

**MODELAMIENTO, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE
CALCINACIÓN DE ROCA CALIZA EN HORNO VERTICAL EMPLEANDO
DIFERENTES COMBUSTIBLES**

**MARIA FERNANDA ARENGAS REINÉS
JOSÉ JUNIOR RODRÍGUEZ TOSCANO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**MODELAMIENTO, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE
CALCINACIÓN DE ROCA CALIZA EN HORNO VERTICAL EMPLEANDO
DIFERENTES COMBUSTIBLES**

**MARIA FERNANDA ARENGAS REINÉS
JOSÉ JUNIOR RODRÍGUEZ TOSCANO**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingenieros Químicos

**Director:
Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
1. INTRODUCCIÓN	16
1.1 CAL	16
1.2 FACTORES QUE AFECTAN LA CALIDAD DE LA CAL PRODUCIDA	16
1.2.1 Propiedades fisicoquímicas de la caliza	17
1.2.2 Parámetros del proceso de calcinación	17
1.2.3 Diámetro de partícula	18
1.2.4 Permanencia del CO ₂ en la atmósfera del horno	19
1.3 DISEÑO DEL HORNO	19
1.4 COMBUSTIBLES	20
1.4.1 Carbón	20
1.4.2 Gas natural	20
2. METODOLOGÍA	22
2.1 COMPOSICIÓN DE LA MATERIA ALIMENTADA AL HORNO	23
2.2 DESCRIPCIÓN DEL HORNO	24
2.3 BALANCES DE MASA Y ENERGÍA	25
2.3.1 Combustible coque	25
2.3.2 Combustible gas natural	26
2.4 CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN DE LA ROCA CALIZA	26
2.5 CINÉTICA DE LA COMBUSTIÓN DEL COQUE	28
2.6 CINÉTICA DE LA COMBUSTIÓN DEL GAS NATURAL	29
2.7 CAPACIDAD CALORÍFICA DE LAS CORRIENTES INVOLUCRADAS	30
2.8 VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS GASES	31
2.9 FRACCIÓN HUECA	31
2.10 SIMULACIÓN	31

2.11 OPTIMIZACIÓN	32
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
3.1 SIMULACIÓN: EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO	33
3.1.1 Combustible coque	33
3.1.2 Combustible gas natural	40
3.2 OPTIMIZACIÓN	42
4. CONCLUSIONES	45
5. RECOMENDACIONES	46
BIBLIOGRAFÍA	47
GLOSARIO DE SIMBOLOS	51
ANEXOS	53

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Efecto del diámetro de partícula en la calcinación de la roca caliza	18
Figura 2. Diagrama de bloques de la metodología experimental	22
Figura 3. Horno vertical para la calcinación de la roca caliza utilizando como combustible (a) coque y (b) gas natural	25
Figura 4. Perfil de temperaturas y conversión para diferentes valores de exceso de aire (combustible coque)	35
Figura 5. Perfil de temperaturas y conversión para diferentes valores de diámetro de roca caliza y el coque (combustible coque)	37
Figura 6. Perfil de temperaturas y conversión para diferentes valores de exceso de coque (combustible coque)	39
Figura 7. Perfil de temperaturas y conversión para diferentes valores de exceso de aire (combustible gas natural)	40
Figura 8. Perfil de temperaturas y conversión para diferentes valores de diámetro de partículas (combustible gas natural)	41
Figura 9. Perfil de temperaturas y conversión para diferentes valores de exceso de gas natural (combustible gas natural)	42
Figura 10. Diagrama de flujo del proceso de producción de cal a partir de la roca caliza	53
Figura 11. Ubicación geográfica de los gasoductos y campos de extracción de gas natural en la costa atlántica colombiana	55
Figura 12. Variación de la viscosidad del dióxido de carbono con la temperatura	77
Figura 13. Variación de la viscosidad del oxígeno con la temperatura	78
Figura 14. Variación de la viscosidad del nitrógeno con la temperatura	79
Figura 15. Variación de la viscosidad del monóxido de carbono con la temperatura	80

Figura 16. Variación de la viscosidad del agua con la temperatura	81
Figura 17. Variación de la viscosidad del metano con la temperatura	82
Figura 18. Variación de la conductividad del dióxido de carbono con la temperatura	84
Figura 19. Variación de la conductividad del oxígeno con la temperatura	85
Figura 20. Variación de la conductividad del nitrógeno con la temperatura	86
Figura 21. Variación de la conductividad del monóxido de carbono con la temperatura	87
Figura 22. Variación de la conductividad del metano con la temperatura	88
Figura 23. Variación de la conductividad del agua con la temperatura	89

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Valores óptimos de las variables estudiadas	43
Tabla 2. Temperaturas de salida y flujos másicos de entrada y salida en la empresa y para los valores óptimos de coque y gas natural	43
Tabla 3. Composición del gas natural en los gasoductos y campos de extracción en la costa atlántica	54
Tabla 4. Constantes a, b, c y d para hallar la capacidad calorífica de los compuestos involucrados en el proceso	75
Tabla 5. Viscosidad de los gases involucrados en el proceso a diferentes temperaturas	76
Tabla 6. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la viscosidad del dióxido de carbono con la temperatura	77
Tabla 7. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la viscosidad del oxígeno con la temperatura	78
Tabla 8. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del oxígeno con la temperatura	79
Tabla 9. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la viscosidad del monóxido de carbono con la temperatura	80
Tabla 10. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la viscosidad del agua con la temperatura	81
Tabla 11. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la viscosidad del metano con la temperatura	82
Tabla 12. Conductividad de los gases involucrados en el proceso a diferentes temperaturas	83
Tabla 13. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del dióxido de carbono con la temperatura	84
Tabla 14. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la	85

conductividad del oxígeno con la temperatura

Tabla 15. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del nitrógeno con la temperatura 86

Tabla 16. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del monóxido de carbono con la temperatura 87

Tabla 17. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del metano con la temperatura 88

Tabla 18. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del agua con la temperatura 89

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Diagrama de flujo del proceso de producción de la cal a partir de roca caliza	53
ANEXO B. Composición del gas natural	54
ANEXO C. Ubicación de los gasoductos y campos de extracción de gas natural en la costa atlántica colombiana	55
ANEXO D. Balances de masa y energía del horno vertical para la calcinación de roca caliza (combustible coque)	56
ANEXO E. Balances de masa y energía del horno vertical para la calcinación de roca caliza (combustible gas natural)	58
ANEXO F. Otras ecuaciones del modelo	60
ANEXO G. Cinética de la reacción por gasificación del CO ₂	73
ANEXO H. Reacción de gasificación por vapor de agua	74
ANEXO I. Constantes para hallar la capacidad calorífica de los gases, la roca caliza y la cal	75
ANEXO J. Variación de la viscosidad de los gases con la temperatura	76
ANEXO K. Variación de la conductividad de los gases con la temperatura	83

RESUMEN

TITULO: Modelamiento, simulación y optimización del proceso de calcinación de roca caliza en horno vertical empleando diferentes combustibles*

AUTORES: María Fernanda Arengas Reinés
José Junior Rodríguez Toscano**

PALABRAS CLAVES: Roca caliza, calcinación, sobrecalcinación, horno vertical.

DESCRIPCIÓN

La cal (CaO), uno de los agentes alcalinizantes más ampliamente usados en el mundo, se produce a partir de la calcinación de la roca caliza, una roca compuesta por CaCO_3 principalmente. Este proceso es por muchos considerado trivial, por lo que no se lleva a cabo un estudio adecuado para fijar las condiciones de operación. Dicha suposición trae como consecuencia problemas como altas pérdidas de calor, sobrecalcinación, centros sin calcinar, baja calidad del óxido de calcio obtenido, entre otros.

En este estudio, se llevó a cabo el modelamiento del proceso de calcinación de la roca caliza en un horno vertical para el uso de dos combustibles: coque y gas natural. Además, se realizó la simulación para encontrar la influencia de las variables que se consideraron más predominantes en la conversión de la reacción de descomposición de carbonato de calcio y la recuperación de calor. Estas variables son el exceso de aire, el exceso de combustible y el diámetro de la roca caliza. Por último, se llevó a cabo la optimización de dicho proceso, con el fin de obtener los valores para estas variables que minimicen las pérdidas de calor a las salidas del horno con el flujo de gases de combustión y con la cal obtenida y, adicionalmente, maximicen el calor consumido en la descomposición de la roca caliza.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Prof, Fernando Viejo Abrante

ABSTRACT

TITLE: Modeling, simulation and optimization of calcination of limestone in vertical furnace using different fuels*

AUTHOR: María Fernanda Arengas Reinés
José Junior Rodríguez Toscano**

KEY WORDS: Limestone; calcination; over-calcination; vertical furnace

DESCRIPTION

Lime (CaO), one of the alkalizing agents most used in the world, it is produced from the calcination of limestone, a rock mainly composed of CaCO₃. This process is considered trivial by many people, the reason why an appropriate study to establish the operation conditions it is not carried out. This supposition brings as a result some issues as high heat losses, over-calcination, non-calcined centers, and obtained calcium oxide of low quality, amongst others.

In this study, the modeling of the limestone calcination process was carried out for a vertical furnace using two fuels: coke and natural gas. Besides, a simulation was performed in order to find the influence of the variables that were considered the most predominant in the conversion of the calcium carbonate decomposition reaction and heat recuperation. These variables are excess air, excess fuel and the limestone diameter. Finally, the optimization of this process was carried out in order to obtain these variables values which minimize heat losses at the oven outputs with the combustion gases flow and the obtained lime and, in addition, maximize the consumed heat in the limestone decomposition.

* Project of degree

** Physical-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor Prof, Fernando Viejo Abrante

1. INTRODUCCIÓN

1.1 CAL

La cal (CaO) es uno de los agentes alcalinizantes más ampliamente usados en el mundo, además de ser uno de los más económicos [1]. Entre sus aplicaciones se encuentran la producción de pesticidas, fertilizantes y gelatina, el tratamiento de agua y desperdicios, etc. [2]. Se produce mediante la calcinación de la roca caliza, una roca carbonatada sedimentaria que se encuentra de manera natural en yacimientos marinos y terrestres, y que está compuesta por un 50% o más de los minerales calcita (CaCO_3) y dolomita (MgCO_3), siendo la calcita el más abundante [3,4]. El diagrama de flujo del proceso productivo de la cal se muestra en el anexo A.

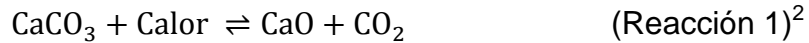
En muchas empresas productoras de cal se determinan las condiciones de operación por experiencia del operario y se calcina la caliza en hornos muy poco eficientes, donde las altas pérdidas de calor, la sobrecalcinación¹ y la baja calidad de la cal producida, hacen el proceso, sin saberlo, poco beneficioso económicamente, con alto desperdicio de la calcita que es no renovable. Estas empresas, lejos de destinar recursos económicos a un estudio profundo que permita la optimización del proceso de calcinación, han considerado éste como un proceso trivial.

1.2 FACTORES QUE AFECTAN LA CALIDAD DE LA CAL PRODUCIDA

En el proceso de calcinación la roca caliza es calentada a temperaturas superiores al punto de descomposición de la calcita (1171 K [5]), dando lugar a CaO y CO_2 (reacción 1). Durante esta reacción, la descomposición de la piedra caliza inicia en la superficie exterior y avanza progresivamente hacia el interior. En este

¹ Material sobrecalcinado es aquel que por acción del exceso de calor sufre el fenómeno de sinterización, en el que se causa la contracción y obstrucción de sus poros, disminuyendo así su área superficial.

proceso, el CO₂ escapa dando lugar a una capa relativamente porosa de cal en el exterior y un núcleo aún no calcinado de roca [5].



La calidad de la cal obtenida y la eficiencia del proceso dependen de diversos factores, los cuales se explican a continuación.

1.2.1 Propiedades fisicoquímicas de la caliza. Por lo general, las propiedades de la roca caliza son aceptadas sin llevar a cabo ningún proceso que mejore su calidad, debido a que esto conlleva a costos extras de producción [6]. Sin embargo, dichas propiedades deben ser estudiadas para determinar las condiciones óptimas del proceso. Rocas calizas con alto porcentaje de dolomita en su composición requieren un mayor control de la temperatura en el proceso de calcinación, debido a que la temperatura de descomposición de la dolomita (675-753 K) es menor a la de la calcita y, por lo tanto, se descompone y da lugar a MgO antes de que se forme CaO. El MgO sobrecalcinado presente aumenta la densidad de la cal resultante, disminuyendo su reactividad [5]. Otro factor importante es la porosidad de la roca, que incrementa la reactividad de la cal obtenida y facilita el proceso de calcinación, pues el CO₂ escapa con mayor facilidad de la estructura de la roca [5]. Sin embargo, una excesiva porosidad ocasiona una mayor absorción de humedad, requiriéndose mayor calor en la etapa de calcinación debido al calor consumido en la evaporación del agua [7].

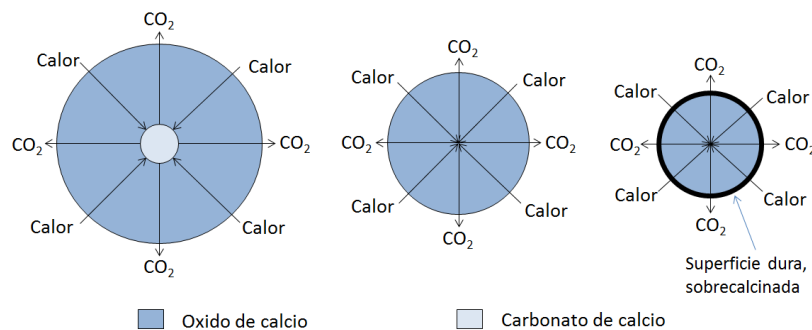
1.2.2 Parámetros del proceso de calcinación. La temperatura de calcinación depende de la composición de la roca, su cristalinidad y otras variables del proceso, por lo que cada productor debe hallarla partiendo de las propiedades de su materia prima. Altas temperaturas causan contracción y obstrucción de poros, producen una mayor recarbonatación de la superficie y centros sin calcinar. Esto

² La reacción 1 en sentido derecha-izquierda se conoce como recarbonatación del óxido de calcio.

da lugar a una cal densa, de baja reactividad y área superficial [5]. Por otro lado, el tiempo de residencia, es un factor crítico durante la calcinación, ya que debe ser lo más corto posible, pero el necesario para que el calor descomponga el CaCO_3 .

1.2.3 Diámetro de partícula. Las rocas que ingresen al horno para ser calcinadas deben tener un tamaño homogéneo y óptimo. Este hecho es importante porque del diámetro de la roca depende la penetración de calor hasta el centro de ésta y se determina el tiempo de residencia y la temperatura del horno. El diámetro debe ser homogéneo porque si se determinan las condiciones de operación para un diámetro determinado, aquellas rocas de mayor tamaño no alcanzarán a reaccionar completamente quedando un centro de CaCO_3 , mientras que en las de diámetro menor el calor penetrará hasta el centro en menor tiempo y se formará en su exterior una capa sobrecalcinada que reducirá la reactividad de la cal obtenida [6] (Figura 1).

Figura 1. Efecto del diámetro de partícula en la calcinación de la roca caliza.



Fuente: Modificado de “An overview of lime slaking and factors that affect the process”.

Por otro lado, se debe tener en cuenta que si el diámetro de la roca es muy grande, se dificulta el escape de CO_2 desde su interior ya que debe recorrer mayor distancia. Esto implica el uso de mayores temperaturas para generar una mayor presión de CO_2 en el interior de la red de cristal que podría dar lugar a sobrecalcinación en la superficie. Además, es conveniente trabajar con piedras

pequeñas, debido a que éstas ofrecen un mayor área superficial. Sin embargo, si éstas son muy pequeñas, la fracción hueca del horno disminuiría notablemente, dificultando el flujo de gases y requiriendo un control más riguroso de la temperatura para evitar sobrecalcinación [5].

1.2.4 Permanencia del CO₂ en la atmósfera del horno. El CO₂ producido durante el proceso de calcinación debe ser extraído a medida que éste ocurre, de lo contrario, se da lugar a la recarbonatación del óxido de calcio, ya que la reacción de descomposición de la calcita es reversible [6].

1.3 DISEÑO DEL HORNO

Según un estudio realizado en la empresa Perry Lime Ltd., sólo el 56,8 % del calor suministrado al horno de calcinación de roca caliza se utiliza en su descomposición. El calor restante se pierde principalmente con los gases de combustión (32 %) y la cal que abandona el horno (2 %) [8]. Estas pérdidas varían dependiendo del diseño del horno, si éste es altamente eficiente el calor que sale de la zona de reacción es recuperado en su mayoría en las zonas de precalentamiento y enfriamiento.

Los hornos utilizados para la calcinación de la roca caliza se pueden agrupar principalmente en: verticales y rotatorios. Los hornos verticales ocupan el primer lugar en Europa por su mayor eficiencia de combustible, diseños relativamente sencillos y menor requerimiento tecnológico [9]. Consisten básicamente en un reactor de lecho móvil en el que asciende una corriente gaseosa en contracorriente al movimiento de la materia sólida [10] (piedra caliza, cal y combustible coque).

Por otra parte, los hornos rotatorios son los más utilizados en Estados Unidos [11]. Consisten en un cilindro inclinado respecto a la horizontal que rota lentamente. Entre sus principales ventajas se encuentra el hecho de aceptar una amplia gama

de tamaños de partícula sin afectar notablemente la reactividad de la cal producida. Esto se debe a que durante la rotación, las piedras más grandes se ubican en el exterior de la cama, exponiéndose a altas temperaturas, y las más pequeñas migran hacia el centro por lo que no se sobrecalcan. Además, las rocas débiles, que no son idóneas para hornos verticales debido a que se decrepitan, pueden calcinarse en hornos rotatorios sin mayores inconvenientes. Así mismo, aunque el consumo de combustible es mayor, tienen un sistema que les permite utilizar combustibles baratos con alto contenido de azufre sin que la cal reaccione con este elemento [9].

1.4 COMBUSTIBLES

El combustible debe proporcionar el calor necesario para la calcinación de la cal al menor costo, afectando muy poco o nada su calidad y sin romper las normas establecidas de contaminación del medio ambiente. Para este proceso se utilizan principalmente el carbón y el gas natural.

1.4.1 Carbón. El carbón antracita y el coque metalúrgico son excelentes para la calcinación de la piedra caliza, debido a que [5]:

- Tienen una reactividad moderada, pero lo suficientemente alta para que la reacción de combustión se lleve a cabo completamente (reacción 2).
- Son duros y de baja porosidad, por lo que pueden soportar el peso de la piedra caliza y el combustible sobre ellos, de lo contrario podrían triturarse y filtrarse por los huecos del lecho relleno, afectando en gran medida la distribución de calor.
- Poseen un contenido de cenizas bajo, que agregan impurezas a la cal, no poseen valor calorífico, absorben calor y se fusionan con el revestimiento del horno, causando un deterioro más rápido del material de las paredes.

1.4.2 Gas natural. En la actualidad se tiene especial interés en el gas natural debido a que, de los combustibles fósiles, es el más amigable con el medio

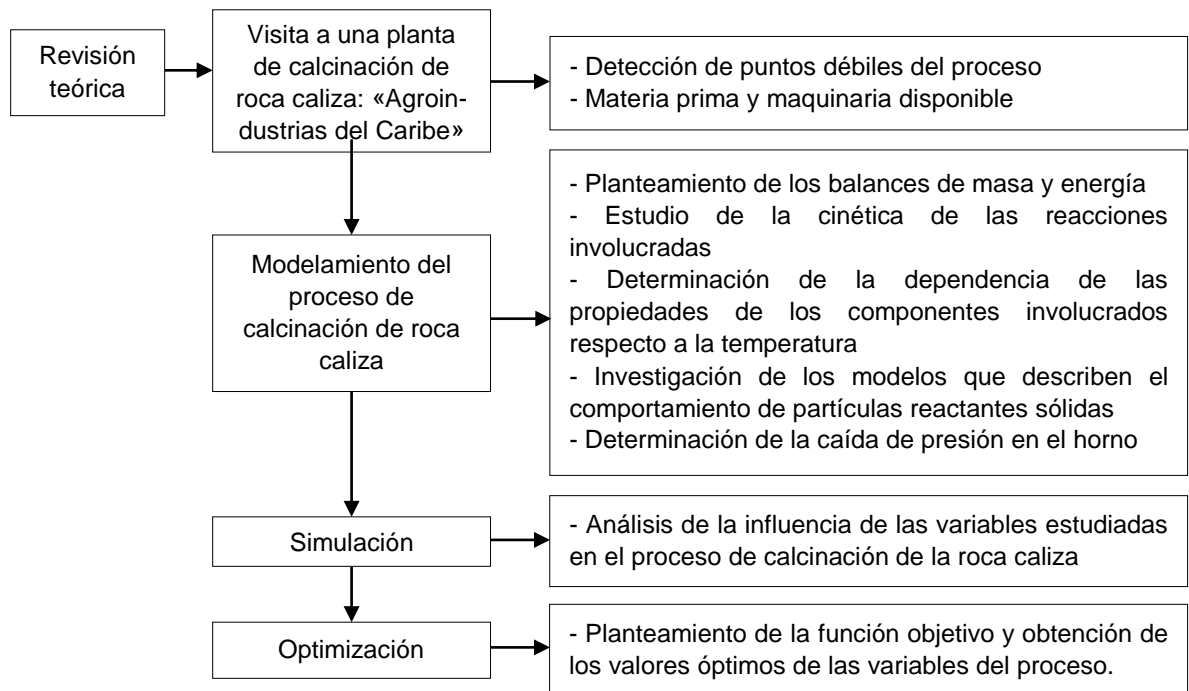
ambiente. Durante la combustión, el gas natural prácticamente no emite SO_x ni cenizas, emite niveles más bajos de CO_2 y CO y hasta un 80 % menos de NO_x que la combustión de otros combustibles fósiles. Además, que la combustión del gas natural produzca menos CO_2 que el carbón es positivo no sólo a nivel ambiental sino también en el control del proceso, ya que la presencia de altos contenidos de éste favorece la recarbonatación del CaO (ver reacción 1) [12]. Además de los beneficios mencionados anteriormente, un estudio realizado en Estados Unidos en plantas productoras de cal con el uso de hornos verticales mostró que, cuando se usa gas natural en lugar de carbón, existe un aumento en la capacidad mayor al 15 %; una mejora en el control de la combustión y la calidad de la cal; y un incremento en la eficiencia térmica entre 15-20 % [5]. Sin embargo, se debe tener mucho cuidado con el escape del metano al ambiente, ya que este gas contribuye acusadamente al efecto invernadero [12].

