

PREDICCIÓN DE LAS VELOCIDADES EFECTIVAS PARA SISTEMAS DE MÚLTIPLES REACCIONES CATALÍTICAS UTILIZANDO MODELOS UNIDIMENSIONALES

María Taulamet*, Sergio Keegan, Néstor Mariani, Osvaldo Martínez, Guillermo Barreto

PROIRQ, 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

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[1] presentó un enfoque simple para reducir los problemas 2D ó 3D en un problema unidimensional (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 pastilla analizada. La precisión esperable empleando esta aproximación es del orden del 20% para una única reacción y una expresión cinética relativamente simple.

Datta y Leung[2] propusieron un modelo 1D más conveniente, denominado del cilindro generalizado (1D-CG), en el cual se plantea que la difusión procede a lo largo de una única dirección z , en una distancia L de un cuerpo hipotético cuya sección transversal es variable de acuerdo a z^σ , siendo z la coordenada adimensional. La obtención de los valores de los dos parámetros del modelo, L (longitud de difusión) y, especialmente, σ (factor de forma), fue extensamente discutida y sistematizada por Mariani y col. [3-6], demostrando la potencialidad del modelo 1D-CG para reacciones únicas con expresiones cinéticas sencillas.

Sin embargo, se detectó que el modelo 1D-CG puede conducir a errores significativamente mayores para pastillas comerciales cuyas relaciones entre las dimensiones geométricas se varían respecto a los valores de catálogo [7]. Para restaurar dicho nivel de precisión se propuso un nuevo modelo unidimensional, 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 y col. [8] analizaron el efecto de la expresión cinética sobre la capacidad predictiva de los modelos 1D, extendiendo el análisis hasta el límite de los estados estacionarios múltiples para un conjunto representativo de pastillas catalíticas comerciales, encontrando que el modelo 1D-CG alcanza errores que superan el 40%. Sin

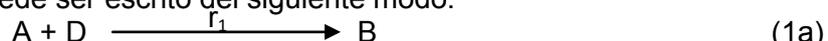
embargo, el empleo del modelo 1D-DV permite reducir considerablemente el nivel de error, alcanzando valores máximos del orden del 10%, aún en los casos más críticos.

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[9], donde no solo la evaluación de la efectividad de la pastilla, sino también la selectividad hacia el producto deseado deben ser cuantificadas. 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 de los modelos 1D-CG y 1D-DV para aproximar el comportamiento cinético de reacciones múltiples (empleando dos esquemas cinéticos: reacciones en serie de primer orden isotérmicas y un conjunto de reacciones que corresponden al proceso de hidrogenación selectiva de corrientes de C_4), para un conjunto representativo de pastillas catalíticas comerciales.

1. Empleo de Modelos Unidimensionales para Predecir las Velocidades Efectivas en el Caso de Reacciones Múltiples

Se emplearon los modelos 1D-CG y 1D-DV aplicados 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 selectiva (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: $\pi_A = r_1$, $\pi_B = r_2 - r_1$, $\pi_C = -r_2$ y $\pi_D = r_1 + r_2$

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:

$$D_i \Delta(C_i) = \ell^2 \pi_i \text{ en } V_p; C_i = C_{i,S} \text{ en } S_p \quad (i=A, B) \quad (2)$$

V_p es el volumen del catalizador y S_p la superficie externa de la pastilla; el operador Laplaciano Δ ha sido adimensionalizado con la longitud característica ℓ , 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 (r_j) y consumo observadas, respectivamente, como:

$$(r_j)^{obs} = V_p^{-1} \int_{V_p} r_j \, dV \quad ; \quad (\pi_j)^{obs} = V_p^{-1} \int_{V_p} \pi_j \, dV \quad (3a, b)$$

