

Un nuevo coeficiente cinético para la combustión de carbonizados- formulación

A new reaction rate constant for char combustion- formulation

Andrés Rojas^{*1}, Juan Barraza², Richelieu Barranco³

¹Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira, Carrera 32 vía Candelaria, Barrio Chapinero, Palmira, Valle, Colombia

²Universidad del Valle, ciudadela Melendez, Escuela de Ingeniería Química, Calle 13 #100-00

³Nottingham Fuel and Energy Centre, School of Chemical, Environmental and Mining Engineering, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, United Kingdom

(Recibido el 29 de octubre de 2007. Aceptado el 9 de mayo de 2008)

Resumen

Este artículo muestra el desarrollo y la formulación de un nuevo modelo del coeficiente cinético para la combustión de carbonizado procedentes de carbones pulverizados. La velocidad de reacción química se consideró una función de la reactividad intrínseca del carbón y de la masa del combustible, para un orden de reacción n . La ecuación de la constante cinética de combustión del carbonizado se obtuvo por análisis dimensional usando el método de Rayleigh. Esta ecuación es novedosa, adimensional y muestra la dependencia de la constante de reacción química sobre parámetros del carbón tales como la composición maceral y mineral; los parámetros del carbonizado como el área superficial específica y la densidad aparente; el tiempo de desvolatilización, la temperatura y la energía de activación. La constante de reacción de la combustión del carbonizado tiene consistencia dimensional y se describe por tres números adimensionales, los cuales tienen significado físico o químico.

-----**Palabras clave:** Carbonizado, modelo de combustión, coeficiente cinético, relatividad intrínseca.

* Autor de correspondencia: teléfono: +57 +2 + 271 70 00 ext. 35708, fax: +57 +2 +271 70 08, correo electrónico: afrojasgo@unal.edu.co (A. Rojas).

Abstract

This paper shows the development and formulation of a new reaction rate constant of combustion for pulverized coal. The chemical reaction rate was considered as a function of coal intrinsic reactivity and fuel mass for a reaction order n . The equation for reaction rate constant was developed by dimensional analysis using the Rayleigh method. This equation is new, dimensionless and shows the dependency of the chemical reactivity on coal parameters such as maceral and mineral composition; char parameters, including specify surface area and apparent density, devolatilization time, temperature, and activation energy. The reaction rate constant model presents dimensional consistency and it is described by three dimensionless numbers having physical or chemical significance.

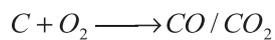
-----*Keywords:* Char, combustion model, reaction rate constant, intrinsic reactivity

Introducción

Los modelos globales de combustión de carbón pulverizado involucran una serie de reacciones químicas, las cuales incluyen la desvolatilización del carbón [1-9], combustión de volátiles [10, 11], combustión del carbonizado [12, 13] y oxidación de la fase gaseosa [4]. Se ha establecido que los modelos matemáticos que representan la cinética intrínseca de combustión dependen del proceso de combustión específico [12], de la reactividad del carbón [14], de las características termofísicas del carbón [15], y de las condiciones de operación [16]. Las condiciones de operación incluyen la velocidad de flujo de aire, la temperatura de preparación del carbonizado, y la presión del sistema [17]. Para la combustión de carbón pulverizado, la velocidad de combustión de la materia volátil es despreciable respecto a la velocidad de combustión del carbonizado, debido al tamaño de partícula tan pequeño (menores a 100 micras) y a las altas temperaturas usadas. Por lo tanto, el proceso de combustión global lo controla la velocidad de reacción de la estructura porosa del carbonizado [17, 18].

Hurt [12] utilizó un modelo cinético intrínseco semi-global el cual reproduce las magnitudes de la dependencia de la temperatura (energía de activación intrínseca global) y concentración (orden de reacción intrínseco global) para la combustión en estado estable. Se recopilaron una serie de datos de los órdenes de reacción intrínsecos global con evidencia de efectos de transporte para la presión parcial de oxígeno en el rango 0.1 a 2 bar. Se encontró que a bajas temperaturas el orden de reacción se encuentra entre valores de 0.6 y 1 (zona I, por debajo de los 900K) y a altas temperaturas los valores estuvieron en el rango de 0 a 1 (zona II, por encima de los 1200K).

