

ESTIMACION DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA SISTEMAS DE MULTIPLES REACCIONES EN CATALIZADORES GRANULARES EMPLEANDO UNA APROXIMACION UNIDIMENSIONAL

M. J. Taulamet ^{*}, N. J. Mariani, O. M. Martínez y G. F. Barreto

Departamento de Ingeniería Química,

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata,

La Plata, Argentina,

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J. J. Ronco”

(CINDECA) CONICET- UNLP - CCT La Plata

Calle 47 No. 257, CP B1900AJK, La Plata, Argentina

E-mail: mtaulamet@gmail.com

Resumen. En este trabajo se emplea un modelo unidimensional de tres parámetros, denominado modelo de Difusividad Variable (1D-DV), para aproximar el comportamiento de pastillas catalíticas reales tridimensionales (3D), para dos esquemas cinéticos de reacciones múltiples. Con el objetivo de valorar la capacidad del modelo 1D-DV para predecir las velocidades de reacción observadas se seleccionó un conjunto de formas de pastillas de catalizador de catálogo. Se muestra que el modelo 1D-DV es capaz de predecir las velocidades observadas con errores máximos del orden del 6%, para el rango completo de módulos de Thiele.

Palabras clave: factor de efectividad, modelo unidimensional, reacciones múltiples

1. Introducción

Normalmente en el modelado de lechos rellenos catalíticos, los balances de masa en el interior de las pastillas catalíticas deben ser planteados en dos (2D) o tres (3D) dimensiones espaciales. Esta circunstancia hace que, prácticamente, la única vía de resolución de los mismos sea numérica, tarea que resulta computacionalmente asequible cuando se tiene un único conjunto de condiciones. Si se pretende abordar la optimización de un reactor o cuando se trata de sistemas que involucran un conjunto de reacciones, es evidente que la demanda de tiempo de cómputo crece de manera significativa, debido a que los cálculos deben realizarse miles de veces. Por lo tanto, resulta altamente conveniente evitar cálculos que involucren 2 ó 3 dimensiones espaciales.

Aris (1965) presentó un enfoque simple para reducir los problemas 2D ó 3D en un problema 1D. El mismo se basa en reconocer que a altos valores del módulo de Thiele (ϕ), el factor de efectividad para una reacción única no depende de la forma de la pastilla catalítica, sino sólo del cociente entre el volumen y la superficie externa de la misma ($\ell = V_p/S_p$). Para llevar a cabo evaluaciones aproximadas a valores de ϕ bajos e intermedios, puede adoptarse cualquier geometría que presente el mismo valor de ℓ que la

* A quien debe enviarse toda la correspondencia

pastilla analizada. La precisión esperable empleando esta aproximación es del orden del 20% para una única reacción y una expresión cinética relativamente simple.

Mocciaro et al. (2011) propusieron un nuevo modelo unidimensional más conveniente, denominado de difusividad variable (1D-DV), que introduce tres parámetros, para cuya evaluación se establece que el mismo reproduzca el comportamiento catalítico de la pastilla real a altas y bajas velocidades de reacción en forma simultánea. El modelo 1D-DV garantiza una precisión superior al 2% para un amplio conjunto de pastillas catalíticas con una expresión cinética lineal isotérmica. Mariani et al. (2013) analizaron el efecto de la expresión cinética sobre la capacidad predictiva de los modelos unidimensionales, extendiendo el análisis hasta el límite de los estados estacionarios múltiples para un conjunto representativo de pastillas catalíticas comerciales, encontrando que el modelo 1D-DV permite alcanzar errores máximos del orden del 10%, aún en los casos más críticos.

Estos antecedentes constituyen una sólida base para representar el comportamiento de reacciones únicas empleando modelos 1D, pero es muy frecuente en los procesos industriales encontrar sistemas de reacciones múltiples, donde no solo la evaluación de la efectividad de la pastilla, sino también la selectividad hacia el producto deseado debe ser cuantificada. En este sentido, no hay, en nuestro conocimiento, estudios que aborden de una manera sistemática el desarrollo de herramientas que permitan reducir la evaluación de las velocidades de reacción de una pastilla 2D ó 3D mediante un modelo 1D, cuando existen reacciones múltiples.

Teniendo en cuenta los resultados alcanzados para una reacción única, el objetivo de este trabajo es analizar la capacidad del modelo 1D-DV para aproximar el comportamiento cinético de reacciones múltiples (empleando dos esquemas cinéticos), para un conjunto representativo de pastillas catalíticas comerciales.

