

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA VAPORIZACIÓN DE LA CARGA EN REACTORES DE HIDROCRQUEO

LUIS MIGUEL GOMES¹, ALFREDO ESCALANTE² Y ALEXIS BOUZA³

¹ Universidad Simón Bolívar, Ingeniería Química. E-mail: mickygomesdias@hotmail.com

² Universidad Simón Bolívar, Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia.
e-mail: escalantealf@gmail.com

³ Universidad Simón Bolívar, Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia. e-mail: abouza@usb.ve

Recibido: mayo 2013

Recibido en forma final revisado: marzo 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio del efecto de la vaporización de la carga en reactores de hidrocrqueo implementando tres diferentes maneras de modelar el reactor: con reacción en fase líquida sin vaporización, acoplado la vaporización de hidrocarburos y finalmente con reacción en ambas fases y considerando la vaporización de los hidrocarburos. En los modelos se contabilizó la vaporización calculándola en cada paso de reacción y se acopló con el modelo de reactor flujo pistón ideal (FPI). El modelo cinético utilizado fue el propuesto por Botchwey, utilizando cuatro pseudocomponentes (A, B, C y D) y para contabilizar la vaporización de la carga, se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson. Los diferentes esquemas fueron validados utilizando datos experimentales disponibles para cuatro temperaturas de reacción (390, 410, 430 y 450 °C) y seis velocidades espaciales (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 y 3 h⁻¹). Para las temperaturas entre 390 y 430°C, el mínimo error obtenido fue de 5,31%, para el modelo que contempla reacción en ambas fases y vaporización de la carga. A la temperatura más alta (450°C), ocurren reacciones de termólisis y craqueo que no están presentes a temperaturas menores, las cuales no son reproducibles utilizando el esquema de reacción empleado en este trabajo.

Palabras clave: Hidrocrqueo, vaporización, Peng-Robinson, Botchwey, reactor

EFFECT OF FEED VAPORIZATION IN HYDROCRACKING REACTORS

ABSTRACT

In this work, a study of the effect of feed vaporization in hydrocracking reactors was made. Three different ways for modeling the reactor were implemented: reaction in liquid phase without considering feed vaporization, reaction in liquid phase accounting for hydrocarbons vaporization and finally, reaction in liquid and vapor phases accounting for hydrocarbons vaporization. In the models, vaporization was taken into account by calculating it in each reaction step and it was merged with the plug flow reactor model (PFR). The kinetic model utilized was proposed by Botchwey and uses four pseudo components (A, B, C and D) and for accounting the feed vaporization, the Peng-Robinson equation of state was utilized. The different schemes were validated using available experimental data for four temperatures (390, 410, 430 y 450 °C) and six spatial velocities (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 h⁻¹). For temperatures from 390 to 430 °C, the minimal error obtained was 5.31% for the model with reaction in both phases and feed vaporization. For the highest temperature (450 °C), thermolysis and cracking reactions that are not present at lower temperatures occur, which are not reproducible using the reaction scheme employed in this work.

Keywords: Hydrocracking, vaporization, Peng-Robinson, Botchwey, reactor

INTRODUCCIÓN

La industria de refinación es la encargada de procesar el crudo extraído en procesos de exploración, explotación y producción para convertirlo de una materia de menor

valor y pocas posibilidades de uso a productos de mayor utilidad y valor, tales como combustibles para automóviles y aeronaves, combustibles para calefacción, lubricantes, ceras, entre muchos otros. Un proceso muy utilizado en la industria petrolera es el hidrocrqueo, el cual consiste en

transformar hidrocarburos pesados en otros más livianos, mediante la ruptura y posterior hidrogenación de las moléculas pesadas. El proceso consiste en alimentar el hidrocarburo pesado con una cantidad de hidrógeno en exceso, en presencia de un catalizador con dos medio promotores, uno ácido (responsable del agrietamiento o fractura de la molécula) y otro metálico (responsable de promover la posterior hidrogenación de los productos) (Parkash, 2003; Scherzer *et al.*, 1996). Los rangos típicos en las condiciones de operación en hidrocrackeo se encuentran entre 300 y 450 °C de temperatura y presiones entre 6 y 12 MPa (Scherzer *et al.*, 1996).

Numerosos trabajos han estudiado anteriormente las reacciones de hidrocrackeo y muchos de ellos coinciden en tomar una serie de suposiciones iniciales tales como las mencionadas a continuación:

- Reacción ocurre en fase líquida en su totalidad.
- No hay resistencia a la transferencia de masa.
- El hidrógeno se encuentra en exceso y su concentración en el líquido es uniforme.
- El reactor se encuentra en estado estacionario e isotérmico.
- No hay vaporización de líquido ni condensación de gas.

Sin embargo, a las condiciones de operación típicas de procesos de hidrocrackeo, es de esperarse que cierta fracción de los hidrocarburos pueda vaporizarse, por lo que algunos autores han estudiado la vaporización en reactores de hidrocrackeo e hidrot ratamiento, y han aplicado modelos con la inclusión de la vaporización (La Vopa *et al.*, 1998). En dicho estudio, estos autores suponen que no existe reacción en la fase gas (fase compuesta por el hidrógeno e hidrocarburos vaporizados a lo largo de la reacción). Quinsey *et al.* 1969, estudiaron una planta piloto de hidrocrackeo compuesta por dos unidades principales de reacción: un reactor para la alimentación líquida y un segundo equipo de reacción que se alimenta de los productos vaporizados en el primer equipo, donde la fase principal de reacción es la fase vapor. Este estudio, solo se enfocó en el efecto de la temperatura de reacción sobre la producción de líquido, remoción de azufre y nitrógeno, distribución del producto, entre otros, y no en el modelaje del reactor.

Si bien estudios como el de (Quinsey *et al.*, 1969) demuestran que las reacciones de hidrocrackeo pueden llevarse a cabo tanto en fase líquida como en fase vapor, no se han encontrado trabajos reportados que planteen la posibilidad de contabilizar la presencia de reacción en fase

vapor, por lo que es viable la realización de un modelo de reactor que tome como factible la ocurrencia de la reacción química en ambas fases. De igual manera, es válido señalar que contabilizar la reacción en ambas fases solo puede ser logrado si se considera la vaporización en el interior del reactor, lo cual comprende el cálculo del equilibrio líquido vapor. Para validar el modelo propuesto del reactor, se cuenta con una serie de datos experimentales presentados por El-Kady, 1979) para un reactor de hidrocrackeo a cuatro temperaturas de reacción diferentes (390, 410, 430 y 450 °C) y seis velocidades espaciales (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 y 3 h⁻¹).

DATOS EXPERIMENTALES

Los datos experimentales disponibles para la validación del modelo provienen del estudio de un reactor de hidrocrackeo catalítico, con un catalizador bifuncional de Níquel-Molibdeno sobre Sílica-Alúmina (El-Kady, 1979). La presión utilizada fue de 100 atm y una relación hidrocarburo/hidrógeno de 1000 NL/NL. El autor reportó las fracciones másicas porcentuales de los hidrocarburos en base libre de hidrógeno para seis cortes: Fuel Oil (380-550 °C), Gas Oil (380-250 °C), Kerosene (250-150°C), Gasolina (150-80°C), Nafta Ligera (80-IBP °C) y Gases. Los mismos fueron reportados para cuatro temperaturas de reacción, 390, 410, 430 y 450 °C y para seis velocidades espaciales (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 y 3 h⁻¹). Adicionalmente, reportaron el consumo de hidrógeno para cada una de las temperaturas y las velocidades espaciales.

PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS

Para los cálculos del equilibrio líquido - vapor (ELV) en el reactor, es necesario calcular ciertas propiedades requeridas para utilizar un modelo de equilibrio (ecuación de estado). A partir de los datos experimentales disponibles, únicamente se cuenta con la temperatura de ebullición de los cortes por lo que es necesario establecer una metodología que permita calcular las propiedades de los cortes requeridos por las ecuaciones de estado. Se utilizó la metodología propuesta por Tsonopoulos (1987), en donde se calcula el número de átomos de carbono de parafina equivalente en función de la temperatura de ebullición del corte. A partir del número de átomos de una parafina equivalente (NC) y utilizando la tabla generalizada de propiedades de pseudocomponentes propuesta por Whitson (1983), se estimaron todas las propiedades requeridas para utilizar una ecuación de estado como modelo para el cálculo del equilibrio. La ecuación (1) permite el cálculo del número de átomos de carbono de parafina equivalente propuesta por (Tsonopoulos, 1987):

$$\ln(1071,28 - Tb) = 6,97596 - 0,116307 * (NC)^{\frac{2}{3}} \quad (1)$$

Donde:

NC : número de átomos de carbono de parafina equivalente.
 Tb : temperatura normal de ebullición [K]. (1)

CÁLCULO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Para el cálculo del equilibrio líquido-vapor se utilizó la ecuación de estado (EOS) cúbica de Peng-Robinson (PR), donde las propiedades requeridas para su correcto funcionamiento (temperatura y presión crítica, factor acéntrico de Pitzer y peso molecular) fueron determinadas utilizando la metodología descrita en el apartado anterior. La ecuación (2) presenta la expresión de Peng-Robinson (Peng *et al.*, 1976):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2)$$

Con los parámetros para los componentes puros calculados a partir de las ecuaciones (3) a la (7):

$$b_i = 0,077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3)$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i(T) \quad (4)$$

Con:

$$a_{ci} = 0,457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (5)$$

$$\alpha_i(T) = (1 + m_i(1 - T_{ri}^{0,5}))^2 \quad (6)$$

Donde:

$$m_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26995\omega_i^2 \quad (7)$$

La ecuación de Peng-Robinson se puede describir en función del factor de compresibilidad Z (Wayne *et al.*, 1974), obteniéndose la ecuación (8):

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (8)$$

Los parámetros A y B , se calculan como:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (9)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (10)$$

Para mezclas, el parámetro a se calcula como:

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (11)$$

La regla de mezclado utilizada para el covolumen (b), fue la de (El-Twaty *et al.* 1979), la cual tiene la siguiente forma:

$$b = \sum_i^N x_i b_i + x_H \sum_j^N x_j E_{Hj} \quad (12)$$

Para los coeficientes de interacción binaria, k_{ij} y E_{Hj} , se utilizó la correlaciones propuestas por Gomes *et al.*, (2011), las cuales relacionan los coeficientes de interacción binaria con el peso molecular y fueron generadas a partir de un estudio del ELV entre hidrógeno e hidrocarburos parafínicos entre n-C₆ y n-C₄₆. Las expresiones de estas correlaciones son:

$$k_{ij} = -3,9159e^{-1} + 7,4454e^{-3}(PM_i) - 1,6771e^{-5}(PM_i^2) + 1,3401e^{-8}(PM_i^3) \quad (13)$$

$$E_{Hj} = -8,8185e^{-3} - 4,1058e^{-5}(PM_i) + 9,7888e^{-7}(PM_i^2) - 1,6921e^{-10}(PM_i^3) \quad (14)$$

La fracción vaporizada, β , se obtiene a partir de las composiciones globales (z_i) y las volatilidades (k_i) mediante la expresión de Rachford-Rice (Smith & Van Ness, 2001), la cual presenta la forma:

$$\sum \frac{z_i(1-k_i)}{1+\beta(k_i-1)} = 0 \quad (15)$$

Las volatilidades de cada componente están relacionadas con los coeficientes de fugacidad de la fase líquida y vapor (El-Twaty *et al.*, 1979) de la siguiente manera:

$$k_i = \frac{\Phi_{líquido(i)}}{\Phi_{vapor(i)}} \quad (16)$$

Los coeficientes de fugacidad (Wayne *et al.*, 1974) se determinan como:

$$\ln(\Phi_i) = -\ln(Z-1)B'_i - \frac{A}{2^{1,5}B}(A'_i - B'_i) \ln\left(\frac{Z+(2^{0,5}+1)B}{Z-(2^{0,5}-1)B}\right) \quad (17)$$

Donde:

$$A'_i = \frac{1}{a} \left(2a_i^{0,5} \sum_j^N x_j a_j^{0,5} (1 - k_{ij}) \right) \quad (18)$$

$$B'_i = \frac{b_i}{b} \quad (19)$$

Para calcular el equilibrio líquido-vapor utilizando

ecuaciones de estado cúbicas, es necesario contar con un estimado inicial para las volatilidades. La correlación propuesta por Wilson (1968) permite obtener un primer estimado para los valores de las volatilidades de los hidrocarburos a partir de las propiedades críticas y el factor acéntrico. La correlación presenta la siguiente forma:

$$k_i = \frac{P_{ci}}{P} \exp\left[5,37(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right)\right] \quad (20)$$

Donde:

- P_{ci} : Presión crítica
- P : Presión
- T_{ci} : Temperatura crítica
- T : Temperatura
- ω_i : Factor acéntrico

En la Figura 1, se presenta el algoritmo de cálculo seguido para hallar la fracción vaporizada, β , partiendo de la temperatura, la presión y la fracción molar global de la alimentación y utilizando las ecuaciones anteriormente presentadas.

MODELO CINÉTICO EMPLEADO

El modelado cinético del hidrocrqueo ha sido ampliamente estudiado y revisado en la literatura. Los estudios cinéticos que consideran todos los compuestos y posibles reacciones son realmente complejos debido a la gran cantidad de hidrocarburos que pueden estar presentes en la carga a procesar. Mientras más compuestos se incluyen en un modelo, mayor es la cantidad de parámetros cinéticos que deben ser estimados y mayor será la cantidad de datos experimentales requeridos para validarlos. Estudios como los de Qader *et al.* (1969), Callejas *et al.* (1999) y Aboul-Gheit (1989) han propuesto diferentes esquemas para la cinética de reacciones de hidrocrqueo.

Para este trabajo se utilizó un modelo cinético basado en el modelo de Botchwey *et al.*, (2004). Estos autores estudiaron la hidroconversión de un bitumen en presencia de un catalizador de NiMo/Al₂O₃ para cuatro rangos de temperatura: uno bajo (340-370°C), uno intermedio (370-400°C) y uno alto (400-420°C).