Basado en lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue llevar a cabo el modelamiento, simulación y optimización del proceso de calcinación de la roca caliza. Se determinará la influencia de las principales variables modificables del proceso (exceso de aire y de combustible, diámetro de partícula) en un horno vertical comparando el uso de coque y gas natural para hallar condiciones de operación óptimas que permitan minimizar pérdidas de calor y de materias primas, así como disminuir efectos adversos sobre al medio ambiente y maximizar la calidad de la cal obtenida.

2. METODOLOGÍA

Se llevó a cabo el modelamiento, simulación y optimización del proceso de calcinación de la roca caliza de la empresa Agroindustrias del Caribe ubicada en Tolú Viejo, Sucre. Este proceso se lleva a cabo en hornos verticales utilizando coque como combustible. Se encontraron diversos problemas, entre los que cabe destacar la alta distribución de tamaños de partícula e impurezas agregadas a la cal por el uso de coque. Por otro lado, el horno no tiene un sistema de recuperación de calor, razón por la cual aumentan los costos de producción y se impide el uso de gas natural que, aunque para la mayoría de las industrias trae beneficios, para ésta es insostenible. En la Figura 2 se muestra la metodología experimental llevada a cabo para lograr los objetivos propuestos.

Figura 2. Diagrama de bloques de la metodología experimental.



Fuente: Autores.

2.1 COMPOSICIÓN DE LA MATERIA ALIMENTADA AL HORNO

La piedra caliza utilizada en el proceso tiene un contenido de CaCO_3 entre 90-95 %. Además, contiene $\text{Si}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, MgCO_3 en porcentaje en peso entre 0,5-1%, entre otras impurezas. Debido a la gran cantidad de componentes presentes en la piedra y la variación de sus fracciones másicas, aunque se extrae de la misma cantera, es imposible determinar la composición exacta de ésta y de la cal obtenida. Por esta razón y por facilidad, se asume normalmente [8,9,13] que la roca caliza es 100 % CaCO_3 . Del coque utilizado sólo se sabe que contiene como máximo 12 % p/p de cenizas. Los cálculos se harán asumiendo que el 88 % restante es carbono fijo.




Con relación al gas natural, los campos de extracción en la costa Atlántica son Arianna, Güepaje, La Creciente y Guajira, presenta un contenido de metano superior al 96 % mol/mol (ver anexos B y C) [14]. No se pudo obtener cuál de éstos provee el gas natural a Surtigas, empresa encargada de su distribución en Tolú Viejo, pero debido a que el contenido de metano es elevado, el resto de compuestos son en su mayoría hidrocarburos y la complejidad de los cálculos si se toma la composición exacta, se ha decidido asumir que la composición de gas natural es 100 % metano. Por otro lado, para este trabajo se asumió que la composición del aire alimentado al horno es 79 % de N_2 y 21 % de O_2 (v/v). Se es consciente de que en la costa el contenido de vapor de agua en el aire puede ser grande, pero en un intervalo de temperaturas entre 303 y 308 K y una humedad relativa entre el 90 y 100 % la humedad absoluta del aire se encuentra tan sólo entre 2 y 3 %.

Para este estudio se consideraron las siguientes aproximaciones: el funcionamiento horno es estable y continuo; las partículas de la fase sólida (piedra caliza, coque y cal) son esféricas y conservan dicha forma durante el proceso; las velocidades de descenso de los diferentes componentes sólidos son iguales y constantes; la fragmentación de las partículas sólidas se desprecia, razón por la

cual el número total de partículas no cambia. Además, la corriente gaseosa no arrastra partículas sólidas.

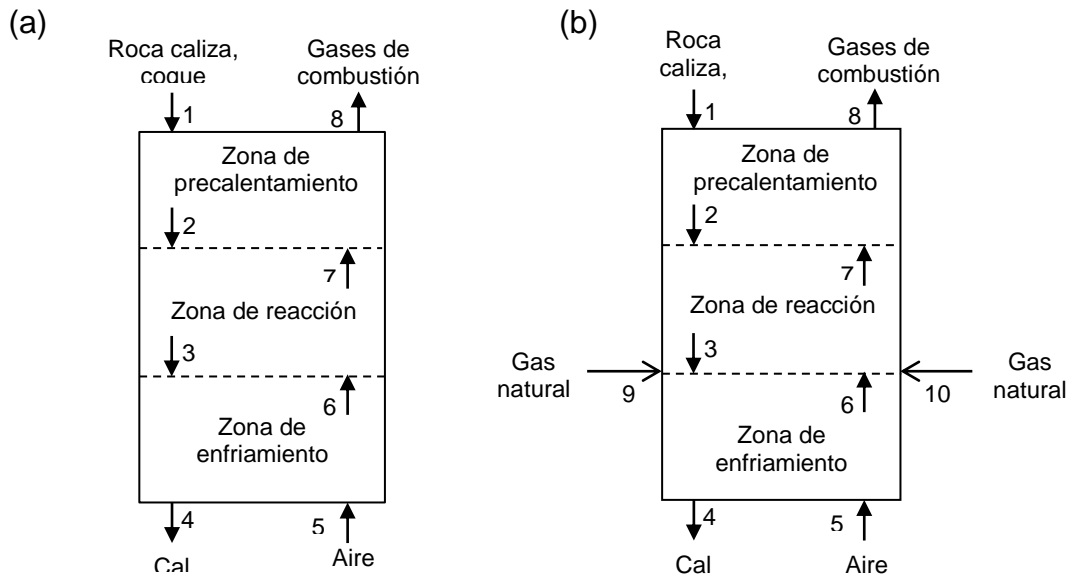
2.2 DESCRIPCIÓN DEL HORNO

El horno vertical está dividido en tres zonas delimitadas por planos horizontales imaginarios: zona de precalentamiento, zona de reacción y zona de enfriamiento, cada una con un propósito específico [5,9]:

-  Zona de precalentamiento. Es la zona donde se precalienta la carga sólida gracias al intercambio de calor entre ésta y el flujo ascendente de gases de combustión de salida del horno. El precalentamiento es necesario para evitar un choque térmico en la caliza, ya que éste produciría un óxido más denso [5].
-  Zona de reacción. En esta zona tienen lugar la combustión del combustible y la descomposición del carbonato de calcio.
-  Zona de enfriamiento. Es la zona donde se enfría la cal antes de ser descargada, recuperando de esta manera calor, que es utilizado para precalentar el aire que se dirige a la zona de reacción.

En la Figura 3 se muestra un diagrama del horno vertical para la calcinación de la roca caliza utilizando como combustibles coque y gas natural, donde m son los flujos másicos y T las temperaturas de las corrientes. Los subíndices p , q y gn se refieren a la piedra caliza, el coque y el gas natural respectivamente, y o , 1 , 2 y z indican las fracciones del horno: cima del horno, transición entre las zonas precalentamiento-reacción y reacción-enfriamiento y el fondo del horno, respectivamente. Además, las corrientes son: (a): $1 m_{po} T_{po} m_{qo} T_{qo}$; $2 m_{p1} T_{p1} m_{q1} T_{q1}$; $3 m_{p2} T_{p2} m_{q2} T_{q2} m_{l2} T_{l2}$; $4 m_{pz} T_{pz} m_{qz} T_{qz} m_{lz} T_{lz}$; $5 m_{az} T_{az}$; $6 m_{a2} T_{a2}$; $7 m_{g1} T_{g1}$; $8 m_{go} T_{go}$; (b) $1 m_{po} T_{po}$; $2 m_{p1} T_{p1}$; $3 m_{p2} T_{p2} m_{l2} T_{l2}$; $4 m_{pz} T_{pz} m_{lz} T_{lz}$; $5 m_{az} T_{az}$; $6 m_{a2} T_{a2}$; $7 m_{g1} T_{g1}$; $8 m_{go} T_{go}$; $9 m_{gn2} T_{gn2}$; $10 m_{gn2} T_{gn2}$.

Figura 3. Horno vertical para la calcinación de la roca caliza utilizando como combustible (a) coque y (b) gas natural.



Fuente: Autores.

2.3 BALANCES DE MASA Y ENERGÍA

2.3.1 Combustible coque.

2.3.1.1 Zona de precalentamiento. Para determinar los balances de masa se asumió que no se lleva a cabo ninguna reacción en esta zona, por lo que no hay cambio de masa de ninguna especie presente a lo largo de ésta ($dm_i/dz=0$). Para el balance de energía se tuvieron en cuenta los cambios en el calor aparente de las corrientes involucradas y la pérdida de calor por las paredes del horno. Se supuso además que no existen pérdidas de calor por radiación por las aperturas de entrada del horno. Por otro lado, si se asume que los sólidos no consumen ni transfieren calor en esta zona, el cambio de calor aparente de la roca caliza y el coque se debe únicamente al calor transferido por la corriente gaseosa.

2.3.1.2 Zona de reacción. En esta zona existe transformación de especies debido a las reacciones químicas involucradas. Por lo tanto, el cambio de masa respecto a la altura del horno está dado por las velocidades de las reacciones. Para el

balance de energía, el término de calor consumido en la evaporación del agua se consideró despreciable, ya que los sólidos llegan a esta zona a temperaturas superiores a 850 K; y se incluyó el término correspondiente al cambio del calor químico del coque en el proceso de combustión. El cambio de calor aparente en la roca caliza y la cal está dado por el calor que la corriente gaseosa le transfiere menos el calor que se consume durante la descomposición del carbonato de calcio; en el caso del coque, si se asume que todo el calor que se produce durante su combustión pasa a los gases, el cambio de calor aparente lo determina sólo el intercambio de calor gas-coque.

2.3.1.3 Zona de enfriamiento. En esta zona las ecuaciones de balance se determinan análogamente a la zona de precalentamiento.

2.3.2 Combustible gas natural. Para obtener los balances de masa y energía en cada zona del horno vertical cuando se utiliza el gas natural como combustible, se hace de forma análoga a los balances realizados para el combustible coque. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que: el gas natural es un combustible gaseoso que se alimenta por aperturas laterales al final de la zona de reacción (ver Figura 3b), y se mueve en contracorriente a la roca caliza y la cal.

Los balances de masa y energía para el uso de coque y gas natural, y el coeficiente de transferencia de calor [9] se muestran en los anexos D, E y F respectivamente.

2.4 CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN DE LA ROCA CALIZA

Para describir el comportamiento de la descomposición de la roca caliza por acción de calor se utilizó el modelo del núcleo sin reaccionar propuesto por Levenspiel [15-17]. Basado en este modelo, la velocidad del proceso de descomposición está controlada por cinco etapas: (1) Transferencia de calor desde la fuente de calor hasta la superficie de la piedra; (2) Transferencia de calor

desde la superficie exterior de la piedra hasta la superficie de reacción; (3) Cinética de la reacción química de producción de CaO; (4) Difusión de CO₂ desde la superficie de reacción hasta la superficie externa de la piedra; (5) Difusión de CO₂ desde la superficie externa de la piedra hacia el seno del gas [15-17].

Normalmente, se suele llevar a cabo una combinación de las resistencias más influyentes en el proceso estudiado. No obstante, si se asume que la distribución de calor y la composición del gas por área transversal del horno es homogénea y que, gracias a las altas temperaturas presentes durante la descomposición del carbonato de calcio, la difusión del CO₂ desde la superficie de la partícula a través de la corriente gaseosa es rápida, la primera y la última etapa pueden ser despreciadas. De este modo, en las ecuaciones 1 y 2 se muestra el cambio de la conversión de la reacción de descomposición de la roca caliza a medida que recorre el horno teniendo en cuenta las resistencias de las etapas 2, 3 y 4 [16,17]. La cinética de la reacción de descomposición del CaCO₃ se muestra en la ecuación 3 [18]:

$$\frac{dx_{rx1}}{dz} \cdot \left[\frac{C_{CO2p} \cdot \Delta H_{rx1}}{T_g - T_{in}} \cdot \frac{d_{po}^2}{24 \cdot k_l} \cdot 2 \cdot \left[(1 - x_{rx1})^{-\frac{1}{3}} - 1 \right] \cdot v_p \right] = 1 \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$\frac{dx_{rx1}}{dz} \cdot \left[\frac{C_{CO2p} \cdot cR_{CO2} \cdot T_{in}}{P_{eq} - P_g} \cdot \frac{d_{po}^2}{24 \cdot 630 \cdot \exp(-160000 \cdot R^{-1} \cdot T_{in}^{-1})} \cdot 2 \cdot \left[(1 - x_{rx1})^{-\frac{1}{3}} - 1 \right] + \frac{C_{CO2p} \cdot cR_{CO2} \cdot T_f}{P_{eq} - P_g} \cdot \frac{d_{po}}{2 \cdot k_{rx1}} \cdot \frac{1}{3} \cdot (1 - x_{rx1})^{-\frac{2}{3}} \right] \cdot v_p = 1 \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$r_{rx1} = 6,078 \cdot 10^7 \cdot \exp(-205000 \cdot R^{-1} \cdot T_{pin}^{-1}) \cdot (P_{eq} - P_{CO_2}) \cdot P_{eq}^{-1} \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde x_{rx1} es la conversión de la reacción 1, d_{po} es el diámetro de la piedra caliza [m], ΔH_{rx1} es el calor de la reacción 1 [J/mol], T_g es la temperatura del gas [K], T_{in} es la temperatura en la superficie de reacción de la roca caliza [K], k_l es la conductividad térmica de cal [W/m·K], cR_{CO_2} es la constante de los gases especial para el CO₂ (8.314/M_{CO2}) [J/kg·K], C_{CO2p} es la concentración en volumen de CO₂

en la roca caliza [mol/m^3], r_{rx1} es la velocidad de descomposición de la roca caliza [$\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$], P_{eq} es la presión de equilibrio [Pa], k_{rx1} es el coeficiente de la reacción 1 [m/s] y v_p es la velocidad a la que se mueve la roca caliza en el horno [m/s].

2.5 CINÉTICA DE LA COMBUSTIÓN DEL COQUE

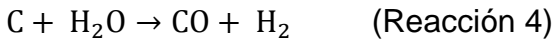
Se supone que el coque presenta despreciable porosidad y que se consume uniformemente en toda su superficie externa, por lo que su diámetro disminuye a medida que avanza la reacción hasta que la partícula finalmente desaparece. La velocidad de la reacción de combustión del coque (reacción 2) está controlada por la difusión del O_2 hasta la superficie del coque incandescente (ecuación 4) [19]:



$$r_{rx2} = (0,99 \cdot m_g \cdot \rho_g^{-1}) \cdot (d_q \cdot m_g \cdot \mu^{-1})^{-0,41} \cdot Sc^{-2/3} \cdot a_{s_q} \cdot C_{\text{O}_2} \quad (\text{Ecuación 4})$$

donde r_{rx2} es la velocidad de la reacción 2 [$\text{mol/m}^2\cdot\text{s}$], a_{s_q} es el área superficial del coque [m^2/m^3], C_{O_2} es la concentración de oxígeno en los gases [$\text{mol/m}^3\cdot\text{s}$], ρ_g es la densidad de la corriente gaseosa [kg/m^3], m_g es el flujo másico de la corriente gaseosa [$\text{kg/m}^3\cdot\text{s}$], d_q es el diámetro promedio de las partículas de coque en el lecho empacado [m] y Sc es el número de Schmidt (0,86).

Durante el consumo del coque se pueden presentar también las reacciones de gasificación por CO_2 (reacción 3) y por H_2O (reacción 4). No obstante, éstas no se tienen en cuenta para este estudio, debido a que se asume combustión completa y el agua que ingresa a la zona de reacción se considera despreciable. El agua puede ingresar a la zona de reacción por dos caminos: con los sólidos, pero como en la zona de precalentamiento se tienen temperaturas por encima del punto de evaporación del agua, ésta abandona el horno con los gases de combustión cerca de la entrada; o con el flujo de aire [19], pero se asume que éste está compuesto únicamente por oxígeno y nitrógeno. Las cinéticas de estas reacciones se presentan en los anexos G y H respectivamente.



El consumo de coque que ocurre de manera global durante el proceso de calcinación puede explicarse con el “modelo del núcleo sin reaccionar de tamaño decreciente”. Según este modelo, la velocidad del proceso de combustión va a estar determinado por tres etapas: (1) Transferencia de los reactantes gaseosos desde el seno del gas hasta la superficie del coque; (2) Cinética de la reacción química que lleva lugar en la superficie del coque; (3) Difusión del producto gaseoso desde la superficie externa del coque hasta el seno del gas [15]. Suponiendo que se agrega suficiente oxígeno en el horno para que se lleve a cabo el proceso de combustión; que la difusión de los reactivos y productos gaseosos es rápida debido a las altas temperaturas; y que las composiciones del gas son uniformes en el área transversal del horno, entonces las etapas 1 y 3 pueden ser despreciadas, siendo determinante para este proceso sólo la segunda. En la ecuación 6 se muestra la tasa de cambio del diámetro del coque a través de su recorrido por el horno:

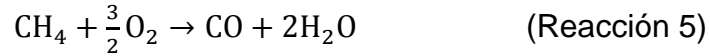
$$\frac{d(d_q)}{dz} = - \frac{r_{\text{rx2}} \cdot R_q}{6 \cdot v_q \cdot C_{\text{cf}}} \quad (\text{Ecuación 6})$$

donde d_q , C_{cf} y v_q son el diámetro [m], la concentración de carbono fijo [mol/m^3] y la velocidad [m/s] del coque respectivamente.

2.6 CINÉTICA DE LA COMBUSTIÓN DEL GAS NATURAL

El proceso cinético de la oxidación del metano incluye cerca de 250 reacciones elementales, por lo que es un fenómeno complejo para modelar [20]. A pesar de esto, existen modelos globales de la cinética de combustión del metano en los cuales se representan las tasas de formación y desaparición de las especies mayoritarias, tales como CH_4 , O_2 , CO , CO_2 y H_2O . Estos modelos tienen en

cuenta sólo las reacciones 5 y 6, cuyas velocidades de reacción vienen dadas por las ecuaciones 7 y 8 [21]:



$$r_{\text{rx5}} = 7,59 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-349189 \cdot \text{R}^{-1} \cdot \text{T}_g^{-1}) \cdot \text{C}_{\text{CH}_4}^{1,5} \quad (\text{Ecuación 7})$$

$$r_{\text{rx6}} = 1,05 \cdot 10^{27} \cdot \exp(-571532 \cdot \text{R}^{-1} \cdot \text{T}_g^{-1}) \cdot \text{C}_{\text{CO}}^{1,7} \quad (\text{Ecuación 8})$$

donde r_{rx5} y r_{rx6} están en $[\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}]$, T_g es la temperatura de la corriente gaseosa [K], C_{CH_4} y C_{CO} corresponden a la concentración de CH_4 y CO en la corriente gaseosa $[\text{mol}/\text{m}^3]$.

2.7 CAPACIDAD CALORÍFICA DE LAS CORRIENTES INVOLUCRADAS

La capacidad calorífica (C_p) de la roca caliza, la cal y los gases en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ se determinaron por la ecuación 9 [22], donde a, b, c y d son constantes específicas para cada sustancia (ver anexo I). Por otro lado, asumiendo que el coque utilizado para la calcinación está compuesto solamente por carbono fijo (cf), cenizas y agua, su capacidad calorífica se halla con la ecuación 10 [23]:

$$\text{C}_{p_j} = (a + b \cdot \text{T}_j + c \cdot \text{T}_j^2 + d \cdot \text{T}_j^{-2}) \cdot 8,314472 \cdot \text{M}_j^{-1} \quad (\text{Ecuación 9})$$

$$\begin{aligned} \text{C}_{p_q} = & (-334 + 4410 \cdot 10^{-3} \cdot \text{T}_q - 3160 \cdot 10^{-6} \cdot \text{T}_q^2 + 1010 \cdot 10^{-9} \cdot \text{T}_q^3 - 119 \cdot 10^{-12} \cdot \\ & \text{T}_q^4) \cdot y_{\text{cf}} + (753,12 \cdot \text{T}_q + 0,326) \cdot y_{\text{cenizas}} + \text{C}_{p_{\text{agua}}} \cdot y_{\text{humedad}} \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 10})$$

donde y hace referencia a la fracción másica. Cabe resaltar que la capacidad calorífica de la humedad se determina como si esta fuera agua.

