh, Tahmeed, Sangram, and Misti for providing cheerful conversations and countless memories. I am thankful to my friends, Akanksha, Kunal, Amrita, Sonal and Neha for being there when I needed them. My mother has been a paramount source of inspiration and strength during the preparation of this work. I cannot overlook the support that I have gotten from my sisters and the delightful company of my adorable nieces. In the end, I wish to acknowledge my deep sense of respect for my grandparents, who were my very first teachers as well.

Akarsha Srivastava

ABSTRACT

Various petroleum refining and petrochemical industries use Trickle Bed Reactors (TBR) to treat the petroleum feedstock with hydrogen to remove sulfur (hydrodesulfurization (HDS)), nitrogen (hydrodenitrification (HDN)), oxygen (hydrodeoxygenation (HDO)), metal components (hydrodemetallization (HDM)), and to saturate aromatic rings (hydrodearomatization (HDA)) etc. at high temperatures and pressures. Trickle Bed Reactors are multiphase packed bed reactors (Gas-Liquid-Solid) with gas and liquid both flowing co-currently downward through the bed of catalyst particles. These catalyst particles (on the internal surface of which the desired reaction takes place) are charged into the reactor in a grossly random fashion, resulting in a heterogeneous or non-uniform structure of the bed.

In reactions where "deep conversion" is desired, local non-uniformities in packing structure in a TBR is thought to have a dramatic impact on its performance. With the environmental laws and imposition of stricter limits for sulfur in ULSD (Ultra Low Sulphur Diesel) at extremely low levels of 10 and 15 ppm, the conversion levels or the performance of TBR's need to be upgraded to higher levels. These bed defects, stated earlier, tend to create non-uniform voidage variation inside the bed. Local variation in voidage in turns affects the flow related parameters, such as liquid-gas distribution, axial dispersion, wetting and irrigation of pellets, formation of hot spots, etc., and in turn adversely affect reactor performance and catalyst life.

Structure of packed bed is composed of many factors such as filling pattern, particle size, and shape, column-particle-diameter ratio and particle size distribution. The aim of this investigation is to characterize the packing structure of randomly packed beds of monosized spherical particles. For extracting this quantitative information, an extensive characterization method has been used in this work in which structure of dense-packed bed has been generated

experimentally, its three-dimensional structure experimentally determined using bed freezing, sectioning and image analysis. With this exact information on the location of particles, their size and packing fraction, statistical measurements such as radial variations in voidage, radial distribution function and nearest neighbour function based on the interparticle distances have been determined.

Packing heterogeneity and its effect on the flow properties of the resulting packed bed is studied in a quasi-two-dimensional column as it helps in visualizing the structure which is not easily amenable in a curved geometry. The packing patterns are first generated by an automated set-up to ensure reproducibility and their natural packing structure is further examined so that it can be individualized. Moreover, fluid flow behavior in various packing arrangements is studied.

Uniform liquid distribution is crucial in Trickle Bed Reactors for the proper functioning of the reactor. Poor distribution is attributed to the poor design of distributor, wall flow at the bed scale and voidage variation at particle scale caused either by the particle shape or by the pore space geometry. With packing defects, further study is required to understand the flow behavior of fluids inside the bed. The fluid flow pattern resulting from different loading techniques (discussed earlier) is mapped by keeping other factors (particle shape and column-particle-diameter ratio) constant. The impact of other deciding factors such as aspect ratio of the column, prewetting, and fluid flow rates on liquid flow behavior has been examined.

सार

विभिन्न पेट्रोलियम रिफाइनिंग और पेट्रोकेमिकल उद्योग सल्फर (हाइड्रोडेसल्फ्यूराइजेशन (एचडीएस)), नाइट्रोजन (हाइड्रोडेनेट्रीफिकेशन (एचडीएन)), ऑक्सीजन (हाइड्रोडेक्सीक्सीनीकरण (एचडीओ)), धातु घटकों (हाइड्रोडेमेटलाइज़ेशन (एचडीम)) को हटाने के लिए हाइड्रोजन के साथ पेट्रोलियम फीडस्टॉक का इलाज करने के लिए और उच्च तापमान और दबाव पर हाइड्रोडाइएरोमेटाइज़ेशन (HDA) को संतृप्त करने के लिए ट्रिकल बेड रिएक्टर्स (टीबीआर) का उपयोग करते हैं। ट्रिकल बेड रिएक्टर गैस और तरल के साथ पैक किए गए (गैस-लिक्विड-सॉलिड) मल्टीफेज रिएक्टर हैं, जो उत्प्रेरक कणों के पैकिंग के माध्यम से वर्तमान में नीचे की ओर बहते हैं। इन उत्प्रेरक कणों (जिस पर वांछित आंतरिक प्रतिक्रिया होती है) को रिएक्टर में स्थूल रूप से बेतरतीब ढंग से चार्ज किया जाता है, जिसके परिणामस्वरूप पैकिंग की विषम या गैर-समान संरचना होती है।