2. Modelo unidimensional de Difusividad Variable (1D-DV)

El balance de conservación en estado estacionario para el problema de reacción-difusión en una pastilla 3D, considerando actividad catalítica y difusividad uniforme D_i es:

$$D_i \mathcal{L}(C_i) = \ell^2 \pi_i \text{ en } V_p; \quad C_i = C_{i,S} \text{ en } S_p \quad (1)$$

V_p es el volumen del catalizador y S_p la superficie externa de la pastilla; el operador Laplaciano \mathcal{L} ha sido adimensionalizado con la longitud característica $\ell = V_p/S_p$, C_i es la concentración de i y $C_{i,S}$ es la concentración de i sobre S_p .

Se definen las velocidades de reacción observadas como:

$$\left(r_j\right)^{\text{obs}} = \int_{V_p} r_j dV / V_p \quad ; \quad \left(\pi_i\right)^{\text{obs}} = \int_{V_p} \pi_i dV / V_p \quad (2)$$

El comportamiento catalítico de la pastilla, que determina las velocidades observadas, puede caracterizarse a través de los denominados parámetros de forma γ , β y Γ , definidos y empleados en publicaciones previas del grupo de trabajo (Keegan et al., 2005, 2006; Mariani et al., 2003, 2013; Mocciaro et al., 2011). Si bien estos parámetros dependen principalmente de la geometría de la pastilla, debe realizarse una distinción entre ellos. Mientras que γ y β son estrictamente geométricos (Mariani et al., 2003), el parámetro Γ presenta, en adición, una débil funcionalidad con la expresión cinética, de acuerdo a lo demostrado en Keegan et al. (2005, 2006) para el caso de una única reacción. Esta circunstancia hace que para sistemas de reacciones múltiples se genere un valor de Γ para cada una de las reacciones. Puede demostrarse que en el caso de sistemas de reacciones múltiples de primer orden, el valor de Γ de cada reacción coincide con el obtenido para una única reacción de primer orden (Taulamet, 2015). Teniendo en cuenta esto y que, como se mencionó anteriormente, la dependencia de Γ con la expresión cinética es débil, se puede aproximar el valor de Γ para sistemas de reacciones múltiples no lineales con el de una única reacción de primer orden.

En el modelo 1D-DV se propone una pastilla hipotética que permite el transporte de materia en una única coordenada espacial z , $0 < z < L$, que se adimensionaliza: $z = z'/L$.

Se asume que la difusividad de la especie i varía de acuerdo con la siguiente función positiva:

$$D_i(z) = D_i \exp [C_1 (1-z) + C_2 (1-z)^\alpha] \quad (3)$$

siendo C_1 , C_2 y α parámetros a ajustar, haciendo que el modelo replique exactamente el valor de la velocidad efectiva de reacción de la pastilla real 3D a altos y bajos valores de la misma (es decir, altos y

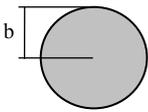
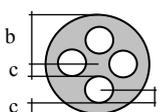
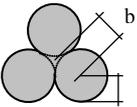
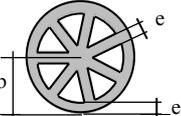
bajos módulos de Thiele, ϕ). Las relaciones que surgen entre los parámetros del modelo (C_1 , C_2 y α) y los de la pastilla real (γ , β y Γ) pueden consultarse en Mariani et al. (2013).

Los balances de materia para el modelo 1D-DV resultan:

$$d[\mathcal{D}_i(z) dC_i/dz]/dz = \ell^2 \pi_i; \quad C_i = C_{i,s} \text{ en } z=1; \quad dC_i/dz=0 \text{ en } z=0 \quad (4)$$

Se seleccionaron las pastillas de catalizador de catálogo (cilindro sólido, trilobular, 4-agujeros, *wagon wheel*) mostradas en la Tabla 1. En particular se incluyeron pastillas con múltiples agujeros internos ya que estas presentaron los mayores errores cuando se utilizaron aproximaciones 1D en el caso de reacciones únicas.

Tabla 1. Secciones transversales y parámetros geométricos de las pastillas analizadas ($y=a/b$; $h=H/(H+b)$. H corresponde a la altura de la pastilla)

Pastilla	Cilindro sólido	4-agujeros	Trilobular	<i>Wagon wheel</i>
Sección transversal				
Dimensiones	$h=0.4 / 1.7$	$y=0.273$ $c=0.833 a$ $h=0.645$	$y=0.866$ $h=0.684$	$e=0.2 b$ $h=0.477$

En la Tabla 2 se muestran los valores de Γ , γ y β para las pastillas de la Tabla 1, así como también los parámetros derivados para el modelo 1D.