2.8 VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS GASES

Debido al gran rango de temperaturas que se presenta en el horno (300-1300 K aproximadamente), es importante tener en cuenta su influencia en la variación de propiedades como la viscosidad y la conductividad. Para ambos parámetros se tomaron datos experimentales a diferentes temperaturas [24] y mediante ajuste matemático se encontró una función que describiera su comportamiento (ver anexo J y K). La variación de la densidad con la temperatura también se tuvo en cuenta mediante una correlación encontrada en el trabajo “Dynamic process simulation of limestone calcination in normal shaft kilns” [9] (anexo F).

2.9 FRACCIÓN HUECA

Para hallar la fracción hueca en el horno se debe tener en cuenta que se asume que la cama está compuesta por partículas esféricas ubicadas al azar. Además, en la zona de reacción, las partículas de la roca caliza-cal y el coque tienen diferentes tamaños. La fracción hueca se determinó entonces por la ecuación 11 [25]. En el caso del uso de gas natural, el único material sólido en el horno es la roca caliza-cal, por lo cual la fracción hueca se determina con la ecuación 12. Este valor se mantiene constante a cualquier altura del horno.

$$E = \frac{1}{1 + \frac{R_p^2}{R_q^2} \cdot \frac{N_p}{N_q}} \cdot \left[0,383 + \frac{0,254 (d_t/d_q)^{-0,923}}{[0,723(d_t/d_q) - 1]^{0,5}} \right] + \frac{1}{1 + \frac{R_q^2}{R_p^2} \cdot \frac{N_q}{N_p}} \cdot \left[0,383 + \frac{0,254 (d_t/d_p)^{-0,923}}{[0,723(d_t/d_p) - 1]^{0,5}} \right] \quad (\text{Ecuación 11})$$

$$E = 0,383 + 0,254 (d_t/d_p)^{-0,923} \cdot \frac{1}{[0,723(d_t/d_p) - 1]^{0,5}} \quad (\text{Ecuación 12})$$

2.10 SIMULACIÓN

Las principales variables que afectan a la velocidad de descomposición de la roca caliza son: las propiedades de la roca (que no se pueden modificar), la distribución

del tamaño de partícula, el perfil de temperatura en la zona de reacción, y la velocidad de intercambio de calor entre los gases y las partículas [1]. Éstas se ven afectadas principalmente por tres variables que se pueden manipular: el exceso de aire y de combustible y el diámetro de partícula, que influyen a su vez en la velocidad de movimiento de los sólidos y los gases. Por esta razón, una vez obtenido el modelo que representa la calcinación de la roca caliza, se realizó la simulación del proceso con el fin de observar la influencia de dichas variables. Para ello se tomaron diferentes valores de éstas y se observaron los perfiles de temperatura y conversión en el horno. Otras relaciones complementarias para la simulación se muestran en el anexo F.

2.11 OPTIMIZACIÓN

Conscientes de que los mayores costos de este proceso son los energéticos, se buscó minimizar las pérdidas de calor debidas al calor que sale del horno con la corriente de los gases de combustión y de la cal producida. Esto disminuye la cantidad de combustible necesario y optimiza el uso de éste en la calcinación de roca caliza. Cabe destacar que en este estudio no se tiene en cuenta las pérdidas por la sobrecalcinación del óxido de calcio. Por esta razón, al maximizar la cantidad de calor utilizada en la descomposición, este calor es consumido completamente para la producción de cal. La optimización se realizó en Matlab con el “optimization toolbox” usando el solver “fmincon”. En la ecuación 13 se muestra la función objetivo utilizada para la optimización.

$$\min Z = m_{go} \cdot C_{p_g} \cdot T_{go} + m_{lz} \cdot C_{p_l} \cdot T_{lz} - m_{po} \cdot x_{rx1} \cdot H_{rx1} / M_{Ca} \quad (\text{Ecuación 14})$$

Se agregó la restricción que asegura que el diámetro de partícula sea mayor o igual a 0.06 m, debido a que si es muy pequeño se sobrecalcinaría por el bajo control de temperaturas en el horno [6].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SIMULACIÓN: EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

El objetivo de la simulación fue observar la influencia de diferentes variables en el proceso de calcinación de la roca caliza en cada una de las zonas del horno. Para determinar dicha influencia se graficaron los perfiles de temperatura y conversión con respecto a la longitud de las zonas (z_p , z_r y z_e para precalentamiento, reacción y enfriamiento respectivamente) para diferentes valores de las variables analizadas. Para tal fin, se utilizaron condiciones de operación encontradas en la literatura [13] y se variaron para poder observar su efecto en la recuperación de calor y la conversión de la roca caliza, por lo cual no deben ser considerados como óptimos. Así mismo, en esta sección no se hacen comparaciones entre los resultados obtenidos para el gas natural y el coque. Además, las condiciones de temperatura y conversión en los extremos de las zonas no corresponden necesariamente a los encontrados en las zonas adyacentes. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

3.1.1 Combustible coque.

3.1.1.1 Exceso de aire. En la Figura 4 se muestra la influencia del exceso de aire en la recuperación de calor (perfil de temperaturas) y la conversión de la reacción de descomposición de la roca caliza en las zonas de precalentamiento, reacción y enfriamiento. Para esto, se utilizaron valores de esta variable entre 0,0 y 0,4, aunque en la figura se presentan aquellas en las que se puede observar más claramente la influencia. Cabe aclarar que el perfil de temperatura del coque es similar al de la roca caliza por lo que en la mayoría de los casos se consideró irrelevante incluirlo en el documento. También se debe tener en cuenta que al aumentar el exceso de aire incrementa la velocidad de movimiento de la corriente gaseosa.

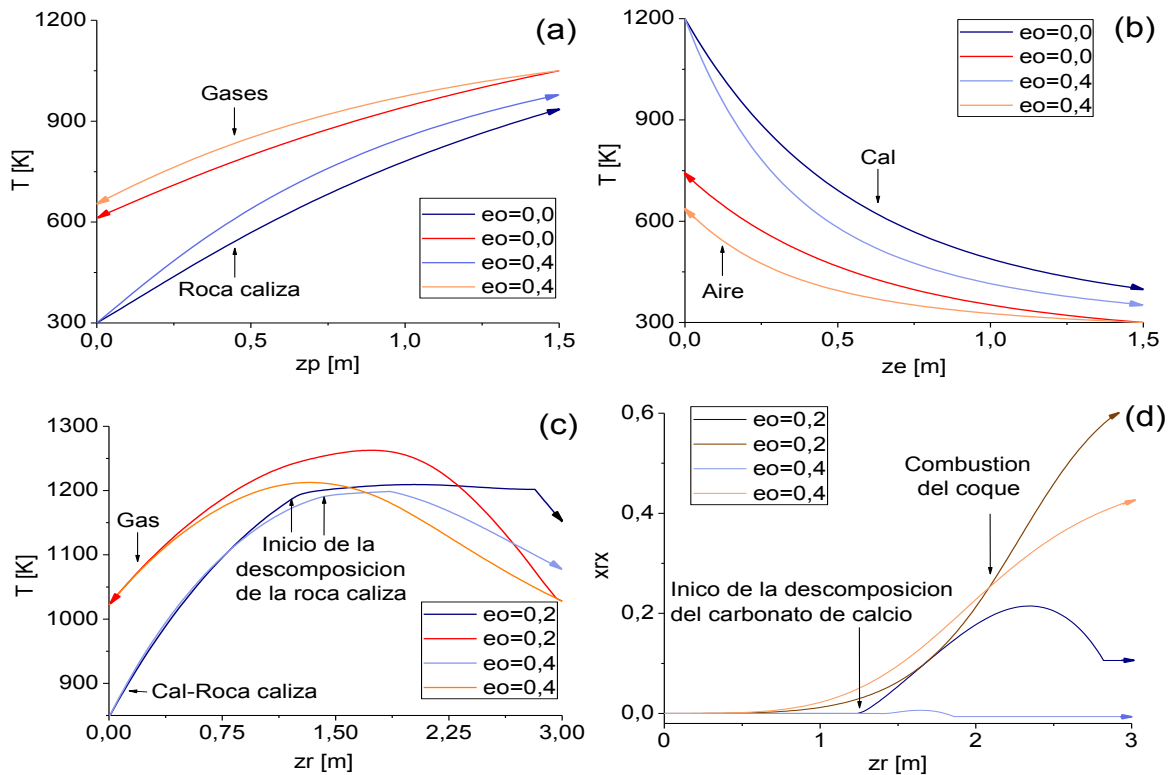
Cuando aumenta el exceso de aire la roca caliza se calienta más rápidamente, por lo que la zona de precalentamiento tiene menor longitud (Figura 3a). Esto es debido a que entre mayor flujo másico de gas ingrese a esta zona a una temperatura determinada (1200 K en este caso), más calor lleva consigo para intercambiar con la roca caliza, además de que favorece la transferencia de calor por convección gas-sólido. Sin embargo, cuando aumenta el exceso de aire, mayor masa de gases de combustión abandonan la zona de precalentamiento a temperaturas más altas. Esto no es deseable en el proceso, pues se pierde gran porcentaje de calor con esta corriente, requiriendo mayor cantidad de combustible inicial. Esto parece diferir con resultados presentados en trabajos como el publicado por Yi Zheng-Ming et al [26] según el cual, a mayor exceso de aire, la longitud de la zona de precalentamiento aumenta. Esto es cierto, si ingresa la misma cantidad de calor a la zona, es decir, al aumentar el exceso de aire, ingresa la corriente gaseosa a menor temperatura.

En la zona de enfriamiento (Figura 4b), al igual que en la de precalentamiento, el aumento del exceso de aire beneficia la velocidad de transferencia de calor y, por lo tanto, la cal se enfría más rápidamente, pero el aire ingresa a la zona de reacción a menor temperatura. Aunque difiere con la zona de precalentamiento en que el exceso de aire favorece la recuperación de calor, debido a que la corriente gaseosa no sale del horno, si no que lleva ese calor directamente a la zona de reacción.

La temperatura de ignición del coque varía dependiendo de sus propiedades, por lo cual es difícil determinarla. Sin embargo, se encontraron en la literatura valores que oscilan entre 850-1023 K [27]. Por esta razón, se asume que la zona de reacción empieza cuando el coque alcanza los 850 K aproximadamente, aunque a esta temperatura la velocidad de combustión es muy baja (figuras 4c y 4d). En consecuencia, la roca caliza ingresa a la zona de reacción a una temperatura inferior a su temperatura de descomposición y en la primera parte de esta zona el

cambio de calor en la roca se da sólo por el calor que le transfiera la corriente gaseosa.

Figura 4. Perfil de temperaturas y conversión para diferentes valores de exceso de aire (combustible coque).



Fuente: Autores.

Cuando la roca caliza alcanza su temperatura de descomposición, ésta se mantiene relativamente constante mientras la reacción se lleve a cabo. Esto se debe a que bajo las condiciones estudiadas el calor que se le está transfiriendo a la roca se gasta prácticamente en su totalidad en su descomposición. En la literatura [9,13,26], normalmente se aprecia una curva en lugar de la línea casi horizontal, la cual se presenta cuando se agrega inicialmente más calor del utilizado en la descomposición, por lo que se observa un aumento de temperatura, que a medida que se agota el combustible y se agrega menor flujo de calor, disminuye hasta que la temperatura es inferior a la de descomposición. Sin

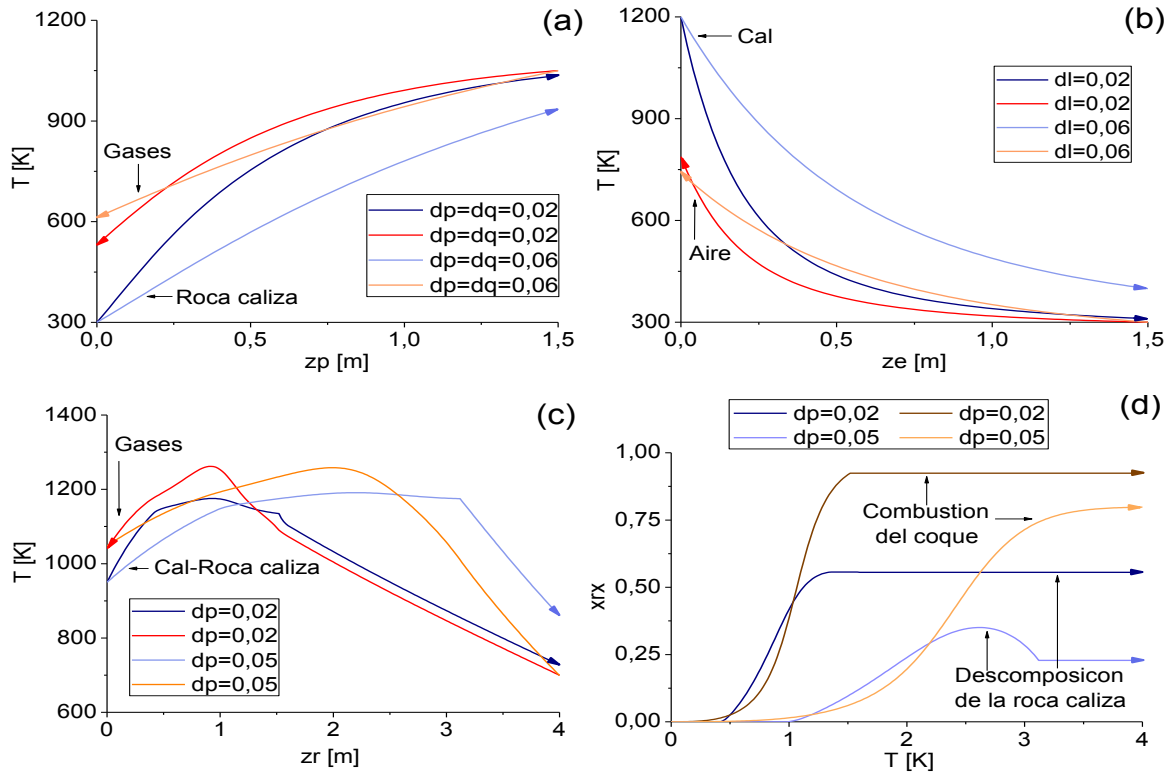
embargo, desde nuestro punto de vista, es mejor lo obtenido en nuestros resultados, pues temperaturas excesivas en la superficie podría aumentar la sobrecalcinación y sinterización.

También se puede observar el efecto de la recarbonatación de la cal, debido a que no se transfiere a la roca caliza el calor suficiente para que la presión interna de CO_2 supere la presión de éste en la superficie de la roca y, por lo tanto, desplaza la reacción 1 en sentido contrario hacia la producción de CaCO_3 (Figura 4d). Se debe tener en cuenta que la descomposición de la roca caliza y su recarbonatación se dan por el gradiente de presiones del dióxido de carbono interna y externamente, por lo que finalmente, cuando el gradiente desaparece la conversión se mantiene constante.

Con relación al efecto del exceso de aire, se puede observar que, aproximadamente en el primer metro de longitud de la zona de reacción, cuanto mayor es esta variable, la roca caliza se calienta más rápido. Así mismo, dicho exceso de aire en la zona de reacción favorece la velocidad de combustión del coque en la primera parte de la zona (hasta aproximadamente 2,25 m). Esta influencia positiva no se observa en la última parte de la longitud del horno, debido a que la gran mayoría de calor producido en la combustión pasa a la corriente gaseosa y de ésta se transfiere a la roca caliza y al coque. De esta manera, mayor flujo volumétrico de gas disminuye la cantidad de calor transferido al coque y a la roca caliza porque el calor de combustión debe distribuirse en una mayor masa de gas. Este hecho disminuye el gradiente de temperaturas y, por lo tanto, disminuye la conversión de las reacciones involucradas.

3.1.1.2 Diámetro de partícula. En la Figura 5 se muestra el efecto del diámetro de la roca caliza y el coque en la recuperación de calor y la conversión de la reacción de descomposición de la roca caliza en las zonas de precalentamiento, reacción y enfriamiento del horno. Estos diámetros se variaron en el rango 0,02-0,06 m.

Figura 5. Perfil de temperaturas y conversión para diferentes valores de diámetro de roca caliza y el coque (combustible coque).



Fuente: Autores.

Menor diámetro de partícula beneficia la transferencia de calor gas-sólido debido a que proporciona mayor área de contacto entre estos, razón por la cual, entre menor sea el diámetro de la roca caliza y el coque ingresados al horno, más rápido se calientan en la zona de precalentamiento y se enfría la cal en la zona de enfriamiento (figuras 5a y 5b). Sin embargo, respecto a la temperatura del gas, se observa que la corriente gaseosa se enfría más rápidamente en la primera parte de su recorrido a medida que el diámetro de la piedra aumenta. Esto se debe muy probablemente a la variación del gradiente de temperatura. La transferencia de calor del gas a la roca caliza ocurre mientras exista un gradiente de temperatura entre estos. Al principio de la zona de reacción la roca caliza de $d_p=0,02$ se calienta tan rápido que, cuando llega al final de esta zona, el gradiente de temperaturas entre ésta y el gas es pequeño, trayendo como consecuencia un

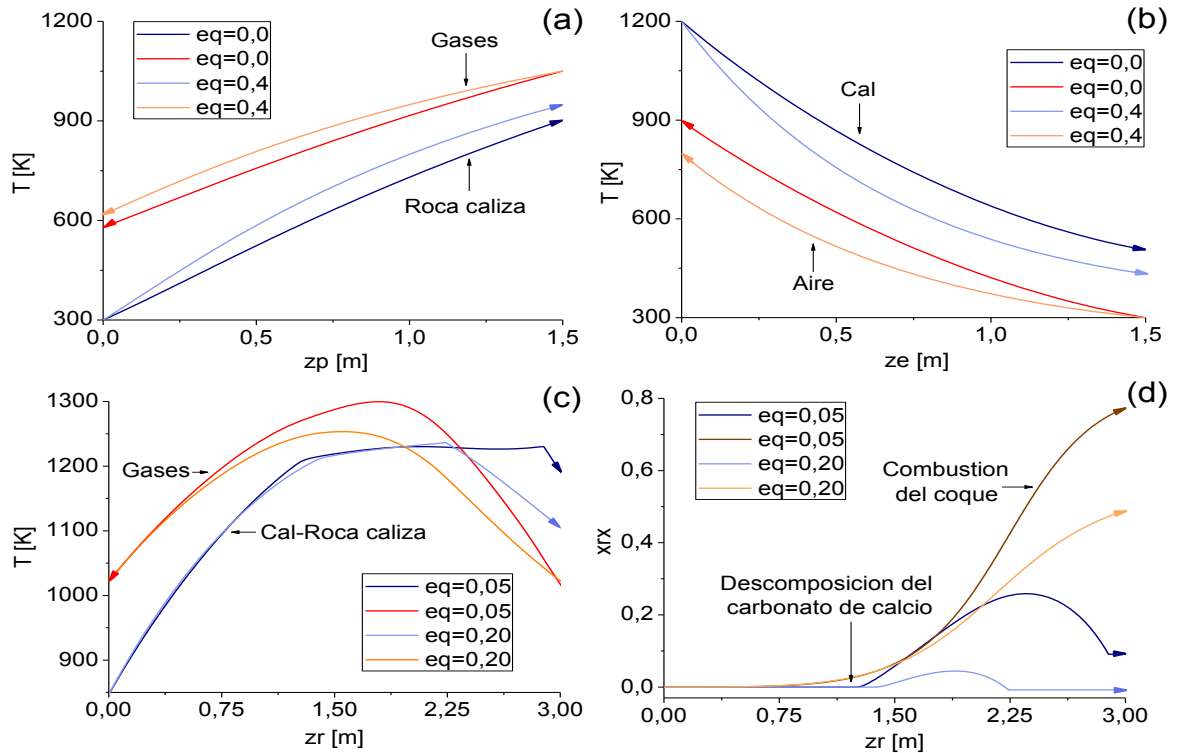
cambio lento de temperatura en el gas. Por el contrario, al final de la trayectoria la corriente gaseosa se enfría más rápidamente a menor diámetro. En la zona de enfriamiento se observa algo similar.

La descomposición de la roca caliza y la combustión del coque se produce más rápidamente (menor longitud del horno necesaria), alcanzando valores mayores a medida que el diámetro de éstos disminuye, tal como se ha publicado en la literatura [1,28,29] (Figura 5e). Esto se debe a que entre menor sea el diámetro mayor es el área superficial, y por lo tanto la transferencia de calor. Además, el menor diámetro en la roca caliza facilita el escape del CO_2 de la estructura de la roca, requiriéndose menores temperaturas para la descomposición (Figura 5f).

3.1.1.3 Exceso de coque. En la Figura 6 se muestra el efecto del exceso de coque entre el rango 0-0,4 en la recuperación de calor y la conversión de la reacción de descomposición de la roca caliza en las diferentes zonas del horno.

Se determinó la cantidad de coque necesario para la calcinación completa de la roca caliza a partir de los calores de reacción y las relaciones estequiométricas, por lo que, no se tuvo en cuenta el calor que absorbe la corriente gaseosa. Por esta razón, se debe agregar aunque sea un pequeño exceso de coque que cubra este efecto al igual que las pérdidas de calor producido. Se debe aclarar que, con el exceso de coque, no varía el flujo másico de roca caliza para evitar variaciones notables en el flujo de cal producida, en consecuencia la velocidad a la que se mueven los sólidos aumenta al aumentar el flujo de coque. Además, es importante tener en cuenta que al agregar más combustible aumenta también el flujo másico de aire, ya que es necesario más oxígeno para la combustión completa del coque. Es por esto que en este análisis se deben tener en cuenta no sólo la influencia del aumento del flujo másico del coque, sino también el efecto que se produce cuando se agrega mayor cantidad de aire.

