

CINETICA Y MODELO DE DESCOMPOSICION PIROLITICA EN PIZARRAS BITUMINOSAS (*)

FOR

M. A. GALAN

Departamento de Química Técnica. Facultad de Ciencias
Universidad de Cádiz. Apdo. 40. Puerto Real (Cádiz)

Recibido el 20 de julio de 1984

En versión definitiva el 20 de septiembre de 1985

RESUMEN.—En este trabajo ha sido estudiada la cinética de descomposición pirolítica de las pizarras bituminosas así como la elaboración de un modelo que permita un mejor conocimiento de este proceso.

Los datos cinéticos fueron obtenidos en condiciones isotérmicas mediante una termobalanza a 101.3 kPa para diferentes tamaños de partículas y a temperaturas comprendidas entre 673-703 K. Dichos datos fueron ajustados a una ecuación de pseudo primer orden con una energía de activación, E , de aproximadamente 210 kJ/mol.

En el modelo matemático empleado se ha tenido en cuenta la resistencia externa de transporte energético. La comprobación de este modelo se ha realizado mediante un analizador termogravimétrico (TGA) con partículas paralelepípedicas de $2.5 \times 2.5 \times 10$ mm a 703 K y velocidad de calentamiento de 0.25 K s^{-1} , obteniéndose un valor de h entre 6 y $7 \text{ J/m}^2 \text{ s K}$.

SUMMARY.—The kinetic decomposition of oil shale have been studied for different particle sizes and a range of temperatures between 673-703 K at 101.3 kpa by using a TGA apparatus and isothermal conditions.

A model for the pyrolysis of oil shale have been proposed for slabs with a size smaller than $2.5 \times 2.5 \times 10$ mm.

For this size and high flow rate of inert gas no mass and heat transfer resistences have been boserved, so the only resistance was the external heat transfer with a value of 6 and $7 \text{ J/m}^2 \text{ s K}$, for nitrogen flow rates of $16.3-22.3 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$.

INTRODUCCION

Las pizarras bituminosas están compuestas principalmente por carbono inorgánico (carbonatos) y carbono orgánico (kerogeno) así como por hidrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de metales. La descomposición térmica tiene lugar rápidamente a temperaturas superiores a 643 k produciendo crudo de petróleo, gases y un residuo carbonoso (1, 2, 3). Este crudo, mediante un pretratamiento adecuado, puede ser empleado en refinería.

Debido a que la estructura química del kerogeno es compleja y no bien determinada su velocidad de descomposición térmica se interpreta mediante reacciones simples. Así, Hubbard y Robinson (4) correlacionaron los datos de velocidad global en términos de un proceso en dos etapas, cada

uno de las cuales presenta una cinética de primer orden:

Kerogeno \rightarrow Bitumen

Bitumen \rightarrow Crudo + Gas + Residuo Carbonoso

donde el Bitumen está constituido por sustancias de bajo peso molecular que son vaporizables.

Esta suposición ha sido generalmente aceptada y utilizada por diferentes investigadores tales como Campbell y col. (1, 2, 5), Nuttal y col. (6, 7), Arnold (8) y Shih (3) independiente del procedimiento de obtención de datos cinéticos por ellos utilizado (producción de crudo o Analizador Termogravimétrico, TGA), condiciones de operación (isotérmica o no isotérmica), velocidades de flujo, tamaño de partícula, etc.

Braun y Rothman (9) reanalizaron los datos de Hubbard y Robinson introduciendo un período de inducción y calcularon la constante cinética y energía de activación para cada etapa del proceso.

(*) Parte de este trabajo ha sido presentado en el II Congreso Nacional sobre Recuperación de Recursos.

Johnson y col. (10) introducen para la descomposición pirolítica de las pizarras bituminosas, un mecanismo de 10 etapas en los que se tenían en cuenta procesos de transferencia de materia y calor para analizar los datos obtenidos por otros autores.

