

Estudio Cinético de la Pirólisis del *Oil Shale* en la Cuenca Lancones-Perú por Métodos Isoconversionales y Gráficos Maestros

Kinetic Study of the Pyrolysis of the Oil Shale in the Lancones-Peru Basin by Isoconversional and Master Plots Methods

Carlos Ubillas, Bach¹, Walter Morales, Ing¹, Williams Ramos, Ing¹, Victor Pretell, MSc.¹

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, cubillasa@fip.uni.edu.pe, wmorales@fip.uni.edu.pe, wramos@fip.uni.edu.pe, vpretell@fip.uni.edu.pe

Resumen– El oil shale, es una roca de grano fino que está compuesta por materia orgánica inmadura donde los hidrocarburos se encuentran atrapados en sus microporos. La Cuenca Lancones está localizada en la región noroccidental del Perú, presenta características geológicas y geoquímicas adecuadas como el contenido de material orgánico presente en las muestras de oil shale medidos según el parámetro carbono orgánico total (TOC) esta entre 1 a 4.5%, lo cual indica que es una fuente probable de petróleo no convencional. La pirólisis es un método térmico empleado en la recuperación del hidrocarburo contenido en el oil shale. Se realizó el análisis termogravimétrico a una muestra de oil shale extraída de la Cuenca Lancones para determinar el triplete cinético (Energía de activación, factor de pre-exponencial y mecanismo de reacción), La Energía de activación se calculó usando el método isoconversional diferencial de Friedman, el factor pre-exponencial se halló según el efecto de compensación y el modelo cinético por el método del Gráfico Maestro. Se obtuvo energías de activación promedio de 113.1 kJ/mol y 164.0 kJ/mol en el rango de conversiones de $0.05 \leq \alpha \leq 0.40$ y $0.45 \leq \alpha \leq 0.95$ respectivamente. El factor de frecuencia en ese mismo rango de conversiones tiene valores promedio de $8.62E+07 \text{ min}^{-1}$ y $8.40E+07 \text{ min}^{-1}$, finalmente se determinó que el modelo cinético es el de contracción esférica.

Palabras clave: Oil Shale, Gráfico maestro, Método isoconversional, Cinética, Energía de Activación

Abstract– Oil shale is a fine-grained rock that is composed of immature organic matter where hydrocarbons are trapped in its micropores. The Lancones Basin is in the northwestern region of Peru, it presents adequate geological and geochemical characteristics such as the content of organic material present in the oil shale samples measured according to the total organic carbon (TOC) parameter is between 1 to 4.5%, which indicates that it is a probable source of unconventional oil. Pyrolysis is a thermal method used to recover the hydrocarbon contained in oil shale. Thermogravimetric analysis was carried out on a sample of oil shale extracted from the Lancones Basin to determine the kinetic triplet (Activation energy, pre-exponential factor, and reaction mechanism). Activation Energy was calculated using Friedman's differential

isoconversional method, the pre-exponential factor was found according to the compensation effect and the kinetic model by the Master Plot method. Average activation energy of 113.1 kJ/mol and 164.0 kJ/mol was obtained in the conversion range of $0.05 \leq \alpha \leq 0.40$ and $0.45 \leq \alpha \leq 0.95$, respectively. The frequency factor in the same range of conversions has average values of $8.62E+07 \text{ min}^{-1}$ and $8.40E+07 \text{ min}^{-1}$, finally it was determined that the kinetic model is the spherical contraction.

Keywords: Oil shale, Master plot, Isoconversional method, Kinetic, Activation Energy

I. INTRODUCCIÓN

El término *oil shale* es una denominación anglosajona que incluye a las rocas generadoras sedimentarias de baja permeabilidad y porosidad que se hallan en el subsuelo y que contienen cantidades importantes de petróleo y gas. Específicamente el oil shale es una roca sedimentaria de grano fino compuesta de materia orgánica (kerógeno y bitumen) y minerales (carbonatos, aluminosilicatos, arcilla, azufre, níquel vanadio, uranio, cobre, molibdeno, etc.). Se denomina kerógeno a la materia orgánica de alto peso molecular e insoluble en solventes derivados del petróleo y en solventes orgánicos convencionales como el disulfuro de carbono. La producción de petróleo a partir del oil shale es factible a través de procesos termoquímicos como la pirólisis [1]–[4].

La pirólisis del oil shale se lleva a cabo en medio inerte o en ausencia de oxígeno el cual no permite que el material orgánico volátil se oxide, obteniéndose productos sólidos, líquidos y gaseosos [5], el estudio cinético de este tipo de descomposición de materiales orgánicos es importante porque permite relacionar su dependencia con la temperatura y el tiempo a lo largo de la reacción.