Figura 6. Perfil de temperaturas y conversión para diferentes valores de exceso de coque (combustible coque).



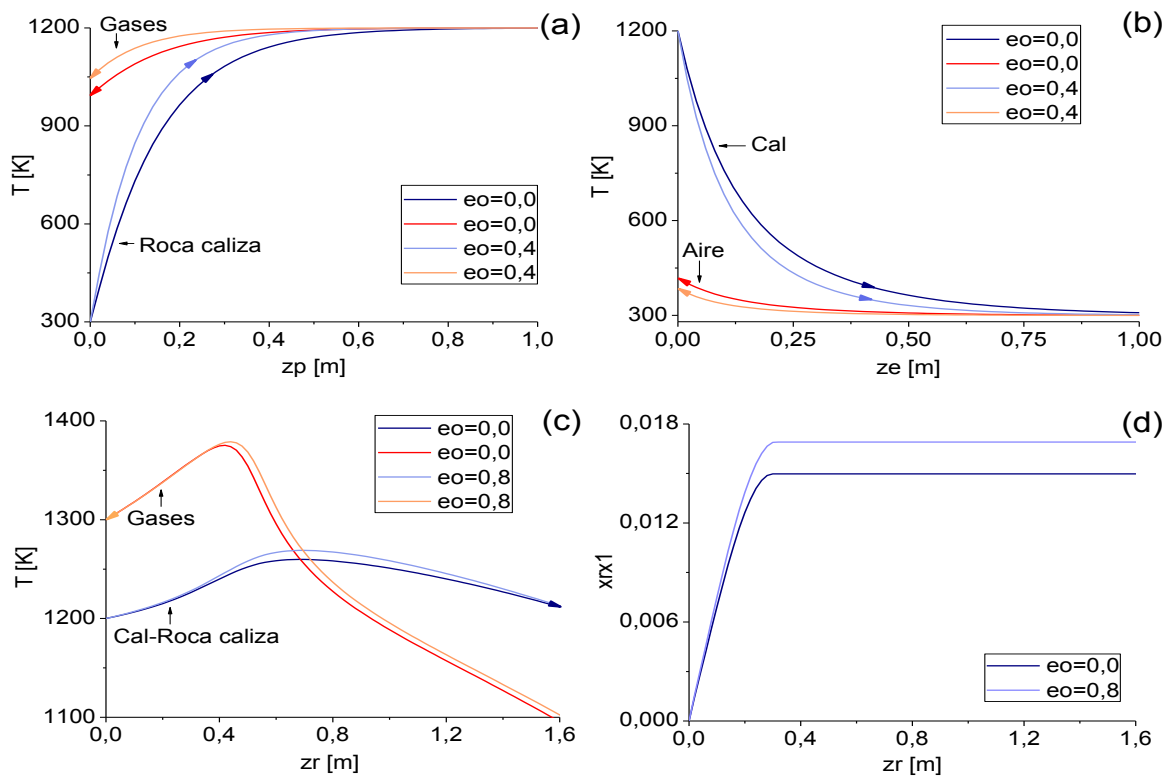
Fuente: Autores.

En las zonas de precalentamiento y enfriamiento, al aumentar el flujo másico de coque, la roca caliza se calienta más rápidamente y la cal se enfría en menor tiempo (figuras 6a y 6b). Esto se atribuye principalmente a la influencia del aumento del flujo másico del aire. Adicionalmente, se debe tener en cuenta la influencia del aumento de la velocidad de los sólidos: entre más lento se muevan las corrientes y más largo sea la zona de reacción, mayor es el calor transferido de la corriente gaseosa a la sólida.

Mayor exceso de coque desfavorece la conversión de las reacciones de descomposición de la roca caliza y de combustión del coque debido a que las rocas permanecerán menor tiempo en el horno porque se mueven más rápidamente y por el efecto del mayor flujo másico de gases (figuras 6c y 6d).

3.1.2 Combustible gas natural. En las figuras 7, 8 y 9 se muestra el efecto del exceso de aire, el diámetro de la roca caliza y el exceso de gas natural, respectivamente, alimentado al horno en la recuperación de calor y la conversión de la reacción de descomposición de la roca caliza en las diferentes zonas del horno. Estas variables se variaron en el mismo rango utilizado para el coque y, de igual manera, se presentan las gráficas en las que se puede observar más claramente su influencia.

Figura 7. Perfil de temperaturas y conversión para diferentes valores de exceso de aire (combustible gas natural).

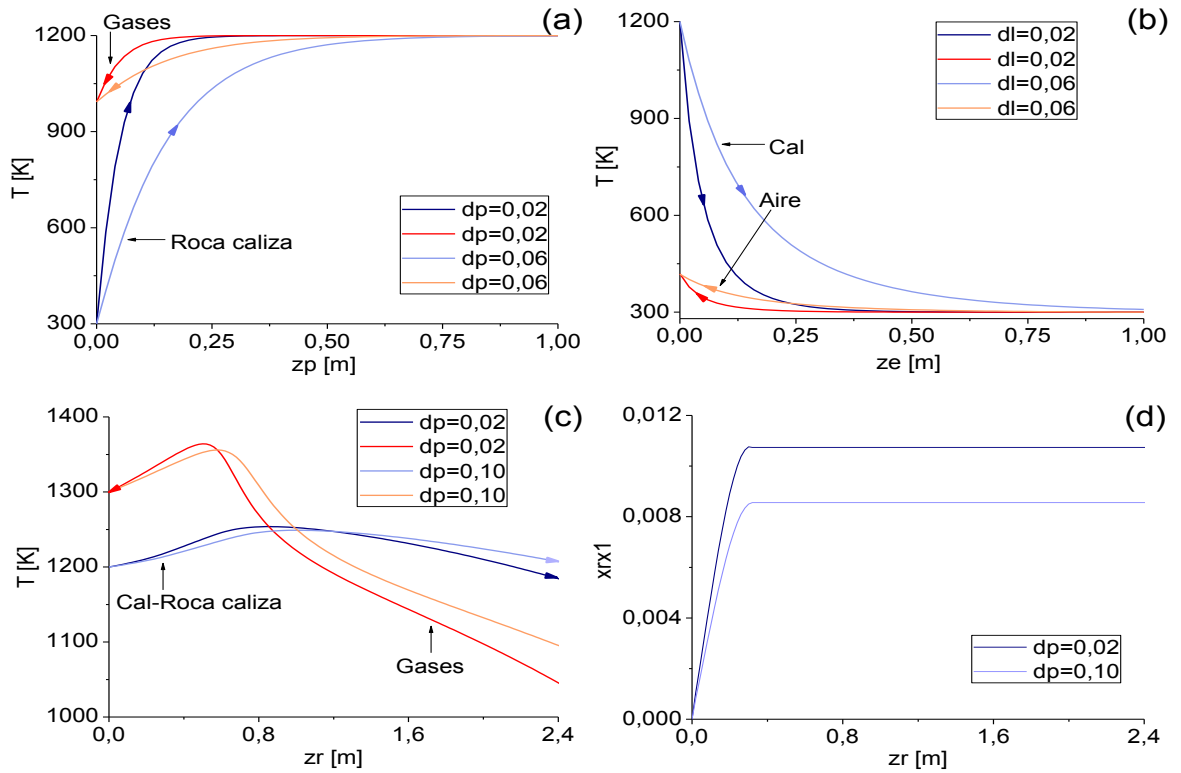


Fuente: Autores.

El exceso de aire y el diámetro de partícula tienen el mismo efecto para el coque y el gas natural (figuras 7 y 8). Aunque, para el gas natural, la zona de reacción comienza cuando la roca caliza alcanza su temperatura de descomposición

asumiendo que en la parte del horno donde empieza esta zona la cantidad de metano es despreciable.

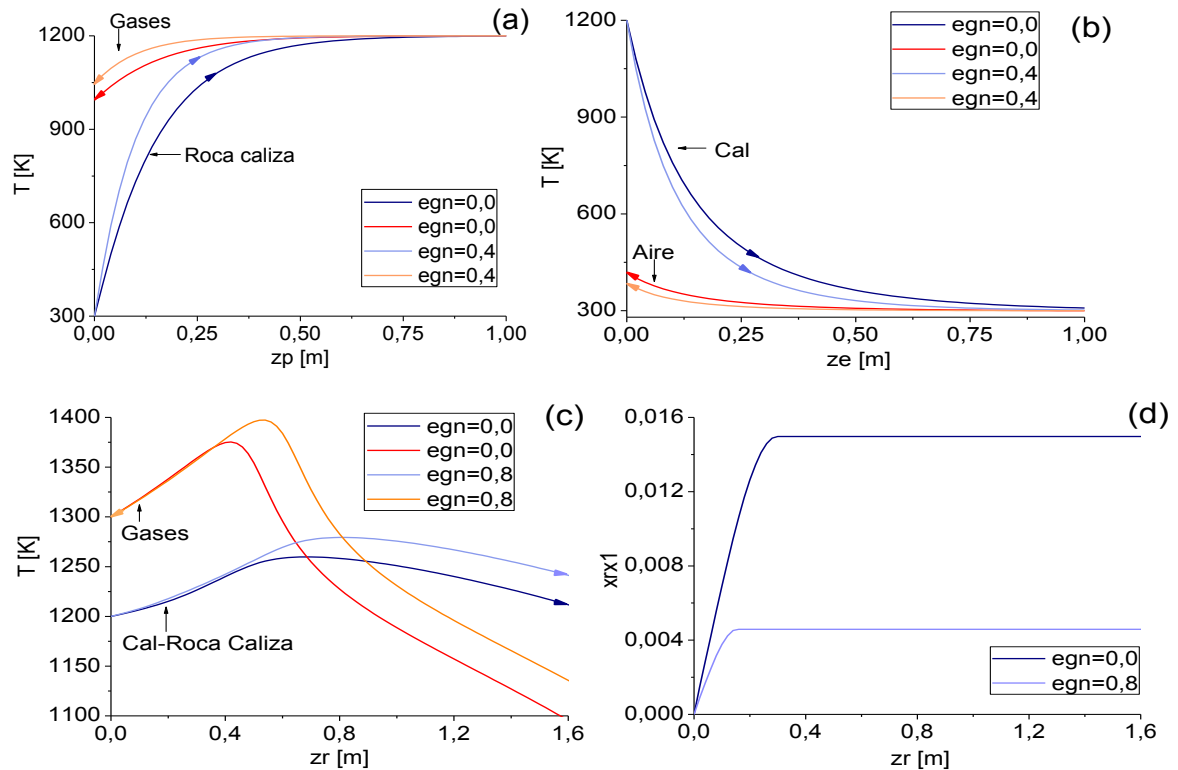
Figura 8. Perfil de temperaturas y conversión para diferentes valores de diámetro de partículas (combustible gas natural).



Fuente: Autores.

El efecto del aumento del flujo másico de gas natural alimentado al horno es similar a la influencia del exceso de aire (Figura 9), debido a que el combustible es gaseoso y que al agregar más combustible el flujo másico de aire alimentado debe aumentar.

Figura 9. Perfil de temperaturas y conversión para diferentes valores de exceso de gas natural (combustible gas natural).



Fuente: Autores.

3.2 OPTIMIZACIÓN

Los valores óptimos de las variables estudiadas se muestran en la Tabla 1 para el coque y el gas natural. En la tabla 2, se presentan las temperaturas de salida y los flujos másicos de entrada y salida, obtenidos con los valores óptimos, utilizando coque y gas natural respectivamente.

En los resultados obtenidos se observa claramente que la capacidad de producción de cal (m_{lz}) aumenta en un 35% aproximadamente, y disminuye el flujo másico de coque (m_{qo}) necesario cuando se optimizan las variables de operación respecto a las condiciones utilizadas actualmente (Tabla 2). Esto se debe principalmente al mayor tamaño de partícula utilizado en la empresa (0,075 – 0,1 m) comparado con el óptimo determinado (0,06 m) y la alta distribución de estos,

que hace necesario mayores temperaturas en la zona de reacción. El flujo de aire a la entrada del horno también tiene una influencia importante como fue discutido en la sección anterior.

Tabla 1. Valores óptimos de las variables de estudiadas.

Coque		Gas natural	
Variable	Valor óptimo	Variable	Valor óptimo
eo	0,099	Eo	0,084
eq	0,110	Egn	0,125
dp=dqo	0,060	Dp	0,060

Fuente: Autores.

Tabla 2. Temperaturas de salida y flujos máxicos de entrada y salida en la empresa y para los valores óptimos de coque y gas natural.

	T_{go} [K]	m_{qo}/m_{gn} [kg/s]	m_{po} [kg/s]	m_{lz} [kg/s]	T_{lz} [K]
Empresa (coque)	-	0,1000	1,0400	0,5200	-
Optimización (coque)	504	0,0767	1,3207	0,7023	395
Optimización (gas natural)	480	0,2997	1,5184	0,8503	377

Fuente: Autores.

Por otro lado, con el uso de gas natural, la capacidad del horno de producción de cal aumenta aún más (63,5% aproximadamente) con respecto al original (Tabla 2). Esto es debido al menor volumen ocupado por el combustible en el horno. Sin embargo, se observa que a pesar del mayor calor de reacción del gas natural respecto al coque, para este último se requiere menor exceso de combustible. Esto se debe principalmente a que para el proceso de combustión de gas natural se requiere el doble de flujo molar de oxígeno del que era necesario con el coque para reaccionar con el metano. Así mismo, durante la combustión del metano, por


cada mol de éste que reacciona se producen 2 moles de agua, que debido a las altas temperaturas del horno están en fase gaseosa. Este hecho da lugar a fenómenos similares a los que se tienen al agregar exceso de aire, pues el flujo másico de la corriente gaseosa aumenta respecto al coque. No obstante, se debe tener en cuenta que el 12% del coque es ceniza que se agrega a la cal como impureza, disminuyendo la calidad de ésta. El gas natural, por su parte, no agrega impurezas al óxido de calcio obtenido, por lo que se recomienda su uso.


La validación del modelo no se pudo realizar por varias razones: en la empresa no hay control de algunas variables del proceso necesarias para la validación del modelo, como son la temperatura de la cal y los gases de combustión a la salida, y el flujo de aire que ingresa al horno. Además, no se logró conseguir estos datos de otras empresas pues son privados; en la literatura se encontraron modelos que presentan los resultados obtenidos, sin embargo, no se puede realizar la validación con estos modelos debido a que no se conoce su precisión y a que por la gran cantidad de suposiciones realizadas, no se sabe qué tanto difieren de la realidad. No obstante, se considera que los resultados obtenidos son coherentes y consistentes con los que se muestran en la literatura y con lo que se esperaba.


4. CONCLUSIONES

- 🖨 La optimización del proceso de calcinación de roca caliza trae grandes beneficios para el productor y el consumidor entre las que se encuentran la mayor capacidad de producción, mejor calidad de la cal y la menor cantidad de combustible necesario para el proceso.
- 🖨 El gas natural produce mejores resultados en la producción de cal respecto al coque ya que aumenta la capacidad de producción de óxido de calcio y no agrega cenizas a la cal. Sin embargo, cuando se utiliza gas natural, la recuperación de calor es menor debido al mayor flujo másico de gases de combustión que abandonan el horno.
- 🖨 Se debe ingresar al horno la menor cantidad de aire posible que garantice la completa combustión del combustible para maximizar el flujo de calor de la corriente gaseosa a los sólidos y, por lo tanto, la recuperación de calor.
- 🖨 El flujo de combustible debe ser lo más bajo posible no sólo por el incremento en los precios de producción, sino que trae consecuencias como la menor recuperación de calor y disminución de la conversión debido al aumento de la velocidad de las corrientes.
- 🖨 El diámetro de la roca caliza (y el coque) debe ser homogéneo y pequeño para maximizar la recuperación de calor y la conversión de la reacción de descomposición de la roca caliza y minimizar el efecto de sobrecalcinación y no calcinados. Sin embargo, el productor debe tener en cuenta el sistema de control de temperatura que tiene, ya que si el diámetro es muy pequeño y no se tiene un control adecuado, se podría obtener un óxido de calcio poco reactivo.

5. RECOMENDACIONES

-  Diferentes autores han coincidido en el hecho de que la estructura interna de la roca caliza tiene una gran influencia en su temperatura de descomposición [1,5,28], por lo que se recomienda a los productores de cal hacer un estudio más detallado del proceso teniendo en cuenta las propiedades de la materia prima disponible, para obtener mejores resultados y valores más cercanos a los óptimos, ya que como se ha mostrado hasta el momento, aunque esto ocasiona un costo adicional inicialmente, se recuperará rápidamente por la disminución de los costos de producción, el aumento de la capacidad y la calidad de la cal obtenida.

-  Se recomienda alimentar al horno rocas calizas de igual tamaño, no sólo para aumentar la fracción hueca y con ella la transferencia, sino disminuir el porcentaje de sobrecalcinados y no calcinados, disminuyendo así la pérdida de calor. Se entiende que debido a la maquinaria utilizada en el proceso de trituración es muy difícil obtener rocas de un mismo tamaño. Sin embargo, utilizando una serie de tamices se podrían separar aquellas que difieren mucho del tamaño óptimo y utilizarlas para otras aplicaciones tales como agregados de concreto y arena.

-  Se recomienda, hacer mediciones de las variables de entrada y salida del proceso, así como de algunos parámetros necesarios para la validación del modelo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] RAMAKRISHNAN A, et al. Lime calcination. En: WANG L. and HUNG Y. Handbook environmental engineering: Advanced physicochemical treatment. New Jersey: Humana Press, 2007. p. 611-634.

[2] GODOY O., MENDOZA J. y MAJANO A. Investigación de las características de los morteros de mampostería a base de cal-cemento portland. Trabajo de grado Ingeniero Civil. San Miguel: Universidad de Oriente. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. 2006. 76 p.

[3] MCNALLY G. H. Soil and Rock Construction Materials. London: Spon Press, 1998. 416 p.

[4] KLEIN C. y HURLBUT C. Manual de mineralogía: Basado en la obra de J. D. Dana. 4 ed. Barcelona: Editorial Reverté, S. A., 1997. 679 p.

[5] BOYNTON R. Chemistry and technology of lime and limestone. New York: Interscience Publishers, 1966. 520 p.

[6] HASSIBI M. An overview of lime slaking and factors that affect the process. En: 3rd International Sorbalit Symposium. New Orleans. 1999. 20 p.

[7] BEALL C. Masonry Design and Detailing: For Architects and Contractors. 5 ed. Black Lick: McGraw-Hill Professional Publishing, 2004. 674 p.

[8] WALMSLEY M.R. and MOFFAT W. Understanding lime calcination kinetics for energy cost reduction scientific. En: Appita conference (59: 16-19, may, 2006: Auckland, New Zealand). Auckland: Peer reviewed scientific, 2006. p. 210-218.

- [9] BES A. Dynamic process simulation of limestone calcination in normal shaft kilns. Doctor engineer. Magdeburg: Otto-von-Guericke University. Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik. 2006. 118 p.
- [10] OCHOA P., SAGASTUME A., et al. Cleaner production in a small lime factory by means of process control. En: Journal of cleaner production. 2010. Vol. 18, N° 12, p. 1171-1176.
- [11] BEACH Robert, BULLOCK Michelle, et al. Lime production: Industry profile. Reporte final. Research triangle institute, 2000. 85 p.
- [12] MOKHATAB S., POE W. and SPEIGHT J. Handbook of natural gas transmission and processing: volume 5. En: Handbook of natural gas transmission and processing. United Kingdom: Elsevier Science and Technology, 2006, p. 485-504.
- [13] BURKIN M. and SHAGAPOV V. Theoretical modeling of simultaneous processes of coke burning and limestone decomposition in a furnace. En: Combustion, explosion and shock waves. 2008. Vol. 44, n° 1, p. 55-63.
- [14] ECOPETROL. Campos de producción de gas natural [online]. [citado 20 de octubre de 2012]. Disponible en internet: <<http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=210&conID=36624>>.
- [15] LEVENSPIEL O. Chemical reaction engineering. 3 ed. New York: John Wiley and Sons, 1999. 668 p.
- [16] CHENG C. and SPECHT E. Reaction rate coefficients in decomposition of lumpy limestone of different origin. En: Thermochemica acta. 2006. Vol. 449, p. 8-15.

- [17] SPECHT E. and DO D. Determination of reaction coefficient, thermal conductivity and pore diffusivity in decomposition of limestone of different origin. En: Proceeding of the world congress on engineering and computer science. 2011. Vol. II.
- [18] GILOT P. and STANMORE B. R. Review - calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. En: Fuel processing technology. 2005. Vol. 86, p. 1707-1743.
- [19] ARISTIZÁBAL R., MEJÍA H. y et al. Modelo matemático para los fenómenos de combustión en un horno de cubilote. En: Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquía. 2006. no. 36, p. 70-84.
- [20] YUNGSTER S. and RABINOWITZ M. Numerical study of shock-induced combustion in methane-air mixtures. En: Joint propulsion conference and exhibit cosponsored by the AIAA, SAE, ASME, and ASEE (29: 28-30, june: Monterey, California). Monterey: NASA ICOMP. 1993. 13 p.
- [21] BIDI M., HOSSEINI R. and NORABI M.R.H. Numerical analysis of methane-air combustion considering radiation effect. En: Energy conversion and management. 2008. Vol. 49, p. 3634-3647.
- [22] SMITH J.M., VAN NESS H.C. and ABBOTT M.M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. 5 ed. México D.F.: McGraw-Hill, 1997. 874 p.
- [23] THUNMAN H., NIKLASSON F., JOHNSON F. and LECKNER B. Composition of volatile gases and thermochemical properties of wood for modeling of fixed or fluidized beds. En: Energy and fuels. 2001. Vol. 15. p. 1488-1497.