Con respecto al régimen de reacción, se supuso que todas las reacciones son de pseudo-primer orden, irreversibles (Qader *et al.*, 1969; El-Kady, 1979) y los compuestos más pesados pueden producir cualquiera de los compuestos más livianos.

El modelo cinético contempla cuatro pseudo-componentes:

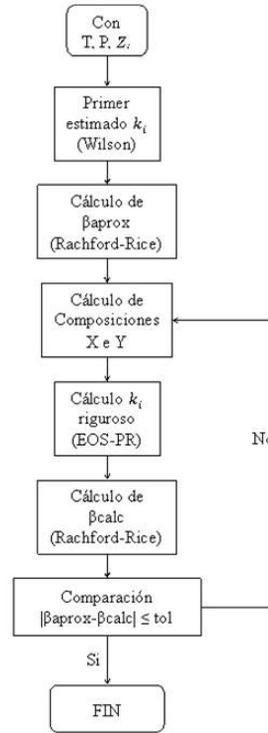


Figura 1. Algoritmo para el cálculo del ELV

A (Fuel Oil), B (Gas Oil), C (Destilados Medios) y D (Gases). El esquema de reacción utilizado es el presentado en la Figura 2.

Cabe destacar que el modelo cinético es utilizado de igual manera, tanto para las reacciones en la fase gas como para las reacciones en la fase líquida. La diferencia radica en la constante cinética empleada en cada fase. Es importante destacar que en la realidad existen muchísimas más reacciones de las que expresa el modelo antes mencionado. Sin embargo, el modelo anterior propone agrupaciones de

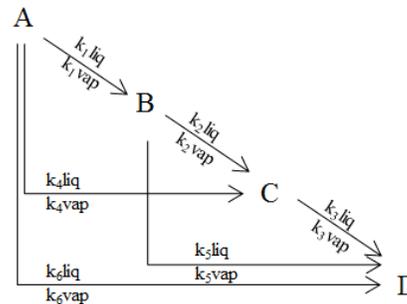


Figura 2. Modelo cinético empleado en el sistema

reacciones, basadas en que los compuestos más pesados, se craquean e hidrogenan produciendo compuestos más livianos, mediante un mecanismo sencillo de reacción, y simplifican de una gran manera la cantidad de reacciones que en realidad están ocurriendo de manera simultánea.

MODELO DEL REACTOR DE HIDROCRAQUEO

Para el modelo del reactor se utilizó un tipo flujo pistón ideal, también llamado de flujo tubular. Se supone isotérmico, sin resistencia a la transferencia de masa y operando en estado estacionario. En este tipo de reactores no hay variación radial de la concentración, mientras que sí la hay de manera axial (Fogler, 2001). El modelo de reactor es el siguiente:

$$\frac{dF_i}{dV} = \pm r_i \quad (21)$$

Donde:

F_i : Flujo molar del componente i (corresponde a los pseudocomponentes A, B, C, D o H_2 del modelo cinético)

V : Volumen del reactor

r_i : velocidad de reacción del componente i

Sin embargo, por la forma en que son presentados los datos experimentales disponibles, es conveniente reescribir la ecuación anterior en función de la composición másica de cada compuesto, quedando:

$$\frac{d\tilde{x}_i}{d\left(\frac{1}{LHSV}\right)} = \pm k_{n,liq}\tilde{x}_i \quad (22)$$

Donde:

\tilde{x}_i : Fracción másica del componente i , en el líquido, en la reacción n

$k_{n,liq}$: Constante cinética de la reacción n en la fase líquida

$LHSV$: Velocidad espacial del líquido por hora [h^{-1}]

El signo positivo es para los productos, y el negativo para los reactivos. Esta ecuación está expresada solo para reacción en fase líquida. El subíndice i denota el componente (A, B, C, D) mientras el superíndice n denota el número de la reacción (reacción que utiliza la constante cinética k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 o k_6). Las cinéticas empleadas son todas de pseudo-primer orden, se expresan como la constante cinética multiplicada por su composición total (en el caso sin vaporización) o por su composición en cada fase de acuerdo a la fase de la reacción (en el caso con vaporización).

Cuando ocurre vaporización en el sistema, la velocidad espacial del hidrocarburo en el interior del reactor cambia continuamente a medida que se modifica la vaporización del mismo, por lo cual, para cada paso de integración la velocidad espacial del líquido y del vapor es diferente conforme avanza la reacción. Kocis *et al.*, (1986) propuso una modificación de la velocidad espacial del líquido en

función de la fracción vaporizada y la velocidad espacial total, de la siguiente forma:

$$LHSV_e = (1 - \beta)LHSV \quad (23)$$

Donde:

β : Fracción vaporizada

Es $LHSV_e$ la velocidad espacial efectiva, cuando hay vaporización. Si se reescribe la ecuación del reactor FPI, en función de la velocidad espacial efectiva, quedará:

$$\frac{d\tilde{x}_i}{d\left(\frac{1}{LHSV_e}\right)} = \frac{d\tilde{x}_i}{d\left(\frac{1}{LHSV(1-\beta)}\right)} \quad (24)$$

Suponiendo que en cada diferencial de reacción se tiene un con valor constante, y re-agrupando, se obtiene:

$$\frac{d\tilde{x}_i}{d\left(\frac{1}{LHSV_e}\right)} = \pm \frac{1}{(1-\beta)} k_{n,liq}\tilde{x}_i \quad (25)$$

De manera análoga para la fase vapor se tiene:

$$\frac{d\tilde{y}_i}{d\left(\frac{1}{LHSV}\right)} = \pm \frac{1}{\beta} k_{n,vap}\tilde{y}_i \quad (26)$$

Además de las composiciones de los hidrocarburos en fase vapor y en fase líquida, es de utilidad conocer la cantidad de hidrógeno que se consume en el interior del reactor, de manera de poder calcular adecuadamente el ELV en cada paso de reacción. En la literatura no se encontraron trabajos donde se considere o se modele el consumo de hidrógeno en procesos de hidrocrackeo. Para modelar el consumo, se supondrá que cada reacción del modelo cinético utilizado consume una cierta cantidad de hidrógeno (en relación a un determinado coeficiente estequiométrico), lo que da un total de seis reacciones de consumo de H_2 para la fase líquida e igual cantidad de reacciones para la fase vapor. Las reacciones de consumo de hidrógeno pueden expresarse entonces de la siguiente manera, siendo equivalentes tanto en la fase líquida como en la fase vapor:



La relación que existe entre las velocidades de reacción de los reactivos (Fogler, 2001), según los coeficientes estequiométricos viene dada por:

$$\frac{r_i}{C_i} = \frac{r_j}{C_j} \quad (33)$$

Donde C_i y C_j son los coeficientes estequiométricos del compuesto i y el compuesto j . Con esta expresión se puede determinar la velocidad de reacción del hidrógeno, mediante la velocidad de reacción de los componentes A, B y C en cada una de las seis reacciones en fase líquida y las seis reacciones en fase vapor. El balance de masa para el hidrógeno, basado en las velocidades de reacción de los hidrocarburos, será:

$$\frac{dH_2}{d\left(\frac{1}{LHSV}\right)} = -\sum_{n=1}^6 \alpha_n \frac{1}{(1-\beta)} k_{n,liq} \tilde{x}_i - \sum_{n=1}^6 \alpha_n \frac{1}{\beta} k_{n,vap} \tilde{y}_i \quad (34)$$

INTEGRACIÓN DEL MODELO

El objeto de integrar el modelo es resolver el balance de masa para el sistema de ecuaciones diferenciales al mismo tiempo que plantear un cálculo de ELV, para cada paso de reacción, es decir, el reactor está dividido en N partes diferenciales, en cada una de esas partes diferenciales existe el cálculo de la vaporización, y al mismo tiempo reacción en cada fase (según sea el esquema). El esquema de cada una de las etapas de reacción puede interpretarse como lo indica la Figura 3.