Tabla 2. Parámetros de forma para las partículas 3D de la Tabla 1 y valores de los parámetros del modelo 1D-DV.

Parámetro	Pastilla								
	Cilindro sólido		4-agujeros		trilobular		<i>Wagon wheel</i>		
	$h=1.7$	$h=0.4$	$h=1$	$h=0.645$	$h=1$	$h=0.684$	$h=1$	$h=0.477$	
Pastilla 3D	Γ	0.792	0.561	-0.241	0.164	0.377	0.732	-0.173	0.297
	γ	0.680	0.500	0.366	0.448	0.443	0.625	0.347	0.448
	β	0.690	0.334	0.185	0.290	0.255	0.566	0.180	0.307
1D-DV	α	3.14	4.835	5.229	5.795	4.156	3.356	12.375	11.302
	C_1	-1.584	-1.574	0.482	-0.327	-0.754	-1.463	0.346	-0.594
	C_2	-2.567	-2.476	-6.381	-5.970	-1.976	-2.483	-9.938	-8.497

Se empleó el modelo 1D-DV aplicado a dos casos de reacciones múltiples: un sistema de reacciones en serie de primer orden isotérmicas (caso I) y un conjunto de reacciones que corresponden al proceso de hidrogenación catalítica selectiva de corrientes de C4 (caso II). Ambos sistemas presentan un esquema de reacciones irreversibles análogo (con diferentes expresiones cinéticas) que puede ser escrito del siguiente modo:



donde r_1 y r_2 son las velocidades de reacción para las reacciones 1 y 2. Las velocidades netas de consumo de A, B y C resultan: $\pi_A = r_1$, $\pi_B = r_2 - r_1$ y $\pi_C = -r_2$

El módulo de Thiele se define como

$$\phi_1^2 = \ell^2 r_{1,s} / (D_A C_{A,s}) \quad ; \quad \phi_2^2 = \ell^2 r_{2,s} / (D_B C_{B,s}) \quad (6)$$

Tanto para resolver el balance de materia en la pastilla real 3D (Ecs. 1), como para los del modelo 1D-DV (Ecs. 4) se utilizó el programa *Comsol Multiphysics*. En ambos casos se ajustó el tamaño de la malla en la evaluación numérica para garantizar una precisión superior al 0.1%.

El error relativo en el que se incurra para la reacción 1 (Ec. 5a) por la aplicación del modelo 1D-DV se evaluará de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\varepsilon_1 = 100 \left[(r_1)_{1D-DV}^{obs} - (r_1)^{obs} \right] / (r_1)^{obs} \quad (7a)$$

mientras que el error relativo para la reacción 2 (Ec. 5b) se define como:

$$\varepsilon_2 = 100 \left[(r_2)_{1D-DV}^{obs} - (r_2)^{obs} \right] / r_{ref} \quad (7b)$$

donde

$$r_{ref} = \max \left\{ |(r_2)^{obs}|, |\pi_B^{obs}| \right\} \quad (7c)$$

La definición de r_{ref} obedece a las condiciones operativas elegidas para realizar la comparación. En todos los casos se asume que el reactivo A se encuentra presente en una cantidad significativa, evaluada a partir del $C_{A,S}$, mientras que se contempló la posibilidad que $C_{B,S}$ pueda ser nulo, caso en el cual el sistema de reacciones (5) tiene las características de un sistema convencional en serie iniciado por el reactivo A (y D, si esta especie si incluye en la estequiometría). En tales situaciones r_2 podrá ser muy pequeño y el error que se evaluaría con $r_{ref} = (r_2)^{obs}$ sería muy elevado, pero sin ninguna significación, puesto que la reacción 2 no tiene lugar en términos prácticos. Por otro lado, aún con $C_{B,S} > 0$ en el ejemplo de hidrogenación selectiva la reacción 2 puede estar - usando valores realistas de los parámetros cinéticos - tan fuertemente inhibida que prácticamente resulta que $r_2 \approx 0$. De esta manera, de nuevo ocurren valores de errores elevados, pero sin significación. Por otro lado, al barrer valores de los parámetros cinéticos, el esquema de reacciones (1a,b) conducirá frecuentemente a $\pi_B = 0$, por lo que tampoco es una opción conveniente. La opción (7c), en cambio, resulta siempre satisfactoria.