Para realizar el estudio cinético en el estado sólido se requiere conocer el triplete cinético, conformado por la Energía de activación (E_a , kJ/mol), el factor pre-exponencial de Arrhenius (A , min^{-1}) y el modelo de reacción $f(\alpha)$, este último es el parámetro más delicado cuando ocurren reacciones altamente complejas, como la degradación de polímeros o

Digital Object Identifier: <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.174>
ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390
DO NOT REMOVE

compuestos naturales. La importancia de establecer el modelo cinético (mecanismo de reacción) es que permite un mejor control del proceso, determinación de las temperaturas óptimas de procesamiento o para estudios de envejecimiento de la muestra en análisis. El procedimiento del modelamiento cinético inicia estableciendo el método de registro de datos experimentales. Según su régimen de calentamiento se puede realizar utilizando métodos isotérmicos o no isotérmicos, sin embargo, este último presenta mayor popularidad debido a que se basa en el supuesto que los parámetros cinéticos se pueden determinar a partir de un solo experimento no isotérmico a diferencia con el método isotérmico que requieren un conjunto de experimentos evaluados a diferentes temperaturas, posteriormente se realiza el ajuste de los datos experimentales que conforman un conjunto de curvas según el método de calentamiento, en un grupo de ecuaciones cinéticas, sin embargo, el ajuste en simultáneo de los datos obtenidos que generalmente proceden de varias curvas experimentales es relativamente complejo para lo cual es necesario el uso de programas de ajustes [6], [7], [8].

El uso de los gráficos maestros (Master plot) hace referencia a modelos matemáticos teóricos que son independientes a los parámetros cinéticos, E_a y A , pero dependientes del modelo cinético constituyendo una alternativa sencilla en condiciones isotérmicas [9], sin embargo, cuando los datos cinéticos se obtienen en condiciones no isotérmicas el método es dependiente de dichos parámetros. El método consiste en realizar el gráfico maestro con los datos obtenidos del experimento, luego se compara con los gráficos maestros teóricos que se dibujan asumiendo ciertos modelos cinéticos algebraicos dependientes del grado de conversión de la reacción (α) (ver Tabla I) estos modelos sirven como referencia del comportamiento de la degradación térmica de la muestra. La principal ventaja de este enfoque es evitar la suposición del modelo cinético seguido por la reacción, evitando así errores que derivan del ajuste del modelo cinético hacia la reconstrucción de las curvas termogravimétricas experimentales [10], [11].

Teniendo en cuenta las condiciones isotérmicas en el análisis cinético, el conocimiento previo de la energía de activación y que dicho parámetro se mantenga constante en todo el rango de conversión, se puede aplicar el método de los gráficos maestros por ello se suele emplear junto a los métodos isoconversionales para asegurar que se cumple dicho requisito [12], [13], [14]. Sin embargo, como los datos cinéticos se pueden obtener más fácilmente en condiciones no isotérmicas entonces se pueden emplear métodos isoconversionales en simultáneo al método de gráficos maestros complementándose en la obtención de un modelo cinético general de la reacción.

La Cuenca Lancones, 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 Céllica.

La Cuenca Lancones presenta características geológicas y geoquímicas favorables que indican la posible existencia de oil shale con potencial de petróleo no convencional, esta compuesta de calizas, esquistos y margas de color gris oscuro y negro, que, despiden un fuerte olor fétido. Los estudios preliminares como los realizados por Lembruger-Traby et al. y mostrados en la Fig. 1 indican un contenido de carbono orgánico total entre 1 a 4.5 % (m/m) [15]–[17].

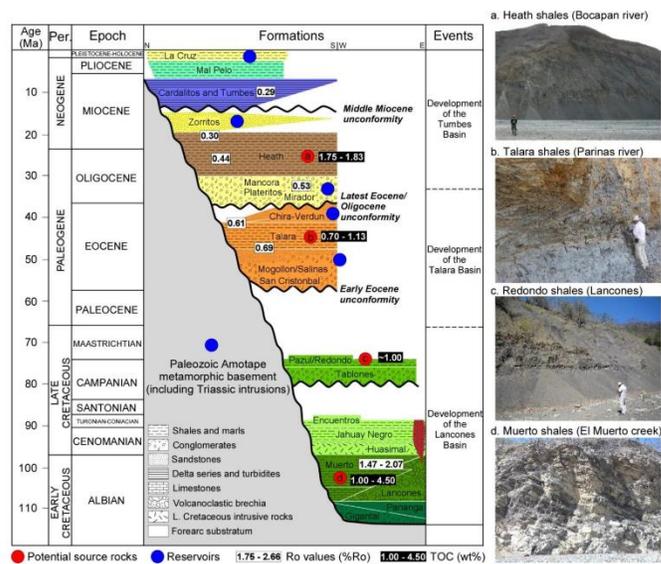


Fig. 1 Estratigrafía sintética del sistema de antearco del norte peruano que muestra las principales rocas fuente y reservorio [17].

El objetivo del presente trabajo es determinar el triplete cinético conformado por la energía de Activación (E_a), Factor Pre-exponencial (A) empleando el método isoconversional diferencial Friedman y el modelo cinético $f(\alpha)$, siendo este último el enfoque principal de la investigación y se obtendrá a partir de los gráficos maestros para la muestra de oil shale de la Cuenca Lancones, Perú.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Tratamiento de las Muestras

La muestra de oil shale se tomó del afloramiento de la Formación Muerto, ubicada en la Cuenca Lancones Talara-Perú (Coordenadas WSG84 E: 523269 y N: 9488590), previo a los experimentos la muestra fue pulverizada empleando un molino de martillos y tamizada a un tamaño de partícula menor a 177 μm .

B. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico no isotérmico se llevó a cabo en un analizador TGA 4000 de Perkin Elmer, el cual consiste en una balanza y una resistencia eléctrica programable que somete a la muestra a rampas de calentamientos ingresadas por el usuario, previo a todos los análisis realizados a la muestra de oil shale —con un tamaño de partícula entre 44 a 177 μm — esta fue llevada a un desecador con sílica gel con el objetivo de

eliminar el contenido de humedad que pueda haber obtenido del ambiente. Para el análisis termogravimétrico se pesó aproximadamente 1 mg de muestra de oil shale calentándolo en un rango de temperatura de 30 a 900 °C, con un flujo de nitrógeno de 100 mL/min. Se empleó una rampa de calentamiento de 5 °C/min para elevar la temperatura de ambiente a 105 °C, seguida de una isoterma a 105°C por un tiempo de 30 min con la finalidad de eliminar el contenido de humedad presente en la muestra, finalmente se elevó la temperatura de 105 a 900 °C para ello se empleó rampas de calentamiento múltiples independientes ($\beta=5, 10$ y 20 °C/min). Los datos obtenidos fueron procesados en el software Pyris v 13, se realizaron como mínimo dos réplicas por ensayo.

TABLA I
 $f(\alpha)$, FUNCIONES CINÉTICAS EMPLEADAS EN LA ELABORACIÓN DE LOS GRÁFICOS MAESTROS

Símbolo	Mecanismo	$f(\alpha)$
F1	Primer Orden	$1 - \alpha$
F3	Tercer Orden	$(1 - \alpha)^3$
P2	Ley de Potencia orden 2	$2\alpha^{1/2}$
P3	Ley de Potencia orden 3	$3\alpha^{2/3}$
P4	Ley de Potencia orden 4	$4\alpha^{3/4}$
A2	Nucleación Avrami-Erofeev orden 2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
A3	Nucleación Avrami-Erofeev orden 3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
A4	Nucleación Avrami-Erofeev orden 4	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$
R2	Contracción cilíndrica	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
R3	Contracción esférica	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
D1	Difusión unidimensional	$1/(2\alpha)$
D2	Difusión bidimensional (Valensi)	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$
D3	Difusión Tridimensional (Jander)	$3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$
D4	Difusión Tridimensional (Ginstling-Brounshtein)	$3/2[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$

Fuente: Modificado de [6], [9].

C. Análisis Cinético

La cinética de la descomposición térmica en medio inerte (pirólisis) es un proceso heterogéneo que se lleva a cabo en el estado sólido generando productos gaseosos los que pueden ser aprovechados u condensados, basados en condiciones de tiempo y temperatura siguiendo la ley de Arrhenius [18]. La ecuación cinética básica es la siguiente.

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

Donde se define α como la tasa de conversión.

$$\alpha = \frac{m_o - m_i}{m_o - m_f} \quad (2)$$

Siendo m_o la masa inicial de la muestra, m_i el peso en un determinado tiempo t , m_f hace referencia a la masa residual de la muestra al finalizar el análisis.

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Así mismo $k(T)$ es la constante cinética, y se encuentra definida por la ecuación (3), donde A representa el factor pre-exponencial (m^{-1}), E_a es la energía de activación ($J \cdot mol^{-1}$), R es la constante universal de gases ($8.314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$) y T es la temperatura de reacción (K).

Reemplazando la expresión (3) en (1) se tiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

Teniendo en cuenta que el calentamiento sigue un comportamiento lineal de la forma $T = T_o + \beta \cdot t$, derivando y reacomodando se tiene $\beta = dT/dt$ como la velocidad de calentamiento, reemplazando y tomando logaritmo natural en la ecuación (4), se obtiene el método isoconversional diferencial de Friedman [19].

$$\ln\left(\beta_i \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A_\alpha \cdot f(\alpha)) - E_a/RT_{\alpha,i} \quad (5)$$

Para una serie de experimentos a diferentes velocidades de calentamientos (i) se puede obtener el valor de la energía de activación, la cual esta representada por la pendiente de la recta al graficar $\ln\left(\beta_i \frac{d\alpha}{dT}\right)$ vs $1/T_{\alpha,i}$, asimismo el intercepto es equivalente a $\ln(A_\alpha \cdot f(\alpha))$.

D. Modelo Cinético según Gráficos Maestros

Los gráficos maestros son válidos para cualquier régimen de calentamiento programado para la obtención de datos cinéticos, además pueden obtenerse mediante la introducción del tiempo generalizado definido como:

$$\theta = \int_0^t \exp(-E/RT) dt \quad (6)$$

Así mismo la ecuación anterior se puede representar de la siguiente forma.

$$\frac{d\theta}{dt} = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

Reemplazando la ecuación (7) en la ecuación (4) se tiene.