La alimentación a cada etapa o paso de reacción (F_N) está constituida por una mezcla de hidrógeno e hidrocarburos, que forma una mezcla líquido-vapor ($L_N + V_N$). Esta alimentación es separada en el separador S_N , de donde el vapor saliente se alimenta al reactor $R_{N,vap}$ (donde ocurre la reacción en fase vapor), y el líquido se alimenta al reactor $R_{N,liq}$ (donde ocurre la reacción en fase líquida). Las corrientes de salida de cada reactor se mezclan formando así la corriente $L_{N+1} + V_{N+1}$, la cual constituye la alimentación (F_{N+1}) a la etapa de integración siguiente. Cada paso de reacción constituye una fracción del valor del $1/LHSV$ total en el reactor. Se utilizó el programa Matlab® para la integración utilizando el método Runge-Kutta Multivariable.

En total se integran nueve ecuaciones diferenciales simultáneas (en el caso que se considera la vaporización), una por cada componente en cada fase y una correspondiente al consumo de hidrógeno en el reactor.

Al finalizar todos los pasos de reacción, se obtiene la

composición final calculada de cada compuesto (Z_{fcalc}) y la composición final experimental reportada por El-Kady (1979) (Z_{fexp}). A partir de estas, se calcula un determinado error que puede ser minimizado para lograr el ajuste de las constantes cinéticas de reacción, así como los coeficientes estequiométricos α_i del consumo de hidrógeno en el sistema. Para ese ajuste se utiliza el error promedio de todas las composiciones (consumo en el caso del hidrógeno) y todas las velocidades espaciales, para cada una de las temperaturas. El error es definido de la siguiente manera:

$$error \% = \frac{(Z_{fcalc} - Z_{fexp})}{Z_{fexp}} * 100 \quad (35)$$

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Para estudiar en detalle el efecto de la vaporización de la carga en el reactor de hidrocrackeo, se plantean y se comparan cinco esquemas del modelo de reacción, detallados en la Tabla 1.

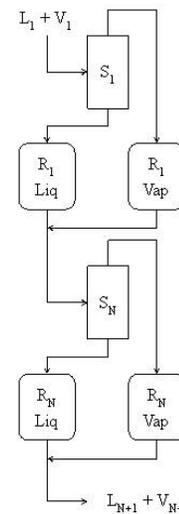


Figura 3. Esquema de cada etapa de reacción

Los esquemas indicados anteriormente representan en cierta forma el procedimiento seguido para la obtención del modelo propuesto del reactor. En primer lugar se evalúa el modelo más sencillo que no incluye el efecto de la vaporización, posteriormente se contabiliza la vaporización en el sistema pero únicamente se utilizan las constantes cinéticas del esquema 1. Luego de este procedimiento, se introduce la presencia de la reacción química en la fase vapor y se ajustan sus constantes cinéticas de manera de intentar disminuir el error. Posterior a esto, se evalúa el modelo de reacción en fase líquida ajustando las constantes cinéticas en esta fase y finalmente se obtiene el modelo más completo que supone la reacción química en ambas fases, contabilizando la vaporización. Los esquemas de reacción planteados para la reacción de hidrocrackeo,

fueron separados para dos grupos de temperaturas, un primer grupo compuesto por las temperaturas de 390, 410 y 430°C, y un segundo grupo comprendido exclusivamente por la temperatura de 450°C. Esta división se debió al cambio de tendencia presentado en los datos reportados por El-Kady (1979) para la temperatura de 450°C que se explica a continuación.

Los datos experimentales de El-Kady están presentados en función de seis cortes (Fuel Oil, Gas Oil, Kerosene, Gasolina, Nafta Ligera y Gases). Al observar los rendimientos de cada uno de estos cortes, se aprecia que al incrementar la temperatura hay una mayor conversión del Fuel Oil inicial hacia los diferentes cortes de productos. En el caso de la

velocidad espacial, el comportamiento es inversamente proporcional; al aumentar la velocidad espacial, a una temperatura constante, la cantidad de productos disminuye. Este comportamiento es observado para las temperaturas de 390, 410 y 430°C.

En el caso de la temperatura de 450°C, y particularmente para los cortes de Gas Oil y Kerosene, se observa que la cantidad de estos productos no sigue una tendencia clara y suave respecto a la velocidad espacial; la cantidad de productos aumenta al incrementar la velocidad espacial, llegando a un máximo en la velocidad espacial de 1,5 h⁻¹ y luego disminuyen hasta llegar al valor final de las velocidades espaciales estudiadas.

Tabla 1. Esquemas de reacción planteados para el estudio de la vaporización

Esquema	Vaporización	Fase de reacción	K cinética de reacción en líquido	K cinética de reacción en el vapor
1	No	Líquida	Ajustada	---
2	Sí	Líquida	Esquema 1	---
3	Sí	Líquida-Vapor	Esquema 1	Ajustada
4	Sí	Líquida	Ajustada	---
5	Sí	Líquida-Vapor	Ajustada	Ajustada

Este cambio en las tendencias de las composiciones de los productos y reactivos dificulta en gran medida la realización de un ajuste adecuado de las constantes cinéticas. En este sentido, se podría considerar que la temperatura de 450 °C representa el límite superior de los rangos típicos de procesos de hidrocrqueo, y es posible que experimentalmente se estén potenciando otras reacciones (termólisis y craqueo) que no están presentes a temperaturas menores, las cuales no son reproducibles utilizando el esquema de reacción empleado en este trabajo.

En relación a los errores del primer grupo de temperaturas, estos se encuentran reportados en la Tabla 2. El menor error de todos los esquemas corresponde al modelo de reacción con vaporización y ajuste de las constantes cinéticas en la

fase líquida y en la fase gaseosa (5,31%); este resultado es esperado debido a que este esquema no solo contiene la mayor cantidad de parámetros de ajuste (constantes cinéticas en el líquido y el vapor y los coeficientes estequiométricos del consumo de hidrógeno), sino también es el modelo más riguroso de todos al considerar la vaporización de los hidrocarburos y la posibilidad de reacción química en ambas fases. En este modelo, el error para cada componente no supera el 8%, siendo el máximo error 7,65% en el consumo de H₂. Es pertinente resaltar, que para el consumo de H₂ son determinantes los coeficientes estequiométricos ajustados, cuyos valores son utilizados de igual manera en cada fase y para todas las temperaturas de cada esquema propuesto. Lo anterior puede justificar el hecho de que para este compuesto el error calculado sea el mayor.