Para valorar la precisión del modelo 1D-DV, para cada esquema cinético y forma de pastilla, se compararán los errores máximos para cada una de las velocidades observadas

$$\varepsilon_j^{max} = \max_{\phi_1, \phi_2} \left\{ |\varepsilon_j| \right\} \quad j=1, 2 \quad (8)$$

donde $\{\phi_1, \phi_2\}$ indica el rango completo de módulos de Thiele de las reacciones que ocurren.

ε_2^{max} se indicará con un (*) cuando el mismo corresponde a los casos en los que $|r_2| > |\pi_B|$.

3. Resultados y discusión

3.1 Caso de Aplicación I: Reacciones en serie irreversibles de primer orden isotérmicas

Respecto al esquema (5), para el caso de reacciones irreversibles en serie de primer orden isotérmicas corresponde excluir el reactivo D o bien a suponer que el mismo se encuentra en gran exceso. A su vez, las expresiones cinéticas consideradas son

$$r_1 = k_1 C_A, \quad r_2 = k_2 C_B$$

donde k_1 y k_2 son las constantes cinéticas de las reacciones 1 y 2, C_A y C_B son las concentraciones de A y B. Se asumió que las difusividades efectivas de A y B son idénticas ($D_A = D_B = D$).

En primera instancia se tomaron los siguientes valores para las concentraciones de A y B en la superficie: $C_{A,S} = 1$ mol/l y $C_{B,S} = 0$. Posteriormente se emplearon valores $C_{B,S} > 0$.

Se analizaron dos situaciones: por un lado se utilizaron las relaciones finitas mostradas en la Tabla 1 y por el otro se analizó el caso de $h=1$ (correspondiente a $H \rightarrow \infty$, i.e., sección transversal de la pastilla).

Para cada forma de pastilla se analizaron tres casos $\phi_2 / \phi_1 = 0.1 / 1 / 10$ buscando tener en cuenta las posibilidades de que la segunda reacción sea más lenta, igual o más rápida que la primera, respectivamente. A su vez, para cada forma de pastilla, ϕ_1 se varió de manera de analizar el rango completo $0 \leq \phi_1 \leq \infty$.

En la Tabla 3 se muestran los valores de ε_j^{max} , para las reacciones 1 y 2, obtenidos empleando el modelo 1D-DV para las dimensiones mostradas en la Tabla 1 (alturas finitas) y para $H \rightarrow \infty$ ($h \rightarrow 1$). Se puede advertir que el modelo tiene una precisión completamente aceptable para el rango completo de módulos de Thiele, ya que el error máximo en la estimación de $(r_j)^{obs}$ resulta inferior al 1%. Los valores ε_1^{max} se producen para valores intermedios de ϕ_1 (entre 0.5 y 3.5). Los valores ε_2^{max} se producen cuando $\phi_1 = \phi_2$ y para valores intermedios de ambos módulos de Thiele ($0.5 \leq \phi_1 = \phi_2 \leq 2.5$).

Tabla 3. Error máximo (ε_1^{\max} , ε_2^{\max}) en la predicción de la velocidad observada usando el modelo 1D-DV para partículas comerciales.

	Pastilla (ε_1^{\max} , ε_2^{\max})				
	Cilindro sólido h = 0.63	Cilindro sólido h = 0.286	4-agujeros	Trilobular	Wagon wheel
Caso I (h < 1)	0.4, 0.6	0.4, 0.7	0.1, 0.2	0.4, 0.6	0.3, 0.5
Caso I (h → 1)	-	-	0.1, 0.1	0.1, 0.3	0.2, 0.2
Caso II (h → 1)	-	-	1.4, 3.7	0.8, 2.4	0.3, 0.7

En la Figura 1 se muestran los valores de $(r_2)^{\text{obs}}/r_{1,S}$ en función de ϕ (con $\phi=\phi_1=\phi_2$) para la pastilla de 4-agujeros con altura infinita (h=1). El modelo 1D-DV reproduce con elevada precisión la curva completa correspondiente a los resultados obtenidos para la pastilla real.

Adicionalmente, se consideraron dos casos en los cuales $C_{B,S} \neq 0$ ($C_{B,S}$ [mol/l] = 0.5 y 1), manteniendo $C_{A,S}=1$ mol/l, para la pastilla de 4-agujeros con h=1. En estas condiciones se obtuvieron errores algo inferiores a los que se presentan cuando $C_{B,S}=0$.