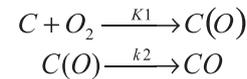
Hurt [12] también presenta tres modelos de mecanismos cinéticos. El primer modelo, llamado Cinética Global de la Ley de Potencia, considera la reacción entre el carbón, los sitios activos, y una molécula de oxígeno, así:



Con la ley de velocidad de reacción del gas dada por:

$$r_{gas} = kP_{O_2}^n \quad (1)$$

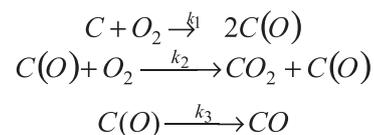
Donde k significa el coeficiente cinético de reacción, P_{O_2} la presión parcial de oxígeno en la superficie de la partícula (atm) y n el orden de reacción. El segundo modelo, llamado Cinética Semi-global de Dos Pasos de Langmuir-Hinshelwood, predice un orden de reacción efectivo que varía con la concentración de oxígeno y la temperatura. Se encontró [12] que ni éste y ni el modelo anterior describen apropiadamente la cinética de combustión a través de un amplio rango de temperaturas y presiones de oxígeno. Sin embargo, un orden cero y un tratamiento de Langmuir-Hinshelwood se puede usar apropiadamente bajo condiciones determinadas, especialmente a altas temperaturas, para la combustión de carbón pulverizado. El mecanismo de Langmuir-Hinshelwood es el siguiente:



La ley de velocidad de reacción para la forma no disociativa es:

$$r_{gas} = \frac{k_1 k_2 P_{O_2}}{k_1 P_{O_2} + k_2} \quad (2)$$

Donde k_1 y k_2 son los coeficientes cinéticos de reacción para las anteriores reacciones químicas. Finalmente, el tercer modelo llamado Cinética Semi-global de Tres Pasos, sugiere tres reacciones que involucra oxígeno (fase gaseosa) con una superficie compleja. Este modelo describe la tendencia básica respecto al orden de reacción global, a la energía de activación global y a la relación CO/CO_2 , en un amplio rango de condiciones de combustión. Las reacciones son las siguientes:



La ley de velocidad de reacción para éste modelo es el siguiente:

$$r_{gas} = \frac{k_1 k_2 P_{O_2} + k_1 k_3 P_{O_2}}{k_1 P_{O_2} + k_3 / 2} \quad (3)$$

Hurt [12,19] encontró que el modelo de tres pasos es el modelo que mejor predice la combustión, de tal manera que a baja temperatura el orden de reacción está entre 0.6 y 1, mientras que para altas temperaturas el orden de reacción es 0. Estos modelos solamente son función de la concentración de oxígeno y de la temperatura.

Por otro lado, otros trabajos [[10, 14, 20, 21, 22, 23] presentan dos modelos para determinar la velocidad de reacción del carbonizado en la combustión. El primero de ellos combina la cinética y la difusión basado en la energía de activación aparente, mientras que el segundo es un modelo de reactividad intrínseca. El primer modelo de reacción está dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{dm}{dt} = -\pi D_p^2 \rho R T \left(\frac{X_{O_2}}{M_{O_2}} \right) \left(\frac{1}{R_{diff}} + \frac{1}{R_c} \right)^{-1} \quad (4)$$

Donde $\frac{dm}{dt}$ representa la velocidad de pérdida de peso en la combustión del carbonizado ($g\ s^{-1}$), D_p el diámetro de partícula, ρ la densidad del carbón ($g\ cm^{-3}$), R la constante universal de los gases ($atm\ cm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$), X_{O_2} la fracción mol de oxígeno, M_{O_2} el peso molecular del oxígeno ($g\ mol^{-1}$), R_{diff} el coeficiente de velocidad de reacción por difusión ($g\ cm^{-2}\ s^{-1}\ atm^{-1}$) y R_c el coeficiente de velocidad de reacción química o reactividad ($g\ cm^{-2}\ s^{-1}\ atm^{-n}$). Este modelo asume que la velocidad de reacción superficial la gobierna la cinética química y/o la velocidad de difusión. La velocidad de pérdida de masa por combustión, $\frac{dm}{dt}$, depende de la densidad, y del diámetro de partícula, además de la relación entre el área de reacción y el área superficial externa de la partícula, en la cual se asume que la partícula es de forma esférica. El coeficiente de velocidad de reacción por difusión y el coeficiente de velocidad de reacción química o cinética intrínseca están dados por las siguientes ecuaciones [10, 24, 25]:

$$R_c = A_f \phi e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

$$R_{diff} = \frac{2\phi D_o M_c}{RT_o D_p} \left(\frac{T_p + T_g}{2} \right)^{0.75} \quad (6)$$