Tabla 2. Errores porcentuales de los diferentes esquemas de reacción para las temperaturas 390, 410 y 430°C, desglosados por compuestos

Compuesto	% Error Esquema 1	% Error Esquema 2	% Error Esquema 3	% Error Esquema 4	% Error Esquema 5
A	1,00	1,69	1,71	4,65	2,56
B	1,22	2,01	2,03	2,05	2,48
H ₂	9,76	17,66	9,82	18,38	7,65
C	8,84	26,49	11,17	15,25	6,62
D	6,72	9,15	8,63	5,96	7,25
---	5,51	11,40	6,67	9,26	5,31

Con excepción del esquema 5, el esquema que menor error arroja es el esquema 1 (5,51%). Este esquema tiene la particular ventaja de que al no suponer vaporización, no requiere un cálculo de ELV, por lo cual no existe la necesidad de conocer de antemano ninguna propiedad física de los pseudocomponentes. Adicionalmente, el ajuste del consumo de hidrógeno se puede realizar de manera independiente a la reacción, debido a que no está presente en la cinética de las reacciones de hidrocraqueo. Sin embargo, este modelo no representa lo que realmente puede ocurrir en el reactor, ya que en publicaciones anteriores se ha demostrado que en sistemas donde hay hidrocarburos con presencia de hidrógeno, en una proporción mucho mayor de este último, siempre ocurre vaporización de una parte de la carga a las condiciones típicas de operación (La Vopa *et al.*, 1998; Quinsey *et al.*, 1969), aunado a que conforme avanza la reacción se producen compuestos mucho más ligeros que la carga inicial. A lo antes expuesto, se une el hecho de que este modelo es incapaz de predecir el estado físico de los productos (o reactivos sin reaccionar) en la salida del reactor.

Cuando se suponen las mismas constantes cinéticas (y los mismos coeficientes estequiométricos) que se obtuvieron para la reacción sin vaporización, pero ahora aplicado a un esquema con vaporización (esquema 2), se evidencia que el error aumenta en comparación al esquema sin vaporización (de 5,41% a 11,40%). Este aumento se debe principalmente a que en el esquema 1 se está forzando a que toda la reacción ocurra en fase líquida, pero en la realidad una parte de los hidrocarburos se está vaporizando. El aumento del error, en cuanto a composiciones finales reportadas y calculadas, se debe a que las calculadas arrojan una conversión mayor a la reportada, es decir, al existir vaporización y haber menos líquido se consume más reactivo en el reactor que en el caso sin vaporización. Esto puede deberse a que existe una disminución de la velocidad espacial en el reactor a medida que hay más vaporización (aumento del tiempo de residencia del líquido), tal como lo expone la ecuación de Kocis *et al.*, (1986) existiendo así mayor conversión, tanto de los reactivos como de los productos intermedios.

Cabe señalar que no necesariamente es favorable un mayor tiempo de reacción, ya que en el modelo cinético de reacciones de hidrocraqueo se encuentran ciertos productos deseados (los que mayor valor comercial le añaden al producto final tales como VGO y destilados medios) y otros no deseados que pueden representar pérdidas de la carga (gases); por lo cual el aumento de la conversión final de reactivo puede representar una disminución de la selectividad hacia los productos deseados. En el caso del presente trabajo, el comportamiento en este

sentido es variable: para algunas velocidades espaciales la composición es mayor de gases en comparación a la experimental reportada por El-Kady (1979); para 430°C y LHSV 0,5 h⁻¹, se obtiene experimentalmente 13,05% de gases mientras que lo calculado es 19,88%. Por otra parte, existen casos donde la composición de gases resulta menor; para 430°C y LHSV 1,5 h⁻¹, se reporta 7,61% de gases mientras que lo calculado por el modelo es 7,05%.

Para analizar el esquema 3, se dispone de las constantes cinéticas para la fase líquida y los coeficientes estequiométricos igual que en el esquema 1, pero en este caso existe reacción en fase vapor, ajustado los valores para sus respectivas constantes cinéticas. En este esquema se obtuvo un error menor que en el esquema 2, sin embargo, el error es mayor que el esquema 1 (y el esquema 5). De manera similar al esquema 2, la conversión de reactivo es superior a la experimental, por lo que el ajuste de las constantes cinéticas de las reacciones en fase vapor únicamente contribuye a disminuir ligeramente el error promedio para los componentes B, C y D, por lo tanto, el error obtenido con este esquema es ligeramente inferior al obtenido en el esquema 2.

Utilizando el esquema 4 para el modelo del reactor se obtiene un error de 9,26%. En este esquema, se considera la vaporización en el reactor pero únicamente se ajustan las constantes cinéticas de reacción en fase líquida. El alto valor del error en este esquema puede deberse a que, por un lado, se está modelando de manera más rigurosa lo que sucede en el reactor, pero por otro lado, la cantidad de parámetros de ajuste no es muy alta (solo la reacción en el líquido), por lo que no se logran alcanzar valores de estos parámetros que disminuyan considerablemente el error promedio total en el sistema. Particularmente, el consumo de H₂ y los destilados medios son los componentes cuyo error aumentan en gran medida el error total obtenido.

El esquema 5, con un error de 5,31%, es el esquema con un menor error promedio respecto a los datos experimentales. Este esquema considera la vaporización y en él adicionalmente se ajustan las constantes cinéticas tanto para la fase líquida como para la fase vapor y los coeficientes estequiométricos del consumo de hidrógeno, por lo que es de esperarse que con un número mayor de parámetros de ajuste, sea el esquema que mejor reproduzca los datos experimentales y que mayor detalle arroje sobre la vaporización en el interior del reactor.

En todos los esquemas se obtiene que para la temperatura más elevada, los errores obtenidos se encuentran por encima del 10%, como se puede observar en la Tabla 3.

Estos errores son significativamente mayores a los del primer grupo de temperaturas, y se deben al cambio de tendencia en las composiciones experimentales presentadas en los datos experimentales reportados por El-Kady,

(1979). En estas condiciones de operación muy extremas existe la posibilidad de que haya otro tipo de reacciones, no contempladas por el modelo cinético.

Tabla 3. Errores porcentuales de los diferentes esquemas de reacción para las temperaturas 450°C, desglosados por compuestos

Compuesto	% Error Esquema 1	% Error Esquema 2	% Error Esquema 3	% Error Esquema 4	% Error Esquema 5
A	1,77	23,33	15,05	19,51	5,06
B	5,35	11,54	10,74	10,51	7,88
H ₂	38,22	61,01	60,03	62,76	23,39
C	19,37	21,25	25,08	20,85	16,62
D	4,07	35,34	31,93	4,86	3,87
---	13,76	30,49	28,57	23,70	11,36

En función a lo expuesto anteriormente, se obtiene que el mejor esquema de reacción que describe el comportamiento de los datos experimentales sea aquel que contabiliza la vaporización de la carga y la reacción química en ambas fases, ajustando los valores de las constantes cinéticas, así como los coeficientes estequiométricos del consumo de hidrógeno. En las tablas 4 y 5, se reportan las constantes cinéticas y los coeficientes estequiométricos para este esquema.