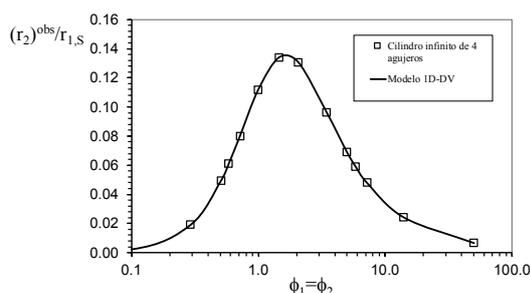


Fig. 1. $(r_2)^{\text{obs}}/r_{1,S}$ vs. ϕ (con $\phi_1=\phi_2$) para la pastilla de 4-agujeros (h=1) y expresiones cinéticas irreversibles en serie de primer orden isotérmicas con $C_{A,S} = 1$ mol/l y $C_{B,S} = 0$.

3.2 Caso de Aplicación II: Hidrogenación selectiva

Los procesos de hidrogenación selectiva de olefinas se llevan a cabo para eliminar impurezas como dienos o acetilénicos. En el corte C4 se trata de eliminar el 1,3 butadieno (BD) y el 1-butino (BY) para obtener 1-buteno (1BE) de alta pureza. La eliminación del BD es crítica en el proceso de purificación, ya que el BY se hidrogena en primer lugar. Un aspecto clave del proceso es evitar la hidrogenación del 1BE a butano (BA) para tener alta selectividad. Un estudio cinético completo de este sistema sobre un catalizador comercial fue realizado por Alves (2009).

Considerando el sistema de reacciones planteado en la sección anterior, resulta $A \equiv \text{BD}$, $B \equiv \text{1BE}$, $C \equiv \text{BA}$ y $D \equiv \text{H}_2$. Las expresiones cinéticas para este caso son:

$$r_1 = \left(\frac{K_{\text{BD}}}{K_{\text{1BE}}} \right) k_1 y_{\text{BD}} y_{\text{H}_2} / \text{DEN}_{\text{HC}} \quad ; \quad r_2 = k_2 y_{\text{1BE}} y_{\text{H}_2} / \text{DEN}_{\text{HC}} \quad (9a,b)$$

$$\text{con } \text{DEN}_{\text{HC}} = \left(\frac{\kappa}{K_{\text{1BE}}} \right) + \left(\frac{K_{\text{BD}}}{K_{\text{1BE}}} \right) y_{\text{BD}} + y_{\text{1BE}} \quad (9c)$$

donde las fracciones molares se escriben $y_i = C_i/C_T$ ($i = \text{BD}, \text{1BE}, \text{H}_2$). K_{BD} y K_{1BE} son las constantes de adsorción del BD y 1BE y k_j ($j=1,2$) son los coeficientes cinéticos. El coeficiente κ en (9c) tiene en cuenta la adsorción de especies saturadas (e.g. BA). La concentración molar total C_T puede considerarse constante en el curso de la reacción.

Se adoptó para todas las evaluaciones numéricas $D_{\text{BD}}=D_{\text{1BE}}=D$, $D_{\text{H}_2}/D = 4$, $\kappa/K_{\text{1BE}}=10^{-4}$. Se estableció la siguiente condición base para valorar el nivel de precisión de las aproximaciones: $y_{\text{BD},S}=0.01$, $y_{\text{1BE},S}=0.2$ ($y_{\text{1BE},S}/y_{\text{BD},S}=20$), hidrógeno en exceso, $k_1=k_2$ y $K_{\text{BD}}/K_{\text{1BE}}=1000$. Una discusión más detallada puede consultarse en Taulamet (2015) y Taulamet et al. (2017).

En el presente estudio se varió ϕ_1 en el rango 0.01-32, que resultó adecuado para detectar las máximas diferencias entre los resultados del modelo 1D-DV y el de la pastilla real 3D, mientras que ϕ_2 se dejó sujeta a la relación $\phi_2 = \phi_1 \sqrt{k_2 K_{\text{1BE}} / (k_1 K_{\text{BD}})}$ conforme a los valores para las relaciones k_2/k_1 y $K_{\text{1BE}}/K_{\text{BD}}$.

Los resultados presentados para este caso solamente corresponden a $h \rightarrow 1$, habida cuenta de que los resultados para reacciones únicas con una variedad de expresiones cinéticas indican que la precisión se

resiente para elevadas longitudes de pastillas y los resultados aquí presentados para el Caso I presentan un nivel de errores muy bajo y sin una clara dependencia del valor de h . Los valores de Γ , γ y β , así como los parámetros derivados para el modelo 1D-DV, se muestran en la Tabla 2.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 3 (Caso II) donde se observa que el modelo tiene una precisión aceptable para el rango completo de módulos de Thiele, ya que el error máximo en la estimación de $(r_j)^{obs}$ resulta inferior al 4%.