[24] PERRY R., et al. Perry manual del ingeniero químico. 3 ed en español. McGraw-Hill.

[25] SUZUKI M., KADA H. and HIROTA M. Effect of size distribution on the relation between coordination number and void fraction of spheres in a randomly packed bed. En: Advanced powder technology. 1999. Vol. 10, N° 4, p. 353-365.

[26] YI Z., ZHOU J. and CHEN H. Numerical simulation of thermal process and energy saving of lime furnace. En: Journal of central south university of technology. 2005. Vol. 12, N° 3, p. 295-299.

[27] CASTELLS X. Tratamiento y valorización energética de residuos. Ediciones Díaz de Santos, 2005. 1228 p.

[28] AR I. and DOGU G. Calcination kinetics of high purity limestone. En: Chemical engineering journal. 2001. Vol. 86, p. 131-137.

[29] HU N. and SCARONI A. Calcination of pulverized limestone particles under furnace injection conditions. En: Fuel. 1996. Vol. 75, N° 2, p. 177-176.

[30] KEYSER M.J., CONRADIE M., et al. Effect of coal particle size distribution on packed bed pressure drop and gas flow distribution. En: Fuel. 2006. Vol. 85, p. 1439-1445.

GLOSARIO DE SIMBOLOS

A = Factor preexponencial
(Ecuaciones 10-11)

a = Constante específica para cada
componente para hallar Cp

B = Coeficiente de transferencia de
calor

b = Constante específica para cada
componente para hallar Cp

as = Área superficial

C = Concentración [mol/m³]

CFI = Costos fijos

Cp = Capacidad calorífica

c = Constante específica para cada
componente para hallar Cp

cR = Constante universal de gases
ideales

D = Difusividad

d = Diámetro [m]; Constante
específica para cada componente
para hallar Cp

E = Fracción hueca

En = Energía de activación

e = Exceso de aire

k = Conductividad térmica

M = Peso molecular [kg/mol]

m = Flujo másico [kg/s]

N = Número de partículas

Nu = Número de Nusselt

n = Número de moles [moles]

P = Presión [Pa]

Pr = Número de Prandtl

Q = Flujo de calor [J/s]

Re = Número de Reynolds

r = Velocidad de reacción

Sc = Número de Schmidt

T = Temperatura [K]

t = Tiempo [s]

v = Velocidad [m/s]

x = Conversión

y = Fracción másica

z = Altura del horno [m]

Letras griegas:

μ = viscosidad

ρ = Densidad [kg/m³]

η = Difusividad efectiva por los poros

ΔH = Entalpía [J/mol]

Subíndices:

a = Aire

ca = Carbonato de calcio

cf = Carbono fijo

D = difusión

eq = Equilibrio

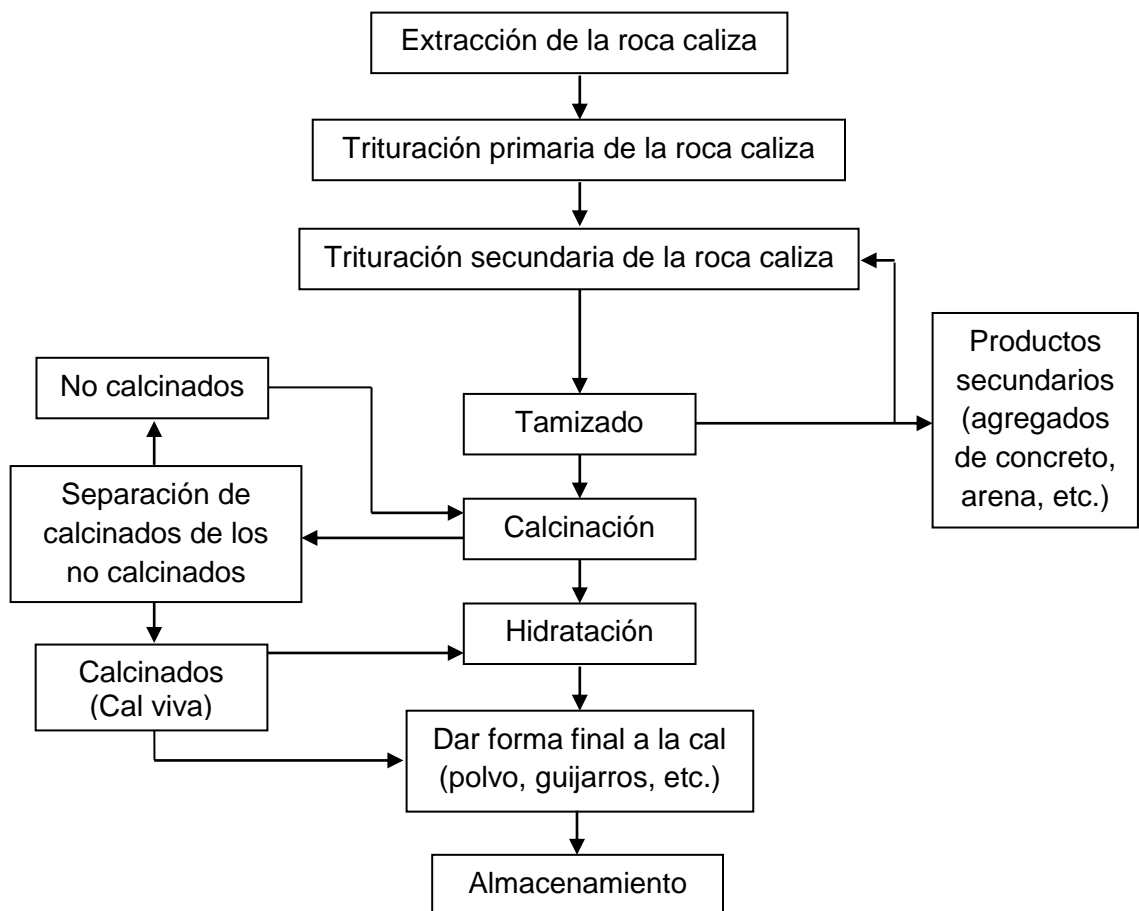
ex = Externa
g = Gases de combustión
gn = Gas natural
al = Aire-cal
gp = Gas-piedra caliza
h = Horno, Material del que está hecho el horno
in = Interna, Referente a la superficie de reacción de la roca caliza
l = Cal
mvp = Materia volátil primaria
mvs = Materia volátil secundaria
o = Referente a la entrada del horno
p = Piedra caliza
pc = Referente al radio del núcleo de roca caliza durante la calcinación

q = Coque
rx1 = Reacción de descomposición de la roca caliza
rx2 = Reacción de combustión del coque
rx3 = Reacción de gasificación del coque por dióxido de carbono
rx4 = Reacción de gasificación del coque por vapor de agua
rx5 = Reacción de combustión de metano (primera etapa)
rx6 = Reacción de combustión de metano (segunda etapa)
s = superficial
vapH2O = Vaporización del agua
z = Referente al fondo del horno

ANEXO A. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CAL A PARTIR DE ROCA CALIZA

En la Figura 10 se muestra el diagrama de flujo del proceso general de producción de cal a partir de roca caliza. La mayoría de las industrias colombianas dedicadas a este proceso saltan uno o varios de los pasos mostrados.

Figura 10. Diagrama de flujo del proceso de producción de cal a partir de la roca caliza.



Fuente: Autores.

ANEXO B. COMPOSICIÓN DEL GAS NATURAL

La composición del gas natural utilizado en Agroindustrias del Caribe S.A. no se conoce con certeza. Se sabe que el gasoducto encargado de su distribución en Tolú Viejo es Guajira, Arianna, La Creciente o Güepaje, donde la composición del gas natural es la mostrada en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición del gas natural en los gasoductos y campos de extracción en la costa atlántica [13].

COMPONENTE	FÓRMULA	COMPOSICIÓN PORCENTAJE MOLAR			
		Guajira	Arianna	La creciente	Güepaje
Metano	CH ₄	97,9671	99,4421	97,5119	96,4189
Nitrógeno	N ₂	1,5345	0,2719	1,9719	2,6342
Dióxido de carbono	CO ₂	0,1354	0,0936	0,0321	0,1174
Etano	C ₂ H ₆	0,2563	0,1809	0,2010	0,6407
Propano	C ₃ H ₈	0,0518	0,0057	0,0793	0,0448
i-Butano	C ₄ H ₁₀	0,0207	0,0019	0,0401	0,0652
n-Butano	C ₄ H ₁₀	0,0086	0,0015	0,0130	0,0341
i-Pentano	C ₅ H ₁₂	0,0073	0,0001	0,1117	0,0229
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	0,0017	0,0001	0,0099	0,0183
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	0,0166	0,0022	0,0291	0,0035

Fuente: Ecopetrol

<<http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=210&conID=36624>>

ANEXO C. UBICACIÓN DE LOS GASODUCTOS Y CAMPOS DE EXTRACCIÓN DE GAS NATURAL EN LA COSTA ATLÁNTICA COLOMBIANA

En la Figura 11 se muestra la ubicación de los gasoductos y campos de extracción en la costa atlántica colombiana. En esta figura se observa que esta región es rica en este recurso.

Figura 11. Ubicación geográfica de los gasoductos y campos de extracción de gas natural en la costa atlántica colombiana [13].



Fuente: Ecopetrol

<http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=210&conID=36624>

ANEXO D. BALANCES DE MASA Y ENERGÍA DEL HORNO VERTICAL PARA LA CALCINACIÓN DE ROCA CALIZA (COMBUSTIBLE COQUE)

Zona de precalentamiento.

Balance de masa:

$$\frac{dm_i}{dz} = 0 \quad (i = p, q, g) \quad \text{(Ecuación 14)}$$

Balance de energía:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz}(m_{qo} \cdot C_{p_q} \cdot T_q) + \frac{d}{dz}(m_{po} \cdot C_{p_p} \cdot T_p) - \frac{d}{dz}(m_{go} \cdot C_{p_g} \cdot T_g) + \frac{2 \cdot k_h \cdot \pi \cdot (T_{ex} - T_{in})}{\ln(R_{ex}/R_{in})} \\ + m_p \cdot y_{H_2O_p} \cdot Q_{vapH_2O} + m_q \cdot y_{H_2O_q} \cdot Q_{vapH_2O} = 0 \end{aligned} \quad \text{(Ecuación 15)}$$

$$\frac{d}{dz}(m_{po} \cdot C_{p_p} \cdot T_p) = 2 \cdot \pi \cdot R_{po} \cdot N_p \cdot B_p \cdot (T_g - T_p) \quad \text{(Ecuación 16)}$$

$$\frac{d}{dz}(m_{qo} \cdot C_{p_q} \cdot T_q) = 2 \cdot \pi \cdot R_{qo} \cdot N_q \cdot B_q \cdot (T_g - T_q) \quad \text{(Ecuación 17)}$$

Zona de reacción.

Balance de masa:

$$\frac{dm_{CO_2}}{dz} = (r_{rx1} \cdot 2 \cdot R_{pc} + r_{rx2} \cdot 2 \cdot R_q) \cdot M_{CO_2} \quad \text{(Ecuación 18)}$$

$$\frac{dm_{Ca}}{dz} = -r_{rx1} \cdot 2 \cdot R_{pc} \cdot M_{Ca} \quad \text{(Ecuación 19)}$$

$$\frac{dm_C}{dz} = -r_{rx2} \cdot 2 \cdot R_q \cdot M_C \quad \text{(Ecuación 20)}$$

$$\frac{dm_{O_2}}{dz} = -r_{rx2} \cdot 2 \cdot R_q \cdot M_{O_2} \quad \text{(Ecuación 21)}$$

$$\frac{dm_{N_2}}{dz} = 0 \quad \text{(Ecuación 22)}$$

Balance de energía:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} (m_q \cdot C_{p_q} \cdot T_q) + \frac{d}{dz} [T_l \cdot (m_l \cdot C_{p_l} + m_p \cdot C_{p_p})] - \frac{d}{dz} (m_g \cdot C_{p_g} \cdot T_g) \\ - 2 \cdot \pi \cdot r_{rx2} \cdot R_q \cdot N_q \cdot H_{rx2} + \frac{2 \cdot k \cdot \pi \cdot (T_{ex} - T_{in})}{\ln(R_{ex}/R_{in})} + 2 \cdot \pi \cdot H_{rx1} \cdot r_{rx1} \cdot N_p \cdot R_{pc} \\ = 0 \end{aligned} \quad \text{(Ecuación 23)}$$

$$\frac{d}{dz} [T_l \cdot (m_l \cdot C_{p_l} + m_p \cdot C_{p_p})] = \frac{Q_{gp}}{dz} - 2 \cdot \pi \cdot H_{rx1} \cdot r_{rx1} \cdot N_p \cdot R_{pc} \quad \text{(Ecuación 24)}$$

$$\frac{d}{dz} (m_q \cdot C_{p_q} \cdot T_q) = \frac{Q_{gq}}{dz} \quad \text{(Ecuación 25)}$$

Zona de enfriamiento.

Balance de masa:

$$\frac{dm_i}{dz} = 0 \quad \text{(Ecuación 26)}$$

Balance de energía:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} (m_q \cdot C_{p_q} \cdot T_q) + \frac{d}{dz} [T_l \cdot (m_l \cdot C_{p_l} + m_p \cdot C_{p_p})] - \frac{d}{dz} (m_a \cdot C_{p_a} \cdot T_a) \\ + \frac{2 \cdot k \cdot \pi \cdot (T_{ex} - T_{in})}{\ln(R_{ex}/R_{in})} = 0 \end{aligned} \quad \text{(Ecuación 27)}$$

$$\frac{d}{dz} (m_q \cdot C_{p_q} \cdot T_q) = 2 \cdot \pi \cdot R_q \cdot N_q \cdot B_q \cdot (T_g - T_q) \quad \text{(Ecuación 28)}$$

$$\frac{d}{dz} [T_l \cdot (m_l \cdot C_{p_l} + m_p \cdot C_{p_p})] = 2 \cdot \pi \cdot R_{lz} \cdot N_l \cdot B_l \cdot (T_g - T_l) \quad \text{(Ecuación 29)}$$

ANEXO E. BALANCES DE MASA Y ENERGÍA DEL HORNO VERTICAL PARA LA CALCINACIÓN DE ROCA CALIZA (COMBUSTIBLE GAS NATURAL)

Zona de precalentamiento.

Balance de masa:

$$\frac{dm_i}{dz} = 0 \quad (\text{Ecuación 30})$$

Balance de energía:

$$\frac{d}{dz} (m_{po} \cdot C_{pp} \cdot T_p) - \frac{d}{dz} (m_{go} \cdot C_{pg} \cdot T_g) + \frac{2 \cdot k \cdot \pi \cdot (T_{ex} - T_{in})}{\ln(R_{ex}/R_{in})} + m_{po} \cdot y_{H_2O_p} \cdot Q_{vapH_2O} = 0 \quad (\text{Ecuación 31})$$

$$\frac{d}{dz} (m_{po} \cdot C_{pp} \cdot T_p) = 2 \cdot \pi \cdot R_{po} \cdot N_p \cdot B_p \cdot (T_g - T_p) \quad (\text{Ecuación 32})$$

Zona de reacción

Balance de masa:

$$\frac{dm_{CO_2}}{dz} = (r_{rx1} \cdot 2 \cdot R_{pc} + \pi \cdot R_t^2 \cdot r_{rx6}) \cdot M_{CO_2} \quad (\text{Ecuación 33})$$

$$\frac{dm_{N_2}}{dz} = 0 \quad (\text{Ecuación 34})$$

$$\frac{dm_{ca}}{dz} = -r_{rx1} \cdot 2 \cdot R_{pc} \cdot M_{ca} \quad (\text{Ecuación 35})$$

$$\frac{dm_{CH_4}}{dz} = -\pi \cdot R_t^2 \cdot r_{rx5} \cdot M_{CH_4} \quad (\text{Ecuación 36})$$

$$\frac{dm_{O_2}}{dz} = -\frac{3}{2} \cdot \pi \cdot R_t^2 \cdot r_{rx5} \cdot M_{O_2} - \frac{1}{2} \cdot r_{rx6} \cdot M_{O_2} \quad (\text{Ecuación 37})$$

$$\frac{dm_{H_2O}}{dz} = 2 \cdot \pi \cdot R_t^2 \cdot r_{rx5} \cdot M_{H_2O} \quad (\text{Ecuación 38})$$

$$\frac{dm_{CO}}{dz} = \pi \cdot R_t^2 \cdot (r_{rx5} - r_{rx6}) \cdot M_{CO} \quad (\text{Ecuación 39})$$

Balance de energía:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} [T_l \cdot (m_l \cdot C_{p_l} + m_p + C_{p_p})] - \frac{d}{dz} (m_g \cdot C_{p_g} \cdot T_g) - \pi \cdot R_t^2 \cdot r_{rx5} \cdot H_{rx5} \\ - \pi \cdot R_t^2 \cdot r_{rx6} \cdot H_{rx6} + \frac{2 \cdot k \cdot \pi \cdot (T_{ex} - T_{in})}{\ln(R_{ex}/R_{in})} = 0 \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 40})$$

$$\frac{d}{dz} [T_l \cdot (m_l \cdot C_{p_l} + m_p + C_{p_p})] = \frac{Q_{gp}}{dz} - 2 \cdot \pi \cdot H_{rx1} \cdot r_{rx1} \cdot N_p \cdot R_{pc} \quad (\text{Ecuación 41})$$

Zona de enfriamiento.

Balance de masa.

$$\frac{dm_i}{dz} = 0 \quad (\text{Ecuación 42})$$

Balance de energía.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} [T_l \cdot (m_l \cdot C_{p_l} + m_p + C_{p_p})] - \frac{d}{dz} (m_a \cdot C_{p_a} \cdot T_a) + \frac{2 \cdot k \cdot \pi \cdot (T_{ex} - T_{in})}{\ln(R_{ex}/R_{in})} \\ = 0 \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 43})$$

$$\frac{d}{dz} [T_l \cdot (m_l \cdot C_{p_l} + m_p + C_{p_p})] = 2 \cdot \pi \cdot R_p \cdot N_p \cdot B_p \cdot (T_p - T_g) \quad (\text{Ecuación 44})$$

ANEXO F. OTRAS ECUACIONES DEL MODELO

Caída de presión en el horno:

Para determinar la presión en el horno se halló inicialmente ésta asumiendo que el gas se comporta a la entrada del horno como un gas ideal [12] (Ecuación 45). La caída de presión se halló utilizando la ecuación de Ergun (Ecuación 46). Debido a que en la zona de reacción, a medida que el coque combustiona el lecho dentro del horno tiene partículas de tamaño diferentes, es necesario determinar el diámetro de partícula promedio como se muestra en la Ecuación 47 [caída de presión].

$$P_{gz} = \frac{m_g \cdot R \cdot T_g}{M_g \cdot v_g \cdot \pi \cdot R_t^2 \cdot E} \quad (\text{Ecuación 45})$$

$$P_g = P_g + \left(\frac{150 \cdot (1 - E)^2 \cdot \mu_g \cdot v_g}{E^3 \cdot d_{pq}^2} + \frac{1.75 \cdot (1 - E) \cdot \rho_g \cdot v_g^2}{E^3 \cdot d_{pq}} \right) \cdot (x_i - 0) \quad (\text{Ecuación 46})$$

$$d_{pq} = y_q \cdot d_q + y_p \cdot d_p \quad (\text{Ecuación 47})$$

Densidad del gas

Para determinar la densidad de la corriente gaseosa se utilizó una correlación encontrada en la literatura [9], la cual se muestra en la Ecuación 48.

$$\rho_g = \left(\frac{T_g}{273} \right)^{-1} \cdot (1.26 \cdot y_{N_2} + 1.44 \cdot y_{O_2} + 1.98 \cdot y_{CO_2} + 0.81 \cdot y_{H_2O} + 1.26 \cdot y_{CO} + 0.7167 \cdot y_{CH_4}) \quad (\text{Ecuación 48})$$

Coeficiente de transferencia de calor:

El coeficiente de transferencia de calor B se determinó con el modelo de transferencia de calor convectivo basado en el diámetro hidráulico, según el cual el relleno de la cama empacada puede ser descrito como un haz de tubos paralelos.

$$B = \left(\frac{2 \cdot E}{(1 - E)} + 1.12 \cdot \sqrt{\frac{d_t \cdot v_g \cdot \rho_g}{\mu_g} \cdot \frac{1}{1 - E} \cdot \left(\frac{\mu_g \cdot C_{p_g}}{k_g} \right)^{0.33}} + 0.0056 \cdot \frac{d_t \cdot v_g \cdot \rho_g}{\mu_g} \cdot \frac{1}{1 - E} \right) \cdot \left(\frac{\mu_g \cdot C_{p_g}}{k_g} \right)^{0.33} \cdot \frac{k_g \cdot (1 - E)}{E \cdot d_t} \quad (\text{Ecuación 49})$$

COMBUSTIBLE COQUE:

Flujo coque y piedra caliza a la entrada del horno

$$m_{lz} = \frac{m_{po} \cdot y_{CaO} \cdot x_{rx1f} \cdot M_l}{M_{Ca}} + m_{qo} \cdot \frac{\rho_l}{\rho_q} \quad (\text{Ecuación 50})$$

$$\frac{m_{po} \cdot H_{rx1} \cdot y_{CaO} \cdot x_{rx1f}}{M_{Ca}} = \frac{m_{qo} \cdot H_{rx2} \cdot x_{rx2f} \cdot y_{Co}}{M_C} \quad (\text{Ecuación 51})$$

$$m_{qo} = \frac{x_{rx1f} \cdot m_{po} \cdot H_{rx1} \cdot y_{CaO} \cdot M_C}{M_{Ca} \cdot H_{rx2} \cdot x_{rx2f} \cdot y_{Co}} (1 + e_q) \quad (\text{Ecuación 52})$$

$$m_{lz} = \frac{m_{po} \cdot y_{CaO} \cdot x_{rx1f} \cdot M_l}{M_{Ca}} + \frac{x_{rx1f} \cdot m_{po} \cdot H_{rx1} \cdot y_{CaO} \cdot M_C \cdot \rho_l}{M_{Ca} \cdot H_{rx2} \cdot x_{rx2f} \cdot y_{Co} \cdot \rho_q}$$

$$m_{po} = \frac{m_{lz} \cdot M_{Ca}}{y_{CaO} \cdot x_{rx1f} \cdot \left[M_l + \frac{H_{rx1} \cdot (1 + e_q) \cdot M_C \cdot \rho_l}{H_{rx2} \cdot x_{rx2f} \cdot y_{Co} \cdot \rho_q} \right]} \quad (\text{Ecuación 53})$$

Velocidad de movimiento de las corrientes del horno:

$$v_s = v_q = v_p = \frac{\frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_q}{\rho_q}}{(1 - E) \cdot \pi \cdot R_t^2} \quad (\text{Ecuación 54})$$

$$v_g = \frac{m_g}{\rho_g \cdot E \cdot \pi \cdot R_t^2} \quad (\text{Ecuación 55})$$

Número de partículas por área superficial

$$N_p = \frac{\frac{1}{1 + \frac{m_q \cdot \rho_p \cdot d_p}{m_p \cdot \rho_q \cdot d_q}} \cdot E \cdot R_t^2}{R_p^2} \quad (\text{Ecuación 56})$$

$$N_q = \frac{\frac{1}{1 + \frac{m_p \cdot \rho_q \cdot d_q}{m_q \cdot \rho_p \cdot d_p}} \cdot E \cdot R_t^2}{R_q^2} \quad (\text{Ecuación 57})$$

Flujo de aire que entra por el fondo del horno

$$n_{O_2, \text{necesario}} = n_{q, \text{reaccionan}} \quad (\text{Ecuación 58})$$

$$\frac{m_{O_2, \text{necesario}}}{M_{O_2}} = \frac{m_{qo} \cdot y_{Co} \cdot x_{rx2f}}{M_C} \quad (\text{Ecuación 59})$$

$$\frac{m_{az, \text{necesarios}} \cdot y_{O_2z}}{M_{O_2}} = \frac{m_{qo} \cdot y_{Co} \cdot x_{rx2f}}{M_C} \quad (\text{Ecuación 60})$$

$$m_{az, \text{necesarios}} = \frac{M_{O_2} \cdot x_{rx2f} \cdot m_{qo} \cdot y_{Co}}{M_C \cdot y_{O_2z}} \quad (\text{Ecuación 61})$$

$$m_{az} = \frac{M_{O_2} \cdot x_{rx2f} \cdot m_{qo} \cdot y_{Co} \cdot (1 + e_o)}{M_C \cdot y_{O_2z}} \quad (\text{Ecuación 62})$$

Flujo gas en la zona de precalentamiento

$$m_{go} = m_{az} + m_{CO_2, produce rx1} + m_{CO_2, produce rx2} - m_{O_2, consume rx2} \quad (\text{Ecuación 63})$$

$$n_{CO_2, produce rx1} = n_{p, reaccionan rx1} \quad (\text{Ecuación 64})$$

$$\frac{m_{CO_2, produce rx1}}{M_{CO_2}} = \frac{m_{po} \cdot y_{Cao} \cdot X_{rx1f}}{M_{Ca}} \quad (\text{Ecuación 65})$$

$$m_{CO_2, produce rx1} = \frac{m_{po} \cdot y_{Cao} \cdot X_{rx1f} \cdot M_{CO_2}}{M_{Ca}} \quad (\text{Ecuación 66})$$

$$n_{CO_2, produce rx2} = n_{q, reaccionan rx2} \quad (\text{Ecuación 67})$$

$$\frac{m_{CO_2, produce rx2}}{M_{CO_2}} = \frac{m_{qo} \cdot y_{Co} \cdot X_{rx2f}}{M_C} \quad (\text{Ecuación 68})$$

$$m_{CO_2, produce rx2} = \frac{m_{qo} \cdot y_{Co} \cdot X_{rx2f} \cdot M_{CO_2}}{M_C} \quad (\text{Ecuación 69})$$

$$n_{O_2, consume rx2} = n_{q, reaccionan rx2} \quad (\text{Ecuación 70})$$

$$\frac{m_{O_2, produce rx2}}{M_{O_2}} = \frac{m_{qo} \cdot y_{Co} \cdot X_{rx2f}}{M_C} \quad (\text{Ecuación 71})$$

$$m_{O_2, produce rx2} = \frac{m_{qo} \cdot y_{Co} \cdot X_{rx2f} \cdot M_{O_2}}{M_C} \quad (\text{Ecuación 72})$$

$$m_{go} = m_{az} + \frac{m_{po} \cdot y_{Cao} \cdot X_{rx1f} \cdot M_{CO_2}}{M_{Ca}} + \frac{m_{qo} \cdot y_{Co} \cdot X_{rx2f} \cdot M_{CO_2}}{M_C} - \frac{m_{qo} \cdot y_{Co} \cdot X_{rx2f} \cdot M_{O_2}}{M_C} \quad (\text{Ecuación 73})$$

Composición de la corriente gaseosa en la zona de precalentamiento

$$y_{O_2} = \frac{m_{az} \cdot y_{O_2z} - \frac{m_{qo} \cdot y_{Co} \cdot X_{rx2f} \cdot M_{O_2}}{M_C}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 74})$$

$$y_{N_2} = \frac{m_{az} \cdot y_{N_2z}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 75})$$

$$y_{H_2O} = \frac{m_{az} \cdot y_{H_2Oz}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 76})$$

$$y_{H_2} = \frac{m_{az} \cdot y_{H_2z}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 77})$$

$$y_{CO} = \frac{m_{az} \cdot y_{COz}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 78})$$

$$y_{CO_2} = \frac{m_{az} \cdot y_{CO_2z} + \frac{m_{po} \cdot y_{CaO} \cdot x_{rx1f} \cdot M_{CO_2}}{M_{Ca}} + \frac{m_{qo} \cdot y_{Co} \cdot x_{rx2f} \cdot M_{CO_2}}{M_C}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 79})$$

Flujo másico del coque y la piedra caliza en la zona de reacción

$$\frac{N_p}{N_q} = \text{Constante en todo el horno} \quad (\text{Ecuación 80})$$

$$V_s = \frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_l}{\rho_l} + \frac{m_q}{\rho_q} = v_p \cdot (1 - E) \cdot \pi \cdot R_t^2 \quad (\text{Ecuación 81})$$

$$S_{npv} = \frac{V_p}{V_p + V_q} = \frac{1}{1 + \frac{V_q}{V_p}} \quad (\text{Ecuación 82})$$

$$S_{nqv} = \frac{V_q}{V_p + V_q} = \frac{1}{1 + \frac{V_p}{V_q}} \quad (\text{Ecuación 83})$$

$$\frac{V_q}{V_p} = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{qo}^3 \cdot \frac{N_q}{N_p}}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{po}^3} \rightarrow \frac{V_q}{V_p} = \frac{R_{qo}^3}{R_{po}^3} \cdot \frac{N_q}{N_p} \quad (\text{Ecuación 84})$$

$$V_q = V_s \cdot S_{nqv} \quad (\text{Ecuación 85})$$

$$V_{pl} = V_s \cdot S_{npv} \quad (\text{Ecuación 86})$$

$$V_{pl} = V_p + V_l = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{pc}^3 \cdot N_p + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (R_{po}^3 - R_{pc}^3) \cdot N_l \quad (\text{Ecuación 87})$$

$$N_p = N_l \quad (\text{Ecuación 88})$$

$$\vartheta_p = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{pc}^3 \cdot N_p}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{pc}^3 \cdot N_p + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (R_{po}^3 - R_{pc}^3) \cdot N_p} \quad (\text{Ecuación 89})$$

$$\vartheta_p = \frac{R_{pc}^3}{R_{pc}^3 + R_{po}^3 - R_{pc}^3} \rightarrow \vartheta_p = \frac{R_{pc}^3}{R_{po}^3} \quad (\text{Ecuación 90})$$

$$\vartheta_l = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (R_{po}^3 - R_{pc}^3) \cdot N_p}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{pc}^3 \cdot N_p + \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (R_{po}^3 - R_{pc}^3) \cdot N_p} \quad (\text{Ecuación 91})$$

$$\vartheta_l = \frac{R_{po}^3 - R_{pc}^3}{R_{pc}^3 + R_{po}^3 - R_{pc}^3} \rightarrow \vartheta_l = \frac{R_{po}^3 - R_{pc}^3}{R_{po}^3} \quad (\text{Ecuación 92})$$

$$V_p = V_{pl} \cdot \vartheta_p \rightarrow m_p = V_p \cdot \rho_p \quad (\text{Ecuación 93})$$

$$V_l = V_{pl} \cdot \vartheta_l \rightarrow m_l = V_l \cdot \rho_l \quad (\text{Ecuación 94})$$

Flujo másico del gas en la zona de reacción

$$\begin{aligned} m_g = m_{az} &+ \frac{m_p \cdot y_{CaO} \cdot (1 - x_{rx1}) \cdot M_{CO_2}}{M_{Ca}} + r_{rx1} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_{pc}^2 \cdot N_p \cdot M_{CO_2} \\ &+ \frac{m_q \cdot y_{Co} \cdot (1 - x_{rx2}) \cdot M_{CO_2}}{M_C} + r_{rx2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_q^2 \cdot N_q \cdot M_{CO_2} - \frac{m_q \cdot y_{Co} \cdot (1 - x_{rx2}) \cdot M_{O_2}}{M_C} \\ &- r_{rx2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_q^2 \cdot N_q \cdot M_{O_2} \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 95})$$

Fraciones másicas de los componentes del gas en la corriente gaseosa en la zona de reacción

$$y_{CO_2} = \frac{m_{az} \cdot y_{CO_2z} + \frac{m_p \cdot y_{CaO} \cdot (1 - x_{rx1}) \cdot M_{CO_2}}{M_{Ca}} + r_{rx1} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_{pc}^2 \cdot N_p \cdot M_{CO_2}}{m_g} + \frac{\frac{m_q \cdot y_{Co} \cdot (1 - x_{rx2}) \cdot M_{CO_2}}{M_C} + r_{rx2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_q^2 \cdot N_q \cdot M_{CO_2}}{m_g}} \quad (\text{Ecuación 96})$$

$$y_{O_2} = \frac{m_{az} \cdot y_{O_2z} - \frac{m_q \cdot y_{Co} \cdot (1 - x_{rx2}) \cdot M_{O_2}}{M_C} - r_{rx2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot R_q^2 \cdot N_q \cdot M_{O_2}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 97})$$

$$y_{N_2} = \frac{m_{az} \cdot y_{N_2z}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 98})$$

$$y_{H_2O} = \frac{m_{az} \cdot y_{H_2Oz}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 99})$$

$$y_{H_2} = \frac{m_{az} \cdot y_{H_2z}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 100})$$

$$y_{CO} = \frac{m_{az} \cdot y_{COz}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 101})$$

COMBUSTIBLE GAS NATURAL

Velocidad de movimiento de las corrientes del horno:

$$v_p = \frac{m_p}{\rho_p \cdot (1 - E) \cdot \pi \cdot R_t^2} \quad (\text{Ecuación 102})$$

$$v_g = \frac{m_g}{\rho_g \cdot E \cdot \pi \cdot R_t^2} \quad (\text{Ecuación 103})$$

Número de partículas por área superficial

$$N_p = \frac{E \cdot R_t^2}{R_p^2} \quad (\text{Ecuación 104})$$

Flujo de piedra caliza a la entrada del horno vertical

$$m_{po} = \frac{m_{lz} \cdot M_{Ca}}{x_{rx1f} \cdot M_l \cdot y_{CaO}} \quad (\text{Ecuación 105})$$

Flujo de gas natural alimentado al horno vertical

$$m_{gn2} = \frac{m_{po} \cdot H_{rx1} \cdot y_{CaO} \cdot x_{rx1f}}{x_{rx5f} \cdot y_{CH_4} \cdot \left(H_{rx5} + \frac{M_{CO} \cdot H_{rx6} \cdot x_{rx6f}}{M_{CH_4}} \right)} \cdot (1 + e_{gn}) \quad (\text{Ecuación 106})$$

Flujo másico de aire alimentado por el fondo del aire

$$n_{O_{2rx}} = \frac{2}{3} \cdot n_{CH_{4rx5}} + 2 \cdot n_{CO_{rx6}} \quad (\text{Ecuación 107})$$

$$\frac{m_{O_{2rx}}}{M_{O_2}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{m_{CH_{4rx5}}}{M_{CH_4}} + 2 \cdot \frac{m_{CO_{rx6}}}{M_{CO}} \quad (\text{Ecuación 108})$$

$$\frac{m_{az} \cdot y_{O_2z}}{M_{O_2}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4} \cdot x_{rx5f}}{M_{CH_4}} + 2 \cdot \frac{m_{CO_{rx6}}}{M_{CO}} \quad (\text{Ecuación 109})$$

$$n_{CH_{4rx5}} = n_{CO_{rx6}} \quad (\text{Ecuación 110})$$

$$\frac{m_{CH_{4rx5}}}{M_{CH_4}} = \frac{m_{CO_{rx6}}}{M_{CO}} \quad (\text{Ecuación 111})$$

$$m_{CO_{rx6}} = \frac{m_{CH_4_{rx5}} \cdot M_{CO}}{M_{CH_4}} \quad (\text{Ecuación 112})$$

$$m_{CO_{rx6}} = \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4 2} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6f}}{M_{CH_4}} \quad (\text{Ecuación 113})$$

$$\frac{m_{az} \cdot y_{O_2 z}}{M_{O_2}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4 2} \cdot x_{rx5f}}{M_{CH_4}} + 2 \cdot \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4 2} \cdot x_{rx5f} \cdot x_{rx6f}}{M_{CH_4}} \quad (\text{Ecuación 114})$$

$$m_{a_z} = 2 \cdot \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4 2} \cdot x_{rx5f}}{M_{CH_4}} \cdot \left(\frac{1}{3} + x_{rx6f} \right) \cdot \frac{M_{O_2}}{y_{O_2 z}} \cdot (1 + e_o) \quad (\text{Ecuación 115})$$

Flujo másico de gas en la zona de precalentamiento

$$\begin{aligned} m_{go} = & m_{az} + m_{gn2} + m_{CO_2, produce rx1} - m_{CH_4, consume rx5} - m_{O_2, consume rx5} \\ & + m_{CO, produce rx5} + m_{H_2O, produce rx5} - m_{CO, consume rx6} - m_{O_2, consume rx6} \\ & + m_{CO_2, produce rx5} \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 116})$$

$$m_{CO, produce rx5} = \frac{m_{po} \cdot y_{Cao} \cdot x_{rx1f} \cdot M_{CO_2}}{M_{Ca}} \quad (\text{Ecuación 117})$$

$$m_{CH_4, consume rx5} = m_{gn2} \cdot y_{CH_4 2} \cdot x_{rx5f} \quad (\text{Ecuación 118})$$

$$n_{CH_4, consume rx5} = \frac{3}{2} \cdot n_{O_2, consume rx5} \quad (\text{Ecuación 119})$$

$$\frac{m_{CH_4, consume rx5}}{M_{CH_4}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{m_{O_2, consume rx5}}{M_{O_2}} \quad (\text{Ecuación 120})$$

$$\frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4 2} \cdot x_{rx5f}}{M_{CH_4}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{m_{O_2, consume rx5}}{M_{O_2}} \quad (\text{Ecuación 121})$$

$$m_{O_2, consume rx5} = \frac{2 \cdot m_{gn2} \cdot y_{CH_4 2} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{O_2}}{3 \cdot M_{CH_4}} \quad (\text{Ecuación 122})$$

$$n_{CH_4, consume rx5} = n_{CO, produce rx5} \quad (\text{Ecuación 123})$$

$$\frac{m_{\text{CH}_4, \text{consume rx5}}}{M_{\text{CH}_4}} = \frac{m_{\text{CO}, \text{produce rx5}}}{M_{\text{CO}}} \quad (\text{Ecuación 124})$$

$$\frac{m_{\text{gn2}} \cdot y_{\text{CH}_4,2} \cdot x_{\text{rx5f}}}{M_{\text{CH}_4}} = \frac{m_{\text{CO}, \text{produce rx5}}}{M_{\text{CO}}} \quad (\text{Ecuación 125})$$

$$m_{\text{CO}, \text{produce rx5}} = \frac{m_{\text{gn2}} \cdot y_{\text{CH}_4,2} \cdot x_{\text{rx5f}} \cdot M_{\text{CO}}}{M_{\text{CH}_4}} \quad (\text{Ecuación 126})$$

$$n_{\text{CH}_4, \text{consume rx5}} = 2 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}, \text{produce rx5}} \quad (\text{Ecuación 127})$$

$$\frac{m_{\text{CH}_4, \text{consume rx5}}}{M_{\text{CH}_4}} = 2 \cdot \frac{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{produce rx5}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Ecuación 128})$$

$$\frac{m_{\text{gn2}} \cdot y_{\text{CH}_4,2} \cdot x_{\text{rx5}}}{M_{\text{CH}_4}} = 2 \cdot \frac{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{produce rx5}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Ecuación 129})$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}, \text{produce rx5}} = \frac{m_{\text{gn2}} \cdot y_{\text{CH}_4,2} \cdot x_{\text{rx5f}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot M_{\text{CH}_4}} \quad (\text{Ecuación 130})$$

$$m_{\text{CO}, \text{consume rx6}} = m_{\text{CO}, \text{produce rx5}} \cdot x_{\text{rx6f}} \quad (\text{Ecuación 131})$$

$$m_{\text{CO}, \text{consume rx6}} = \frac{m_{\text{gn2}} \cdot y_{\text{CH}_4,2} \cdot x_{\text{rx5f}} \cdot M_{\text{CO}} \cdot x_{\text{rx6f}}}{M_{\text{CH}_4}} \quad (\text{Ecuación 132})$$

$$n_{\text{CO}, \text{consume rx6}} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{O}_2, \text{consume rx6}} \quad (\text{Ecuación 133})$$

$$\frac{m_{\text{CO}, \text{consume rx6}}}{M_{\text{CO}}} = \frac{m_{\text{O}_2, \text{consume rx6}}}{2 \cdot M_{\text{O}_2}} \quad (\text{Ecuación 134})$$

$$m_{\text{O}_2, \text{consume rx6}} = \frac{m_{\text{gn2}} \cdot y_{\text{CH}_4,2} \cdot x_{\text{rx5f}} \cdot M_{\text{CO}} \cdot x_{\text{rx6f}} \cdot 2 \cdot M_{\text{O}_2}}{M_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{CO}}} \quad (\text{Ecuación 135})$$

$$n_{\text{CO}, \text{consume rx6}} = n_{\text{CO}_2, \text{produce rx5}} \quad (\text{Ecuación 136})$$

$$\frac{m_{\text{CO}, \text{consume rx6}}}{M_{\text{CO}}} = \frac{m_{\text{CO}_2, \text{produce rx5}}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (\text{Ecuación 137})$$

$$m_{\text{CO}_2, \text{produce rx5}} = \frac{m_{\text{gn2}} \cdot y_{\text{CH}_4,2} \cdot x_{\text{rx5f}} \cdot M_{\text{CO}} \cdot x_{\text{rx6f}} \cdot M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{CO}}} \quad (\text{Ecuación 138})$$

$$\begin{aligned}
m_{go} = & m_{az} + m_{gn2} - m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} - \frac{2 \cdot m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{O_2}}{3 \cdot M_{CH_4}} \\
& + \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{CO}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{H_2O}}{2 \cdot M_{CH_4}} \\
& - \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6f}}{M_{CH_4}} - \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6f} \cdot 2 \cdot M_{O_2}}{M_{CH_4} \cdot M_{CO}} \\
& + \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6f} \cdot M_{CO_2}}{M_{CH_4} \cdot M_{CO}} \\
& + \frac{m_{po} \cdot y_{CaO} \cdot x_{rx1f} \cdot M_{CO_2}}{M_{Ca}}
\end{aligned} \tag{Ecuación 139}$$