En la Tabla 4, puede observarse en el caso de las reacciones 1, 2, 4 y 6, que los valores de las constantes cinéticas para las reacciones en fase líquida son superiores a los valores para las reacciones en la fase vapor en -al menos- un orden

de magnitud, para todas las temperaturas de reacción.

De igual manera, las constantes cinéticas de las reacciones 3 y 5 en fase vapor son superiores a las constantes cinéticas en fase líquida. Las reacciones 3 y 5 corresponden a la formación de gases (componente D) a partir de los destilados medios y del VGO (componentes C y B respectivamente), y comparando los valores de sus constantes cinéticas se observa que estas reacciones se llevan a cabo predominantemente en la fase vapor. En consecuencia, puede apreciarse igualmente (a partir de sus constantes cinéticas) que el resto de las reacciones (1, 2, 4 y 6) se llevan a cabo en su mayoría en fase líquida.

Tabla 4. Constantes cinéticas para el esquema 5

Constantes cinéticas	390°C	410°C	430°C	450°C
k1liq	2,7804E-01	4,3423E-01	6,5985E-01	1,1785E+00
k1vap	1,4537E-03	2,2423E-02	2,3635E-02	1,8369E-01
k2liq	1,4720E-06	4,0537E-06	1,0187E-05	1,0793E-05
k2vap	2,7278E-07	6,4624E-07	1,0059E-06	1,0856E-06
k3liq	2,2604E-05	6,2517E-05	9,6037E-05	9,8000E-05
k3vap	4,7910E-02	7,2159E-02	7,5922E-02	7,7678E-02
k4liq	9,7969E-03	1,5887E-02	7,1533E-02	1,0399E-01
k4vap	7,1675E-07	1,4581E-06	2,2570E-06	2,3442E-02
k5liq	1,4649E-05	3,7328E-05	5,9181E-05	6,3440E-05
k5vap	6,7234E-04	2,3375E-03	4,4255E-03	4,7754E-03
k6liq	3,1923E-02	6,5178E-02	1,1306E-01	1,4537E-01
k6vap	7,2704E-04	3,1381E-03	5,4410E-03	5,6494E-02

Lo expresado anteriormente sugiere que los mecanismos de reacción en cada fase pueden ser ligeramente diferentes, afectando la selectividad y las cantidades de productos finales obtenidas en el reactor. Puede inferirse que en

un reactor que opere únicamente en fase líquida, no se observará entre sus productos una elevada cantidad de gases, en consecuencia se producirán más de los componentes intermedios (VGO y destilados medios), mientras que en

reactores que operan en su totalidad en fase vapor, existe la probabilidad de una mayor producción de componentes gaseosos livianos y menores cantidades de los productos intermedios. Sin embargo, no es objetivo de este trabajo el estudio en detalle de los mecanismos de reacción sino el estudio del efecto de la vaporización en reactores de hidrocrqueo.

A continuación en la Tabla 5 se presentan los coeficientes estequiométricos del consumo de hidrógeno, obtenidos para el esquema 5 luego de minimizar el error.

Tabla 5. Coeficiente estequiométrico del consumo de hidrógeno para el esquema 5

Coeficiente estequiométrico	
α_1	2,9037
α_2	1,4935
α_3	2,3053
α_4	3,2483
α_5	3,6054
α_6	4,2306

En relación a los coeficientes estequiométricos del consumo de hidrógeno, a partir de estos se obtiene una idea general de la cantidad de hidrógeno consumida en cada reacción. En el caso de las reacciones donde el residuo es el reactivo, los resultados sugieren que la reacción 6 (residuo que produce gases) es la reacción que consume una mayor cantidad de hidrógeno, seguida por las reacciones 4 y 1 que corresponden a la producción de destilados medios y VGO respectivamente. Estos resultados concuerdan con lo esperado, ya que la reacción que produce gases a partir del residuo es la reacción donde las moléculas más grandes se craquean y forman una mayor cantidad de moléculas más pequeñas y livianas, requiriendo así una mayor cantidad de hidrógeno que cuando se forman moléculas de una longitud intermedia. Con respecto a las reacciones 2 y 5, donde el VGO es el reactivo, la tendencia es similar, la reacción que produce el compuesto D (gases) tiene un mayor consumo de hidrógeno que la reacción que produce el compuesto C (destilados medios).

Cabe destacar que la principal ventaja de la utilización del esquema 5 como modelo del reactor consiste en que permite conocer en detalle lo que sucede termodinámicamente en el interior del reactor (perfiles de vaporización y composiciones en cada fase en cada paso del reactor) y a la salida del mismo. Conocer las cantidades de productos y reactivos a la salida puede resultar de gran utilidad al momento de diseñar la unidad de hidrocrqueo como un todo (planta); por ejemplo, a la salida del reactor

generalmente se encuentra un separador cuya función principal es recuperar el hidrógeno para recircularlo a las etapas de reacción. En este trabajo se encontró que por ejemplo, a una temperatura de 430°C, cerca de un 40% de los hidrocarburos se encuentran vaporizados, por lo que al momento de diseñar la unidad debe considerarse la presencia de un intercambiador de calor en la salida del reactor para condensar estos hidrocarburos de manera que el separador aguas abajo recupere una corriente lo más rica en hidrógeno posible. Si bien la utilización de un esquema muy sencillo y simplista como el esquema 1 puede dar un valor de error bastante bajo, este error solo considera la conversión de los reactivos mas no representa lo que realmente sucede en el reactor y no contribuiría para un efectivo diseño del mismo y de los equipos aguas abajo.

Una vez seleccionado el modelo que mejor representa los reactores de hidrocrqueo, puede realizarse el análisis de la cantidad de hidrocarburos vaporizados en el reactor, para las diferentes temperaturas y velocidades espaciales. Estos resultados se encuentran reportados en la Figura 4. La tendencia en esta figura sugiere que mientras mayor es la temperatura, mayor cantidad de carga se encuentra vaporizada a la salida del reactor. Al operar con una temperatura de 390 °C la fracción vaporizada calculada es cercana a 0,15; a 410 °C la vaporización aumenta a 0,25; mientras que para 430°C la vaporización supera a las dos temperaturas anteriores, registrando un valor cercano a 0,4 (todos los valores correspondientes a la menor velocidad espacial). Por otra parte, manteniendo una temperatura fija, se observa que a medida que la velocidad espacial aumenta, la fracción vaporizada disminuye, es decir, son inversamente proporcionales. Esta afirmación tiene sentido físico, ya que mientras menor sea la velocidad espacial, mayor resulta el tiempo de residencia y mayor es la posibilidad de que el reactivo disponible reaccione (y los productos intermedios también), con lo cual se produce mayor cantidad de productos livianos, los cuales en equilibrio con el H₂ presente en el sistema, tienden a vaporizarse.