El modelo 1D-CG consiste en un sólido que permite el transporte de calor y materia en una única coordenada espacial z' , $0 < z' < L$, y presenta una sección transversal variable según $S(z) = S_p(z'/L)^\sigma = S_p z'^\sigma$. El modelo posee dos parámetros geométricos: la longitud de difusión L y el exponente de forma σ . La longitud equivalente resulta $\ell = L/(\sigma+1)$. En este modelo, el balance de conservación puede escribirse como:

$$D_i z'^{-\sigma} d(z'^\sigma dC_i/dz')/dz = (1+\sigma)^2 \ell^2 \pi_i \quad ; \quad C_i = C_{i,S} \text{ en } z=0 \quad ; \quad dC_i/dz=0 \text{ en } z=1 \quad (4)$$

Si $\sigma=0, 1, 2$ este modelo se reduce a una placa plana, un cilindro circular infinito o una esfera.

La definición del valor σ ha sido extensamente discutida en publicaciones previas [3-7, 10, 11]. Definida la velocidad de reacción sobre la superficie externa, r_s , el procedimiento empleado para obtener σ en el caso de una única reacción se basa en expandir (r^{obs}/r_s) , en función de una serie de potencias de r_s (para bajos valores de r_s), o expandir $(r^{obs}/r_s^{1/2})$ en función de una serie de potencias de $(1/r_s^{1/2})$ (para elevados valores de r_s). En ambos casos, los segundos términos de las series que se generan contienen factores dependientes de la forma de la pastilla, γ y Γ para bajas y altas velocidades de reacción, respectivamente. Los

mismos pueden evaluarse con baja dificultad para cualquier forma de las disponibles en catalizadores comerciales. El parámetro γ resulta estrictamente independiente del tipo de expresión cinética [3], mientras que Γ presenta una débil funcionalidad con la misma [10,11]. El significado de γ se mantiene inalterado para cualquier sistema de reacciones múltiples, mientras que estrictamente debe esperarse que cada reacción tenga asociado un valor propio de Γ . Sin embargo, Taulamet[12] demostró para sistemas isotérmicos que cuando todas las expresiones de la velocidad de reacción son de primer orden, el valor de Γ es único y estrictamente igual al de una única reacción, también de primer orden. Además, en virtud de su débil dependencia con la forma de la expresión cinética para el caso de una única reacción, en este trabajo (y se sugiere en general) se adoptará un único Γ para todas las reacciones, cuyo valor será estimado mediante la expresión empleada en trabajos previos para una única reacción considerando una cinética de primer orden isotérmica e irreversible [4-8, 10, 11].

De acuerdo a lo comentado en el párrafo anterior surgen dos alternativas para emplear el modelo 1D-CG: el ajuste de σ con el parámetro γ de la pastilla real (identificada como modelo 1D-CG γ):

$$\sigma = (3\gamma - 1)/(1 - \gamma) \quad (5)$$

o bien con el valor de Γ (modelo 1D-CG Γ):

$$\sigma = \Gamma/(1 - \Gamma) \quad (6)$$

Por su parte, en el modelo 1D-DV se propone analizar las reacciones como si tuviesen lugar en una placa plana de semi-espesor ℓ , con difusividad espacialmente variable para las especies:

$$\Delta_i(z) = D_i \exp[C_1(1-z) + C_2(1-z)^\alpha] \quad (7)$$

donde z es la coordenada adimensional z'/ℓ medida desde el plano central de la placa, D_i la difusividad efectiva y C_1 , C_2 y α son parámetros definidos tal que el modelo ajuste los tres parámetros de forma de la pastilla real: γ , β y Γ , siendo γ y Γ los parámetros antes descritos y β el parámetro (también estrictamente de forma) correspondiente al tercer término de la serie expansión de (r_i^{obs}/r_s) a bajos valores de r_s [3]. 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 [8].

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

$$d[D_i(z)dC_i/dz]/dz = \ell^2 \pi_i \quad ; \quad C_i = C_{i,s} \text{ en } z=1 \quad ; \quad dC_i/dz=0 \text{ en } z=0 \quad (8)$$

2. Resultados y discusión

Se seleccionaron las tres pastillas de catalizador de catálogo (trilobular, 4-agujeros, *wagonwheel*) mostradas en la Tabla 1. En particular, se incluyeron las pastillas con múltiples agujeros internos ya que al momento de aplicar los modelos 1D a una única reacción estas fueron las que presentaron los mayores errores.

Tanto para resolver el balance de materia en la pastilla real 3D (Ecs. 2), como para hacer lo propio con las que corresponden a los modelos 1D (Ecs. 4 para el 1D-CG y Ecs. 8 para el 1D-DV) se utilizó la plataforma *Comsol Multiphysics*®. En todos los 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 por la aplicación de los modelos 1D se evaluará de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\varepsilon_1 = 100 \left[\frac{(r_1)_m^{obs} - (r_1)^{obs}}{(r_1)^{obs}} \right] \quad (9a)$$

donde el subíndice m identifica el modelo que se está utilizando (1D-CG γ , 1D-CG Γ o 1D-DV); mientras que el error relativo para la reacción 2 se define como:

$$\varepsilon_2 = 100 \left[\frac{(r_k)_m^{obs} - (r_k)^{obs}}{(r_k)^{obs}} \right] \text{ donde } r_k = \max\{|r_2|, |\pi_B|\} \quad (9b)$$

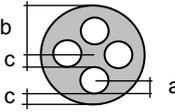
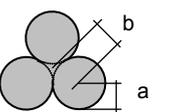
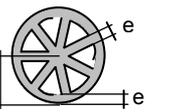
Dado que tanto r_2 como π_B pueden eventualmente anularse, seleccionar el máximo valor entre $|r_2|$ y $|\pi_B|$ permite estimar el error en la predicción de la velocidad de la segunda reacción, evitando dividir por un número muy pequeño, lo cual generaría errores relativos muy altos que no presentan ninguna significación, ya que en estas condiciones desde el punto de vista práctico la reacción 2 no procedería siendo, por ende, la estimación de su velocidad superflua. En las Tablas 3 y 4, que se mostrarán en las secciones siguientes, ε_2^{\max} se indica en color negro cuando el mismo corresponde a los casos en los que $|\pi_B| > |r_2|$, mientras que se indica en color azul cuando corresponde a los casos en los que $|r_2| > |\pi_B|$.

Para valorar la precisión de los modelos 1D, para cada esquema cinético y forma de pastilla, se compararán los errores máximos para cada una de las velocidades de reacción observadas.

$$\varepsilon_1^{\max} = \max_{\{\phi_1, \phi_2\}} |\varepsilon_1| \quad ; \quad \varepsilon_2^{\max} = \max_{\{\phi_1, \phi_2\}} |\varepsilon_2| \quad (10a, b)$$

donde $\{\phi_1, \phi_2\}$ indica el rango completo de módulos de Thiele de las reacciones que ocurren (ver definición de ϕ_1 y ϕ_2 en las Ecs. 12).

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	4-agujeros	Trilobular	Wagon wheel
Sección transversal			
Dimensiones	$y=0.273$ $c=0.833 a$ $h=0.645$	$y=0.866$ $h=0.684$	$e=0.2 b$ $h=0.477$

Caso I: Reacciones en serie de primer orden

Respecto al esquema (1), 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

$$r_1 = k_1 C_A \quad ; \quad r_2 = k_2 C_B \quad (11a, b)$$

Los módulos de Thiele referidos a las reacciones 1 y 2 se definen en este caso como:

$$\phi_1^2 = \ell^2 r_{1,S} / D_A C_{A,S} \quad ; \quad \phi_2^2 = \ell^2 r_{2,S} / D_B C_{B,S} \quad (12a, b)$$

el sufijo "S" indica la magnitud evaluada sobre la superficie externa. Adicionalmente, se asume que las difusividades efectivas de ambas sustancias, A y B, son idénticas ($D_A = D_B = D$). En una primera etapa, se tomaron los siguientes valores para las concentraciones de A y B en la superficie: $C_{A,S} = 1 \text{ mol/l}$ y $C_{B,S} = 0$, posteriormente, se modificó el valor de $C_{B,S}$.

Se analizaron dos situaciones: por un lado se utilizaron las relaciones geométricas finitas mostradas en la Tabla 1 y, por el otro, se analizó el caso de $h=1$ (correspondiente a $H \rightarrow \infty$, i.e., sólo se considera la sección transversal de la pastilla), condición para la cual, en general, se producen los mayores errores cuando se emplean los modelos 1D propuestos para predecir las velocidades observadas en el caso de una única reacción. Asimismo, para esta condición ($h=1$) se espera que se manifiesten más nítidamente los efectos de la forma de los distintos tipos de pastillas analizadas sobre las velocidades de reacción efectivas.

En la Tabla 2 se presentan los valores de Γ , γ y β para las pastillas de la Tabla 1, así como también los parámetros derivados para los modelos 1D. Cabe aclarar que teniendo en cuenta los comentarios realizados en la sección 2, Γ fue evaluado considerando una cinética isotérmica de primer orden.

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 $0 \leq \phi_1 \leq \infty$.

Tabla 2: Parámetros de forma para las partículas 3D de la Tabla 1 y valores de los parámetros de los modelos 1D.

Parámetro	Pastilla						
	4 agujeros		Trilobular		Wagonwheel		
	h=1	h=0.645	h=1	h=0.684	h=1	h=0.477	
Pastilla real	Γ	-0.241	0.164	0.377	0.732	-0.173	0.297
	γ	0.366	0.448	0.443	0.625	0.347	0.448
	β	0.185	0.290	0.255	0.566	0.180	0.307
1D-CG γ	σ_γ	0.157	0.622	0.595	2.333	0.063	0.624
1D-CG Γ	σ_Γ	-0.194	0.195	0.606	2.726	-0.148	0.423
1D-DV	α	5.229	5.795	4.156	3.356	12.375	11.302
	C_1	0.482	-0.327	-0.754	-1.463	0.346	-0.594
	C_2	-6.381	-5.970	-1.976	-2.483	-9.938	-8.497

En la Tabla 3 se muestran los valores de ε_1^{\max} y ε_2^{\max} obtenidos empleando los modelos 1D para las formas de la Tabla 1 con altura infinita, $h=1$.

Tabla 3: Error máximo (ε_1^{\max} , ε_2^{\max}) en la predicción de las velocidades observadas usando aproximaciones 1D para partículas comerciales (altura infinita, $h=1$) y expresiones cinéticas irreversibles en serie de primer orden con $C_{A,S} = 1$ mol/l, $C_{B,S} = 0$

Modelo	Pastilla (ε_1^{\max} , ε_2^{\max})		
	4-agujeros	Trilobular	Wagonwheel
1D-DV	0.1, 0.1	0.1, 0.3	0.2, 0.2
1D-CG γ	4.4, 6.6	0.3, 0.3	2.7, 5.0
1D-CG Γ	4.9, 6.4	0.4, 0.5	2.0, 2.5

Observando la Tabla 3, se advierte que el error máximo en la estimación de las velocidades observadas resulta definitivamente inferior al 1% si se usa el modelo 1D-DV y del orden del 7 % si se utiliza modelo 1D-CG (independientemente del criterio propuesto para fijar el parámetro σ). Estos resultados demuestran que ambos modelos permiten alcanzar una precisión completamente aceptable en la estimación de las velocidades observadas para el rango completo de módulos de Thiele de ambas reacciones.

Adicionalmente se utilizaron las relaciones geométricas finitas mostradas en la Tabla 1 ($h < 1$), y se analizó también el caso de $C_{B,S} \neq 0$ ($C_{B,S}$ [mol/l] = 0.5 / 1), manteniendo $C_{A,S} = 1$ mol/l, para la pastilla de 4-agujeros con $h=1$, obteniéndose en todos los casos errores del mismo orden de magnitud que los mostrados en la Tabla 3.

Para todos los casos analizados los errores máximos en la predicción de la velocidad observada de la primera reacción (ε_1^{\max}) se producen para valores intermedios de ϕ_1 (entre 0.5 y 3.5), independientemente del valor que tome ϕ_2 . Mientras que los errores máximos en la predicción de la velocidad observada de la segunda reacción (expresados como ε_2^{\max}) se producen cuando $\phi_1 = \phi_2$ y para valores intermedios de ambos módulos de Thiele ($0.5 \leq \phi_1 = \phi_2 \leq 2.5$).

Caso II: Hidrogenación Selectiva de Cortes de C_4

Los procesos de hidrogenación selectiva de olefinas se llevan a cabo para eliminar impurezas como dienos o acetilénicos. En el corte C_4 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 [13].

Para el sistema de reacciones (1a y b) planteado en la sección 2, con $A \equiv BD$, $B \equiv 1BE$, $C \equiv BA$ y $D \equiv H_2$, las expresiones cinéticas [14] son:

$$r_1 = (K_{BD}/K_{1BE})k_1C_{BD}C_{H_2}/DEN_{HC} \quad ; \quad r_2 = k_2C_{1BE}C_{H_2}/DEN_{HC}$$

$$\text{con } DEN_{HC} = (1/K_{1BE})C_T + (K_{BD}/K_{1BE})C_{BD} + C_{1BE}$$

K_{BD} y K_{1BE} son las constantes de equilibrio de adsorción-desorción del BD y 1BE, C_{BD} , C_{1BE} y C_{H_2} son las concentraciones de BD, 1BE e H_2 en fase líquida, C_T es la concentración total de la corriente.

Cabe aclarar que para definir los módulos de Thiele referidos a las reacciones 1 y 2 en este caso también se emplean las Ecs. (12).

El análisis de este sistema se limitó a dos formas de pastillas: 4-agujeros y trilobular con $h=1$. Se estableció una condición base para el análisis: $C_{BD,S}=0.01$ y $C_{1BE,S}=0.2 \text{ mol l}^{-1}$, para $C_{H_2,S}$ se fijó un valor lo suficientemente grande como para considerar que este reactivo se encuentra en exceso, $k_1=k_2$, $K_{BD}/K_{1BE}=1000$, $C_T/K_{1BE}=10^{-4}$, $D_{BD}=D_{1BE}=D$, $D_{H_2}/D=4$. Detalles adicionales pueden consultarse en [15].

Los valores de Γ , γ y β para las pastillas reales, así como los parámetros derivados para los modelos 1D son los reportados en la Tabla 2. Para $k_1=k_2$ resulta $\phi_2 = \phi_1 \sqrt{K_{1BE}/K_{BD}}$, en estas condiciones, ϕ_1 se varió en el rango 0.01-32.

En la Tabla 4 se reportan los valores de ε_1^{\max} y ε_2^{\max} obtenidos a partir del empleo de los modelos 1D en la condición base para las pastillas de 4-agujeros y trilobular, ambas con $h=1$ (i.e., altura infinita). Se puede advertir que el error máximo en la estimación de las velocidades observadas resulta, en general, inferior al 4% si se utiliza el modelo 1D-DV, mientras que el empleo del modelo 1D-CG puede conducir a valores de ε^{\max} de hasta alrededor de 32%.

Tabla 4: Error máximo (ε_1^{\max} , ε_2^{\max}) en la predicción de las velocidades observadas usando aproximaciones 1D para el sistema de hidrogenación selectiva en la condición base para las pastillas de 4-agujeros y trilobular, ambas con $h=1$.