Donde A_f determina el factor pre-exponencial o constante empírica del combustible, E_a la energía de activación aparente, ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$), ϕ la relación entre la superficie de reacción y la superficie externa (equivalente a una esfera), D_o el coeficiente de difusión del oxígeno en el gas, ($cm^2\ s^{-1}$), M_c la masa de la partícula de carbón (g), T la temperatura absoluta (K), T_o la Temperatura del oxígeno (K), T_g la temperatura del gas (K), T_p la temperatura superficial de la partícula de carbonizado (K). La ecuación (5) representa el coeficiente cinético de reacción química dado por la ecuación de Arrhenius. En el segundo modelo la reactividad ó velocidad de reacción intrínseca, r_i , se expresa mediante la ecuación:

$$r_i = R_i P_{O_2}^n \quad (7)$$

Donde R_i define el coeficiente de velocidad de reacción intrínseca ($g\ cm^{-2}\ s^{-1}\ atm^{-n}$) el cual se obtiene por la siguiente ecuación:

$$R_i = \frac{R_c}{\eta \gamma \sigma A_g} \quad (8)$$

En la ecuación 8, γ representa la dimensión característica de partícula (cm), η el factor de efectividad o modulo de Thiele (relación entre la velocidad de combustión actual y la velocidad de reacción si no existe resistencia por difusión en los poros), A_g el Área superficial específica de los poros del carbonizado ($cm^2\ g^{-1}$) y σ la densidad aparente del carbonizado ($g\ cm^{-3}$). Bajo condiciones de control químico, la velocidad de reacción la controla la cinética intrínseca (régimen I), en la cual la difusión del oxígeno en los poros del carbonizado no se considera importante como es el caso de la tecnología de carbón pulverizado. Entonces, la velocidad de reacción observada define la velocidad de reacción química y se representa por la ecuación:

$$r_c = R_c P_{O_2}^n \quad (9)$$

Donde n define el orden de reacción verdadero. Este modelo asume un área superficial promedio y un factor de efectividad constante durante la combustión.

Experimentalmente se encontró [14] que el coeficiente cinético de reacción química depende de variables como la densidad aparente de la partícula de carbonizado, el área de la superficie específica del poro del carbonizado, el contenido de carbono fijo en el carbonizado, la temperatura de partícula del carbonizado y las características de los macerales del carbón original. El coeficiente de reacción química se representa por la siguiente ecuación [12, 24, 25]:

$$R_c = e^{-89} \sigma^{-7.5} A_g^{-0.5} C^{3.5} T_p^{9.5} + F_{MAC} \quad (10)$$

$$F_{MAC} = [1.4(Vit_M + 0.8Vit_{PS})] - [0.6(In_R + 1.6In_{LR})] \quad (11)$$

C significa el contenido de carbono fijo del carbonizado, en base seca libre de ceniza (%), T_p la temperatura de la partícula (K), Vit_M la fracción de vitrinita del carbón (% v/v), Vit_{PS} la fracción de pseudo-vitrinita del carbón (% v/v), y , In_R y In_{LR} los contenidos de Inertinita (% v/v) de baja reflectancia (reactiva) y alta reflectancia (no reactiva) en el carbón respectivamente.

Como se puede ver, al coeficiente de reacción química (ecuación 10) se le involucra un factor maceral F_{MAC} , debido a que la presencia de macerales de diferentes características físico-químicas tienen influencia significativa sobre la combustión del carbón pulverizado, afectando la morfología, la estructura y por ende la reactividad de los carbonizados [26, 27]. En la literatura [28, 29, 30] se reporta que las vitrinitas son los macerales más reactivos y las inertinitas los menos reactivos. Esto se explica porque la inertinita es más aromática y no libera suficientes cantidades de volátiles combustibles. Se ha estimado que un **char** de vitrinita quema dos o más veces más rápido que un **char** de inertinita; sin embargo, también se ha encontrado [31] que la inertinita puede quemar tan rápido como la vitrinita dependiendo

del tipo de **char** formado. También se considera que las interacciones entre los macerales pueden ocurrir y afectar significativamente el proceso de combustión en todos los carbonos [29].

Otro modelo generalizado (aplicado a carbonos no desvolatilizados, no carbonizados) es el modelo establecido por Cumming [32, 33], donde la velocidad de combustión es función de la constante cinética y de la masa residual de carbón elevado a un exponente n , tal como lo muestra la siguiente ecuación:

$$-\frac{dm}{dt} = km^n \quad (12)$$

En este modelo se emplea la ecuación de Arrhenius, dada por:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (13)$$

Un gráfico de $\log k$ contra $1/T$ permite determinar la energía de activación aparente, E , y el factor de frecuencia, k_0 .