Por último, se analizó el efecto de las distintas variables del sistema sobre la precisión en las estimaciones. En cada caso se modificó una variable dejando el resto en los valores correspondientes a la condición base. A los fines de analizar el efecto de la concentración de 1BE en la superficie, se redujo $y_{1BE,S}/y_{BD,S}$ de 20 (caso base) a cero, observándose que ambos errores (ε_1^{max} , ε_2^{max}) aumentan al incrementarse la relación $y_{1BE,S}/y_{BD,S}$. Por otra parte, se disminuyó la $y_{H_2,S}$ respecto al caso base, considerando tres niveles de la misma, con el menor de ellos correspondiente al mínimo valor que permite consumir el BD en la pastilla ($y_{H_2,S} = y_{BD,S}/4 = 0.0025$) y se observó que ambos errores aumentan al incrementar $y_{H_2,S}$. También se varió la relación (k_2/k_1) respecto al del caso base ($k_2/k_1=1$) considerando valores $k_2/k_1=5$ y $k_2/k_1=0.2$, observándose que ambos errores generalmente aumentan al incrementarse la relación k_2/k_1 . Los mayores errores se encontraron al modificar la relación k_2/k_1 , con un nivel del orden del 6% cuando $k_2/k_1=5$ y el resto de las condiciones son las correspondientes al caso base.

4. Conclusiones

Se utilizó el modelo unidimensional de Difusividad Variable (1D-DV) para aproximar el comportamiento catalítico de pastillas de catalizador comerciales en dos sistemas de reacciones múltiples. Se pudo observar que, para los esquemas de reacción analizados en este trabajo (reacciones en serie de primer orden isotérmicas y conjunto de reacciones correspondientes al proceso de hidrogenación selectiva de C4), el modelo 1D-DV puede ser utilizado con una precisión completamente adecuada (nivel máximo de error en el orden del 6%) en el rango completo de módulos de Thiele.

Reconocimientos

Los autores agradecen el aporte financiero de las siguientes instituciones ANPCyT-MINCYT (PICT'15 - 3456), CONICET (PIP # 0018) y UNLP PID I226. N. J. Mariani, O. M. Martínez y G. F. Barreto son investigadores del CONICET, M. J. Taulamet es becaria del CONICET.

Referencias

- Alves J.A. (2009). Cinética de la hidrogenación catalítica selectiva de 1-Butino y 1, 3-Butadieno en presencia de n-Butenos. *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de La Plata.
- Aris R. (1965). A Normalization for the Thiele Modulus. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4, 227.
- Datta R., Leung S. W. K. (1985). Shape generalized isothermal effectiveness factor for first-order kinetics. *Chem. Eng. Comm.*, 39 (1), 155.
- Keegan S. D., Mariani N. J., Martínez O. M., Barreto G. F. (2005). Behaviour of smooth catalyst at high reaction rates. *Chem. Eng. J.*, 110, 41.
- Keegan S. D., Mariani N. J., Martínez O. M., Barreto G. F. (2006). Behaviour of Catalytic Pellets at High Reaction Rates. The Effect of the Edges. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 85.
- Mariani N. J., Keegan S. D., Martínez O. M., Barreto G. F. (2003). A One-Dimensional Equivalent Model to Evaluate Overall Reaction Rates in Catalytic Pellets. *Chem. Eng. Res. Des.*, 81A, 1033.
- Mariani N. J., Taulamet M.J., Keegan S. D., Martínez O. M., Barreto G. F. (2013). Prediction of effectiveness factor using one-dimensional approximations for arbitrary pellet shapes and abnormal kinetics expressions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 15321.
- Mocciaro C., Mariani N. J., Martínez O. M., Barreto G. F. (2011). A three parameter one-dimensional model to predict effectiveness factor for an arbitrary pellet shape with linear kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 2746.
- Taulamet M.J. (2015). Fenómenos de transporte y reacción química en lechos fijos. Influencia de la forma del relleno catalítico. *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional de La Plata.
- Taulamet M.J., Mariani N. J., Martínez O. M., Barreto G. F. (2017). Prediction of effective reaction rates in catalytic systems of multiple reactions using one-dimensional models. *Manuscrito en preparación*.