Fracción másica de los componentes de la corriente gaseosa en la zona de precalentamiento

$$\begin{aligned}
y_{CO_2} = & \frac{m_{az} \cdot y_{CO_2z}}{m_g} + \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6f} \cdot M_{CO_2}}{M_{CH_4} \cdot M_{CO} \cdot m_g} \\
& + \frac{m_{po} \cdot y_{CaO} \cdot x_{rx1f} \cdot M_{CO_2}}{M_{Ca} \cdot m_g}
\end{aligned} \tag{Ecuación 140}$$

$$\begin{aligned}
y_{O_2} = & \frac{m_{az} \cdot y_{O_2z}}{m_g} - \frac{2 \cdot m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{O_2}}{3 \cdot M_{CH_4} \cdot m_g} \\
& + \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6f} \cdot 2 \cdot M_{O_2}}{M_{CH_4} \cdot M_{CO} \cdot m_g}
\end{aligned} \tag{Ecuación 141}$$

$$y_{CH_4} = \frac{m_{az} \cdot y_{CH_4z} - m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f}}{m_g} \tag{Ecuación 142}$$

$$\begin{aligned}
y_{CO} = & \frac{m_{az} \cdot y_{COz}}{m_g} + \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{CO}}{M_{CH_4} \cdot m_g} \\
& - \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6f}}{M_{CH_4} \cdot m_g}
\end{aligned} \tag{Ecuación 143}$$

$$y_{H_2O} = \frac{m_{az} \cdot y_{H_2Oz} - \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5f} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6f}}{M_{CH_4}}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 144})$$

$$y_{N_2} = \frac{m_{az} \cdot y_{N_2z}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 145})$$

Flujo másico de gas en la zona de reacción

$$\begin{aligned} m_{go} &= m_{az} + m_{gn2} + m_{CO_2, produce\ rx1} - m_{CH_4, consume\ rx5} - m_{O_2, consume\ rx5} \\ &+ m_{CO, produce\ rx5} + m_{H_2O, produce\ rx5} - m_{CO, consume\ rx6} - m_{O_2, consume\ rx6} \\ &+ m_{CO_2, produce\ rx5} \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 146})$$

$$\begin{aligned} m_g &= m_{az} - m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} + \frac{m_{po} \cdot y_{Cao} \cdot (1 - x_{rx1}) \cdot M_{CO_2}}{M_{Ca}} \\ &- \frac{2 \cdot m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} \cdot M_{O_2}}{3 \cdot M_{CH_4}} + \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} \cdot M_{CO}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} \cdot M_{H_2O}}{2 \cdot M_{CH_4}} \\ &- \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6}}{M_{CH_4}} - \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6} \cdot 2 \cdot M_{O_2}}{M_{CH_4} \cdot M_{CO}} \\ &+ \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6} \cdot M_{CO_2}}{M_{CH_4} \cdot M_{CO}} \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 147})$$

Fracción másica de los componentes de la corriente gaseosa en la zona de reacción

$$\begin{aligned} y_{CO_2} &= \frac{m_{az} \cdot y_{CO_2z}}{m_g} + \frac{m_{po} \cdot y_{Cao} \cdot (1 - x_{rx1}) \cdot M_{CO_2}}{M_{Ca} \cdot m_g} \\ &+ \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6} \cdot M_{CO_2}}{M_{CH_4} \cdot M_{CO} \cdot m_g} \end{aligned} \quad (\text{Ecuación 148})$$

$$y_{O_2} = \frac{m_{az} \cdot y_{O_2z}}{m_g} - \frac{2 \cdot m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} \cdot M_{O_2}}{3 \cdot M_{CH_4} \cdot m_g} - \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6} \cdot 2 \cdot M_{O_2}}{M_{CH_4} \cdot M_{CO} \cdot m_g} \quad (\text{Ecuación 149})$$

$$y_{CH_4} = \frac{m_{az} \cdot y_{CH_4z} - m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 150})$$

$$y_{CO} = \frac{m_{az} \cdot y_{COz}}{m_g} + \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} \cdot M_{CO}}{M_{CH_4} \cdot m_g} - \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} \cdot M_{CO} \cdot x_{rx6}}{M_{CH_4} \cdot m_g} \quad (\text{Ecuación 151})$$

$$y_{H_2O} = \frac{m_{az} \cdot y_{H_2Oz} - \frac{m_{gn2} \cdot y_{CH_4z} \cdot x_{rx5} \cdot M_{H_2O}}{2 \cdot M_{CH_4}}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 152})$$

$$y_{N_2} = \frac{m_{az} \cdot y_{N_2z}}{m_g} \quad (\text{Ecuación 153})$$

ANEXO G. CINÉTICA DE LA REACCIÓN POR GASIFICACIÓN DEL CO₂

La cinética de la reacción de gasificación por CO₂ (C + CO₂ → 2CO) está controlada por diferentes mecanismos dependiendo de la temperatura: por debajo de los 1473 K depende de la calidad del coque, principalmente su reactividad y de la velocidad a la que se difunde el CO₂ hasta la superficie del coque y a través de sus poros; a temperaturas por encima de los 1473 K la reacción ocurre tan rápidamente que el CO₂ no alcanza a difundirse por los poros del coque, por lo que la velocidad está controlada solo por la llegada de CO₂ a la superficie del combustible, y por tanto, del área superficial de esta [17]. En las ecuaciones 154 y 155 se muestra la velocidad de la reacción en la superficie del coque, $r_{3,1}$, y en el interior de los poros, $r_{3,2}$, respectivamente en mol/m³·s.

$$r_{3,1} = (0.99 \cdot m_g \cdot \rho_g^{-1}) \cdot (d_q \cdot m_g \cdot \mu^{-1})^{-0.41} \cdot Sc^{-2/3} \cdot a_{s_q} \cdot C_{CO_2} \quad (\text{Ecuación 154})$$

$$r_{3,2} = \frac{d_q}{6} \cdot \frac{\rho_q}{M_c} \cdot k_v \cdot \eta \cdot a_{s_q} \cdot C_{CO_2} \quad (\text{Ecuación 155})$$

donde K_v = Constante cinética de gasificación [m³/mol·s]. La velocidad global de la reacción de gasificación por CO₂ se obtiene estableciendo el mecanismo cinético como un sistema de resistencias en serie. Esto se muestra en la ecuación 156 [17].

$$r_{rx3} = \frac{1}{\frac{1}{r_{3,1}} + \frac{1}{r_{3,2}}} \quad (\text{Ecuación 156})$$

ANEXO H. REACCIÓN DE GASIFICACIÓN POR VAPOR DE AGUA

La velocidad de la reacción de gasificación por vapor de agua ($C+H_2O \rightarrow CO+H_2$) está controlada por la difusión del H_2O hasta la superficie del coque, $r_{4,1}$, y hacia su interior a través de los poros, $r_{4,2}$ [17]. La velocidad de reacción de la debida a estos mecanismos en $\text{mol/m}^3\cdot\text{s}$ se muestran respectivamente en las ecuaciones 157 y 158.

$$r_{4,1} = (0.99 \cdot m_g \cdot \rho_g^{-1}) \cdot (d_q \cdot m_g \cdot \mu_g^{-1})^{-0.41} \cdot Sc^{-2/3} \cdot a_{s_q} \cdot C_{H_2O} \quad (\text{Ecuación 157})$$

$$r_{4,2} = \frac{d_q}{6 \cdot M_c} \cdot a_{s_q} \cdot 4.367 \cdot 10^7 \cdot \exp\left[\frac{-32121}{T_g}\right] \cdot (C_{H_2O})^{0.58} \quad (\text{Ecuación 158})$$

La velocidad global de la reacción de gasificación por H_2O se obtiene estableciendo el mecanismo cinético como un sistema de resistencias en serie. Esto se muestra en la ecuación 159 [17].

$$r_{rx4} = \frac{1}{\frac{1}{r_{4,1}} + \frac{1}{r_{4,2}}} \quad (\text{Ecuación 159})$$

**ANEXO I. CONSTANTES PARA HALLAR LA CAPACIDAD CALORIFICA DE
LOS GASES, LA ROCA CALIZA Y LA CAL**

Tabla 4. Constantes a, b, c y d para hallar la capacidad calorifica de los compuestos involucrados en el proceso [20].

Compuesto	a	B	C	D
CaCO ₃	12,572	$2,637 \cdot 10^{-3}$	-	$-3,120 \cdot 10^5$
CaO	6,104	$0,443 \cdot 10^{-3}$	-	$-1,047 \cdot 10^5$
CO ₂	5,457	$1,045 \cdot 10^{-3}$	-	$-1,157 \cdot 10^5$
O ₂	3,639	$0,506 \cdot 10^{-3}$	-	$-0,227 \cdot 10^5$
H ₂	3,249	$0,422 \cdot 10^{-3}$	-	$0,083 \cdot 10^5$
CO	3,376	$0,557 \cdot 10^{-3}$	-	$-0,031 \cdot 10^5$
H ₂ O	3,470	$1,450 \cdot 10^{-3}$	-	$0,121 \cdot 10^5$
N ₂	3,280	$0,593 \cdot 10^{-3}$	-	$0,040 \cdot 10^5$
CH ₄	1,702	$9,081 \cdot 10^{-3}$	$-2,164 \cdot 10^{-6}$	-

Fuente: Introducción a la termodinámica en ingeniería química.

ANEXO J. VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD DE LOS GASES CON LA TEMPERATURA

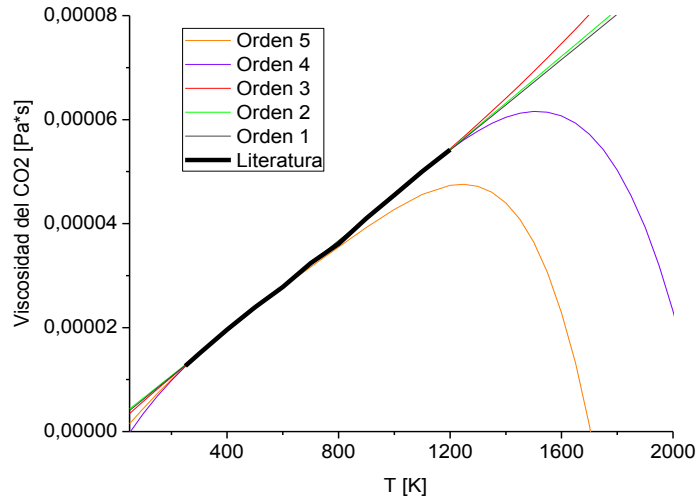
Tabla 5. Viscosidad de los gases involucrados en el proceso a diferentes temperaturas.

T [K]	μ_{CO_2} [Pa*s]	μ_{O_2} [Pa*s]	μ_{N_2} [Pa*s]
250	0,0000126	0,0000179	0,0000156
300	0,0000150	0,0000207	0,0000180
400	0,0000196	0,0000258	0,0000223
500	0,0000239	0,0000306	0,0000261
600	0,0000278	0,0000348	0,0000295
700	0,0000324	0,0000390	0,0000322
800	0,0000361	0,0000430	0,0000350
900	0,0000410	0,0000480	0,0000371
1000	0,0000455	0,0000515	0,0000399
1100	0,0000500	0,0000551	0,0000415
1200	0,0000542	0,0000588	0,0000441

Fuente: Perry manual del ingeniero químico.

VISCOSIDAD DEL DIOXIDO DEL CARBONO

Figura 12. Variación de la viscosidad del dióxido de carbono con la temperatura.



Fuente: Autores.

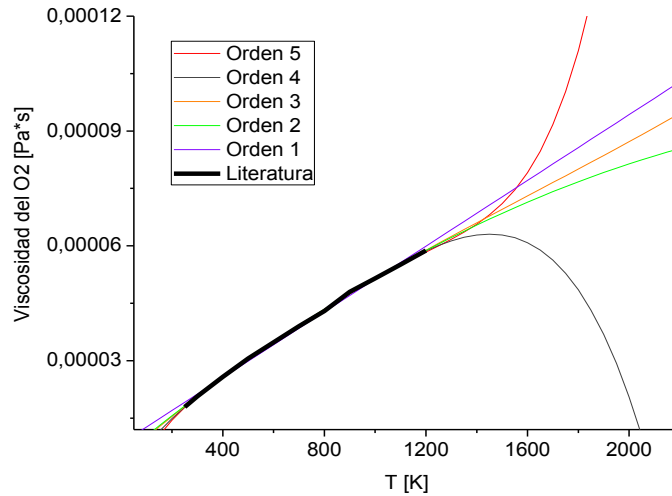
Tabla 6. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la viscosidad del dióxido de carbono con la temperatura.

Orden de función	Función	R ²
1	$\mu = 4,3546004 \cdot 10^{-8} \cdot T + 1,8744060 \cdot 10^{-6}$	0,9997
2	$\mu = 8,9355536 \cdot 10^{-13} \cdot T^2 + 4,2270324 \cdot 10^{-8} \cdot T + 2,2441556 \cdot 10^{-6}$	0,9997
3	$\mu = 4,5978900 \cdot 10^{-15} \cdot T^3 - 9,0614748 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 + 4,8695797 \cdot 10^{-8} \cdot T + 1,0651298 \cdot 10^{-6}$	0,9997
4	$\mu = -3,3330000 \cdot 10^{-17} \cdot T^4 + 1,0136945 \cdot 10^{-13} \cdot T^3 - 1,0688657 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 8,8721210 \cdot 10^{-8} \cdot T - 4,4002741 \cdot 10^{-6}$	0,9999
5	$\mu = -3,0000000 \cdot 10^{-20} \cdot T^5 + 6,5660000 \cdot 10^{-17} \cdot T^4 - 3,4695350 \cdot 10^{-14} \cdot T^3 - 1,9284617 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 6,2602265 \cdot 10^{-8} \cdot T - 1,5467728 \cdot 10^{-6}$	0,9999
6	$\mu = 6,0000000 \cdot 10^{-23} \cdot T^6 - 2,7000000 \cdot 10^{-19} \cdot T^5 + 4,9419000 \cdot 10^{-16} \cdot T^4 - 4,1071486 \cdot 10^{-13} \cdot T^3 + 1,5603526 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 2,1688284 \cdot 10^{-8} \cdot T + 2,1670214 \cdot 10^{-6}$	0,9999

Fuente: Autores.

VISCOSIDAD DEL OXÍGENO

Figura 13. Variación de la viscosidad del oxígeno con la temperatura.



Fuente: Autores.

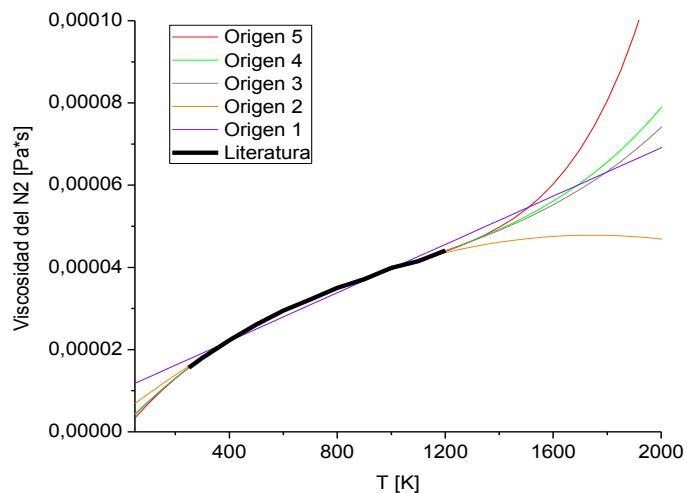
Tabla 7. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la viscosidad del oxígeno con la temperatura.

Orden de función	Función	R ²
1	$\mu = 4,2937797 \cdot 10^{-8} \cdot T + 8,4029158 \cdot 10^{-6}$	0,9971
2	$\mu = -8,2593995 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 + 5,4729294 \cdot 10^{-8} \cdot T + 4,9852102 \cdot 10^{-6}$	0,9996
3	$\mu = 3,0818500 \cdot 10^{-15} \cdot T^3 - 1,4932015 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 5,9036133 \cdot 10^{-8} \cdot T + 4,1949377 \cdot 10^{-6}$	0,9996
4	$\mu = -2,9335000 \cdot 10^{-17} \cdot T^4 + 8,8266685 \cdot 10^{-14} \cdot T^3 - 1,0104424 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 9,4269193 \cdot 10^{-8} \cdot T - 6,1607823 \cdot 10^{-7}$	0,9998
5	$\mu = 6,0000000 \cdot 10^{-20} \cdot T^5 - 2,4786000 \cdot 10^{-16} \cdot T^4 + 3,8865885 \cdot 10^{-13} \cdot T^3 - 2,9444431 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 1,5193236 \cdot 10^{-7} \cdot T - 6,9157931 \cdot 10^{-6}$	0,9998
6	$\mu = 5,0000000 \cdot 10^{-22} \cdot T^6 - 2,0000000 \cdot 10^{-18} \cdot T^5 + 3,3407000 \cdot 10^{-15} \cdot T^4 - 2,7601479 \cdot 10^{-12} \cdot T^3 + 1,1736933 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 - 1,9068342 \cdot 10^{-7} \cdot T + 2,4183710 \cdot 10^{-5}$	0,9999

Fuente: Autores.

VISCOSIDAD DEL NITRÓGENO

Figura 14. Variación de la viscosidad del nitrógeno con la temperatura.



Fuente: Autores.

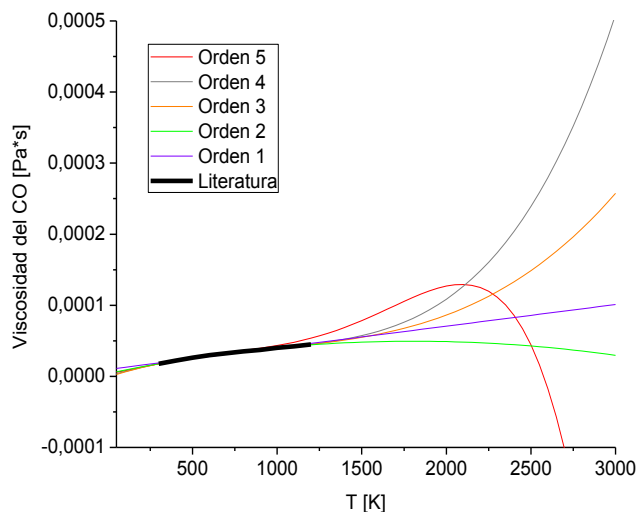
Tabla 8. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del oxígeno con la temperatura.

Orden de función	Función	R ²
1	$\mu = 2,9373218 \cdot 10^{-8} \cdot T + 1,0332505 \cdot 10^{-5}$	0,9828
2	$\mu = -1,4227230 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 4,9684663 \cdot 10^{-8} \cdot T + 4,4453361 \cdot 10^{-6}$	0,9987
3	$\mu = 1,4451548 \cdot 10^{-14} \cdot T^3 - 4,5516736 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 6,9880470 \cdot 10^{-8} \cdot T + 7,3955784 \cdot 10^{-7}$	0,9997
4	$\mu = 2,0800000 \cdot 10^{-18} \cdot T^4 + 8,4204500 \cdot 10^{-15} \cdot T^3 - 3,9419980 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 6,7385966 \cdot 10^{-8} \cdot T + 1,0801783 \cdot 10^{-6}$	0,9997
5	$\mu = 1,5000000 \cdot 10^{-20} \cdot T^5 - 5,2693000 \cdot 10^{-17} \cdot T^4 + 8,3708883 \cdot 10^{-14} \cdot T^3 - 8,7892576 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 8,1838304 \cdot 10^{-8} \cdot T - 4,9874319 \cdot 10^{-7}$	0,9997
6	$\mu = 2,0000000 \cdot 10^{-22} \cdot T^6 - 1,0000000 \cdot 10^{-18} \cdot T^5 + 1,6420000 \cdot 10^{-15} \cdot T^4 - 1,4033387 \cdot 10^{-12} \cdot T^3 + 6,05446415 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 - 7,9964560 \cdot 10^{-8} \cdot T + 1,4188230 \cdot 10^{-5}$	0,9998

Fuente: Autores.

VISCOSIDAD DEL MONÓXIDO DE CARBONO

Figura 15. Variación de la viscosidad del monóxido de carbono con la temperatura.



Fuente: Autores.

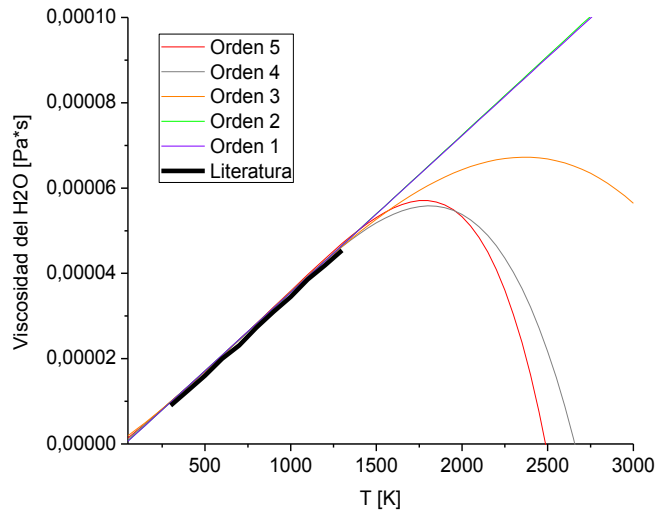
Tabla 9. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la viscosidad del monóxido de carbono con la temperatura.