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = Af(\alpha) \quad (8)$$

Se procede a dividir la ecuación (8) con la misma tomando como referencia $\alpha=0.5$ obteniendo la siguiente relación matemática.

$$\frac{d\alpha/d\theta}{(d\alpha/d\theta)_{\alpha=0.5}} = \frac{f(\alpha)}{f(0.5)} \quad (9)$$

La ecuación (9) muestra que, para un α , la reacción general $\frac{d\alpha/d\theta}{(d\alpha/d\theta)_{\alpha=0.5}}$ es equivalente a $\frac{f(\alpha)}{f(0.5)}$, esto ocurre si se considera un adecuado modelo cinético. Además, la ecuación (1) se puede escribir como.

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (10)$$

Relacionando la ecuación (9) y (10) se tiene la relación de los datos experimentales y la velocidad de reacción generalizada.

$$\frac{d\alpha/d\theta}{(d\alpha/d\theta)_{\alpha=0.5}} = \frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{\alpha=0.5}} \cdot \frac{\exp(E/RT)}{\exp(E/RT)_{\alpha=0.5}} \quad (11)$$

Investigaciones realizadas por [9] y [20], indican que, para estudios experimentales en condiciones no isotérmicas, donde $T_{\alpha=0.5}$ corresponde a $\alpha=0.5$ se requiere conocer las energías de activación para construir los gráficos maestros teóricos, un ejemplo se muestra en la Fig. 3 —esta figura se construye con valores hipotéticos de α —, para ello se usará el método isoconversional diferencial de Friedman para el cálculo de las energías de activación.

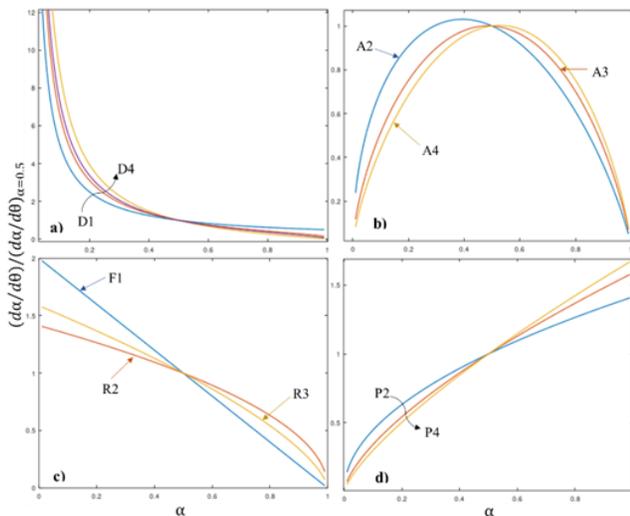


Fig. 3 Gráficos maestros (Master plot) teóricos basados en los modelos cinéticos de Orden (F_n), Potencia (A_n), Difusión (D_n) y Contracción (R_n)

Luego se comparan ambos términos de la ecuación (9) que representan las gráficas maestras experimentales y las curvas teóricas empleando cada modelo cinético (Tabla I), la proximidad de las curvas se evalúa mediante la calidad de ajuste (QOF) como se muestra en la ecuación (12) donde un valor más bajo de QOF indica una mejor calidad de ajuste, esto explica las diferencias entre los valores experimentales y los calculados a partir de la predicción del modelo.

$$QOF(\%) = 100 \times \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{nd} \left[\frac{d\alpha/d\theta}{(d\alpha/d\theta)_{\alpha=0.5,exp}} - \frac{f(\alpha)}{f(0.5)_{teo}} \right]^2}}{nd} \cdot \frac{1}{\left(\frac{d\alpha/d\theta}{(d\alpha/d\theta)_{\alpha=0.5}} \right)_{max,exp}} \quad (12)$$

Donde n_d es el número de datos, $\frac{d\alpha/d\theta}{(d\alpha/d\theta)_{\alpha=0.5,exp}}$ y $\frac{f(\alpha)}{f(0.5)_{teo}}$, hacen referencia a los valores numéricos de las curvas experimentales y teóricas que componen a los gráficos maestros respectivamente, y estos se comparan teniendo en cuenta la ecuación (9). Asimismo, el denominador representa el valor experimental máximo.

E. Factor pre-exponencial

El método del factor de compensación es muy usado para determinar el factor pre-exponencial. El cual se basa en que la energía de activación y el factor pre-exponencial guardan una relación lineal independiente del modelo de reacción, $f(\alpha)$, mostrando un efecto de compensación cinética. Por efecto de compensación se hace referencia que, aunque E_α y A_α varían según el modelo cinético empleado estos siguen una relación lineal entre ellos [21].

$$\ln(A_i) = a \cdot E_i + b \quad (13)$$

Donde el subíndice i denota los valores de la energía de activación calculada por el método isoconversional diferencial de Friedman empleando el modelo cinético obtenido de las gráficas maestras, esta correlación lineal será de utilidad para poder determinar los valores del factor pre-exponencial a partir de la energía de activación y emplearlas para la reconstrucción de las curvas termogravimétricas teniendo en cuenta el triplete cinético.