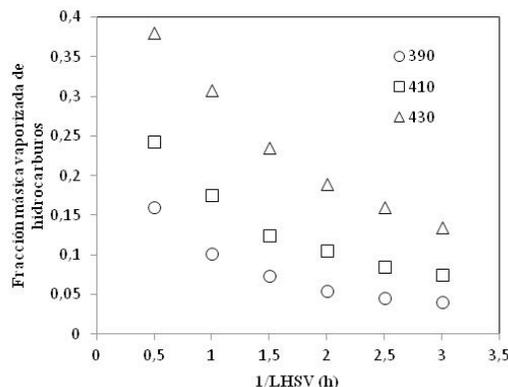


Figura 4. Fracción másica vaporizada de hidrocarburo, para el esquema 5 de reacción

En las figuras 5, 6 y 7 se muestran los resultados en cuanto al perfil de la vaporización a lo largo del reactor y las composiciones másicas de cada pseudocomponente presente en el sistema. Para la generación de estos resultados, se seleccionó la temperatura de 410 °C, ya que representa un valor intermedio entre todos los utilizados, y una velocidad espacial de 0,5 h⁻¹, la cual implica el tiempo de residencia más elevado y por consiguiente el reactor más largo, permitiendo así observar con detalle los perfiles antes mencionados.

La Figura 5 muestra, tal y como es esperado, que la vaporización de los hidrocarburos en el interior del reactor aumenta conforme avanza la reacción. En la entrada del reactor, únicamente se encuentran presentes el residuo y el hidrógeno. Conforme se avanza en el reactor, cada vez se generan productos más livianos que tienden a estar preferiblemente en fase vapor (a las condiciones de T y P del sistema), por lo que la vaporización total de los hidrocarburos aumenta considerablemente y la cantidad de compuestos en estado líquido en el sistema es cada vez menor.

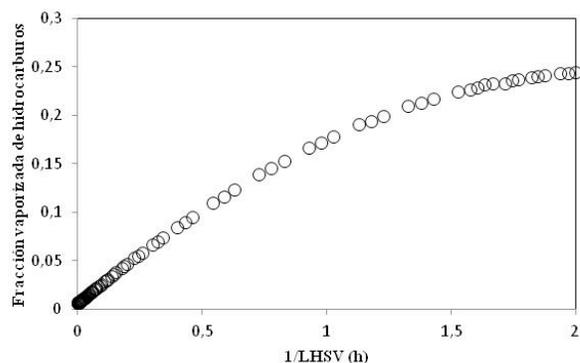


Figura 5. Perfil de vaporización a lo largo del reactor

Por otro lado, el comportamiento de la vaporización molar total (incluyendo el hidrógeno) es completamente diferente. La Figura 6 muestra que el perfil de la vaporización molar total en el sistema disminuye, en contraste con la anterior.

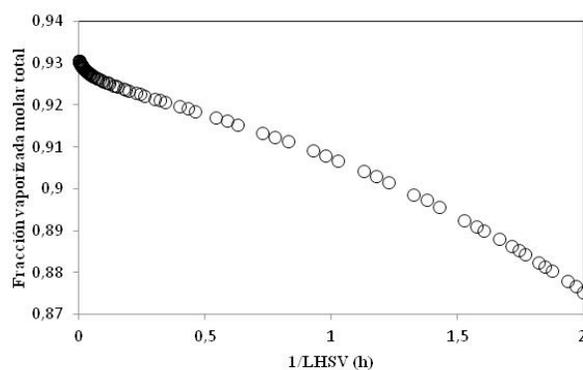


Figura 6. Perfil de la vaporización molar total en el sistema

Este resultado también se corresponde con lo esperado, ya que existe un determinado consumo de hidrógeno en el sistema. Cabe destacar que si bien se están produciendo compuestos livianos al mismo tiempo que se consume el hidrógeno, la proporción del efecto del consumo de hidrógeno es considerablemente mayor, haciendo que de manera global la vaporización molar total disminuya. Los pequeños cambios de pendiente en la figura anterior pueden evidenciar este efecto de “competencia” entre el consumo de hidrógeno y la producción de los compuestos que se vaporizan. Podría decirse que la mayor velocidad de producción de estos compuestos que vaporizan es entre el 25 y 75% del volumen total del reactor, ya que es donde se observa que se disminuye ligeramente la pendiente del perfil de vaporización molar total.

En la Figura 7 se muestran los perfiles de las composiciones másicas de los hidrocarburos en base libre de hidrógeno, en el interior del reactor. En esta figura, se observa cómo efectivamente la cantidad de residuo va disminuyendo conforme avanza la reacción. El producto presente en su mayoría corresponde al VGO, seguido por la cantidad de gases generados (aproximadamente un 10%) y, particularmente en este caso, la cantidad de destilados medios producidos fue muy poca.

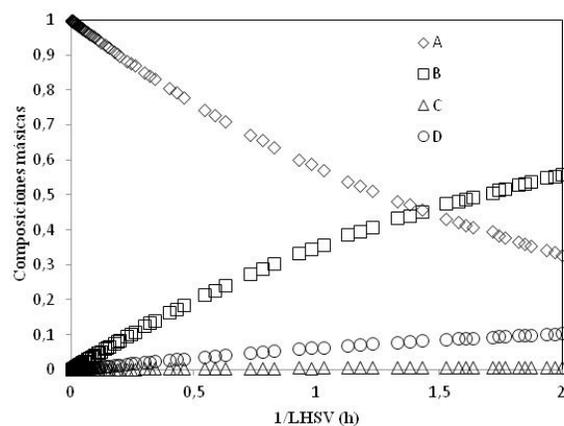


Figura 7. Perfiles de composiciones en el interior del reactor

Finalmente, en la Figura 8 se muestra el perfil de la composición de hidrógeno a lo largo del reactor; se aprecia el perfil de la fracción másica de hidrógeno en el interior del reactor. De acuerdo a lo presentado, la fracción másica de hidrógeno va disminuyendo conforme avanza la reacción. Esto se corresponde con lo esperado, ya que existe un consumo de hidrógeno en el reactor que viene determinado por los coeficientes estequiométricos, obtenidos mediante ajustes respecto a los datos experimentales disponibles en la literatura.

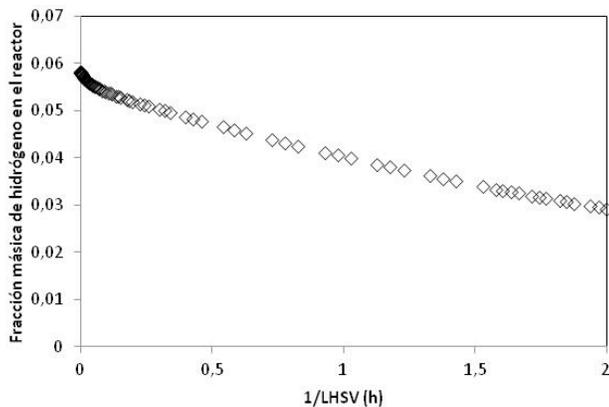


Figura 8. Perfil de composición másica del hidrógeno en el reactor

CONCLUSIONES

La vaporización constituye una pérdida de líquido en el reactor, por lo que es necesario tomarla en cuenta y a su vez considerar la posibilidad de reacción en ambas fases.

Al utilizar las constantes cinéticas de un modelo sin vaporización en otros modelos con vaporización de la carga, la conversión final es mayor cuando se contabiliza la vaporización en el sistema.