Cumming [32] asumió que el proceso de combustión obedece una cinética de pseudo-primer orden. Esto debido a que el tamaño de la muestra de carbón que se utiliza en los analizadores termogravimétricos es pequeña (aproximadamente 12 mg), las partículas son muy finas (menores a 250 μm) y hay un suministro de aire en exceso tal que la concentración de oxígeno no cambia durante el progreso de la reacción. También Cumming [33] asumió que la reactividad de combustión de un carbón no desvolatilizado se puede calcular por medio de los perfiles de combustión, empleando un parámetro conocido como Energía de Activación Aparente Media Ponderada (E_m). Este parámetro se obtiene a través de la gráfica de Arrhenius, encontrándose que los carbonos pueden presentar desde una a cuatro zonas lineales, donde cada una de ellas representa el tipo de mecanismo de reacción que ocurre en un determinado intervalo de temperatura. Cada zona de linealidad tiene su propia energía de activación E_a , las cuales definen las energías de activación asociadas con varias etapas del proceso de combustión. Estas energías asociadas definen la

reactividad global del combustible cuando se les incorpora un término relacionado con la fracción de combustible consumido (F_i) en cada etapa. Por tal razón, E_m permite conocer la reactividad global de una reacción de oxidación de un carbón y se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$E_m = E_1 F_1 + E_2 F_2 + \dots + E_j F_j \quad (14)$$

Donde E_i define la energía de activación aparente para la región i de la linealidad de Arrhenius ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Conociendo las E_m de cada carbón se determina la diferencia de reactividades entre carbones.

Formulación del coeficiente cinético de combustion del carbonizado

Se ha encontrado [14] que cuando el tamaño de partícula de un carbón está por debajo de $75 \mu\text{m}$, la cinética química gobierna el proceso de oxidación del carbonizado y la difusión del oxígeno en los poros del carbonizado es despreciable. La velocidad de reacción del carbonizado depende de la presión parcial del oxígeno y de su masa remanente (libre de humedad y materia inorgánica), y se puede representar mediante la siguiente ecuación para una reacción de orden global $q+n$:

$$r_c'' = \frac{1}{A_s} \frac{dm}{dt} = -k' P_{O_2}^q m^n \quad (15)$$

Donde r_c'' simboliza la velocidad de combustión del carbonizado ($\text{g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), A_s el área de reacción (cm^2), k' la constante cinética de reacción ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{1-n} \text{ atm}^{-q}$) y m la masa remanente de carbonizado (g). Cuando se trabaja con concentraciones de oxígeno en exceso, la ecuación (15) se puede transformar en una ecuación de velocidad de reacción de pseudo n -orden, así:

$$r_c'' = \frac{1}{A_s} \frac{dm}{dt} = -R_c m^n \quad (16)$$

Algunos autores [23, 24, 25] sugieren que el coeficiente cinético R_c se puede expresar por algunas correlaciones empíricas, como la representada por la ecuación (10), donde se establece que la constante R_c es función de parámetros tales como la temperatura de partícula T_p , área super-

ficial A_g , carbono fijo C , densidad aparente del carbonizado σ y en forma aditiva, de la concentración de macerales como la vitrinita e inertinita del carbón, F_{MAC} dado por la ecuación (11). A pesar del esfuerzo por obtener una ecuación generalizada, la ecuación (10) no presenta consistencia adimensional, de acuerdo con los parámetros y los exponentes involucrados.

La hipótesis de este trabajo, para la formulación de una expresión cinética que represente la combustión de un carbonizado de carbón pulverizado, parte del hecho que el coeficiente cinético R_c depende de otros parámetros como el tiempo de desvolatilización del carbón (el cual tiene influencia sobre el contenido de volátiles residuales en el carbonizado) y el contenido de materia mineral del carbón. En términos generales, éste coeficiente cinético R_c depende de factores relacionados con las características del carbón, las propiedades del carbonizado, y las características intrínsecas de la reacción. Las características del carbón incluyen los porcentajes de macerales reactivos, V_{MR} (vitrinita, liptinita e inertinita reactiva); y los porcentajes de materia mineral e inertinita no reactiva, V_{MnR} . Las características del carbonizado las determina la densidad aparente, σ , el área superficial específica, A_g , y el tiempo parcial de desvolatilización, t_v , mientras que las características intrínsecas de la reacción las define la energía de activación, E ($J \text{ mol}^{-1}$) y la temperatura de oxidación del carbonizado, T . Considerando todas estas variables independientes y empleando el método de Rayleigh [34] se puede obtener una ecuación dimensionalmente consistente. De acuerdo a éste método, el coeficiente R_c es función de los anteriores parámetros definidos y se puede expresar por medio de la siguiente ecuación teórica:

$$R_c = f(\sigma, A_g, T, E, R, V_{MR}, V_{MnR}, t_v) \quad (17)$$

Esta ecuación expresada en forma general sigue la siguiente ecuación:

$$R_c = \sigma^a A_g^b T^c E^d R^e V_{MR}^f V_{MnR}^g t_v^h \quad (18)$$

donde los exponentes $a, b, c, d, e, f, g,$ y h son constantes que al encontrar su valor hacen que la

ecuación (18) presente consistencia dimensional. Sustituyendo las dimensiones correspondientes para cada parámetro, se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{M}{L^2 t_v M^n} = M^a L^{-3a} L^{2b} M^{-b} T^c H^d H^e T^{-e} L_m^{3f} L_m^{3g} t_v^h \quad (19)$$