Orden de función	Función	R ²
1	$\mu = 3,0439309 \cdot 10^{-8} \cdot T + 9,7450324 \cdot 10^{-6}$	0,9836
2	$\mu = -1,3942064 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 5,0343638 \cdot 10^{-8} \cdot T + 3,9758635 \cdot 10^{-6}$	0,9978
3	$\mu = 1,9904550 \cdot 10^{-14} \cdot T^3 - 5,7038047 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 7,8159934 \cdot 10^{-8} \cdot T - 1,1282170 \cdot 10^{-6}$	0,9996
4	$\mu = 9,8250000 \cdot 10^{-18} \cdot T^4 - 8,6248470 \cdot 10^{-15} \cdot T^3 - 2,8198050 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 6,6359969 \cdot 10^{-8} \cdot T + 4,8304881 \cdot 10^{-7}$	0,9997
5	$\mu = -3,0000000 \cdot 10^{-20} \cdot T^5 + 1,3145000 \cdot 10^{-16} \cdot T^4 - 1,7581313 \cdot 10^{-13} \cdot T^3 + 7,9441996 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 3,4266570 \cdot 10^{-8} \cdot T + 3,9892606 \cdot 10^{-6}$	0,9997
6	$\mu = 1,0000000 \cdot 10^{-22} \cdot T^6 - 7,0000000 \cdot 10^{-19} \cdot T^5 + 1,2529000 \cdot 10^{-15} \cdot T^4 - 1,1598718 \cdot 10^{-12} \cdot T^3 + 5,3826140 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 - 7,2807017 \cdot 10^{-8} \cdot T + 1,3708414 \cdot 10^{-5}$	0,9997

Fuente: Autores.

VISCOSIDAD DEL AGUA

Figura 16. Variación de la viscosidad del agua con la temperatura.



Fuente: Autores.

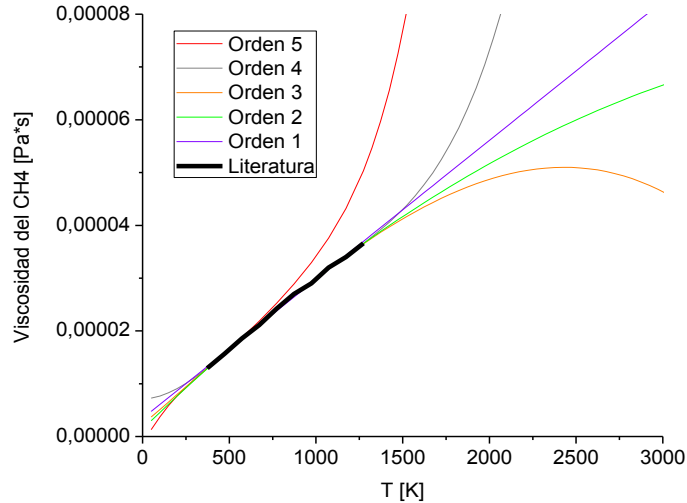
Tabla 10. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la viscosidad del agua con la temperatura.

Orden de función	Función	R ²
1	$\mu = 3,6754545 \cdot 10^{-8} \cdot T - 1,2076859 \cdot 10^{-6}$	0,9997
2	$\mu = 1,0489510 \cdot 10^{-13} \cdot T^2 + 3,6592346 \cdot 10^{-8} \cdot T - 1,1554732 \cdot 10^{-6}$	0,9997
3	$\mu = -4,9922300 \cdot 10^{-15} \cdot T^3 + 1,1684123 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 + 2,8528483 \cdot 10^{-8} \cdot T + 4,6469590 \cdot 10^{-7}$	0,9998
4	$\mu = -5,5360000 \cdot 10^{-18} \cdot T^4 + 1,2128807 \cdot 10^{-14} \cdot T^3 - 6,7875394 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 + 3,6622640 \cdot 10^{-8} \cdot T - 7,2600338 \cdot 10^{-7}$	0,9998
5	$\mu = -3,0000000 \cdot 10^{-21} \cdot T^5 + 6,8540000 \cdot 10^{-18} \cdot T^4 - 6,0152390 \cdot 10^{-15} \cdot T^3 + 5,6711019 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 + 3,2655383 \cdot 10^{-8} \cdot T - 2,6237647 \cdot 10^{-7}$	0,9998
6	$\mu = 7,0000000 \cdot 10^{-23} \cdot T^6 - 3,4000000 \cdot 10^{-19} \cdot T^5 + 6,3841000 \cdot 10^{-16} \cdot T^4 - 5,9986991 \cdot 10^{-13} \cdot T^3 + 3,0279438 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 - 4,1832476 \cdot 10^{-8} \cdot T + 7,0025026 \cdot 10^{-6}$	0,9998

Fuente: Autores.

VISCOSIDAD DEL METANO

Figura 17. Variación de la viscosidad del metano con la temperatura.



Fuente: Autores.

Tabla 11. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la viscosidad del metano con la temperatura.

Orden de función	Función	R ²
1	$\mu = 2,6330303 \cdot 10^{-8} \cdot T + 3,441211 \cdot 10^{-6}$	0,9983
2	$\mu = -3,4090909 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 + 3,19426893939 \cdot 10^{-8} \cdot T + 1,4125431 \cdot 10^{-6}$	0,9994
3	$\mu = -2,0202000 \cdot 10^{-15} \cdot T^3 + 1,5796970 \cdot 10^{-12} \cdot T^2 + 2,8132128 \cdot 10^{-8} \cdot T + 2,2956849 \cdot 10^{-6}$	0,9994
4	$\mu = 1,4860000 \cdot 10^{-17} \cdot T^4 - 5,0948700 \cdot 10^{-14} \cdot T^3 + 5,8946606 \cdot 10^{-11} \cdot T^2 - 5,4720158 \cdot 10^{-12} \cdot T + 7,1257105 \cdot 10^{-6}$	0,9995
5	$\mu = 4,0000000 \cdot 10^{-20} \cdot T^5 - 1,3288000 \cdot 10^{-16} \cdot T^4 + 1,8301018 \cdot 10^{-13} \cdot T^3 - 1,1836967 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 6,4001950 \cdot 10^{-8} \cdot T - 1,6417145 \cdot 10^{-6}$	0,9995
6	$\mu = -7,0000000 \cdot 10^{-23} \cdot T^6 + 4,0000000 \cdot 10^{-19} \cdot T^5 - 8,5170000 \cdot 10^{-16} \cdot T^4 + 9,2300090 \cdot 10^{-13} \cdot T^3 - 5,3153353 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 1,8229541 \cdot 10^{-7} \cdot T - 1,5178882 \cdot 10^{-5}$	0,9995

Fuente: Autores.

ANEXO K. VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD DE LOS GASES CON LA TEMPERATURA

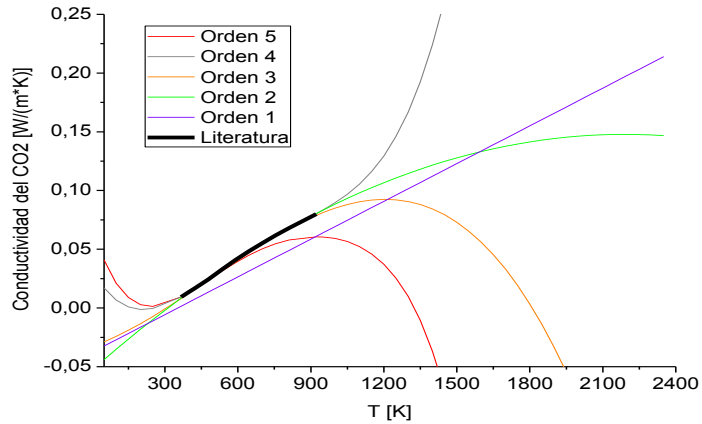
Tabla 12. Conductividad de los gases involucrados en el proceso a diferentes temperaturas.

T [K]	K_{CO_2} [W/(m*K)]	K_{O_2} [W/(m*K)]	K_{N_2} [W/(m*K)]
311	-	0,0093	0,0096
339	-	0,0138	0,0139
366	0,0094	0,0183	0,0183
394	0,0130	0,0226	0,0222
422	0,0166	0,0266	0,0259
450	0,0204	0,0298	0,0293
478	0,0243	0,0330	0,0327
505	0,0283	0,0363	0,0359
533	0,0325	0,0412	0,0389
589	0,0407	0,0473	0,0446
644	0,0481	0,0528	0,0498
700	0,0551	0,0589	0,0548
755	0,0618	0,0649	0,0597
811	0,0682	0,0710	0,0647
922	0,0800	0,0820	0,0760

Fuente: Perry manual del ingeniero químico.

CONDUCTIVIDAD DEL DIOXIDO DE CARBONO

Figura 18. Variación de la conductividad del dióxido de carbono con la temperatura.



Fuente: Autores.

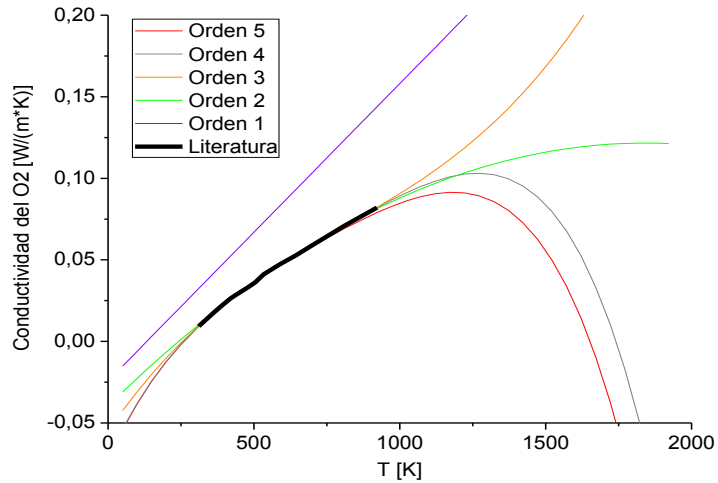
Tabla 13. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del dióxido de carbono con la temperatura.

Orden de función	Función	R ²
1	$k = 0,0001071 \cdot T - 0,0377747$	0,9971
2	$k = -4,1800246 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 0,0001833 \cdot T - 0,0530470$	0,9996
3	$k = -9,1802000 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 + 1,3478803 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 7,5030098 \cdot 10^{-5} \cdot T - 0,0329848$	0,9998
4	$k = 4,7600000 \cdot 10^{-13} \cdot T^4 - 1,3076360 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 1,2625904 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,0003740 \cdot T + 0,0327477$	1,0000
5	$k = -5,0000000 \cdot 10^{-16} \cdot T^5 + 1,9700000 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 - 3,1588100 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 2,3804784 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,0007029 \cdot T + 0,0704420$	1,0000
6	$k = 1,0000000 \cdot 10^{-17} \cdot T^6 + 4,3000000 \cdot 10^{-14} \cdot T^5 - 6,5662000 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 + 5,1244334 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 2,1744906 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,0048877 \cdot T - 0,4584140$	1,0000

Fuente: Autores.

CONDUCTIVIDAD DEL OXÍGENO

Figura 19. Variación de la conductividad del oxígeno con la temperatura.



Fuente: Autores.

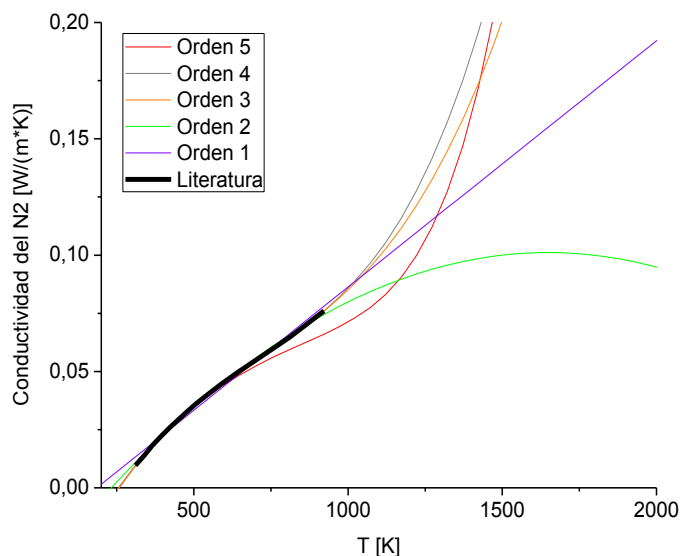
Tabla 14. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del oxígeno con la temperatura.

Orden de función	Función	R ²
1	$k = 0,0001823 \cdot T - 0,0242072$	0,9945
2	$k = -4,7482450 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 0,0001750 \cdot T - 0,0396140$	0,9992
3	$k = 8,0791000 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 - 1,9528877 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 0,0002599 \cdot T - 0,0548723$	0,9997
4	$k = -1,5400000 \cdot 10^{-13} \cdot T^4 + 4,5778600 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 - 5,2705952 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 0,0003838 \cdot T - 0,0713837$	0,9997
5	$k = 1,0000000 \cdot 10^{-17} \cdot T^5 - 1,9900000 \cdot 10^{-13} \cdot T^4 + 5,1130100 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 - 5,5748153 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 0,0003922 \cdot T - 0,0722667$	0,9997
6	$k = -1,0000000 \cdot 10^{-17} \cdot T^6 + 3,8000000 \cdot 10^{-14} \cdot T^5 - 5,6315000 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 + 4,3182203 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 1,8309094 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,0042199 \cdot T - 0,4063668$	0,9997

Fuente: Autores.

CONDUCTIVIDAD DEL NITRÓGENO

Figura 20. Variación de la conductividad del nitrógeno con la temperatura.



Fuente: Autores.

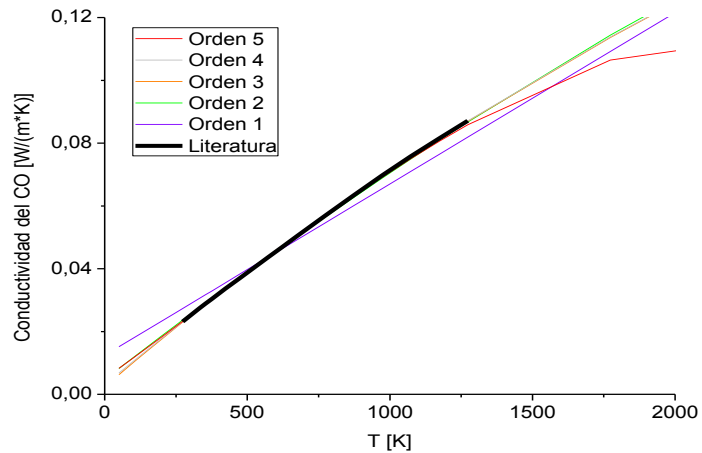
Tabla 15. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del nitrógeno con la temperatura.

Orden de función	Función	R ²
1	$k = 0,0001059 \cdot T - 0,0195921$	0,9915
2	$k = -5,0435117 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 0,0001663 \cdot T - 0,0359570$	0,9981
3	$k = 1,5559000 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 - 3,3508551 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 0,0003299 \cdot T - 0,0653419$	1,0000
4	$k = 5,9000000 \cdot 10^{-14} \cdot T^4 + 1,1369000 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 - 2,0816585 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 0,0002825 \cdot T - 0,0590254$	1,0000
5	$k = 2,0000000 \cdot 10^{-16} \cdot T^5 - 5,9400000 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 + 7,7942900 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 - 6,4478843 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 0,0004023 \cdot T - 0,0716992$	1,0000
6	$k = -3,0000000 \cdot 10^{-19} \cdot T^6 + 1,0000000 \cdot 10^{-15} \cdot T^5 - 2,2450000 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 + 2,0345050 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 1,1669152 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,0005149 \cdot T - 0,0815261$	1,0000

Fuente: Autores.

CONDUCTIVIDAD DEL MONÓXIDO DE CARBONO

Figura 21. Variación de la conductividad del monóxido de carbono con la temperatura.



Fuente: Autores.

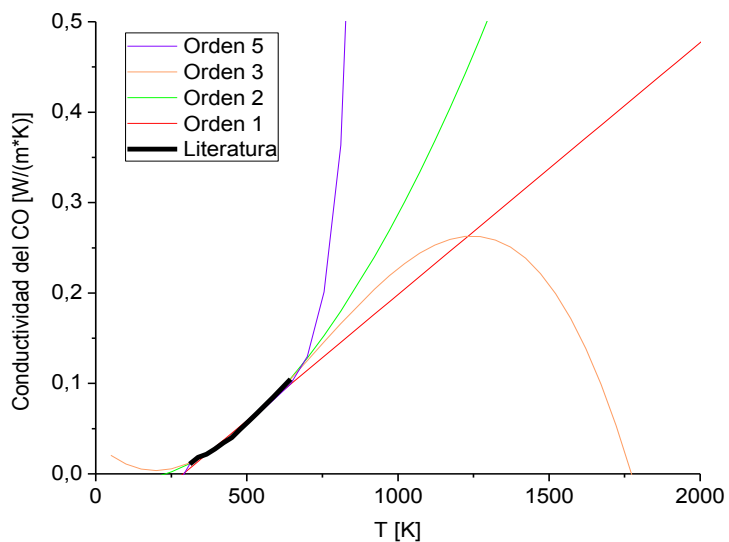
Tabla 16. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del monóxido de carbono con la temperatura.

Orden de función	Función	R ²
1	$k = 5,4568100 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0,0124228$	0,9939
2	$k = -5,0956939 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 7,0922600 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0,0046641$	0,9998
3	$k = 1,1867930 \cdot 10^{-12} \cdot T^3 - 1,0920768 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 7,8396400 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0,0023697$	1,0000
4	$k = 2,3500000 \cdot 10^{-16} \cdot T^4 - 4,0963700 \cdot 10^{-13} \cdot T^3 - 7,4161611 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 7,5638000 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0,0029941$	1,0000
5	$k = -6,0000000 \cdot 10^{-19} \cdot T^5 + 5,2390000 \cdot 10^{-15} \cdot T^4 - 1,565808 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 + 1,2845752 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 6,4298900 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0,0050586$	1,0000
6	$k = 2,0000000 \cdot 10^{-22} \cdot T^6 - 3,0000000 \cdot 10^{-18} \cdot T^5 + 1,4784000 \cdot 10^{-14} \cdot T^4 - 3,3406632 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 + 2,9207970 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 5,7359300 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0,0060975$	1,0000

Fuente: Autores.

CONDUCTIVIDAD DEL METANO

Figura 22. Variación de la conductividad del metano con la temperatura.



Fuente: Autores.

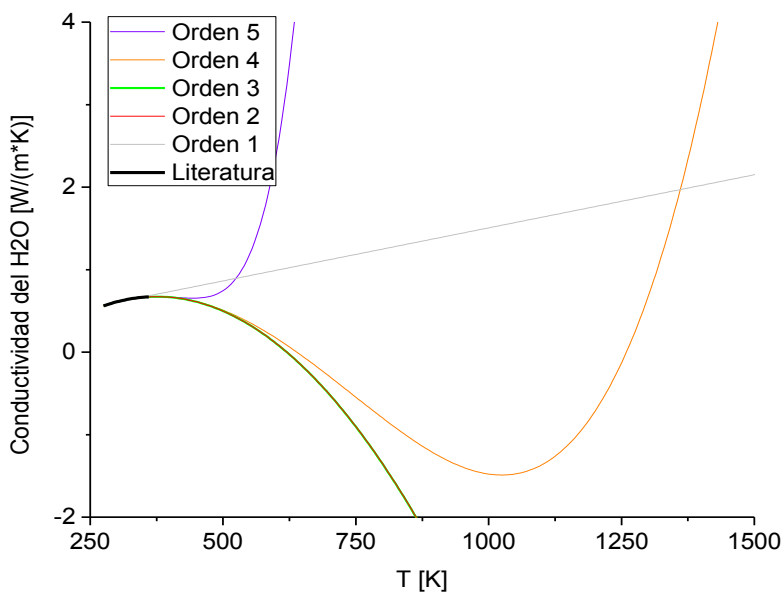
Tabla 17. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del metano con la temperatura.

Orden de función	Función	R ²
1	$k = 0,0002788 \cdot T - 0,0805575$	0,9850
2	$k = 3,3110037 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 3,4633051 \cdot 10^{-5} \cdot T - 0,0097847$	0,9989
3	$k = -4,5080200 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 + 9,7592635 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 0,0003330 \cdot T + 0,0347835$	0,9991
4	$k = -6,1930000 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 + 1,1317826 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 7,2386090 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,0021612 \cdot T - 0,2430035$	0,9994
5	$k = 9,1000000 \cdot 10^{-14} \cdot T^5 - 2,2246500 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 2,1363133 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 0,0001004 \cdot T^2 + 0,0232357 \cdot T - 2,1190086$	0,9997
6	$k = -5,0000000 \cdot 10^{-16} \cdot T^6 + 1,4940000 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 - 1,8581900 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 + 1,2176919 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 0,0004426 \cdot T^2 + 0,0846267 \cdot T - 6,6474237$	0,9997

Fuente: Autores.

CONDUCTIVIDAD DEL AGUA

Figura 23. Variación de la conductividad del agua con la temperatura.



Fuente: Autores.

Tabla 18. Funciones de orden 1-6 que describen la variación de la conductividad del agua con la temperatura.

Orden de función	Función	R ²
1	$k = -0,0009591 \cdot T + 0,7376624$	0.9612
2	$k = 1,0445107 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,0137546 \cdot T + 4,4812317$	1.0000
3	$k = -6,6278455 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 0,0001327 \cdot T^2 - 0,0871109 \cdot T + 18,7832055$	1.0000
4	$k = 2,1334300 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 - 5,9011881 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 0,0006067 \cdot T^2 + 0,2743165 \cdot T + 46,0099389$	1.0000
5	$k = 2,0000000 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 - 5,7980000 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 + 6,7003527 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 0,0037554 \cdot T^2 + 1,0129334 \cdot T - 103,8551492$	1.0000
6	$k = -5,0000000 \cdot 10^{-14} \cdot T^6 + 1,8000000 \cdot 10^{-10} \cdot T^5 - 2,7646500 \cdot 10^{-7} \cdot T^4 + 0,0002228 \cdot T^3 - 0,0998276 \cdot T^2 + 23,5430897 \cdot T - 2281,7745755$	1.0000

Fuente: Autores.