

Evaluation of Kinetic Parameters by Thermogravimetric Analysis of Shale in Muerto Formation, Talara-Peru

Victor Pretell, MSc¹, Carlos Ubillas¹, Carlos Ruiz, Ing¹, Jose Rodriguez, Bach¹, Williams Ramos, Ing¹
¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretell@fip.uni.edu.pe, cubillasa@fip.uni.edu.pe, cruiz@fip.uni.edu.pe, jarodriguezc@uni.pe, wramos@fip.uni.edu.pe

Abstract– Shale is a fine-grained sedimentary rock composed of minerals and organic matter from which oil can be obtained through thermochemical processes such as pyrolysis. The Muerto formation is located in the Lancones Basin, Peru, which has favorable geological and geochemical characteristics that indicate the existence of shale rocks with unconventional oil potential. Chemical characterization and kinetic analysis of three shale samples were performed to assess their potential as a source of liquid fuels. The elemental analysis indicates an H/C ratio in the range of 0.45 to 1.13. The organic matter content analyzed by the Walkley & Black method varies between 5.60 to 7.03% (m/m) and from 1.65 to 3.40% (m/m) according to the Soxhlet extraction method. The thermogravimetric analysis was performed in the range of 30 ° C to 900 ° C, which indicated that the decomposition occurs in three stages, in stage (a) dehydration occurs, in stage (b) the decomposition of the organic matter and in step (c) the carbonates are decomposed. Steps (b) and (c) show the potential of obtaining fuels via thermochemical processes. The kinetic analysis was developed using the isoconversional methods of Friedman, Ozawa-Flynn-Wall and Kissinger-Akahira-Sunose. The best results were obtained by applying the Friedman method, which for the conversion range of $0.05 \leq \alpha \leq 0.35$ determines an average activation energy of 128.738 kJ/mol, an average frequency factor of $2.37E+08 \text{ min}^{-1}$, with an R2 average of 0.858. In the range of $0.45 \leq \alpha \leq 0.95$, there is an average activation energy of 156.584 kJ/mol, an average frequency factor of $1.81E+08 \text{ min}^{-1}$ and an average R2 of 1.

Keywords– Shale, Thermogravimetric, Isoconversion, Kinetics.

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.70>
ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

Evaluación de los Parámetros Cinéticos por Análisis Termogravimétrico del Esquisto en la Formación Muerto, Talara-Perú

Victor Pretell, MSc¹, Carlos Ubillas¹, Carlos Ruiz, Ing¹, Jose Rodriguez, Bach¹, Williams Ramos, Ing¹
¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretell@fip.uni.edu.pe, cubillasa@fip.uni.edu.pe, cruiz@fip.uni.edu.pe, jarodriguezc@uni.pe, wramos@fip.uni.edu.pe

Resumen– El esquisto, es una roca sedimentaria de grano fino compuesta de minerales y materia orgánica de la cual se puede obtener petróleo a través de procesos termoquímicos como la pirólisis. La formación Muerto se encuentra ubicada en la Cuenca Lancones, Perú, la cual presenta características geológicas y geoquímicas favorables que indican la existencia de rocas de esquisto con potencial de petróleo no convencional. Se realizó la caracterización química y el análisis cinético de tres muestras de esquisto para evaluar su potencial como fuente de combustibles líquidos. El análisis elemental indica una relación H/C en el rango de 0.45 a 1.13. El contenido de materia orgánica analizado por el método de Walkley & Black varía entre 5.60 a 7.03 % (m/m) y de 1.65 a 3.40 % (m/m) según el método de extracción Soxhlet. Se realizó el análisis termogravimétrico en el rango de 30 °C a 900 °C, el cual indicó que la descomposición transcurre en tres etapas, en la etapa (a) ocurre la deshidratación, en la etapa (b) se produce la descomposición de la materia orgánica y en la etapa (c) se descomponen los carbonatos. Las etapas (b) y (c) muestran el potencial de obtener combustibles vía procesos termoquímicos. El análisis cinético se desarrolló empleando los métodos isoconversionales de Friedman, Ozawa-Flynn-Wall y Kissinger-Akahira-Sunose. Los mejores resultados se obtuvieron aplicando el método de Friedman, el cual para el rango de conversión de $0.05 \leq \alpha \leq 0.35$ determina una energía de activación promedio de 128.738 kJ/mol, un factor de frecuencia promedio de $2.37E+08 \text{ min}^{-1}$, con un R^2 promedio de 0.858. En el rango de $0.45 \leq \alpha \leq 0.95$ se tiene una energía de activación promedio de 156.584 kJ/mol, un factor de frecuencia promedio de $1.81E+08 \text{ min}^{-1}$ y un R^2 promedio de 1.

Palabras clave– Esquisto, Termogravimetría, Isoconversión, Cinética.

Abstract– Shale is a fine-grained sedimentary rock composed of minerals and organic matter from which oil can be obtained through thermochemical processes such as pyrolysis. The Muerto formation is located in the Lancones Basin, Peru, which has favorable geological and geochemical characteristics that indicate the existence of shale rocks with unconventional oil potential. Chemical characterization and kinetic analysis of three shale samples were performed to assess their potential as a source of liquid fuels. The elemental analysis indicates an H/C ratio in the range of 0.45 to 1.13. The organic matter content analyzed by the

Walkley & Black method varies between 5.60 to 7.03% (m/m) and from 1.65 to 3.40% (m/m) according to the Soxhlet extraction method. The thermogravimetric analysis was performed in the range of 30 °C to 900 °C, which indicated that the decomposition occurs in three stages, in stage (a) dehydration occurs, in stage (b) the decomposition of the organic matter and in step (c) the carbonates are decomposed. Steps (b) and (c) show the potential of obtaining fuels via thermochemical processes. The kinetic analysis was developed using the isoconversional methods of Friedman, Ozawa-Flynn-Wall and Kissinger-Akahira-Sunose. The best results were obtained by applying the Friedman method, which for the conversion range of $0.05 \leq \alpha \leq 0.35$ determines an average activation energy of 128.738 kJ/mol, an average frequency factor of $2.37E+08 \text{ min}^{-1}$, with an R^2 average of 0.858. In the range of $0.45 \leq \alpha \leq 0.95$, there is an average activation energy of 156.584 kJ/mol, an average frequency factor of $1.81E+08 \text{ min}^{-1}$ and an average R^2 of 1.