Sin embargo, los resultados observados en los estudios anteriores fueron interpretados todos ellos en términos de cinética química. Posteriormente, Galán y Smith (11) determinaron la influencia de los procesos de transporte sobre la velocidad global.

Para ello utilizaron un Analizador Termogravimétrico donde determinaron velocidades de descomposición para diferentes tamaños de partícula (2.7-0.4 mm) y distintas velocidades de gas inerte. La mayoría de los datos por ellos obtenidos, lo fueron para muestras de pequeño tamaño, velocidades altas de flujo y pequeña cantidad de muestra en la cestilla de la balanza, a fin de observar en qué condiciones los efectos de transporte podían ser eliminados. Indicaron que los efectos más importantes sobre la velocidad global del proceso pueden ser debidos a la resistencia al transporte de calor y materia a través de las capas de muestra existente en el platillo de la balanza así como el tamaño de la partícula.

En el presente trabajo se ha determinado la cinética de descomposición pirolítica de las pizarras bituminosas procedentes de Anvill Points, Colorado (U.S.A.), mediante un análisis termogravimétrico en condiciones isotérmicas, así como la elaboración de un modelo que permita describir este fenómeno.

Para la comprobación del modelo empleado se emplearon muestras paralelepípedicas de $2.5 \times 2.5 \times 10$ mm cortadas con un diamante que fueron analizadas mediante un TGA.

MUESTRAS

Las muestras de pizarras bituminosas procedían de Anvill Points, Colorado (U.S.A.) y fueron las mismas que se utilizaron en (11). La composición fue en % en peso: 21.7 carbono, 2.38 hidrógeno, 0.66 nitrógeno, 0.66 azufre, 0.5 humedad, 23.3 carbonatos inorgánicos, siendo el resto cenizas.

La densidad fue de 2.06×10^3 kg/m³, con un ensayo Fischer de aproximadamente 108 litros de crudo por tonelada de pizarra.

Las partículas granulares fueron obtenidas mediante trituración y tamizado de las muestras recibidas (tamaño medio de aproximadamente 9×10^{-2} m).

ESTUDIOS CINÉTICOS

Los datos cinéticos fueron obtenidos mediante un Analizador Termogravimétrico convencional, Perkin-Elmer, modelo TGS-2 con un controlador microprocesador System-4, similar al usado en otros trabajos (12).

El aparato operó en condiciones isotérmicas a tres diferentes niveles de temperatura, 673, 688 y 703 K, con una velocidad de calentamiento de

2.67 K/s y una velocidad de flujo de Helio de 1.33×10^{-6} m³/s (a 298 K y 101.3 kPa).

La cantidad de muestra fue siempre tal que solamente un simple monocapa fue colocada sobre el platillo de la balanza a fin de evitar los efectos de transporte encontrados en (11).

Bajo estas condiciones de operación y para el caso más desfavorable, 703 K, la muestra perdió solamente un 10 % de peso antes de alcanzar condiciones de temperatura constante. Dado que esta pérdida de peso está dentro de los errores con los que se determinó la ecuación cinética, es posible suponer condiciones isotérmicas para el proceso. Asimismo la alta velocidad de flujo de helio evitó el depósito de crudo y residuos carbonosos sobre el hilo, platillo y paredes de la termobalanza.

Para estudiar el efecto del tamaño de partícula sobre la cinética se emplearon muestras de 0.271 mm (48 a 60 mallas), 0.423 mm (32 a 42 mallas) y 2.25 mm (7 a 12 mallas).

Las condiciones de operación para cada experiencia fueron las siguientes: Después de pasar helio a través de la cámara durante unos 300 s, el período de calentamiento comenzó, monitorizando la temperatura y la pérdida de peso de una manera continua.