El modelo que mejor reproduce los datos experimentales disponibles es aquel que contabiliza la vaporización en el sistema y la reacción química en ambas fases. El error promedio fue de 5,31%, para las temperaturas de 390, 410 y 430 °C.

A medida que se aumenta la temperatura de reacción, la fracción de hidrocarburo vaporizada en la salida del reactor aumenta.

La fracción vaporizada máxima en la salida del reactor es inversamente proporcional a la velocidad espacial de operación.

Las reacciones que producen compuestos más livianos (gases) consumen una mayor cantidad de hidrógeno que las reacciones que producen los destilados medios y el VGO. Las constantes cinéticas obtenidas sugieren que los mecanismos de reacción en cada fase pueden ser distintos entre sí. En fase líquida se favorece la producción de compuestos intermedios como el VGO y los destilados medios, mientras que en fase vapor se favorece la producción del componente más liviano (gases).

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Pseudocomponente conformado por el Fuel Oil (380-550°C)
a_{ci}	Parámetro de las ecuaciones de estado,
a_p, a_j	Parámetros de la ecuación de estado
α_i	Coefficiente estequiométrico de la reacción
$\alpha_i(T)$	Parámetro de las ecuaciones de estado, dependiente de la temperatura
A'_p, B'_i	Parámetro de Wayne, para el coeficiente de fugacidad, del componente i
B	Pseudocomponente conformado por gasoil, kerosene y disel (80-380°C)
b	Covolumen en la ecuación de estado
β_{aprox}	Fracción vaporizada supuesta (flujo de la fase vapor/Flujo de entrada)
β	Fracción vaporizada (flujo de la fase vapor/flujo de entrada)
b_i	Covolumen del componente i, en la ecuación de estado,
C	Pseudocomponente conformado por la nafta ligera (IBP-80°C)
C_i, C_j	Coefficiente estequiométrico del componente i y j
D	Pseudocomponente conformado por los gases,
E_{Hj}	Coefficiente de interacción binario, para el covolumen (b),
F_i	Flujo molar del componente i
$\phi_{liquido (i)}$	Coefficiente de fugacidad del componente i en el líquido
$\phi_{vapor (i)}$	Coefficiente de fugacidad del componente i en el vapor
$F_{(N)}$	Flujo másico de alimentación (líquido + gas) en la etapa N
$k_{n,gas}$	Constante cinética en la fase gas, de la reacción n,
k_i	Volatilidad del componente i. ()
k_{ij}	Coefficiente de interacción binaria, para el término atractivo (a),
$k_{n,liq}$	Constante cinética de la reacción n, en la fase líquida
LHSV	Velocidad espacial del líquido por hora (h^{-1})
$LHSV_e$	Velocidad espacial efectiva, resultado de la vaporización- (h^{-1})
m_i	Parámetro de la ecuación de estado, dependiente del factor acéntrico,
NC	Número de átomos de carbono de parafina equivalente-
P	Presión
P_{Ci}	Presión crítica del componente i
P_{Mi}	Peso molecular del hidrocarburo i
R	Constante universal de los gases-
R_{Nvap}	Reactor en la fase gas en la etapa N,
r_i	Velocidad de reacción del componente i,

$R_{N^{liq}}$	Reactor en la fase líquida en la etapa N,
$S_{(N)}$	Separador líquido vapor en la etapa N,
T	Temperatura
T_{bi}	Temperatura de ebullición del componente i,
T_{ci}	Temperatura crítica del componente i
T_{ri}	Temperatura reducida del componente i, definida como $T_r = T/T_{ci}$
V	Volumen del reactor
v	Volumen molar,
ω_i	Factor acéntrico del componente i-
x_H	Fracción molar de hidrógeno
x_i y x_j	Fracción molar del componente i-
\tilde{x}_i	Fracción másica del componente i en el líquido
$X_{(N)}$	Flujo másico de líquido en la etapa N
\tilde{y}_i	Fracción másica del componente i en la fase gaseosa
$Y_{(N)}$	Flujo másico de vapor en la etapa N
Z	Factor de compresibilidad
Z_{calc}	Fracción másica global calculada
Z_{exp}	Fracción másica global experimental
z_i	Fracción molar global del componente i

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUL-GHEIT, K. (1989). Hydrocracking of Vacuum Gas Oil (VGO) for Fuel Production-Reaction Kinetics Erdöl Erdgas Kohle, vol 105, 7-8, pp 319-320.
- BOTCHWEY C.; DALAI, K. ADJAYE, J. (2004). Kinetics of bitumen-derived gas oil upgrading using a commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst. Can. J. Chem. Eng., vol. 82, pp. 478-487.
- CALLEJAS M. & MARTÍNEZ M. (1999). Hydrocracking of a Maya Residue. Kinetics and Products Yield Distribution. Ind. Eng. Chem. Res., 38, pp. 3285-3289.
- EL-KADY (1979). Hydrocracking of vacuum distillate fraction over bifunctional molybdenum-Nickel/Silica-alumina catalyst. Indian J. Tech., vol. 17, pp. 176-183.
- EL-TWATY, A. & PRAUSNITZ, J. M. (1979). Correlation of k-factors for mixtures of hydrogen and heavy hydrocarbons. Chem. Eng. Science., 35, pp. 1765-1768.
- GOMES L., ESCALANTE, A., BOUZA, A. (2012). Estudio del equilibrio líquido-vapor en mezclas de hidrógeno e hidrocarburos con énfasis a procesos de hidrocrqueo. Rev. Fac. Ing. UCV, vol. 27, 1, pp. 107-120.
- KOCIS, G. & HO, T. (1986). Effects of liquid evaporation on the performance of trickle-bed reactors. Chem. Eng. Res. Des, vol. 64, pp. 288-291.
- LA VOPA, V. & SATTERFIELD, C. (1998). Some effects of vapor liquid equilibria on performance of a trickle bed reactor. Chem. Eng. Sci., vol. 43, 8, pp. 2175-2180.
- PARKASH, S. (2003). Refining Processes Handbook. Elsevier.
- PENG, D. & ROBINSON, D.B. (1976). A new two constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fund. 15, pp. 49-54.
- QADER S. & HILL G. (1969). Coal Liquefaction in a slurry system. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., vol. 8, pp. 98-105.
- QUINSEY, D., MERRILL, H., HERRMANN, W., PLEET, M. (1969). Combined liquid and vapor phase hydrocracking of heavy oils. The Can. J. Chem. Eng., vol. 47, 4, pp. 418-421.
- SCHERZER, J. & GRUIA, A. (1996). Hydrocracking Science and Technology, Series: Chemical Industries, vol. 66, Marcel Decker, Inc. New York.
- TSONOPOULOS, C. (1987). Critical constants of normal alkanes from methane to polyethylene. AIChE J., vol. 33, 12, pp. 2080-2083.
- WAYNE, C. & EDMISTER, C. (1974). Applied Hydrocarbon Thermodynamics, 2da. Ed., vol. 1, Gulf Publishing Co.
- WHITSON, C. (1983). Characterizing hydrocarbon plus fraction. SPE J., vol. 23, 4, pp. 683-694.
- WILSON, G. (1968). A modified Redlich-Kwong equation of state applicable to general physical data calculations. AIChE National Meeting, 15, C 65.