Keywords– Shale, Thermogravimetric, Isoconversion, Kinetics.

I. INTRODUCCIÓN

El esquisto es una roca sedimentaria de grano fino que contiene materia orgánica (kerógeno y bitumen) y minerales (carbonatos, aluminosilicatos, arcilla, azufre, níquel vanadio, uranio, cobre, molibdeno, etc.). El kerógeno es la materia orgánica de alto peso molecular que es insoluble en solventes derivados del petróleo y en solventes orgánicos convencionales como el disulfuro de carbono. La producción de petróleo a partir de este kerógeno es factible a través de procesos termoquímicos como la pirólisis [1], [2], [3].

Para obtener petróleo no convencional del esquisto es necesario pirolizarlo, hidrogenarlo o aplicar algún tipo de disolución térmica. La pirólisis del esquisto implica la degradación térmica, en ausencia de oxígeno, de la materia orgánica presente en el esquisto para obtener productos gaseosos, líquidos y sólidos. La determinación de la cinética de la pirólisis del esquisto es importante en el contexto de la recuperación de energía ya que permite conocer la dependencia de las variables temperatura y tiempo en la cantidad y calidad del producto obtenido [4], ello permite

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.70>
ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

establecer los mecanismos de conversión termoquímicos para el uso práctico en el diseño de procesos de pirólisis del esquisto [5].

La cinética de la reacción en estado sólido, se estudia comúnmente por análisis termogravimétrico (TGA), aunque también pueden emplearse otros métodos analíticos tales como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X (PXRD) o resonancia magnética nuclear (NMR). En cualquiera de estos métodos analíticos, el parámetro medido debe poder ser transformado en el grado de conversión que se puede aplicar en las ecuaciones cinéticas [6].

Existen diversos métodos para efectuar el análisis cinético de los procesos de descomposición y se pueden clasificar en dos categorías: a) ajuste de las funciones y b) cinética libre (isoconversional). En el primer caso, los datos termogravimétricos se ajustan por correlación estadística a una serie de modelos matemáticos (diferenciales o integrales) que determinan los modelos cinéticos de la reacción. Lamentablemente, el resultado lleva a interpretaciones ambiguas debido a que más de un mecanismo de reacción se ajusta a los datos y los parámetros obtenidos no presentan consistencia [7]. En el segundo caso, no se requiere suponer un modelo de la reacción y se puede determinar los parámetros cinéticos precisos basados en los datos termogravimétricos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento. Los métodos isoconversionales son los métodos más aceptados para la determinación de la cinética de la reacción en estado sólido [8], [9].

La suposición fundamental del método isoconversional es que la ecuación cinética elemental solo es aplicable a un grado de conversión simple y al rango de temperatura en el que se obtiene esta conversión. Así, los métodos isoconversionales describen la cinética de un proceso utilizando múltiples ecuaciones cinéticas elementales, cada una de las cuales está asociada a cierto grado de conversión. Gracias a esta característica, los métodos isoconversionales permiten detectar los procesos complejos (con más de una etapa) en base a la variación de la energía de activación y, del mismo modo, la independencia de esta energía con el grado de conversión es una señal de un proceso elemental [10]. El método isoconversional se subdivide en diferencial e integral, para el caso diferencial la aproximación propuesta por Friedman es la más usada; en el caso integral hay varias aproximaciones como las de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Starink [11].

La formación Muerto se encuentra ubicada en la Cuenca Lancones, la cual está localizada en la región noroccidental del Perú, Departamento de Piura y en el borde oriental de la Franja Costanera, su límite oeste lo forma el Macizo de Amotapes y hacia el este la región precordillerana de la Cordillera Occidental de los Andes. Esta cuenca se extiende al Ecuador, donde la han denominado Cuenca Celica. La formación Muerto presenta características geológicas y geoquímicas favorables que indican la posible existencia de rocas de esquisto con potencial de petróleo no convencional. Componen la formación Muerto calizas, esquistos y margas de

color gris oscuro y negro, que, despiden un fuerte olor fétido. Los estudios preliminares indican un contenido de carbono orgánico total entre 0.21 a 4% (m/m) [12], [13], [14].

El objetivo del presente trabajo es determinar la energía de activación y el factor de frecuencia de muestras de esquisto proveniente de la Formación Muerto en la cuenca Lancones, de Talara, Perú. Para ello se realizará un análisis no isotérmico por termogravimetría y el análisis cinético se efectuará por el método isoconversional integral de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose y por el método isoconversional diferencial de Friedman.

II. MATERIALES Y MÉTODO

A. Muestras de esquisto

Tres muestras de esquisto (M12, M19 y M20) se extrajeron de la Formación Muerto, localizada en la Cuenca Lancones, Talara, Perú. Antes de los experimentos las muestras, se molieron en un molino de martillos, se tamizaron a diferentes rangos de tamaño de partícula y se clasificaron según tamaño de partícula entre 500 μm a 44 μm . Para el análisis termogravimétrico se empleó la fracción menor a 177 μm .

B. Análisis elemental

El análisis elemental se realizó según los estándares ASTM D5373-Método A y ASTM D4239. Se empleó un analizador elemental de marca LECO, modelo 628 Series donde se analizó el contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno (C/H/O/N). El análisis de azufre se realizó en el módulo 628 Series Sulfur Add-On Module. Se trabajó con muestras previamente tamizadas con un tamaño de partícula entre 177 a 44 μm .

C. Determinación de carbono orgánico

1) *Método de Walkley y Black*: Se toma 0.5 g de la muestra de esquisto con un tamaño de partícula menor a 44 μm a la cual se le agrega 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.166M, que actúa como oxidante y 20 mL de H_2SO_4 concentrado, que actúa como medio y fuente de calor para la reacción, ya que el calor que se desprende en su dilución asegura un rango de temperatura entre 120 a 140 $^\circ\text{C}$, que favorece la reacción de oxidación de la materia orgánica. Después de un reposo de 30 minutos se añade 200 mL de agua destilada y luego 5 mL de H_3PO_4 concentrado para evitar interferencias del Fe^{3+} , enseguida se agregan entre 5 a 10 gotas de difenilamina y se titula el exceso de oxidante con FeSO_4 1 M gota a gota hasta que se llegue a un color verde claro, el cual indica el punto final. Todas las corridas se repitieron tres veces y además se corrió un blanco [15].

2) *Método por extracción Soxhlet*: Se introdujo 10 g de esquisto con un tamaño de partícula entre 177 a 44 μm hasta llenar $\frac{3}{4}$ de un portamuestra de celulosa que luego se colocó en un equipo soxhlet, la extracción se realizó con 150 mL de una mezcla de tetrahidrofurano y tolueno (7:3 v/v) por 24 horas. Posteriormente el dedal se secó a temperatura ambiente,

Digital Object Identifier: (only for full papers, inserted by LACCEI).
ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).

se pesó y la diferencia entre la masa inicial y final es igual a la cantidad de materia orgánica extraíble. Se corrieron dos replicas y un blanco por cada muestra [16].

D. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

Se realizó un análisis del espectro infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) de las muestras de esquisto para así determinar la presencia de los grupos funcionales más importantes. Todos los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro FTIR IR-Affinity de Shimadzu con un ATR MIRacle de Pike Technologies. Los espectros se realizaron en un rango de numero de onda de 500 a 4000 cm^{-1} con resolución de 4 cm^{-1} y 70 escaneos.

E. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico no isotérmico se efectuó empleando un analizador TGA 4000 de Perkin Elmer, todos los análisis se realizaron a una muestra de esquisto con un tamaño de partícula entre 177 a 44 μm y en un rango de temperatura entre 30 $^{\circ}\text{C}$ a 900 $^{\circ}\text{C}$, con un flujo de nitrógeno de 100 mL/min . Se empleó una rampa de calentamiento de temperatura ambiente a 105 $^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguida de una isoterma a 105 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos para eliminar la humedad residual, luego se llevó de 105 $^{\circ}\text{C}$ a 900 $^{\circ}\text{C}$, para ello se calentó a velocidades de calentamientos múltiple (5, 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Cuando se llegó a 900 $^{\circ}\text{C}$ se mantuvo por 10 minutos. Los datos obtenidos en el análisis termogravimétrico fueron procesados con el software Pyris v 13, se realizaron un mínimo de dos réplicas de cada ensayo.

F. Análisis cinético

En el análisis cinético, para fines prácticos se asume que la dependencia entre la conversión, temperatura y presión se pueden separar [17]. Se debe tener en cuenta antes del análisis cinético, que las redes de reacción química se expresan matemáticamente mediante una ecuación diferencial que describe la desaparición de reactivos o aparición de productos. Para un sistema heterogéneo como es el caso de la descomposición del esquisto se tiene [18]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

La cinética del análisis de descomposición se basa en la tasa de transformación de la materia orgánica para el producto volátil (1) y en la ecuación de Arrhenius (2).

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

Siendo, k la constante cinética, A el factor de frecuencia (min^{-1}), E la energía de activación (kJ/mol), R la constante universal de los gases ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/\text{K}\cdot\text{mol}$) y T la temperatura en K. La conversión α es la forma estándar de representar la pérdida de masa de la muestra y se encuentra definida por la ecuación (3), donde m_0 es la masa inicial, m la masa en cualquier momento y m_f la masa final.

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (3)$$

Reemplazando la ecuación (2) en (1) se tiene la expresión general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)(e^{-E/RT}) \quad (4)$$

Para determinar los parámetros cinéticos empleando los datos generados por el análisis termogravimétrico hay varias aproximaciones de las cuales consideramos una aproximación isoconversional diferencial por el método de Friedman e isoconversional integral por el método de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) y por el método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

1) *Método de Friedman*: Si se tiene que el programa de calentamiento varia linealmente según:

$$T = T_0 + \beta t \quad (5)$$

Donde β es la velocidad de calentamiento, t el tiempo y T_0 la temperatura inicial en K, diferenciando la ecuación (5) respecto a t y combinando con la ecuación (4) se tiene:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = (e^{-E/RT})(Af(\alpha)) \quad (6)$$

Tomado logaritmo natural a la ecuación (6) se tiene:

$$\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})_{\alpha,i} = \ln(A_{\alpha}f(\alpha)) - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (7)$$

Donde α es la conversión e i denota la velocidad de calentamiento β . Luego para un α cualquiera el valor de E_{α} se puede hallar de la pendiente de la recta obtenida por graficar

$$\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT})_{\alpha,i} \text{ vs. } \frac{1}{T_{\alpha,i}}.$$

2) *Método de Ozawa-Flynn-Wall (OFW)*: Los datos integrales son mejor tratados por métodos isoconversionales integrales, si acomodamos la ecuación (4) obtenemos:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = Ae^{-E/RT} dt \quad (8)$$

Integrando la ecuación (8) tenemos:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t Ae^{-E/RT} dt \quad (9)$$

Como $f(\alpha)$ no se conoce, entonces $\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ puede ser

expresada como $g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ lo que viene a ser la forma

integral del modelo de reacción, acomodando la ecuación (9) queda como:

$$g(\alpha) = A \int_0^t e^{-E/RT} dt \quad (10)$$

si el programa de calentamiento es lineal y expresado por la ecuación (5), diferenciando respecto a t y reemplazando en la ecuación (9) se tiene:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (11)$$

Donde $p(x)$ es la temperatura integral, la cual no tiene una solución analítica y se resuelve por integración numérica o por una función de aproximación. OFW propone la aproximación de Doyle [19] donde $p(x) = 0.0048e^{-1.052E/RT}$, reemplazando

en la ecuación (11) se tiene $\beta = \left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right)(0.00484)e^{-1.052E/RT}$,

tomando logaritmo natural y acomodando queda:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT_{\alpha,i}} \quad (12)$$

Entonces para un α cualquiera el valor de E_{α} se puede hallar de la pendiente de la recta obtenida de graficar $\ln(\beta)$ vs. $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$.

3) *Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)*: En este caso se emplea la aproximación de $p(x)$ dada por Murray y White [20] para resolver la temperatura integral. Si

$p(x) \cong \frac{e^{-x}}{x^2}$ se reemplaza en la ecuación (11), se tiene:

$$\frac{\beta}{T_{\alpha,i}^2} = \frac{AR}{g(\alpha)E_{\alpha}} e^{-E/RT_{\alpha,i}} \quad (13)$$

Tomando logaritmo natural y acomodando:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{g(\alpha)E_{\alpha}}\right) - \frac{E}{RT_{\alpha,i}} \quad (14)$$

La E_{α} se puede determinar graficando $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha,i}^2}\right)$ vs. $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$ para cada valor de α .

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Análisis elemental

En la Tabla I se muestran los resultados de tres muestras de esquisto de la Formación Muerto.

TABLA I
ANÁLISIS ELEMENTAL DEL ESQUISTO DE LA FORMACIÓN MUERTO

Elemento (% m/m) ^a	M 12	M 19	M 20
C	6.94	9.08	8.94
H	0.66	0.37	0.34
N	0.20	0.20	0.20
S	0.02	0.02	0.03
O	17.39	24.23	23.83
Minerales ^b	74.79	66.10	66.66

^a Expresado en base seca

^b Calculado como 100 - % C - %H - %N - %S - %O

En la Tabla II se muestra la relación H/C para cada muestra y se las comparó con muestras de esquisto bituminoso de Brasil (Irati), Uruguay (Mangrullo) y USA (Green River, zona de Mahogany y New Albany), se aprecia que el valor de la relación H/C de la muestra M12 es la única que esta en el rango de las muestras de referencia porque esta por encima de

la referencia de New Albany con H/C 1.08 pero por debajo de Mangrullo con H/C de 2.95. El valor de H/C indica que tan buena fuente de hidrocarburos líquidos puede ser el esquisto, el carbón típicamente tiene relaciones H/C de 0.06 y el petróleo de 2.2 [1], [2]. Por estos resultados se decidió realizar el análisis cinético a la muestra M12 por presentar el más alto valor en la relación H/C entre las muestras analizadas.

TABLA II
RELACIÓN ATÓMICA H/C

Ubicación	Relación atómica H/C
M 12 ^a	1.13
M 19 ^a	0.49
M 20 ^a	0.45
Irati (Brasil) ^b	1.62
Mangrullo (Uruguay) ^c	2.95
Green River, Mahogany (USA) ^d	1.54
New Albany (USA) ^d	1.08

^a Muestras de la formación Muerto

^b Tomado de [3]

^c Tomado de [21]

^d Tomado de [2]

B. Determinación de carbono orgánico

Se determino el contenido de carbono orgánico por el método de Walkley & Black, las concentraciones varían de 3.25 a 4.08%. Se comparan estos resultados con los del análisis elemental y se aprecia que son mucho menores. Esto se debe a que el método de Walkley & Black básicamente cuantifica al carbono orgánico oxidable como el esquisto está compuesto de materia orgánica soluble (bitumen), materia orgánica insoluble (kerógeno) y minerales (carbonatos, sulfatos, etc.). Entonces la oxidación química no puede cuantificar el carbono inorgánico que está presente en los minerales y el carbono orgánico que se enmascara con los minerales y arcillas [1], [2]. Respecto a la materia orgánica el método de Walkley & Black reporta valores mayores al contenido de materia orgánica por extracción Soxhlet, ello ocurre porque el método de extracción solo retira el carbono soluble en la mezcla solvente el cual es básicamente el bitumen.

TABLA III
CONTENIDO DE CARBONO ORGÁNICO Y MATERIA ORGÁNICA

% (m/m)	M 12	M 19	M 20
Carbono orgánico por Walkley & Black	3.25	3.28	4.08
Materia orgánica por Walkley & Black	5.60	5.66	7.03
Materia orgánica por extracción Soxhlet	1.65	2.01	3.40

C. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

El espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de la muestra de esquisto M12 se muestra en la Fig. 1, las bandas de absorción a 3698 cm^{-1} y 3620 cm^{-1} corresponden al estiramiento libre de O–H que indican la presencia de compuestos fenólicos y alcohólicos; la banda ancha y fuerte a 3423 cm^{-1} muestra la presencia de grupos O–H fenólicos y carboxílicos. La banda relativamente ancha a 1619 cm^{-1} pertenece al estiramiento aromático C=C. Los picos con intensidades relativamente más bajas, alrededor de 1379 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones C-H de los grupos alifáticos (CH_3 , CH_2). La fuerte banda de absorción a 1033 cm^{-1} y 1009 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo C–O. Los picos sucesivos con intensidades muy bajas entre 913 cm^{-1} y 696 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de deformación aromáticas C-H fuera del plano.

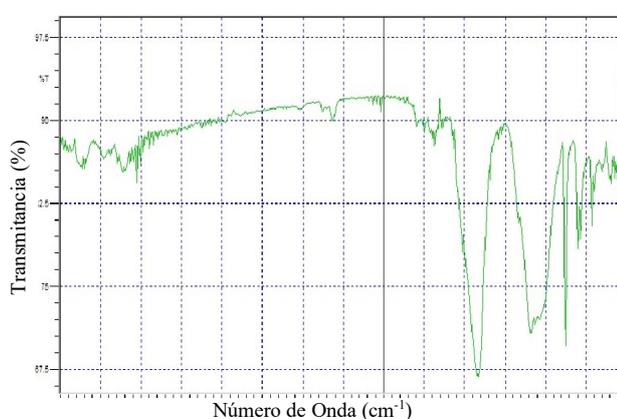


Fig. 1 Espectro FTIR del esquisto de la Formación Muerto, muestra M12

D. Análisis termogravimétrico

La Fig. 2 muestra la curva de pérdida de peso versus la temperatura correspondiente a la muestra M12 del esquisto. Se puede observar que existen tres etapas en el termograma. La primera etapa (a) es la deshidratación o paso de pérdida de peso a baja temperatura, que es causada principalmente por la eliminación del agua interna y la capa de agua del mineral arcilloso. Esta etapa ocurre en el rango de temperatura ambiente a 200 °C , representando el 3% de la pérdida de peso total. La segunda etapa (b) corresponde a la descomposición de la materia orgánica, y ocurre en el rango de $200\text{--}600\text{ °C}$. Durante esta etapa, se produce una pérdida de peso que se ha atribuido a la descomposición de los hidrocarburos, con el escape del vapor de petróleo y gas. Esta sección representa aproximadamente el 15% de la pérdida de peso total. La tercera etapa (c) aquí ocurre la descomposición del carbonato y ocurre en el rango de $600\text{--}900\text{ °C}$. Durante esta etapa, la pérdida de peso es causada principalmente por la descomposición del kerógeno remanente, y por la descomposición de los minerales de arcilla y carbonato. El proceso de pirólisis ocasiona cambios en la materia mineral ya que la expansión del kerógeno origina la fractura del esquisto lo cual aumenta la conectividad entre los poros formando

caminos adicionales para que escapen los fluidos y los gases, entonces los productos que se pueden haber formado en la etapa (b) pero que estaban atrapados logran salir y se registran como pérdida de masa. La tasa de pérdida de peso en (c) es claramente menor que en la segunda etapa [3], [17].

Del análisis de las curvas termogravimétricas se optó por trabajar en el rango de 200 °C a 800 °C porque de 30 °C a 200 °C es prácticamente la etapa de deshidratación. En la Fig. 3 se muestran las curvas DTG (derivada de la curva termogravimétrica) de la muestra de esquisto M12 utilizando velocidades de calentamiento a 5 , 10 y 20 °C/min . La forma de las curvas DTG no cambia con las diferentes velocidades de calentamiento, pero si se desplazan hacia la derecha. De la Fig. 3 se obtienen los valores de la temperatura máxima las cuales son 677.08 °C para $\beta=5\text{ °C/min}$, 704.88 °C a $\beta=10\text{ °C/min}$ y 736.68 °C para $\beta=20\text{ °C/min}$, se aprecia que ellas se encuentran en la etapa (c), zona de carbonatos.

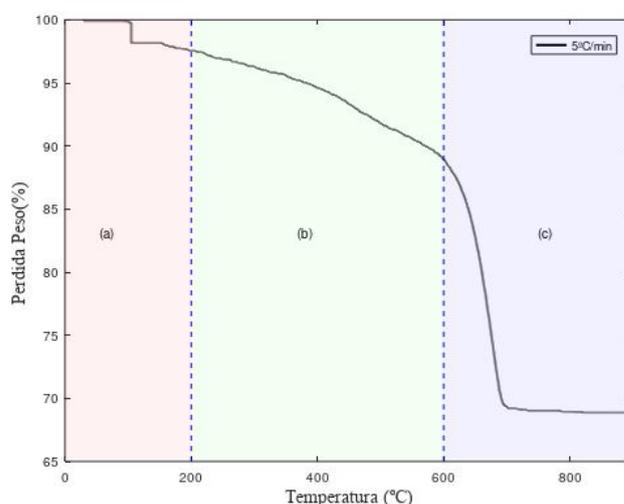


Fig. 2 Curva termogravimétrica de la muestra M12 del esquisto, a $\beta=5\text{ °C/min}$

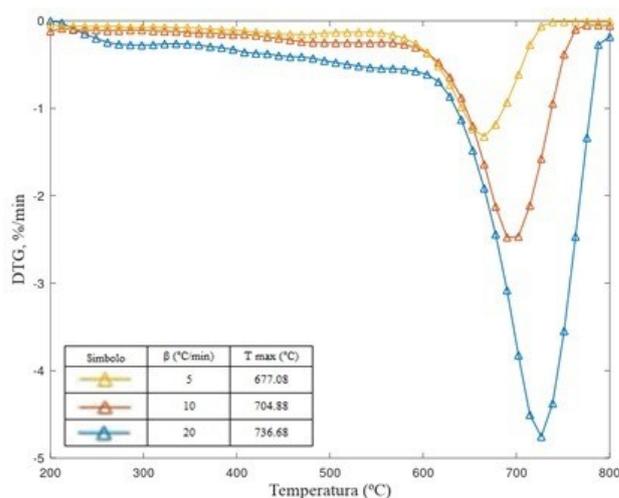


Fig. 3 Curvas DTG a $\beta= 5, 10$ y 20 °C/min para la muestra M12

E. Análisis cinético

Para el análisis cinético según los métodos de Friedman, Ozawa-Flynn-Wall y Kissinger-Akahira-Sunose se deben normalizar los datos del análisis termogravimétrico no isotérmico, para ello se consideró el rango de temperaturas de 200 °C a 800 °C. Los cálculos de los parámetros cinéticos se realizaron de acuerdo con cada método isoconversional y basado en los datos obtenidos del análisis termogravimétrico, cada método fue aplicado en el análisis cinético para las etapas (b) y (c) de acuerdo a la Fig. 2, que comprende rangos de conversión entre $0.05 \leq \alpha \leq 0.35$ y $0.45 \leq \alpha \leq 0.95$ respectivamente, donde se obtuvieron valores de la energía de activación (E_a) y factor de frecuencia (A) por regresión lineal, calculando la pendiente y la intersección, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla IV.

Se asume un modelo de primer orden para $f(\alpha) = 1 - \alpha$ para determinar los valores del factor de frecuencia. La comparación de los parámetros cinéticos obtenidos asumiendo el modelo de primer orden y los métodos de Friedman, OFW y KAS se muestran en la Fig. 6, 7 y 8 respectivamente.

La concordancia entre los parámetros cinéticos obtenidos utilizando los dos enfoques es buena. Los resultados respaldan que la pirólisis por descomposición térmica del esquisto de la Formación Muerto es globalmente un proceso de primer orden, sin embargo, para conversiones entre 0.05 a 0.35 lo que viene a ser la etapa (b), se presentan menores valores del coeficiente de regresión lineal cuando se utiliza el modelo de primer orden por lo cual se debería asumir otro modelo y funcionalidad en este rango de conversión para mejorar los valores de regresión lineal en esta etapa. Para conversiones entre 0.45 a 0.95, etapa (c), se observan valores altos del coeficiente de regresión lineal respaldando el modelo de primer orden asumido. Esto también se confirma al analizar la Fig. 7, que examina la relación entre la energía de activación y el logaritmo natural del factor de frecuencia.

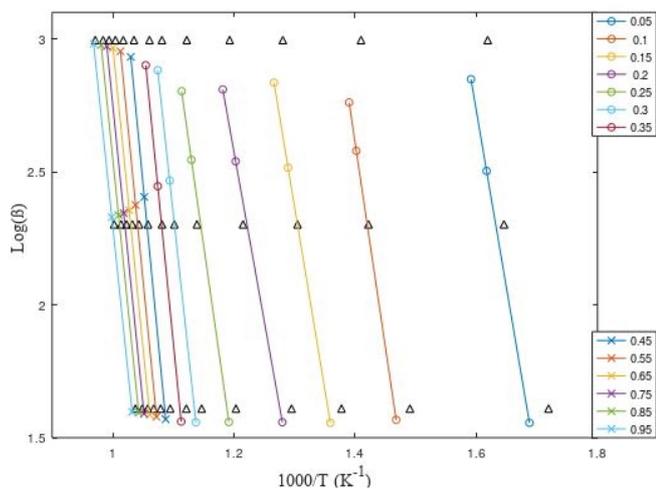


Fig. 4 Análisis cinético de los datos TGA según el método de Ozawa-Flynn-Wall con velocidades de calentamiento: $\beta = 5, 10$ y 20 °C/min

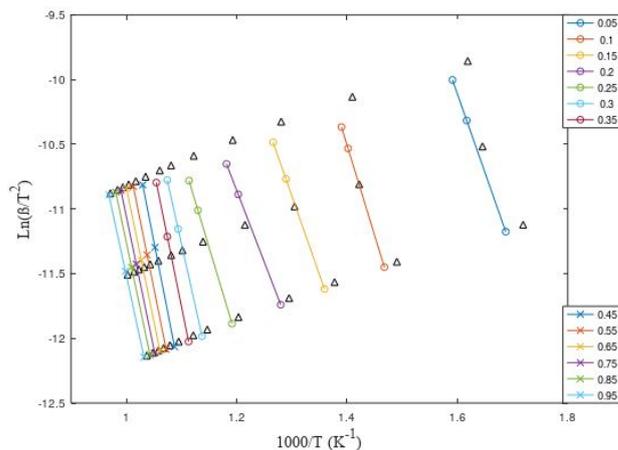


Fig. 5 Análisis cinético de los datos TGA según el método de Kissinger-Akahira-Sunose con velocidades de calentamiento: $\beta = 5, 10$ y 20 °C/min

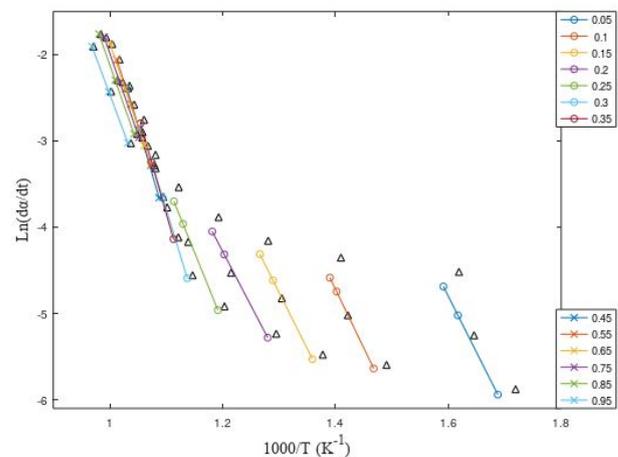


Fig. 6 Análisis cinético de los datos TGA según el método de Friedman con velocidades de calentamiento: $\beta = 5, 10$ y 20 °C/min

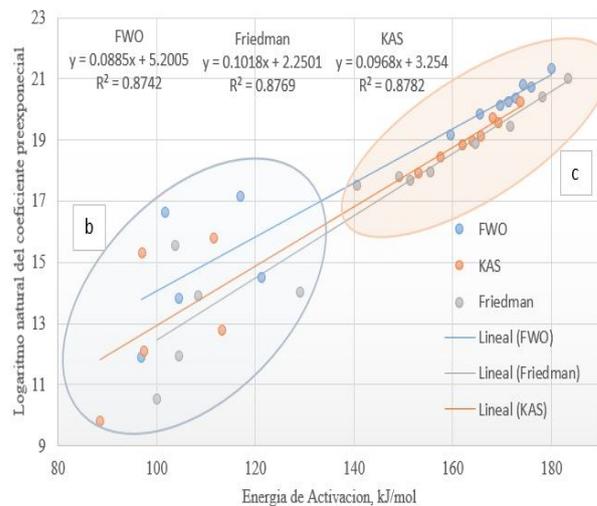


Fig. 7 Relación entre la energía de activación y logaritmo natural del factor de frecuencia

TABLA IV
PARÁMETROS CINÉTICOS

α	Ozawa-Flynn-Wall			Kissinger-Akahira-Sunose			Friedman		
	E(kJ/mol)	A(min ⁻¹)	R ²	E(kJ/mol)	A(min-1)	R ²	E(kJ/mol)	A(min-1)	R ²
0.05	101.779	1.69E+07	0.870	97.123	4.43E+06	0.845	103.745	5.75E+06	0.823
0.10	116.902	2.79E+07	0.742	111.527	7.26E+06	0.700	108.418	1.09E+06	0.690
0.15	104.514	1.03E+06	0.852	97.459	1.77E+05	0.818	104.51	1.55E+05	0.846
0.20	96.83	1.46E+05	0.815	88.524	1.85E+04	0.768	100.146	3.79E+04	0.843
0.25	121.212	2.01E+06	0.805	113.238	3.54E+05	0.764	129.126	1.22E+06	0.855
0.30	159.647	2.10E+08	0.913	153.041	6.04E+07	0.898	171.751	2.82E+08	0.962
0.35	174.315	1.12E+09	0.935	168.156	3.71E+08	0.924	183.470	1.37E+09	0.986
0.45	179.99	1.85E+09	0.967	173.748	6.23E+08	0.961	178.133	7.22E+08	0.997
0.55	175.934	1.02E+09	0.983	169.227	3.18E+08	0.981	164.648	1.59E+08	1
0.65	172.797	7.00E+08	0.991	165.737	2.04E+08	0.990	155.576	6.39E+07	1
0.75	171.282	6.16E+08	0.994	163.982	1.72E+08	0.993	151.359	4.78E+07	1
0.85	169.615	5.62E+08	0.996	162.077	1.51E+08	1	149.153	5.33E+07	1
0.95	165.475	4.17E+08	0.998	157.524	1.04E+08	1	140.637	4.07E+07	1

En la Fig. 7 se aprecia que el perfil lineal (o casi lineal) puede ser empleado para verificar el orden de la reacción, con valores del coeficiente de regresión lineal de 0.87, la distribución de puntos en la etapa (c) confirma a la unidad como orden de reacción sin embargo en la etapa (b) muestra una distribución aleatoria lo cual no representaría un modelo de reacción de primer orden. Una explicación es que el kerógeno no es una sustancia simple, realmente su estructura reticular y su composición heteroatómica [2] hacen que la pirólisis ocurra por múltiples reacciones paralelas, entonces la determinación de la cinética de la pirólisis del kerógeno será la medida de la contribución de múltiples reacciones paralelas, cada una de esas reacciones con su propia energía de activación ya que hay que considerar que la pirólisis de diferentes especies puede tener diferentes energías de activación [3].

En la Fig. 8 se muestra la comparación de la energía de activación calculado al aplicar los métodos isoconversionales observándose que para los métodos integrales Ozawa-Flynn-Wall (OFW) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) una tendencia creciente conforme aumenta el valor de la conversión, además de presentar valores muy próximos, sin embargo, para el método de OFW se presenta un mejor valor del coeficiente de regresión lineal por lo cual sería más factible su aplicación en comparación al método integral de KAS.

Respecto al método isoconversional diferencial de Friedman se observa un valor creciente y superior a los métodos integrales en la etapa (b), que conforme ingresa a la etapa (c) presenta una tendencia decreciente según aumenta la conversión obteniéndose un valor promedio de 141.59 kJ/mol para la energía de activación, esto no significa que la energía de activación tome un solo valor debido a que conforme aumenta el valor de conversión se determina cada parámetro

cinético. Con respecto a los métodos integrales KAS y OFW se observa un valor creciente en ambas etapas con valores de energía de activación promedio de 140.105 y 146.946 kJ/mol respectivamente. Esta misma tendencia se registra para el caso del factor de frecuencia en todos los métodos empleados.

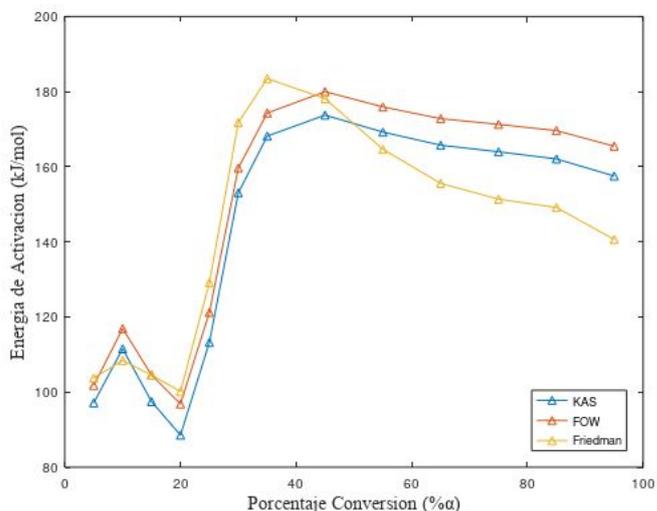


Fig. 8 Energía de Activación calculado por métodos isoconversional versus la conversión

Además de observa en la Tabla IV mejores valores del coeficiente de regresión conforme aumenta el valor de conversión para el método Friedman respecto a los métodos integrales.

IV. CONCLUSIONES

Se evaluaron tres muestras de esquisto (M12, M19 y M20) que se extrajeron de la Formación Muerto, localizada en

la Cuenca Lancones, Talara, Perú, para determinar los parámetros cinéticos energía de activación (E_a , kJ/mol) y factor de frecuencia (A , min^{-1}) empleando los métodos isoconversionales de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Friedman. Según el método de OFW en el rango de conversión de $0.05 \leq \alpha \leq 0.35$ la energía de activación promedio (E_p) es 125.028 kJ/mol, el factor de frecuencia promedio (A_p) es $1.97\text{E}+08 \text{ min}^{-1}$ con un R^2 promedio de 0.847. En el rango de $0.45 \leq \alpha \leq 0.95$ la E_p es 172.516 kJ/mol, el A_p es $8.61\text{E}+08 \text{ min}^{-1}$ con un R^2 promedio de 0.988. Aplicando el método de KAS se tiene que en el rango de conversión de $0.05 \leq \alpha \leq 0.35$ la E_p es 118.438 kJ/mol, el A_p es $6.34\text{E}+07 \text{ min}^{-1}$ con un R^2 promedio de 0.817. En el rango de $0.45 \leq \alpha \leq 0.95$ la E_p es 165.388 kJ/mol, el A_p es $2.62\text{E}+08 \text{ min}^{-1}$ con un R^2 promedio de 0.986. Según el método de Friedman en el rango de conversión de $0.05 \leq \alpha \leq 0.35$ la E_p es 128.738 kJ/mol, el A_p es $2.37\text{E}+08 \text{ min}^{-1}$ con un R^2 promedio de 0.858. En el rango de $0.45 \leq \alpha \leq 0.95$ la E_p es 156.584 kJ/mol, el A_p es $1.81\text{E}+08 \text{ min}^{-1}$ con un R^2 promedio de 1. Los resultados obtenidos por los diferentes métodos empleados son similares, pero de los resultados se concluye que el método de Friedman presente una mejor linealidad en los dos rangos de conversión analizados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería, a la Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica, al Grupo de Investigación Walac Research y al Grupo de Investigación en Procesos Termoquímicos de la UNI por el apoyo prestado para la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] S. Zendejboudi and A. Bahadori, *Shale Oil and Gas Handbook*. Elsevier, 2017.
- [2] J. G. Speight, *Shale Oil Production Processes*. 2012.
- [3] J. P. Foltin, A. C. L. Lisboa, and A. De Klerk, "Oil Shale Pyrolysis: Conversion Dependence of Kinetic Parameters," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 7, pp. 6766–6776, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00578.
- [4] F. Bai *et al.*, "Kinetic study on the pyrolysis behavior of Huadian oil shale via non-isothermal thermogravimetric data," *Fuel*, vol. 146, no. January, pp. 111–118, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.12.073. [5] J. P. Foltin, G. N. Prado, and A. C. L. Lisboa, "Analysis of kinetics parameters of oil shale pyrolysis," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 61, no. 1950, pp. 439–444, 2017, doi: 10.3303/CET1761071.
- [6] A. Khawam and D. R. Flanagan, "Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 35, pp. 17315–17328, 2006, doi: 10.1021/jp062746a.
- [7] S. Vyazovkin and C. A. Wight, "Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data," *Thermochim. Acta*, vol. 340–341, no. 90, pp. 53–68, 1989, doi: doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00253-1.
- [8] Z. Ma, D. Chen, J. Gu, B. Bao, and Q. Zhang, "Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA-FTIR and model-free integral methods," *Energy Convers. Manag.*, vol. 89, pp. 251–259, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2014.09.074.
- [9] A. K. Varma and P. Mondal, "Physicochemical Characterization and Pyrolysis Kinetic Study of Sugarcane Bagasse Using Thermogravimetric Analysis," *J. Energy Resour. Technol.*, vol. 138, no. 5, p. 052205, 2016, doi: 10.1115/1.4032729.
- [10] S. Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Springer International Publishing, 2015.
- [11] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data," *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 1–19, 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [12] A. M. Rios, R. Castroviejo, and J. M. Garcia, "Los sulfuros masivos volcanogénicos de la Cuenca Lancones (Perú)," *Geocaceta*, vol. 44, no. 1, pp. 47–50, 2008.
- [13] W. Morales, J. Porlles, J. Rodriguez, H. Taípe, and A. Arguedas, "First unconventional play from Peruvian northwest: Muerto formation," in *SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference 2018, URTC 2018*, 2018, pp. 1–14, doi: 10.15530/urtec-2018-2903064.
- [14] F. Palacios, D. Timoteo, and A. Quispe, "A New Frontier Unconventional Play in Northwest Peru: Lancones Basin," in *AAPG/SEG International Conference & Exhibition, Cancun, Mexico*, 2016.
- [15] SEMARNAT, *NOM-021-RECAN-2000, Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y analisis*. Mexico: SEMARNAT, 2002, p. 73.
- [16] H. M. Alnawafleh and F. Y. Fraige, "Shale Oil Solvent Extraction of Central Jordan El-Lajjun Oil Shale," *J. Anal. Sci. Methods Instrum.*, vol. 05, no. 03, pp. 35–43, 2015, doi: 10.4236/jasmi.2015.53004.
- [17] T. Hantschel and A. I. Kauerauf, *Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling*. London: Springer International Publishing, 2009.
- [18] A. K. Burnham, *Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels*. 2017.
- [19] C. D. Doyle, "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 15, pp. 285–292, 1961, doi: doi.org/10.1002/app.1961.070051506.
- [20] P. Murray and J. White, "Kinetics of the thermal dehydration of clays. Part IV. Interpretation of the differential thermal analysis of the clay minerals," *Trans Br Ceram Soc*, no. 54, pp. 204–238, 1955.
- [21] M. Torres *et al.*, "Assessment of Uruguayan Oil Shales: physicochemical, thermal and morphological characterization," *Fuel*, vol. 234, no. April, pp. 347–357, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.07.031.