La constante cinética y energía de activación fue determinada mediante una ecuación cinética de pseudo-primer orden:

$$\frac{d(m_t - m_\infty)}{dt} = k(m_t - m_\infty) \quad [1]$$

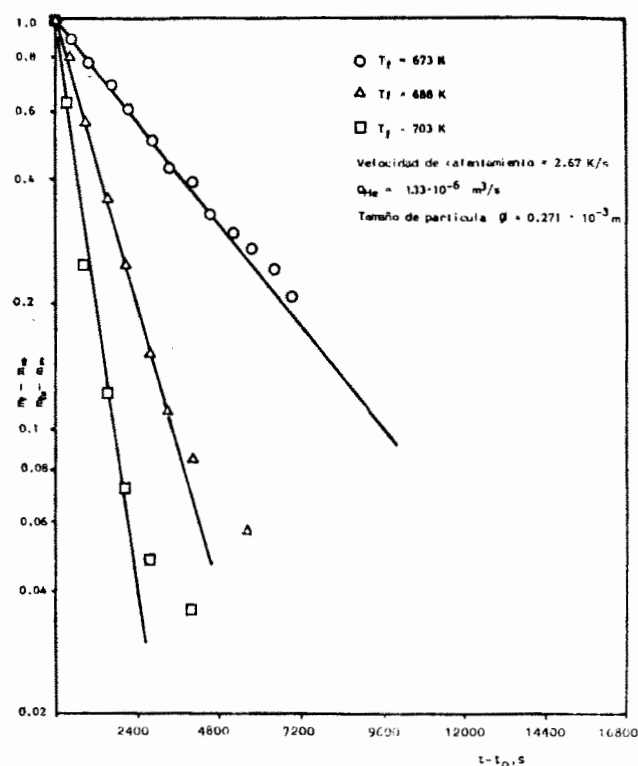


Figura 1

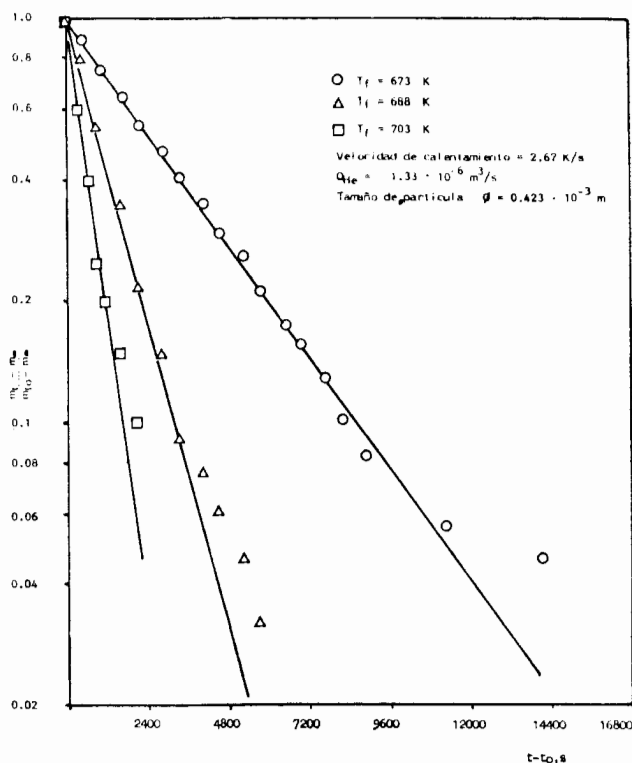


Figura 2

Reordenando la ecuación [1] e integrando entre $t_0 - t$ y $m_t - m_\infty$ quedará:

$$\ln \frac{m_t - m_\infty}{m_0 - m_\infty} = -k(t - t_0) \quad [2]$$

Si se representa el término de la izquierda de la ecuación [2] frente a $(t_0 - t)$, figuras 1, 2 y 3, se obtienen líneas rectas hasta un 75 % del total de kerogeno descompuesto. El otro 25 % sigue una cinética de diferente orden que la unidad. Ello es debido sin duda a una serie de reacciones laterales y sucesivas que aparecen en el proceso, algunas de las cuales fueron determinadas por Arnold (8), Campbell (1, 2), etc.