प्रतिक्रियाओं में जहां "गहरा रूपांतरण" वांछित है, टीबीआर में पैकिंग संरचना में स्थानीय गैर-एकरूपता के बारे में सोचा जाता है कि इसके प्रदर्शन पर गंभीर प्रभाव पड़ता है। ULSD (अल्ट्रा लो सल्फर डीजल) में सल्फर के लिए पर्यावरणीय कानूनों और सख्त सीमाओं को लागू करने के साथ, 10 और 15 पीपीएम के निम्न स्तर पर, रूपांतरण स्तर या TBR के प्रदर्शन को उच्च स्तर पर अपग्रेड करने की आवश्यकता है। ये पैकिंग के दोष, जो पहले कहा गया था, पैकिंग के अंदर गैर-समान रूप से भिन्नता पैदा करते हैं। शून्यता (Voidage) में स्थानीय भिन्नता प्रवाह से संबंधित मापदंडों को प्रभावित करती है, जैसे कि तरल-गैस वितरण, अक्षीय फैलाव, उत्प्रेरक कणों को गीला करना और सिंचाई करना, गर्म स्थानों का निर्माण, आदि, और बदले में रिएक्टर प्रदर्शन और उत्प्रेरक जीवन को प्रतिकूल रूप से प्रभावित करते हैं।

पैक्ड बेड की संरचना कई कारकों से बनी होती है जैसे कि पैकिंग पैटर्न, कण आकृति और आकार, स्तंभ-कण-व्यास अनुपात और कण आकार वितरण। इस जांच का उद्देश्य मोनोसाइज्ड गोलाकार कणों के

बेतरतीब ढंग से पैक बेड की पैकिंग संरचना की विशेषता है। इस मात्रात्मक जानकारी को निकालने के लिए, इस काम में एक व्यापक लक्षण वर्णन पद्धति का उपयोग किया गया है जिसमें घने-पैकिंग की संरचना को प्रयोगात्मक रूप से उत्पन्न किया गया है, इसकी तीन आयामी संरचना प्रयोगात्मक रूप से बेड फ्रीजिंग, सेक्शनिंग और छवि विश्लेषण का उपयोग करके निर्धारित की गई है। कणों के स्थान, उनके आकार और पैकिंग अंश पर सटीक जानकारी के साथ, सांख्यिकीय माप जैसे कि शून्य (voidage) में भिन्नता, रेडियल वितरण फ़ंक्शन और इंटरपेरिकल दूरी के आधार पर निकटतम पड़ोसी फ़ंक्शन का निर्धारण किया गया है।

पैकिंग विषमता और इसके परिणामस्वरूप पैक किए गए पैकिंग के प्रवाह गुणों पर इसका प्रभाव एक अर्ध-द्वि-आयामी कॉलम में अध्ययन किया जाता है क्योंकि यह संरचना को देखने में मदद करता है जो घुमावदार ज्यामिति में आसानी से प्राप्य नहीं है। पैकिंग पैटर्न सबसे पहले एक स्वचालित सेट-अप द्वारा निर्मित किया जाता है ताकि प्रजनन और उनकी प्राकृतिक पैकिंग संरचना की जांच की जा सके ताकि इसे अलग-अलग किया जा सके। इसके अलावा, विभिन्न पैकिंग व्यवस्था में द्रव प्रवाह व्यवहार का अध्ययन किया गया है।

रिएक्टर के समुचित कार्य के लिए ट्रिकल बेड रिएक्टरों में समान तरल वितरण महत्वपूर्ण है। खराब वितरण को वितरक के खराब डिजाइन, पैकिंग पर दीवार के प्रवाह और कण आकार या कण ज्यामिति पर शून्य भिन्नता के लिए जिम्मेदार ठहराया जाता है। पैकिंग दोषों के साथ, पैकिंग के अंदर तरल पदार्थ के प्रवाह व्यवहार को समझने के लिए आगे के अध्ययन की आवश्यकता होती है। विभिन्न लोडिंग तकनीकों (पहले चर्चा की गई) से उत्पन्न द्रव प्रवाह पैटर्न अन्य कारकों (कण आकार और स्तंभ-कण-व्यास अनुपात) को स्थिर रखते हुए मैप किया गया है। अन्य निर्णय लेने वाले कारकों जैसे स्तंभ के आस्पेक्ट अनुपात, प्रीवेटिंग, और तरल प्रवाह व्यवहार पर द्रव प्रवाह दर की जांच की गई है।

TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES