

ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE UN MODELO MATEMÁTICO PARA SIMULAR EL COMPORTAMIENTO DE LOS REACTORES DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE LPG

Margarita Rivera Soto, Ángel René Viera Bertrán, Carlos Hernández Pedrera, Rafael Matos Durán
Facultad Ingeniería Química

En la modelación y simulación de procesos un paso determinante lo constituye la estimación de parámetros y los resultados obtenidos dependen en gran medida del rigor con que sean estimados los parámetros esenciales del modelo matemático.

Sobre la base de un modelo matemático bidimensional y un software basado en él, concebidos para simular el funcionamiento de los reactores utilizados en la producción de hidrógeno mediante la reformación catalítica de LPG con vapor de agua y de un análisis de sensibilidad paramétrica reportado anteriormente, en el cual se determinó que entre los parámetros esenciales del modelo se encuentran los de transporte efectivo de calor y masa: conductividad térmica efectiva (k_e) y difusividad efectiva (De) y los factores pre exponenciales de las reacciones de reformación del butano y de metanización, que se producen en el sistema, se ha desarrollado una metodología para la estimación rigurosa de estos parámetros, usando como fuente de información los datos de la operación industrial.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el proceso de estimación de los parámetros cinéticos del modelo, según la metodología desarrollada.

Palabras clave: hidrógeno, reformación catalítica, estimación de parámetros, parámetros cinéticos.

In the modeling and process simulation one of the decisive steps constitutes the parameters estimation and the obtained results depend in great measure of the rigor with which the essential parameters of the mathematical model are determined.

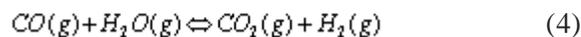
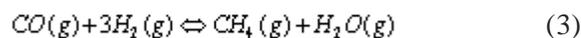
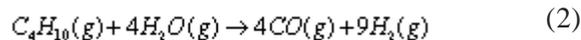
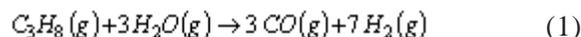
On the base of a two-dimensional mathematical model and a software based on it, conceived for simulating the operation of the reactors used in the production of Hydrogen, by the catalytic steam reforming of LPG, in the company "Moa Nickel S. A" and parametric sensitivity analysis previously reported, on which it was detected that the heat and mass transport parameters: effective thermal conductivity (k_e) and effective diffusivity (De) and the pre exponential factors in the reactions of reformation of the butane and of metanización, they are among the main parameters of the model, a methodology has been designed for the rigorous determination of these parameters, using as source of information the data of industrial operation.

In this work the results obtained in the determination process of the kinetic parameters of the model are presented, in accordance with the developed methodology.

Key words: hydrogen, catalytic reforming, parameters estimation, kinetic parameters.

Introducción

El proceso de producción de hidrógeno a partir de la reformación catalítica de LPG con vapor de agua, corresponde a un sistema reaccionante en fase de vapor, catalizado por sólidos, efectuado en reactores de cama fija, en los cuales se producen las siguientes reacciones, algunas de ellas fuertemente endotérmicas:



En este sistema el calor requerido se transfiere desde una fuente de calor externa, a través de la pared de los tubos dentro del horno reactor, y se

establecen notables gradientes de temperatura en dirección radial, que pueden ser representados de modo conveniente empleando un modelo con nivel de descripción de gradiente múltiple.

Sobre la base anterior, para la simulación del comportamiento de estos reactores en condiciones estacionarias, se desarrolló un modelo matemático fenomenológico, de estructura bidimensional /2,3/, caracterizado por ocho ecuaciones diferenciales parciales, en las cuales se involucran como parámetros esenciales, los de transporte efectivo de calor y masa: conductividad térmica efectiva (k_e) y difusividad efectiva (D_e), así como los parámetros cinéticos: factores pre exponenciales (A_i) y energías de activación (E_{ai}) de las reacciones de reformación del butano y de metanización (ecuaciones 2 y 4, respectivamente).

La incertidumbre en los mencionados parámetros puede influir significativamente en los resultados y en las predicciones, debido a que estos ejercen un efecto muy fuerte en el comportamiento del sistema que se estudia, hecho comprobado previamente en un análisis de sensibilidad /1, 3/. Considerando este importante hecho, fueron estimados los parámetros de transporte efectivo; los resultados y las correlaciones obtenidas para estos se publicaron en un trabajo anterior, /4/.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el proceso de estimación de los parámetros cinéticos del modelo matemático, a partir de datos de operación de la industria, según una metodología desarrollada para este fin /3/.

Objetivo

Estimar los parámetros cinéticos de un modelo matemático pseudo homogéneo bidimensional, desarrollado para simular el comportamiento de los reactores de reformación catalítica de LPG con vapor de agua, aplicando una metodología que permite, a partir de los datos de operación de la planta industrial, determinar los parámetros esenciales del modelo.

Métodos utilizados y condiciones experimentales

El equipamiento utilizado consistió en los reactores de reformación catalítica de LPG y los

laboratorios de la planta de hidrógeno, pertenecientes a la empresa Comandante Pedro Sotto Alba, de Moa. Se empleó como herramienta el software "REFORM", conformado por: un modelo matemático pseudo homogéneo bidimensional, un algoritmo y un programa de computación, desarrollados para estudiar estos reactores.

También se aplicaron los métodos estadísticos, conjuntamente con el programa profesional SATATISTIC para el análisis, procesamiento de datos e interpretación de los resultados.

Resultados y su discusión

La estimación de parámetros cinéticos del modelo matemático que se ha desarrollado, se realizó según la secuencia de pasos que indica la metodología propuesta por la autora /3/, según la cual el primer paso consistió en el acopio de la información operacional disponible, correspondiente al período de vida de un catalizador específico (correspondiente a dos años).

Se seleccionaron aleatoriamente 180 turnos de operación para cada una de tres etapas dentro del período en que fue utilizado el catalizador, identificadas como: etapas inicial, media y final; comprobándose que el dominio de variación de las variables de operación en cada etapa seleccionada pertenecía al dominio total de variación de dichas variables durante los dos años de vida útil del catalizador.

En cada etapa se hizo la selección, también aleatoria, de 90 turnos de operación que serían destinados para la estimación de los parámetros del modelo y se transformaron previamente al Sistema Internacional de Unidades, según lo requiere el programa desarrollado. La otra parte de los datos se utilizarían a la realización de pruebas de validación con los parámetros estimados.

La identificación y análisis de los datos en tres etapas diferentes permitió estudiar el comportamiento de la actividad catalítica durante todo el referido período. Una vez desarrollado el modelo matemático de naturaleza fenomenológica y estructura bidimensional, caracterizado por ocho ecuaciones diferenciales parciales y habiendo

desarrollado un algoritmo basado en el método de Newton Raphson, se obtuvo de ese modo el importante software REFORM para la simulación del proceso, el cual fue utilizado con gran efectividad para realizar; análisis de sensibilidad, estimación de parámetros, pruebas de validación y diferentes estudios de simulación.

El análisis de sensibilidad realizado permitió definir como parámetros esenciales a determinar: los de transporte efectivo de calor y masa (conductividad térmica efectiva, k_e y difusividad efectiva, D_e) y los parámetros cinéticos: factores pre exponenciales de la reacción de reformación del butano y de metanización, A_2 y A_3 , respectivamente y se procedió a realizar su estimación rigurosa.

Con los 90 turnos de operación correspondientes a la etapa inicial e igual cantidad de la etapa final se obtuvieron 90 juegos de los parámetros básicos para cada etapa (incluidos también los parámetros k_e y D_e , /3,4/) y se realizó un análisis estadístico para comparar los parámetros cinéticos en las etapas inicial y final de vida del catalizador estudiado; de este modo se podría confirmar si la actividad catalítica se había afectado o no durante los dos años de vida del catalizador.

Análisis estadístico

El análisis estadístico de los resultados obtenidos en la estimación de los parámetros cinéticos es un paso necesario, porque permitiría inferir si había o no variación en los mismos y por tanto en la actividad catalítica durante el período que se estudió; tomando en consideración que, de comprobarse estadísticamente que los parámetros cinéticos no cambiaron en las etapas inicial y final, podría ser ignorado el período correspondiente a la etapa intermedia, porque la actividad catalítica no habría sufrido cambios durante el tiempo comprendido entre ambas etapas y se podría proceder a estimar valores únicos para los parámetros cinéticos, que fueran representativos de la muestra completa.

En la tabla uno se resumen los valores máximos, medios, mínimos, la desviación estándar y la varianza de los parámetros cinéticos de las muestras utilizadas en cada etapa.

Las pruebas estadísticas estuvieron dirigidas a demostrar que en todo el período de vida útil del catalizador:

- Las varianzas de las muestras inicial y final eran iguales.
- Las medias de ambas muestras también eran iguales.

Tabla 1
Valores de los parámetros cinéticos estimados en cada etapa

Etapa	Valor	Parámetros	
		$A_2, \text{ kmol/kg.s.kPa}^2$	$A_3, \text{ kmol/kg.s.kPa}^4$
Inicial	Mínimo	$7,289.10^{-3}$	$0,828.10^{-11}$
	Medio'	$\bar{A}_2(I) = 7,927.10^{-3}$	$\bar{A}_3(I) = 1,482.10^{-11}$
	Máximo	$8,868.10^{-3}$	$2,454.10^{-11}$
	S	$2,614.10^{-4}$	$3,521.10^{-23}$
	S^2	$6,832.10^{-8}$	$1,24.10^{-23}$
Final	Mínimo	$7,392.10^{-3}$	$0,828.10^{-11}$
	Medio'	$\bar{A}_2(F) = 7,922.10^{-3}$	$\bar{A}_3(F) = 1,450.10^{-11}$
	Máximo	$8,645.10^{-3}$	$2,606.10^{-11}$
	S	$2,904.10^{-4}$	$3,382.10^{-23}$
	S^2	$8,435.10^{-8}$	$1,144.10^{-23}$

*En la tabla:

A_2 y A_2F : factores pre exponenciales de la reacción de reformación del butano en las etapas inicial y final respectivamente.

A_3I y A_3F : factores pre exponenciales de la reacción de formación del metano en las etapas inicial y final respectivamente.

\bar{A}_i : valor medio del parámetro en la etapa analizada.

S y S^2 : desviación estándar y varianza.

Al comparar ambas etapas se puede apreciar, que los valores de A_2 en la etapa final se encuentran comprendidos dentro del dominio de variación que le corresponde a este parámetro en la etapa inicial (ver tabla uno), así como que no existe diferencia significativa en sus valores medios. En lo que respecta al factor pre exponencial A_3 , se observa que su valor mínimo es el mismo en ambas etapas, no existen diferencias significativas en los valores medios y tampoco existe marcada diferencia en sus correspondientes dominios de variación.

Sin embargo, si bien no hay diferencias significativas en los valores medios de cada parámetro cinético en ambas etapas, para afirmar que la actividad catalítica no había cambiado con el tiempo fue necesario probar estadísticamente que las muestras analizadas eran iguales en las dos etapas de vida del catalizador.

Inferencia estadística sobre la diferencia de medias

Inicialmente se demostró que las varianzas correspondientes a las muestras de la vida inicial y final no presentaban diferencias estadísticamente significativas, para ello se utilizó el estadígrafo F, con un nivel de significación de un cinco por ciento y 89 grados de libertad para ambas muestras.

A) Demostración de que las varianzas son iguales

1) Hipótesis

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 : S^2(A_2I) = S^2(A_2F) \\ H_1 : S^2(A_2F) \neq S^2(A_2I) \end{array} \right\} F_{0\text{ CALC}} < F_{0,025,89,89} \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 : S^2(A_3I) = S^2(A_3F) \\ H_1 : S^2(A_3I) \neq S^2(A_3F) \end{array} \right\} F_{0\text{ CALC}} < F_{0,025,89,89} \quad (6)$$

2) Determinación del estadígrafo F, siendo:

$$F_{0\text{ CALC}}(A_i) = \frac{S^2(A_i F)}{S^2(A_i I)} \quad (7)$$

En la tabla dos se presentan los valores de F_0 calculado ($F_{0\text{ CALC}}$), determinados para cada uno de los factores pre exponenciales (A_i).

Tabla 2
Valores del estadígrafo $F_{0\text{ CALC}}$ para A_2 y A_3

Factor pre exponencial (A_i)	Estadígrafo	Valor
A_2 (para la reacción de reformación del butano)	$F_{0\text{ CALC}}(A_2)$	1,083
A_3 (para la reacción de metanización)	$F_{0\text{ CALC}}(A_3)$	1,235

3) Comparación de $F_{0\text{ CALC}}$ con F_{TAB} :

Para una muestra de $n = 90$ y grados de libertad ($g.l$)= 89, se tiene que:

$$F_{\text{TAB}(0,025;89;89)} = 1,55 \quad (8)$$

Se observa que:

$$\{ F_{\text{TAB}} > F_{0\text{ CALC}}(A_2) \} \Rightarrow \{ S^2(A_2I) = S^2(A_2F) \} \quad (9)$$

y también:

$$\{ F_{\text{TAB}} > F_{0\text{ CALC}}(A_3) \} \Rightarrow \{ S^2(A_3I) = S^2(A_3F) \} \quad (10)$$

Los valores de F_0 calculados para A_2 y A_3 son menores que el estadígrafo F tabulado, por tanto las varianzas de las dos muestras son iguales. Una vez demostrado que estadísticamente las varianzas son iguales, se compararon las medias.

B) Demostración de que las medias son iguales

Una prueba apropiada para la comparación de ambas medias es el uso del estadígrafo t , con determinado nivel de significación (en este caso de cinco por ciento) y con grados de libertad: ($g.l = n_1 + n_2 - 2 = \infty$).

1) Hipótesis

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 : \bar{X}(A_i I) = \bar{X}(A_i F) \\ H_1 : \bar{X}(A_i I) \neq \bar{X}(A_i F) \end{array} \right\} t_0 < t_{\alpha, g.l} \quad (11)$$

$$t_{0 \text{ CALC}}(A_i) = \frac{\bar{X}(A_i I) - \bar{X}(A_i F)}{S_p(A_i) \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}} \quad (12)$$

$$S_p^2(A_i) = \frac{(n_1 - 1) \cdot S_p^2(A_i I) + (n_2 - 1) \cdot S_p^2(A_i F)}{n_1 + n_2 - 2} \quad (13)$$

siendo:

$S_p^2(A_i I)$ y $S_p^2(A_i F)$ las varianzas de las muestras individuales, para el parámetro A_i , en las etapas inicial y final, respectivamente.

$\bar{A}_2(I)$ y $\bar{A}_3(I)$: valor medio del parámetro A_2 y A_3 , en la etapa inicial, respectivamente.

$\bar{A}_2(F)$ y $\bar{A}_3(F)$: valor medio del parámetro A_2 y A_3 , en la etapa final, respectivamente.

En la prueba estadística se comparó t_0 con respecto al de la distribución con $(n_1 + n_2 - 2)$ grados de libertad, debiendo considerar que:

donde:

$\bar{X}(A_i I)$ y $\bar{X}(A_i F)$ son las medias muestrales de las muestras individuales, para el parámetro A_i , en las etapas inicial y final, respectivamente.

I y F : se refiere a las etapas inicial y final respectivamente.

n_1 y n_2 : Tamaño de las muestras.

$S_p(A_i)$: Término utilizado en la ecuación 12, a partir de la estimación de la varianza común

$S_p^2(A_i)$, calculada por:

Si $|t_{0 \text{ CALC}}| > t_{TAB}(\alpha/2, n_1 + n_2 - 2)$ se infiere que las medias son diferentes, donde:

$t(\alpha/2, n_1 + n_2 - 2)$: es el punto porcentual superior de la distribución t con $(n_1 + n_2 - 2)$ grados de libertad ($g.l$).

2) Determinación de la varianza $S_p^2(A_2)$ y $S_p^2(A_3)$

A partir de la ecuación 13 se procede al cálculo de $S_p^2(A_i)$ y se obtuvieron los valores que se muestran en la tabla tres:

Tabla 3
Valores de las varianzas y desviaciones estándar para A_2 y A_3

Factor pre exponencial	$S_p^2(A_i)$ (ec.13)	$S_p(A_i)$
A_2 (para la reacción de reformación del butano)	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$
A_3 (para la reacción de metanización)	$1,192 \cdot 10^{-23}$	$3,4525 \cdot 10^{-12}$

3) Determinación del estadígrafo $t_{0 \text{ CALC}}(A_i)$:

A partir de la ecuación 12 se obtuvieron los siguientes valores:

Tabla 4
Valores del estadígrafo $t_{0\text{ CALC}}$ para A_2 y A_3

Factor pre exponencial	$t_{0\text{ CALC}}(A_i) = \frac{\bar{X}(A_iI) - \bar{X}(A_iF)}{S_p(A_i) \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}$
A_2 (para la reacción de reformación del butano)	0,121
A_3 (para la reacción de metanización)	0,622

4) Comparación de $t_{0\text{ CALC}}(A_i)$ con $t_{0\text{ TAB}(0,025; \infty)}$:

En este caso; para $(n_1 = n_2 = 90)$ y $(g.l = n_1 + n_2 - 2 = \infty)$: $t_{0\text{ TAB}(0,025; \infty)} = 1,96$

Para el factor pre exponencial de la reacción de reformación del butano: A_2 .

$t_{0\text{ CALC}}(A_2) < t_{0\text{ TAB}(0,025; \infty)} \Rightarrow A_2(I) = A_2(F)$ como $t_{0\text{ CALC}}(A_2) < t_{0\text{ TAB}}$, se concluye que las medias de este parámetro son iguales.

Para el factor pre exponencial de la reacción de formación del metano: A_3 .

$$t_{0\text{ CALC}}(A_3) < t_{0\text{ TAB}(0,025; \infty)} \Rightarrow A_3(I) = A_3(F)$$

Se observa que $t_{0\text{ CALC}}(A_3) < t_{0\text{ TAB}}$, lo que prueba que las medias del parámetro A_3 también son iguales.

Como en ambos casos, quedó demostrado estadísticamente que las medias de los parámetros A_2 y A_3 son iguales, lo que permitió inferir que en el período analizado no hubo cambios en la actividad catalítica.

A partir de esta importante evidencia estadística, como se ha comprobado que no hay cambios en la actividad del catalizador durante todo el período de vida útil, se pudo ignorar el correspondiente a la etapa intermedia y unir las poblaciones de las otras dos etapas, disponiendo en total de 180 turnos de operación (que representarían el período completo) y con sus correspondientes juegos de cuatro parámetros serían utilizados para continuar con el proceso de estimación, así como otros 180 turnos diferentes reservados para realizar las pruebas de validación del modelo.

Con la finalidad de estimar un valor único para los factores pre-exponenciales A_2 y A_3 , y para las

energías de activación E_{a2} y E_{a3} , que fueran representativas de toda la muestra, se utilizó el programa STATISTIC y los 180 juegos de parámetros A_2 y A_3 (estimados anteriormente, /4/), determinando el valor de los parámetros cinéticos para las reacciones durante la etapa analizada, según se describe a continuación:

Determinación de parámetros cinéticos representativos de todo el período de vida útil del catalizador

Se procesaron los 180 turnos de operación (cada uno con cuatro parámetros básicos) y se obtuvieron 180 perfiles de temperatura (un perfil por corrida), para determinar las constantes de velocidad de las reacciones de reformación del butano y de metanización, k_2 y k_3 respectivamente.

Las constantes de velocidad k_2 y k_3 se determinaron a partir de la ecuación de Arrhenius, para cada valor de temperatura (en cada uno de los perfiles de cada corrida) y se obtuvo un total de 12 702 constantes k_i para cada reacción (i) estudiada.

Finalmente se obtuvieron los valores de los parámetros cinéticos: factores pre exponenciales y energías de activación para las reacciones de reformación del butano y de metanización, ajustando al modelo matemático de la Ley de Arrhenius

mediante el método de regresión no lineal, las constantes de velocidad k_i obtenidas con sus respectivas temperaturas, para lo cual se utilizó el programa STATISTIC. Los parámetros cinéticos se muestran a continuación, en la tabla cinco.

Tabla 5
Valores de los parámetros cinéticos

Reacción química	Parámetro		R, (%)
	A_i^*	E_{a_i} , (kJ/kmol)	
$C_4H_{10}(g)+4H_2O(g)\rightarrow 4CO(g)+9H_2(g)$	$7,907\ 8.10^{-3}\text{ kmol.m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-2}$	54 011,5	99, 98
$CO(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons CH_4(g)+H_2O(g)$	$1,407\ 1.10^{-11}\text{ kmol.m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-4}$	99 891,1	99, 91

* A_i : representa los factores pre exponenciales de las reacciones, E_{a_i} : energía de activación y R: coeficiente de regresión obtenido en cada caso.