Los datos fueron ajustados a una recta mediante el procedimiento de los mínimos cuadrados obteniéndose los siguientes valores indicados en la tabla I.

TABLA I

| Tamaño de partícula, m | T ^a , K | k, s ⁻¹ | E _a , kJ/mol | A, s ⁻¹ |
|--------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| 0.271 × 10 ⁻³ | 673 | 2.40 × 10 ⁻³ | 217 | 1.6 × 10 ¹⁴ |
| | 688 | 6.67 × 10 ⁻³ | | |
| | 703 | 12.7 × 10 ⁻³ | | |
| 0.423 × 10 ⁻³ | 673 | 2.64 × 10 ⁻³ | 212 | 7.5 × 10 ¹³ |
| | 688 | 7.15 × 10 ⁻³ | | |
| | 703 | 14.2 × 10 ⁻³ | | |
| 2.25 × 10 ⁻³ | 673 | 1.48 × 10 ⁻³ | | |
| | 688 | 6.2 × 10 ⁻³ | | |
| | 703 | 10.6 × 10 ⁻³ | | |

La energía de activación y factor de frecuencia fueron determinados mediante la representación de $\ln k$ frente a $1/T$, figura 4, para cada uno de los tamaños de partículas estudiados.

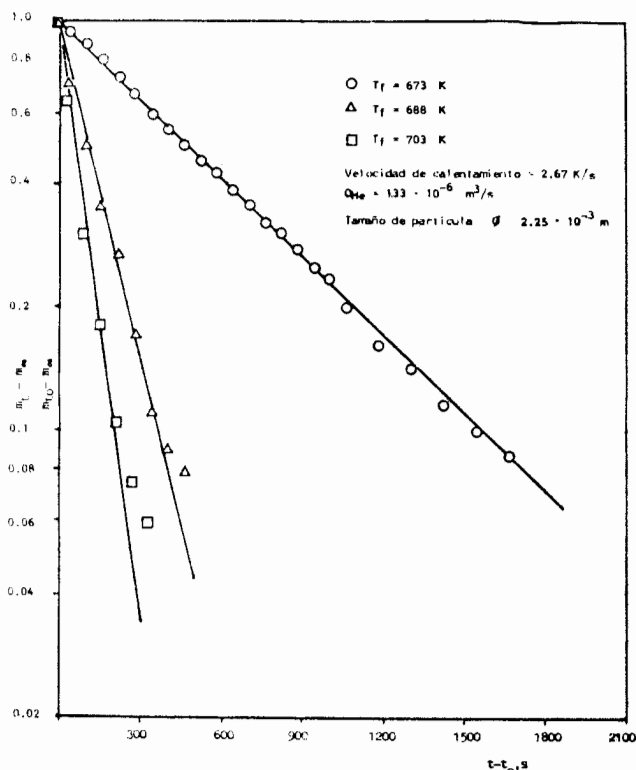


Figura 3

Los datos para tamaños de partícula 0.271 y 0.473 × 10⁻³ m siguen la ley de Arrhenius con una energía de activación de aproximadamente 210 kJ/mol y un factor de frecuencia A de aproximadamente 10¹⁴ s⁻¹ en concordancia con los datos obtenidos por otros autores (1, 3) para pizarras bituminosas.