F. Reconstrucción de las Curvas Termogravimétricas

La reconstrucción de las curvas termogravimétricas se basa en el conocimiento previo del triplete cinético, con la energía de activación experimental, E_α , se realiza un modelamiento polinómico, luego se emplean los gráficos maestros de donde se obtiene el modelo cinético, $f(\alpha)$, que mejor describe la descomposición térmica del oil shale, después mediante el efecto de compensación se obtienen los valores del factor pre-exponencial, A_α , para cada grado de conversión. Finalmente se emplea el método Runge Kutta de cuarto orden

para obtener los valores de conversión calculados a partir de la ecuación cinética general (4).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Análisis Termogravimétrico

En la Fig. 4, se observa la curva termogravimétrica que registra la pérdida de peso de la muestra a diferentes velocidades de calentamiento $\beta=5, 10$ y 20 °C/min respecto a la temperatura de reacción, los termogramas se subdividen en tres etapas, en la primera etapa (a) se registra una pérdida de peso, que es el 3 % del peso total, esta es causada por la eliminación del contenido de humedad presente en la muestra, esta etapa está comprendida desde temperatura ambiente hasta ser calentado a una isoterma de 105 °C por un periodo de 30 min donde la temperatura de 120 °C se asume representa la evaporación del agua. La segunda etapa (b) se le atribuye a la descomposición del material orgánico presente en el oil shale, donde el hidrocarburo se descompone y escapa en forma de vapor y gas, lo cual ocurre entre los 120 a 600 °C, representando el 12 % del peso total. La última etapa (c) es la pirólisis de los minerales el cual está conformado principalmente por carbonatos y ocurre a temperaturas mayores a 600 °C. Durante esta etapa el kerógeno (material orgánico insoluble y de mayor densidad) remanente es descompuesto, así como la arcilla y otros minerales, generando pérdidas de peso con grandes pendientes obteniendo muestras remanentes de 25 % del peso total en promedio. Asimismo, en la Fig. 4 se observa la derivada del peso respecto a la temperatura (DTG) esta curva permite la determinación de los picos máximos donde ocurre la mayor velocidad de pérdida de peso para las diferentes velocidades de calentamiento obteniendo valores de $680, 706$ y 739 °C para $\beta=5, 10$ y 20 °C/min respectivamente.

B. Análisis Cinético

Para el análisis cinético se empleó el método isoconversional diferencial de Friedman, previamente a su aplicación se deben normalizar los datos termogravimétricos

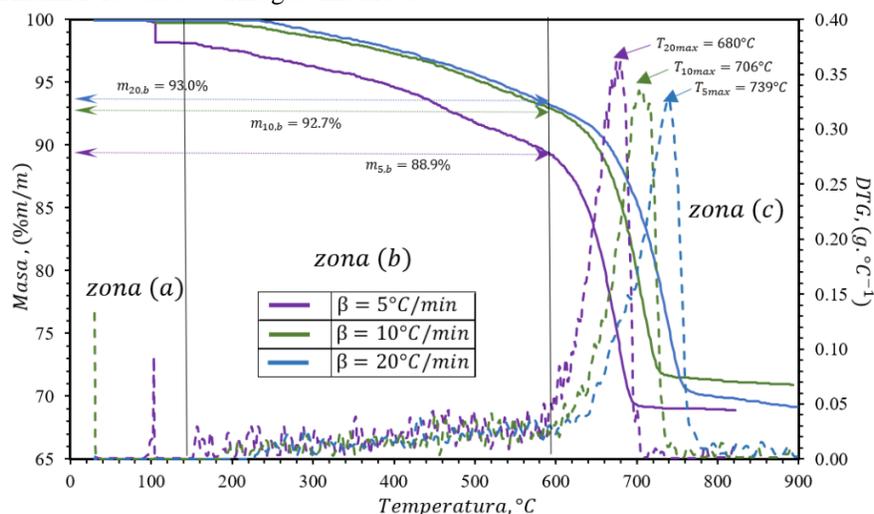


Fig. 4 Análisis termogravimétrico (TGA) y la derivada respecto a la temperatura (DTG) para la muestra de roca de oil shale, a diferentes velocidades de calentamiento: $\beta=5, 10$ y 20 °C/min

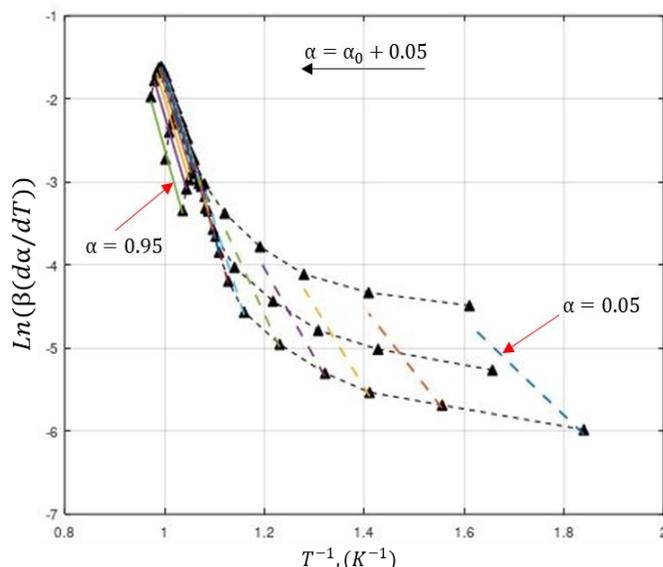


Fig. 5 Análisis cinético de los datos Termogravimétricos (TGA), según el método isoconversional diferencial, Friedman (FR) con velocidades de calentamiento: $\beta=5, 10$ y 20 °C/min