Con los parámetros cinéticos y de transporte, estimados según la metodología desarrollada, se realizaron las pruebas de validación del modelo matemático, obteniendo resultados muy satisfactorios /3/, lo que demuestra que la metodología desarrollada es efectiva para ser empleada con esta finalidad.

Conclusiones

1. La metodología empleada permite estimar los parámetros cinéticos del modelo matemático de naturaleza fenomenológica y estructura bidimensional, desarrollado para simular la operación de los reactores de reformación catalítica de LPG de la Empresa "Moa Níkel S. A".
2. La aplicación de una metodología para estimar los parámetros cinéticos a partir de datos de operación de una planta industrial presenta como ventajas la posibilidad de realizar estudios de la actividad catalítica, evitando la necesidad de instalaciones de laboratorio o plantas pilotos con estos fines, lo que evitaría procedimientos muy costosos que demandan un tiempo de ejecución considerable.
3. Es posible extender la aplicación de la metodología desarrollada, a otros procesos donde se requiera el estudio del catalizador empleado.

Nomenclatura

- A_i**: Factores pre exponenciales de las reacciones *i*, (reacciones de reformación del butano y de metanización).
- A₂**: Factor preexponencial de la reacción de reformación del butano, en $\text{kmol.kg.s}(\text{kPa}^2)$
- A₃**: Factor preexponencial de la reacción de metanización en $\text{kmol.kg.s}(\text{kPa}^4)$
- A_{2I}** y **A_{2F}**: factores pre exponenciales de la reacción de reformación del butano en las etapas inicial y final respectivamente.
- A_{3I}** y **A_{3F}**: factores pre exponenciales de la reacción de formación del metano en las etapas inicial y final respectivamente.
- \bar{A}_i** : Valor medio del parámetro en la etapa analizada.
- De**: Difusividad efectiva.
- E_{a*i*}**: energías de activación de las reacciones *i*, (reacciones de reformación del butano y de metanización).
- E_{a₂}**: Energía de Activación de la reacción de reformación del butano.
- E_{a₃}**: Energía de Activación de la reacción de metanización.
- EDP**: Ecuaciones diferenciales parciales.
- F_{0(CALC)}**: Estadígrafo calculado.
- F_{TAB}**: Estadígrafo tabulado.
- I** y **F**: se refiere a las etapas inicial y final respectivamente.

LPG: gas licuado del petróleo.

R: Coeficiente de regresión.

SI: Sistema Internacional de Unidades.

S: Desviación estándar

S²: Varianza.

$S_p^2(A_2)$ y $S_p^2(A_3)$: Varianza de las muestras individuales, para el parámetro A_2 y A_3 , en la etapa inicial.

$S_p(A_i)$: Término utilizado en la ecuación 12, a partir de la estimación de la varianza común, $S_p^2(A_i)$

$\bar{X}(A_iI)$ y $\bar{X}(A_iF)$: Media muestral de las muestras individuales, para el parámetro A_i , en las etapas inicial y final, respectivamente.

ki: Constante de velocidad de la reacción química “i”.

ke: Conductividad térmica efectiva.

n_i: Tamaño de las muestras individuales: n_1 y n_2 en el epígrafe 2.3.4.2,

t_0 : Estadígrafo t.

i: referido a la reacción química considerada (i=2 para reacción de reformación del butano y para la reacción de metanización, i=3).

Bibliografía

1. Rivera M., Viera A. R., Matos R. “Análisis de sensibilidad paramétrica en reactores de reformación catalítica de LPG”. Revista de Tecnología Química. vol. xxvi/ 1: (2005), págs. 43-49.
2. Rivera M., Viera A. R., Matos R. “Validación de un modelo bidimensional para reactores utilizados en la reformación catalítica de LPG”. Revista de Tecnología Química. vol. xxvi/ 2: (2006).
3. Rivera M. “Modelo Matemático para los reactores utilizados en la producción de Hidrógeno a partir de la reformación catalítica de LPG con vapor de agua”. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 2007.
4. Rivera, M., Hernández P. C., Viera A. R., Matos R. “Correlaciones para parámetros de transporte efectivo en reactores de reformación de LPG”. Revista de Tecnología Química. vol. xxvii/ 3: (2007).
5. Montgomery Douglas C., *Design and analysis of experiments*, edition, John Wiley & Sons. Inc., New York, 2001.