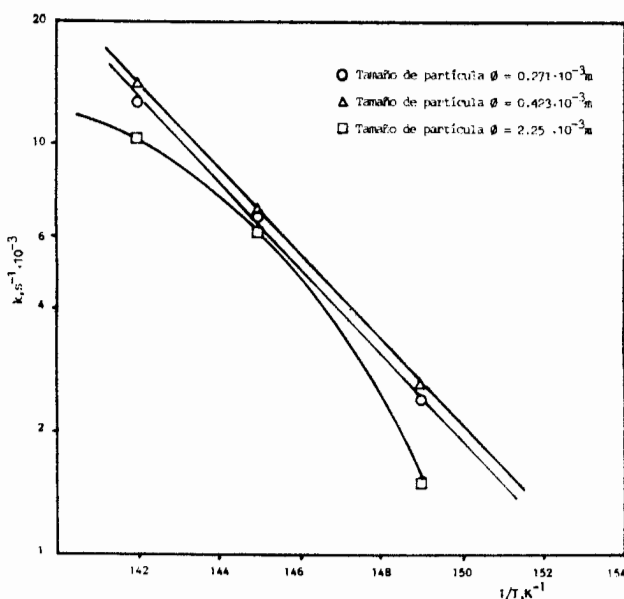


Figura 4

Sin embargo, los datos obtenidos para partículas de 2.25×10^{-3} m no pudieron ser ajustados a una línea recta, debido sin duda a efectos de transporte bien energéticos o de materia de acuerdo con lo observado por Galán y Smith (11).

MODELO DE PIROLISIS

Una vez conocido que los efectos de transferencia de materia influían en la pirólisis de partículas de pizarras bituminosas de tamaño superior a 2.5 mm y determinada su cinética, se procedió a desarrollar un modelo matemático que explicaría el comportamiento de la pirólisis en partículas con un tamaño inferior al anteriormente indicado.

Debido a la inexistencia de resistencias al transporte en el interior de las partículas, este modelo solamente tendrá en cuenta como efecto controlante del proceso la resistencia externa al transporte de calor, asimismo se han hecho las siguientes suposiciones:

1. Las velocidades de transferencia de materia son muy altas comparadas con la cinética de descomposición del kerogeno.
2. La única cinética considerada es la de descomposición de kerogeno y ésta se supone es de primer orden.
3. El calor de reacción y el volumen de las partículas se supone que es constante.
4. No existirá gradientes de temperatura en el interior de las partículas.

Con las anteriores suposiciones la temperatura de la partícula vendrá dada por la expresión:

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = h \frac{A_p}{V_p} (T_b - T) - k C_k (\Delta H) \quad [3]$$

donde T_b es la temperatura del gas inerte ambiente y T es la temperatura de la partícula.

El balance de materia vendrá dado mediante la ecuación cinética:

$$-\frac{dC_k}{dt} = k C_k \quad [4]$$

donde

$$k = A \exp(-E/RT) \quad [5]$$

Para una temperatura inicial T_0 , el valor de k será:

$$k_0 = A \exp(-E/RT_0) \quad [6]$$

Dividiendo [5] entre [6] se obtendrá:

$$k/k_0 = \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad [7]$$

de donde

$$k = k_0 \exp \frac{E}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad [8]$$

Las ecuaciones [3], [4] y [8] pueden ser resueltas con las siguientes condiciones iniciales:

$$T_b = T_0 \quad [9]$$

$$T = T_0 \quad [10]$$

$$C_k = C_{k_0} \quad [11]$$

Asimismo otras condiciones de entorno serán:

$$T_b = T_0 + \beta t, \quad t \leq t_0 \quad [12]$$

$$T_b = T_f, \quad t > t_0 \quad [13]$$

A fin de poner las ecuaciones [3], [4] y [8] en forma adimensional, los siguientes términos adimensionales han de ser definidos:

$$ER/T_0 = \varepsilon \quad [14]$$

$$T/T_0 = \theta \quad [15]$$

$$T_b/T_0 = \theta_b \quad [16]$$

$$t^* = \frac{t}{\rho C_p / h \frac{A_p}{V_p}} \quad [17]$$

$$C^* = \frac{C_k}{C_{k_0}} \quad [18]$$

Con lo que la ecuación [8] se transforma en:

$$k = k_0 \exp \varepsilon(1 - 1/\theta) \quad [19]$$

Introduciendo estos grupos en la ecuación [3] se obtiene:

$$\rho C_p \frac{d(\theta T_0)}{dt^* \frac{\rho C_p}{h \frac{A_p}{V_p}}} = h \frac{A_p}{V_p} (\theta_b - \theta) T_0 - \Delta H C_k^* C_{k_0} \exp \varepsilon(1 - 1/\theta) \quad [20]$$