Donde M significa la unidad de masa, L la unidad de longitud, T la unidad de temperatura, H la unidad de energía por unidad de cantidad de materia ($J \text{ mol}^{-1}$), L_m la unidad de longitud de maceral obtenida en el microscopio y t_v la unidad de tiempo. Después de aplicar el método Rayleigh, los valores para estas constantes son: $a = 2n$, $b = 3n - 1$, $c = e = -d$, $g = -f$, y $h = -1$. Cuando estos valores se sustituyen en la ecuación (18), se obtiene la siguiente ecuación:

$$R_c = \sigma^{2n} A_g^{3n-1} T^{-d} E^d R^{-d} V_{MR}^f V_{MnR}^{-f} t_v^{-1} \quad (20)$$

Agrupando los términos que tienen el mismo exponente literal al lado derecho y los parámetros con exponente no literal al lado izquierdo de la ecuación, se obtiene la expresión:

$$\frac{R_c t_v}{\sigma^{2n} A_g^{3n-1}} = f \left[\left(\frac{E}{RT} \right)^d \left(\frac{V_{MR}}{V_{MnR}} \right)^f \right] \quad (21)$$

Ahora, introduciendo una constante de proporcionalidad, k_0 , en la ecuación (21) y redefiniendo las constantes d y f como a y b , respectivamente, la ecuación (21) se puede escribir de la siguiente forma:

$$\frac{R_c t_v}{\sigma^{2n} A_g^{3n-1}} = k_0 \left(\frac{E}{RT} \right)^a \left(\frac{V_{MR}}{V_{MnR}} \right)^b \quad (22)$$

Como los resultados del análisis petrográfico usualmente se expresan como porcentajes en volumen para cada grupo maceral y material mineral, el factor del lado derecho de la ecuación (22) se puede transformar en una razón de porcentajes. Para aplicar esto, se divide tanto el numerador como el denominador por el volumen total de macerales, y se multiplica por 100, resultando en la ecuación:

$$\frac{R_c t_v}{\sigma^{2n} A_g^{3n-1}} = k_0 \left(\frac{E}{RT} \right)^a \left(\frac{\frac{V_{MR} * 100\%}{V_T}}{\frac{V_{MnR} * 100\%}{V_T}} \right)^b \quad (23)$$

Introduciendo esa transformación matemática, la ecuación (23) se transforma en la siguiente expresión:

$$\frac{R_c t_v}{\sigma^{2n} A_g^{3n-1}} = k_0 \left(\frac{E}{RT} \right)^a \left(\frac{\% V_{MR}}{\% V_{MnR}} \right)^b \quad (24)$$

Considerando que el porcentaje en volumen de macerales reactivos es la suma de los porcentajes en volumen de los macerales vitrinita, V , liptinita, L , e inertinita reactiva, I_R ; y que el porcentaje de volumen de macerales no reactivos es el porcentaje de inertinita no reactiva, I_{nR} , y el contenido de materia mineral, MM , la ecuación (24) se transforma en la siguiente expresión:

$$\frac{R_c t_v}{\sigma^{2n} A_g^{3n-1}} = k_0 \left(\frac{E_a}{RT} \right)^a \left(\frac{V + L + I_R}{MM + I_{nR}} \right)^b \quad (25)$$

La inertinita reactiva, I_R , es una fracción de la inertinita total, I , presente en un carbón. Luego, la inertinita reactiva es igual a xI , siendo x la fracción de inertinita reactiva. La inertinita no reactiva I_{nR} será la fracción resultante, es decir, $(1-x)I$. La fracción de inertinita reactiva, x , es función del rango del carbón más no del contenido de inertinita [35, 36]. Introduciendo estos conceptos, finalmente la ecuación (25) se transforma en la siguiente expresión:

$$\frac{R_c t_v}{\sigma^{2n} A_g^{3n-1}} = k_0 \left(\frac{E_a}{RT} \right)^a \left(\frac{V + L + xI}{MM + (1-x)I} \right)^b \quad (26)$$