realizando una secuencia de pasos para establecer una correcta aplicación, estos requerimientos son la eliminación de los datos crecientes en masa en los termogramas, así mismo se trabajó en el rango 120 a 800 °C correspondiente a las etapas (b) y (c). El cálculo de la energía de activación se realizó de acuerdo al método isoconversional de Friedman el cual es equivalente a la pendiente en la regresión lineal (Fig. 5) de los datos a una conversión fija a diferentes velocidades de calentamiento, este cálculo se realizó para las etapas (b) y (c) comprendiendo los rangos de conversión de $0.05 \leq \alpha \leq 0.40$ y $0.45 \leq \alpha \leq 0.95$ respectivamente tomando en cuenta las recomendaciones de la ICTAC se empleó un paso de conversión de 0.05 como mínimo [22].

En la Tabla II, se muestran las energías de activación obtenidas por el método Friedman teniendo valores promedio de 113.1 kJ/mol y 164.0 kJ/mol en las etapas (b) y (c) respectivamente. En la Fig. 6, se observa la dependencia de la energía de activación calculada respecto al grado de conversión, posteriormente se realizó un ajuste matemático obteniéndose un polinomio de grado 14 con un valor de coeficiente de correlación de $R^2=0.997$, presentando un error promedio de 0.2 % respecto a los datos isoconversionales, este polinomio será la base para hallar los valores del coeficiente pre-exponencial según el efecto de compensación.

TABLA II
PARÁMETROS CINÉTICOS SEGÚN EL MÉTODO ISOCONVERSIONAL DE FRIEDMAN Y DEL EFECTO DE COMPENSACIÓN

α	E_a (kJ/mol)	A_a (m^{-1})
0.05	48.0	7.62E+01
0.10	64.4	5.24E+02
0.15	82.3	4.07E+03
0.20	88.1	9.45E+03
0.25	110.8	9.22E+04
0.30	153.1	2.42E+07
0.35	178.9	2.71E+08
0.40	179.5	3.94E+08
0.45	171.2	1.56E+08
0.50	163.8	6.00E+07
0.55	158.0	2.63E+07
0.60	155.9	2.69E+07
0.65	158.7	3.40E+07
0.70	160.5	3.45E+07
0.75	159.9	4.42E+07
0.80	165.1	6.41E+07
0.85	165.5	7.48E+07
0.90	167.7	9.48E+07
0.95	177.7	3.08E+08

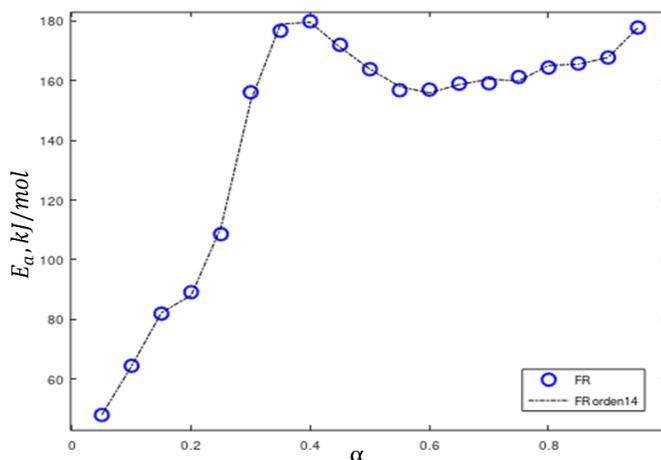


Fig. 6 Dependencia de la Energía de activación vs el grado de conversión

C. Factor pre-exponencial

El efecto de compensación se empleó a partir de los valores de la energía de activación obtenidos del método isoconversional de Friedman para determinar la relación lineal con respecto al logaritmo natural del factor pre-exponencial, obteniendo la ecuación lineal con pendiente 0.1173 e intercepto de 1.2994 con un valor de coeficiente de correlación lineal de $R^2=0.996$, el cual verifica la relación entre ambos parámetros cinéticos independiente del modelo cinético a emplearse, en la Fig. 7 se grafica el efecto de compensación.