Reordenando:

$$\frac{d\theta}{dt^*} = \theta_b - \theta - \frac{\Delta H C_{k_0}}{\rho C_p T_0} \frac{\rho C_p k_0}{h \frac{A_p}{V_p}} C_k^* \exp \varepsilon(1 - 1/\theta) \quad [21]$$

Definiendo:

$$\frac{\Delta H C_{k_0}}{\rho C_p T_0} = M \quad [22]$$

$$\frac{\rho C_p k_0}{h \frac{A_p}{V_p}} = J \quad [23]$$

La ecuación [21] se transforma:

$$\frac{d\theta}{dt^*} = \theta_b - \theta - M J C_k^* \exp \varepsilon(1 - 1/\theta) \quad [24]$$

De igual forma la ecuación cinética [4] queda:

$$-\frac{dC_k^*}{dt^*} = J C_k^* \exp \varepsilon(1-1/\theta) \quad [25]$$

Con las siguientes condiciones límites:

$$\theta_b = 1 \quad [26]$$

$$\theta = 1 \quad [27]$$

$$C_k^* = 1 \quad [28]$$

$$\theta_b = 1 + R t^* \text{ para } t^* \leq t_0^* \quad [29]$$

donde:

$$R = \frac{\beta}{T_0} \frac{\rho C_p}{h A_p/V_p} \quad [30]$$

$$\theta_b = \theta_f \text{ para } t^* > t_0^* \quad [31]$$

donde

$$\theta_f = T_f/T_0 \quad [32]$$

Resolviendo numéricamente las ecuaciones [24] y [25] mediante las condiciones [26] a [31] pueden ser obtenidos los valores de C_k^* y θ frente a t^* .

Este modelo fue resuelto para diferentes valores de h mediante el método numérico de Runge-Kutta de sexto orden suponiendo C_p y ρ constantes e independientes de la composición de kerogeno con valores de 1254 J/kgK y 2200 kg/m³ respectivamente. Asimismo se ha supuesto un valor de ΔH de 3.5×10^5 J/kg y una concentración inicial de kerogeno C_{k_0} de 322 kg/m³. Todos estos valores fueron obtenidos de acuerdos con la bibliografía (6, 7, 10).

De los diferentes valores de h se tomó aquel que mejor ajustaba a los datos experimentales.

Dichos datos fueron determinados mediante un Analizador Termogravimétrico similar al utilizado en (11), en donde se monitorizó la pérdida de peso

debida a la descomposición del kerogeno y la distribución de temperaturas.

Dicha distribución de temperaturas fue obtenida colocando un termopar en el centro de la partícula y otro en la superficie de la misma, resultando ambas lecturas coincidentes.

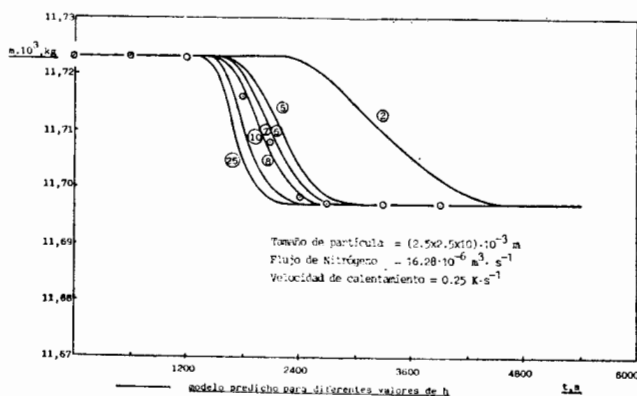


Figura 6

Las partículas utilizadas fueron paralelepípedicas de $2.5 \times 2.5 \times 10$ mm, cortadas con un diamante de las materias primas iniciales.