Como se observa en la ecuación (26), el término del lado izquierdo agrupa la constante cinética de reacción R_c con las características del carbonizado, densidad y área superficial específica, y con el tiempo de desvolatilización, el cual define el contenido remanente de material volátil en el carbonizado. El lado derecho lo constituyen dos factores, el primero representa el número de Arrhenius, el cual relaciona la energía de activación, la constante universal de los gases y la tempera-

tura de combustión del carbonizado y el segundo representa la razón entre los porcentajes de macerales reactivos y no reactivos del carbón. Despejando R_c de la ecuación (26) y sustituyendo en la ecuación (16), la velocidad global de combustión de un carbonizado se representa por la siguiente ecuación:

$$r_c^n = \frac{1}{A_s} \frac{dm}{dt} = -k_0 \left(\frac{\sigma^{2n} A_g^{3n-1}}{t_v} \right) \left(\frac{E_a}{RT} \right)^a \left(\frac{V+L+xI}{MM+(1-x)I} \right)^b m^n \quad (27)$$

Características del coeficiente cinético de combustión del carbonizado

El coeficiente cinético de combustión de un carbonizado de carbón mineral pulverizado (ecuación (26)) presenta las siguientes características:

1. Consistencia dimensional. El modelo desarrollado presenta consistencia adimensional desde el punto de vista del sistema de unidades que se utilice. }
2. Significado físico-químico de los números adimensionales. La figura 1 presenta tres números adimensionales del coeficiente cinético de combustión de carbonizado. Cada número adimensional tiene significado un físico o químico. El número adimensional 1 representa las características físicas del carbonizado; el número adimensional 2 las características químicas del proceso de combustión, mientras que el número 3 considera las características físico-químicas de los macerales del carbón al relacionar su parte reactiva y no reactiva.

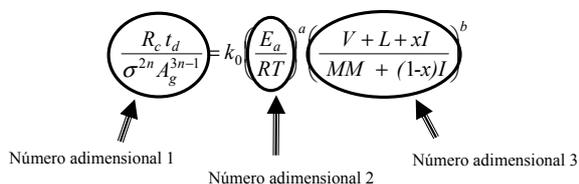


Figura 1 Números adimensionales presentes en el modelo

3. Analogía con la ecuación de Arrhenius. La expresión del coeficiente cinético de com-

combustión de carbonizado presenta similitud con el modelo de Arrhenius, $k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$, tal como se muestra en la figura 2.

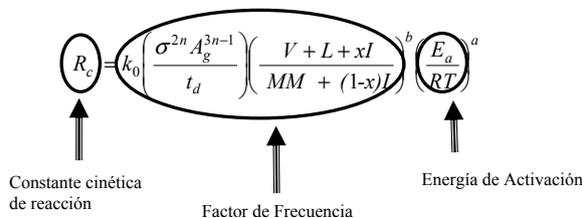


Figura 2 Analogía del nuevo modelo con el modelo de Arrhenius

Dado que el factor de frecuencia esta relacionado con el número de colisiones que se presenta en una reacción química [37], para el caso de la combustión del carbonizado, una reacción heterogénea, se puede concebir que este factor depende de parámetros como el área superficial del carbonizado y de la composición de los macerales reactivos y no reactivos del carbón.

4. Analogía con modelos adimensionales empleados en fenómenos de transporte. La expresión del coeficiente cinético de combustión de carbonizado también presenta analogía con algunos modelos de números adimensionales empleado en fenómenos de transporte. Por ejemplo el empleado en transferencia de calor para evaluar el coeficiente de convección de transferencia de calor, el cual es función de los números adimensionales Nusselt, Reynolds y Prandtl, mostrado en la figura 3. Al comparar estas dos ecuaciones adimensionales, se observa que la fuerza impulsora para que ocurra la transferencia de calor por convección esta representada por el número de Reynolds, y la fuerza impulsora para que ocurra la reacción química de combustión esta representada por el número adimensional de Arrhenius (número adimensional 2). Análogamente, el número de Prandtl representa una combinación de propiedades del fluido, y el número maceral (número adimensional 3) representa una combinación de propiedades del carbón. El número de Nus-

selt proporciona una medida de la transferencia de calor por convección, y el número adimensional 1 proporciona una medida de la reactividad química del carbonizado.