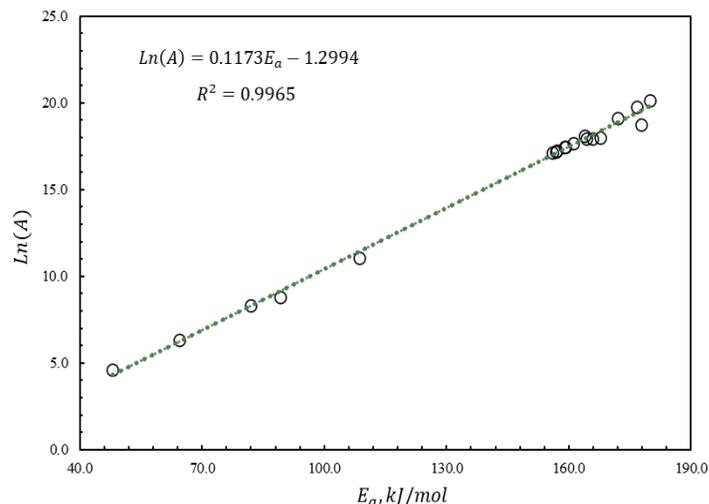


Fig. 7 Comportamiento lineal entre los parámetros cinéticos, Energía de activación (E_a) y el logaritmo natural del coeficiente pre-exponencial ($\ln(A_a)$), 'Efecto de compensación cinético'

En la Tabla II, se muestran los valores del factor pre-exponencial calculados a partir del efecto de compensación evaluando para cada valor de conversión y la respectiva energía de activación calculada.

D. Modelo Cinético según Gráficos Maestros

En la Fig. 8, se observa los gráficos maestros teóricos (líneas discontinuas), los cuales hacen uso de los diversos modelos cinéticos que se presentan en la Tabla I, donde son comparados con los gráficos maestros experimentales que son elaborados a partir de los datos cinéticos obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento (azul= 5 °C/min, rojo=10 °C/min y rosado=20 °C/min), estas curvas se comparan individualmente con cada curva teórica y empleando métodos estadísticos de aproximación como el de Calidad del Ajuste (QOF) dada en la ecuación (12), donde un menor valor numérico indica una mejor aproximación del modelo matemático, Se obtuvo que los modelos de orden de reacción (F_n), potencia (P_n), Nucleación (A_n) y Difusión (D_n) presentaron valores de QOF mínimo de 12.8% y máximos de 185%, a diferencia del modelo de contracción específicamente el esférico (R3) el cual presentó los mejores valores de QOF de 20.3 %, 15.5 % y 12.9 % para $\beta=5, 10$ y 20 °C/min respectivamente para todo el rango de conversión, siendo este

último el modelo que describe mejor el comportamiento de la descomposición térmica de la muestra. Sin embargo, según [10], los valores de QOF deben encontrarse por debajo del 5% para aceptar un ajuste correcto, es probable que el modelo cinético no se cumpla en todo el rango de conversiones, pese a ello se consideró como el mejor modelo al de contracción esférica (R3) y se usó para estudiar su efecto en la reconstrucción en las curvas termogravimétricas de conversión.

E. Reconstrucción de las Curvas Termogravimétricas

En la Fig. 9, se muestra la reconstrucción de los termogramas empleando la ecuación (4) la cual describe la velocidad de reacción de la descomposición térmica del oil shale, para su aplicación se empleó el triplete cinético conformado por la energía de activación (E_α), factor pre-exponencial (A_α), y modelo cinético, $f(\alpha)$, previamente calculado por el método isoconversional de Friedman, Efecto de compensación y Gráficos Maestros (Master plot) respectivamente, haciendo la integración de los tres métodos cinéticos, se desarrolló la derivada de la conversión respecto al tiempo empleando el método numérico Runge Kutta de cuarto orden [23], tomando como valores iniciales para la iteración $\alpha=0.05$ y $T_{\alpha=0.05}$, donde este último hace referencia a la temperatura de reacción evaluado en $\alpha=0.05$, este método se desarrolló para cada velocidad de reacción para la obtención de la conversión calculada y se realizó la reconstrucción de los termogramas respecto a la temperatura de reacción.

X

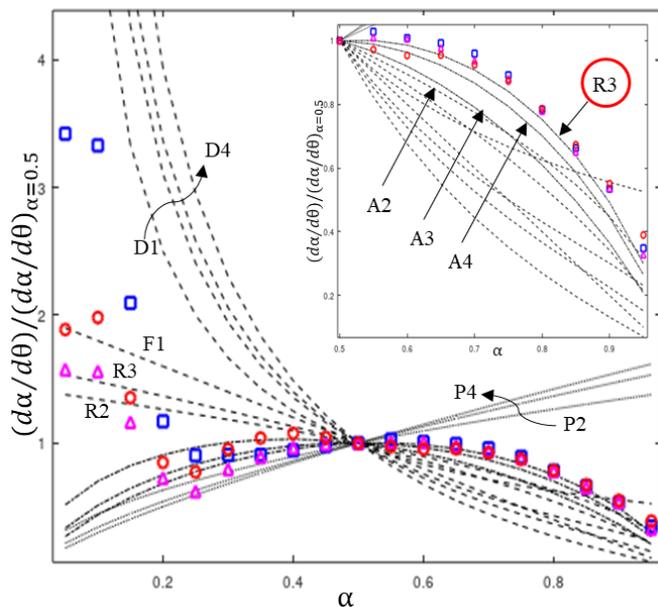


Fig. 8 Comparación entre los gráficos maestros teóricos elaborados a partir de los modelos cinéticos ideales de la Tabla I y los gráficos maestros generalizados construidas a partir de curvas experimentales registradas bajo velocidades de reacción controladas $\beta=5, 10$ y 20 °C/min.