Modelo	Pastilla (ε_1^{\max} , ε_2^{\max})	
	4-agujeros	Trilobular
1D-DV	1.4, 3.7	0.8, 1.3
1D-CG γ	6.3, 22.7	0.1, 0.2
1D-CG Γ	12.1, 31.6	0.3, 0.6

Dado que los resultados indican que los mayores valores de ε^{\max} (definidos en las Eqs. 10) en los que se incurre al estimar las velocidades efectivas de reacción se presentan para el caso de la pastilla de 4-agujeros de longitud infinita (ver Tabla4), se analizó el efecto de las variables y parámetros principales del sistema sobre las predicciones sólo para este tipo de pastilla. Se modificó individualmente la relación entre $C_{BD,S}$ y $C_{1BE,S}$, la C_{H_2} , la relación entre k_1 y k_2 y la relación entre K_{BD} y K_{1BE} . Cabe aclarar que para cada caso los parámetros y variables restantes se mantienen en los valores de la condición base. El ε^{\max} para el modelo 1D-CG asciende a valores del orden del 60%, mientras que para el modelo 1D-DV resultan de hasta aproximadamente un 6%.

3. Conclusiones

En este trabajo se presentan los resultados alcanzados a partir de la utilización de dos modelos unidimensionales para aproximar el comportamiento de pastillas de catalizador comerciales en las cuales tienen lugar múltiples reacciones: el del Cilindro Generalizado (1D-CG) de un único parámetro y el de Difusividad Variable (1D-DV) de tres parámetros.

Se pudo constatar que el modelo 1D-CG arroja errores máximos (*i.e.*, variando los módulos de Thiele) en la estimación de la velocidad efectiva de las reacciones de hasta el 7% para el sistema más simple (reacciones isotérmicas en serie de primer orden) y de hasta el 60% para el sistema más complejo (hidrogenación selectiva), independientemente del criterio utilizado para fijar su único parámetro libre.

Por el contrario, el modelo 1D-DV presenta una precisión completamente satisfactoria para ambos casos de reacciones múltiples y todas las condiciones analizadas. Se detectó un nivel máximo de error en las estimaciones del orden de 1% para el sistema de reacciones irreversibles isotérmicas en serie de primer orden y de hasta aproximadamente un 6% para el sistema de hidrogenación selectiva. Los errores máximos que surgen de la aplicación de ambos modelos se producen siempre a valores intermedios de los módulos de Thiele.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen el aporte financiero de las siguientes instituciones CONICET (PIP # 0018) y UNLP (PID # 11/1177).

5. Referencias

- [1] R. Aris; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 4 (1965) 227-229.
- [2] R. Datta, S. W. K. Leung; *Chem. Eng. Comm.* 39 (1) (1985) 155-173.
- [3] N. J. Mariani, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; *Chem. Eng. Res. Des.* 81A (2003) 1033-1042.
- [4] N. J. Mariani, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; *Cat. Today* 133-135 (2008) 770-774.
- [5] N. J. Mariani, C. Mocciaro, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 2762-2766.
- [6] N. J. Mariani, C. Mocciaro, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (3) (2009) 1172-1177.
- [7] C. Mocciaro, N. J. Mariani, O. M. Martínez, G. F. Barreto; *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2746-2754.
- [8] N. J. Mariani, M. J. Taulamet, S. D. Keegan, O. M. Martínez, G. F. Barreto; *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15321-15329.
- [9] Z. I. Önsan, A. K. Avci, (eds.) *Multiphase Catalytic Reactors. Theory, Design, Manufacturing and Applications* in John Wiley & Sons, Inc, Hoboken-New Jersey (2016).
- [10] S. D. Keegan, N. J. Mariani, O. M. Martínez, G. F. Barreto; *Chem. Eng. J.* 110 (2005) 41-56.
- [11] S. D. Keegan, N. J. Mariani, O. M. Martínez, G. F. Barreto; *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 85-97.
- [12] M. J. Taulamet, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 2015.
- [13] J. A. Alves, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 2009.
- [14] J. A. Alves, S. P. Bressa, O. M. Martínez, G. F. Barreto; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 5849-5861.
- [15] M. J. Taulamet, N. J. Mariani, O. M. Martínez, G. F. Barreto; Manuscrito en preparación (2016).