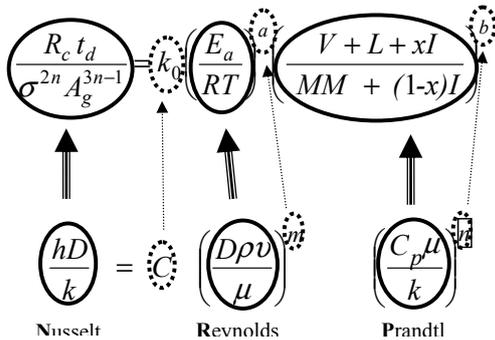


Figura 3 Analogía del nuevo modelo con la ecuación para determinar coeficientes de convección de calor

Conclusiones

1. La mayoría de los modelos de constantes cinéticas de combustión de carbonizados no presentan consistencia dimensional y son esencialmente expresiones empíricas. El nuevo modelo cinético de combustión del carbonizado presentado en este artículo es novedoso y fue obtenido por análisis dimensional, donde parámetros del carbón, de carbonizado y características de la reacción de combustión se correlacionaron usando el método Rayleigh.
2. El nuevo modelo de coeficiente cinético de combustión del carbonizado presentan consistencia adimensional y relaciona tres números adimensionales, cada uno de los cuales tiene un significado físico-químico. Uno de los números adimensionales representa las características físicas del carbonizado; un segundo las características del proceso de combustión, mientras que un tercer número adimensional considera la relación de parte reactiva y no reactiva del carbón.
3. El modelo cinético presenta analogía con modelos de relación de números adimensionales empleado en fenómenos de transporte.

4. El coeficiente cinético para la combustión de carbonizados se expresa en función de dos grupos adimensionales, en lugar de hacerse en función de todas las variables que intervienen en el modelo de combustión. Esto es de gran importancia en investigaciones experimentales, ya que se reduce apreciablemente el número de variables.

Agradecimientos

Los autores agradecen a COLCIENCIAS por su soporte financiero para desarrollar el presente trabajo, así como a la Universidad de Nottingham por las ideas para el desarrollo del modelo.

Referencias

1. H. H. Van-Krevelen, F. J. Huntgens. *Fuel*. Vol. 30. 1951. pp. 253-258.
2. H. Kobayashi, J. B. Howard, A. F. Salofim. *Sixteenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute*. Pittsburg. PA. 1977. pp. 411-414.
3. D. B. Anthony, J. B. Howard, H.C. Hottel, H.P. Meissner. "Rapid devolatilization of pulverized coal". *Fifteenth Symposium (International) on Combustion*. The Combustion Institute. Pittsburg. PA. 1974. pp. 1303-1306.
4. D. Smoot, P. Smith. "Modeling pulverized-coal reaction processes". *Pulverized-Coal Combustion and Gasification: Theory and Applications for Continuous Flow Processes*. Smoot L.D. and David Pratt (Ed.), Plenum Press, New York and London. 1979. pp. 217-232.
5. R. Bassilakis, Y. Zhao, P. R. Solomon, M. A. Serio. "Sulfur and nitrogen evolution in the argonne coals: experiment and modeling". *Energy & Fuels*. Vol. 7. 1993. pp. 710-720.
6. D. Grant, R. Pugmire, T. Fletcher, A. Kerstein. "Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics". *Energy & Fuels*. Vol. 3. 1989. pp. 175-186.
7. B. Brewster, D. Smoot, S. Barthelson, D. Thornock. "Model comparisons with drop tube combustion data for various devolatilization submodels". *Energy & Fuels*. Vol. 9. 1995 pp. 870-879.
8. S. P. Visona, B. R. Stanmore. "Modeling NO, release from a single coal particle. I. formation of no from volatile nitrogen". *Combustion and Flame*. Vol. 105. 1996. pp. 92-103.