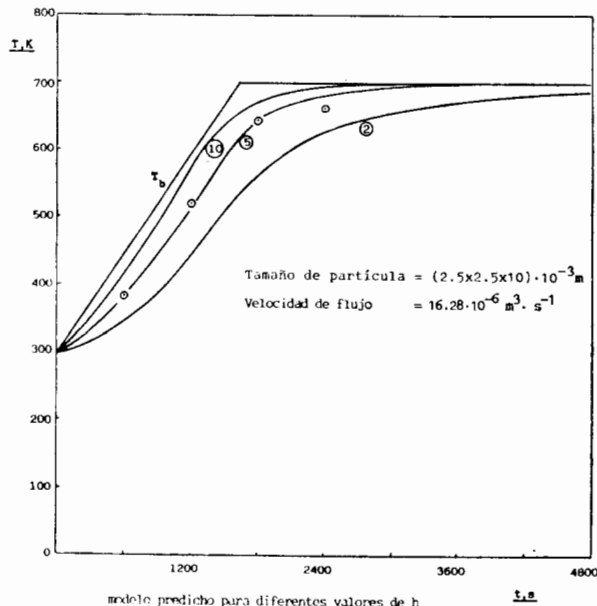


Figura 7

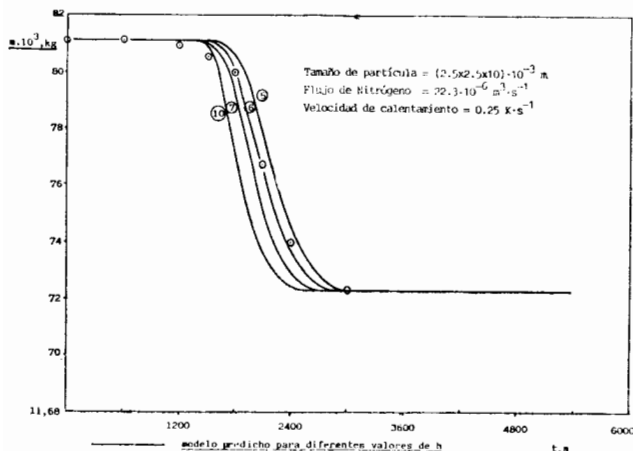


Figura 5

Los datos experimentales fueron obtenidos a diferentes velocidades de flujo de gas inerte, $7.3 - 22.3 \times 10^{-6}$ m³/s; a una $T_f = 703$ K y velocidad de calentamiento, β , de 0.25 K s⁻¹. En las figuras 5, 6 y 7, se ha representado la masa, m_t y temperatura de las muestras frente al tiempo, junto a la solución del modelo matemático propuesto para diferentes valores de h .

El valor de m_t fue obtenido a partir de la ecuación:

$$\frac{m_t - m_\infty}{m_{t_0} - m_\infty} = \frac{C_k}{C_{k_0}} = C^* \quad [33]$$

En estas figuras se puede observar que los datos se ajustan bien para un valor de h comprendido entre $6-7 \text{ J/m}^2 \text{ s K}$, valor que es acorde con la bibliografía (6).

Asimismo se observa que no existe una influencia apreciable del flujo de gas inerte para valores comprendidos entre $16.3-22.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

Sin embargo, en las experiencias llevadas a cabo para velocidades de flujo de $7.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ se observó una dispersión en los datos respecto del modelo propuesto. Ello fue debido a la posible resistencia al transporte de materia que para estas velocidades de flujo llegan a ser tan importantes como los de calor.

Como conclusión se puede indicar que este modelo es aceptable para predecir el comportamiento de la pirólisis de las pizarras bituminosas para partículas inferiores a $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}$.

Ahora bien, este tamaño es límite y efectos de transporte de materia pueden tener lugar para partículas mayores que la indicada y velocidades de flujo inferiores a $16.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ que es necesario tener en cuenta junto con la transferencia de energía para una descripción adecuada de la pirólisis de las pizarras bituminosas.

NOMENCLATURA

- A: Factor de frecuencia, s^{-1} .
 A_p : Área transversal de la muestra paralelepípedica, m^2 .
 C_t : Concentración de kerogeno en la muestra a tiempo t , kg/m^3 .
 C_{k_0} : Concentración de kerogeno en la muestra a tiempo $t=0$, kg/m^3 .
 C_k^* : Concentración adimensional definida en la ecuación [18].
 C_p : Calor específico medio de las pizarras bituminosas, $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$.
 E : Energía de activación, kJ/mol .
 H : Calor de reacción por unidad de masa de kerogeno, J/kg .

- h : Coeficiente de transporte de calor gas-sólido para una partícula, $\text{J}/\text{m}^2\text{s K}$.
 J : Número adimensional definido en [23].
 k : Constante cinética a la temperatura T , s^{-1} .
 k_0 : Constante cinética a la temperatura T_0 , s^{-1} .
 m_0 : Masa de la partícula a tiempo $t=0$, kg .
 m_t : Masa de la partícula a tiempo t , kg .
 m_{t_0} : Masa de la partícula a tiempo t_0 , kg .
 m_∞ : Masa de la partícula a tiempo ∞ , kg .
 M : Número adimensional definido mediante la ecuación [22].
 Q : Velocidad de flujo a 298 K y 101.3 kPa.
 R : Número adimensional definido en [30].
 t : Tiempo, s .
 t_0 : Tiempo al que se alcanza la temperatura constante, s .
 t^* : Tiempo adimensional definido en [17].
 T : Temperatura en el interior de la partícula, K.
 T_b : Temperatura del gas inerte ambiente, K.
 T_t : Temperatura constante, K.
 T_0 : Temperatura inicial, K.
 V_p : Volumen de la partícula, m^3 .

GRIEGAS

- β : Velocidad de calentamiento, K/s .
 ϵ : Número adimensional definido en [14].
 ρ : Densidad de las pizarras bituminosas, kg/m^3 .
 θ : Número adimensional definido en [15].
 θ_b : Número adimensional definido en [16].
 θ_t : Número adimensional definido en [32].

BIBLIOGRAFIA

- CAMPBELL, J. H., KOSKINAS, G. y STOUT, N.; Lawrence Livermore Laboratory UCRL-52089 (1976 a).
- CAMPBELL, J. H.; Lawrence Livermore Laboratory, UCRL-52089 (1976 b).
- SHIH, S. M. y SHON, H. Y.; *Process Des. Dev.*, **19**, 420 (1980).
- HUBBARD, A. B. y ROBINSON, W. E.; U.S. Bureau of Mines, Report of Investigation 4744 (1950).
- CAMPBELL, J. H. y BURNHAM, A. K.; Lawrence Livermore Laboratory UCRL-81622 (1979).
- GRANOFF, B. y NUTTAL, H. E.; *Fuel*, **56**, 234 (1977).
- CHEN, W. J. y NUTTAL, H. E.; 86 AIChE National Meeting, Houston, Texas (1979).
- ARNOLD, C. H.; 28 Symposium of Industrial and Laboratory Pyrolysis 169th ACS Mtg. Filadelfia, abril, 7, 1975.
- BRAUN, R. L. y ROTHMAN, A. J.; *Fuel*, **54**, 129 (1975).
- JOHNSON, W. F., WALTON, D. K., KELLER, H. H. y COUCH, E. J.; *Quarterly of Colorado School of Mines*, **70** (3), 237 (1975).
- GALÁN, M. A. y SMITH, J. M.; *AIChE Journal*, **29**, 604 (1983).
- CHICHARA, K., SMITH, J. M. y SUZUKI, M.; *AIChE Journal*, **27**, 214 (1981).