9. M.-L.Chan, J. M. Jones, M. Pourkashanian, A. Williams. "The oxidative reactivity of coal chars in relation to their structure". *Fuel*. Vol. 78. 1999. pp. 1539-1552.
10. H. Nogami. *Advanced Energy Conversion Systems*. N. Arai, S. Churchill (Eds). 2000. pp. 167-168.
11. A. Williams, M. Pourkashanian, J. M. Jones. "Combustion of pulverised coal and biomass". *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 27. 2001. pp.587-610.
12. R. H. Hurt, J. M. Calo. "Semi-global intrinsic kinetics for char combustion modeling". *Combustion and Flame*. Vol. 125. 2001. pp. 1138-1149.
13. R. Essenhigh. "Fundamental of coal combustion". *Chemistry of coal utilization*, second supplementary volume. M.A. Elliott (Ed.). John Wiley & Sons. New York. 1981. pp. 1153-1311.
14. A. Williams, R. Backreedy, R. Habib, J. M. Jones, M. Pourkashanian. "Modeling coal combustion: the current position". *Fuel*. Vol. 81. 2002. pp. 605-618.
15. T. Miura. "Advanced coal combustion". N. Arai, S. Churchill (Eds). *Advanced Energy Conversion Systems*. 2000. pp. 153-169.
16. R. Backreedy. *Modelling the combustion of pulverized coal*. PhD Thesis, University of Leeds. United Kingdom. 2002.
17. M. Urhán. "Mejora de la eficiencia de la combustión de carbones utilizados en el Valle del Cauca mediante un estudio previo de su reactividad". *Informe final presentado a ECOCARBON – COLCIENCIAS*. Universidad del Valle, Cali, Colombia. 2000.
18. E. M. Suuberg, I. Aarna, I. Külaots, M. Callejo, R. H. Hurt. "Development of porosity during coal char combustion and gasification". *Proceedings of the 11th International Conference on Coal*. San Francisco. USA. 2001.
19. R. H. Hurt, J. M. Calo. "Semi-global intrinsic kinetics for char combustion". *Proceedings of the 11th International Conference on Coal Science*. San Francisco. USA. 2001.
20. M. A. Field, D. W. Gill, B. B. Morgan, G. W Hawksley. "The combustion pulverised coal". *Leatherhead BCURA*. 1969. pp. 86-92.
21. M. M. Baum, P.J. Stree. "Predicting the combustion behavior of coal particle". *Combustion science and technology*. Vol. 3. 1971. pp. 231-243.
22. I. W. Smith. Nineteenth Symp. *Combustion rates of coal chars: a review*. Symposium (International) on Combustión. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1982, pp. 1045-1065.
23. A. Williams, M. Pourkashanian, P. Bysh, J. Norman. "Modeling of coal combustion in low-NO_x p.f. flames". *Fuel*. Vol. 73. 1994. pp. 1006-1019.
24. R. I. Backreedy, R. Habib J. M. Jones, M. Pourkashanian, A. Williams. "An extended coal combustion model". *Fuel*. Vol. 78. 1999. pp. 1745-1754.
25. E. Hampartsoumian, M. Pourkashanian, A. Williams. "Combustion rate of char and carbonaceous residues". *Journal of the Institute of Energy*. 1989. pp. 48-56.
26. R. B.Jones, C. B. McCourt, C. Morley, K. King. "Maceral and rank influences on the morphology of coal char". *Fuel*. Vol. 64. 1985. pp. 1460-1467.
27. R. Sahu, Y. Levenspiel, R. Flagan, G. Gavalas. "Physical properties and oxidation rates of chars from three bituminous coals". *Fuel*. Vol. 67. 1988. pp. 275-283.
28. H. Y. Cai, R. Messenbock, M. Dix, D. R. Dugwell, R. Kandiyoti. "Pyrolysis of coal maceral concentrates under pf-combustion conditions (I): changes in volatile release and char combustibility as a function of rank". *Fuel*. Vol. 77. 1998. No. 12. pp. 1273-1282.
29. J. Milligan, M. Thomas, J. Crelling. "Temperature-programmed combustion studies of coal and maceral group concentrates". *Fuel*. Vol. 73. 1997. pp. 1249-1255.
30. Z. Xiaoke, C. Caixia, S. Xuexin, Z. Yujian. "Maceral and rank influences on the morphology and reactivity of coal char". *International Conference on Coal Science*. 1995. pp. 307-310.
31. M. Cloke, E. Lester. "Characterization of coals for combustion using petrographic analysis: a review". *Fuel*. Vol. 73. 1994. pp. 315-320.
32. J. W. Cumming, J. McLaughlin. "The thermogravimetric behaviour of coal". *Thermochimica Acta*. Vol. 57. 1982. pp. 253-272.
33. J. W. Cumming. "Reactivity assessment of coal via weighted mean activation energy". *Fuel*. Vol. 63. 1984. pp. 1436-1440.
34. R. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 6^a ed. Vol. 2. 1992. pp. 2-120.
35. C. G. Thomas, M. Shibaoka, E. Gawronski, M. E. Gosnell, D. Pong-Anant, L. F. Brunckhorst, M.R. Salehi. "Swelling and plasticity of inertinite in pf combustion". *Proceedings of the 1989 International Conference on Coal Science*. NEDO. Tokyo. 1989. pp. 213-216.
36. C. G. Thomas, M. Shibaoka, D. Pong-anant, E. Gawronski, M. E. Gosnell. "Determination of percentage reactive under pf combustion conditions". *Proceedings of the 1991 International Conference on Coal Science*. United Kingdom. 1991. pp. 48-51.
37. O. Levenspiel. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 3 ed. Jhon Wiley & Sons. New York. 2004. pp. 27-28.