La calidad del ajuste de cada curva de conversión calculada para cada régimen de calentamiento se compara con las

experimentales, donde se estudia estadísticamente mediante la modificación de la ecuación (12) aplicado a los valores de conversión calculados y los experimentales asumidos ($\alpha=0.05$ a 0.95) obteniendo la ecuación (13), donde un valor más bajo de QOF indica una mejor calidad de ajuste y por ende una mejor predicción del comportamiento de descomposición térmica de la muestra.

$$QOF(\%) = 100x \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{nd} \frac{[\alpha_{exp} - \alpha_{teo}]^2}{nd}}}{(\alpha)_{max,exp}} \quad (13)$$

Se obtuvo valores de QOF de 4.8 %, 8.1 %, y 5.9 % para $\beta=5, 10$ y 20 °C/min respectivamente, como se mencionó anteriormente es recomendable que los valores de QOF sean menores al 5% para considerar un buen ajuste entre curvas, a pesar que el modelo cinético seleccionado (R3) presentó valores relativamente altos, para el estudio de la calidad del ajuste de las curvas de conversión estos valores de QOF calculados no se encuentran lejos a lo aceptable, sin embargo estos valores podrían mejorar si dividimos las regiones en dos rangos de conversión y se selecciona un juego de modelos cinéticos diferentes porque de la Fig. 9 se aprecia que en el rango de 0 a 40% de conversión el modelo planteado no reproduce adecuadamente los datos experimentales.

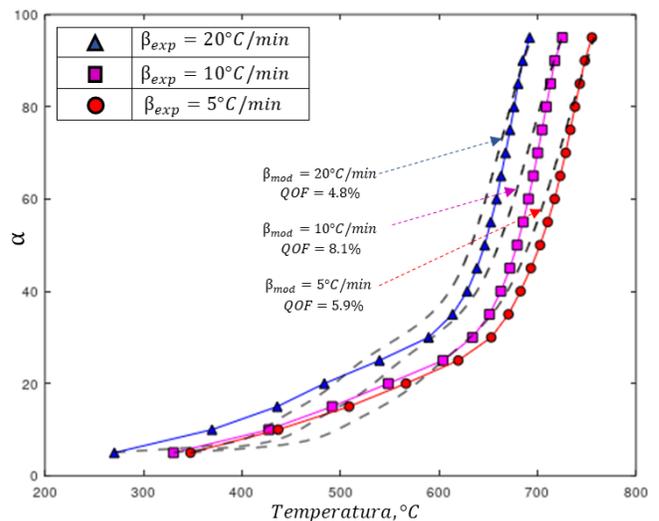


Fig. 9 Reconstrucción de la curva termogravimétrica en función del grado de conversión haciendo uso del triplete cinético en la velocidad de reacción, a diferentes velocidades de calentamiento: $\beta=5, 10$ y 20 °C/min

IV. CONCLUSIONES

Se determinó el triplete cinético en la pirólisis del oil shale de la Cuenca Lancones, se obtuvo las energías de activación promedio de 113.1 kJ/mol y 164.0 kJ/mol en el rango de conversiones de $0.05 \leq \alpha \leq 0.40$ y $0.45 \leq \alpha \leq 0.95$ respectivamente. El factor de frecuencia en ese mismo rango de conversiones tiene valores promedio de $8.62E+07$ m^{-1} y $8.40E+07$ m^{-1} ,

finalmente el modelo cinético es el de contracción esférica (R3) $f(\alpha) = 3(1 - \alpha)^{2/3}$.

La obtención del modelo cinético arroja que el QOF varía entre 12.9 % a 20.3 %, este indicador de la calidad del ajuste al gráfico maestro debería ser menor al 5 %, los valores obtenidos indican que el modelo cinético no representa adecuadamente el comportamiento de la pirólisis del oil shale para todo el rango de conversiones por lo que en una investigación posterior se evaluará diferentes mecanismos cinéticos en diferentes tramos de conversión.

Se reconstruyeron los termogramas experimentales a partir del mecanismo deducido y se puede concluir que la reproducción es aceptable porque los valores del QOF están entre 4.8% a 8.1% con este paso se verifica que es necesario evaluar diferentes mecanismos cinéticos para diferentes tramos de conversión.

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 y Energéticos de la UNI por el apoyo prestado para la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

[1] S. Z. and A. Bahadori, "Shale Oil and Gas Handbook." p. 413, 2017.

[2] World Energy Council, "2010 Survey of Energy Resources," *Surv. Energy Resour.*, p. 618, 2010, [Online]. Available: http://www.worldenergy.org/publications/3040.asp%5Chttp://www.worldenergy.org/documents/ser_2010_report_1.pdf.

[3] L. Olavarria *et al.*, "Shale gas handbook: A quick-reference guide for companies involved in the exploitation of unconventional gas resources," p. 151, 2015, [Online]. Available: <http://www.nortonrosefulbright.com/knowledge/publications/129576/shale-gas-handbook>.

[4] J. P. Foltin, G. N. Prado, and A. C. L. Lisboa, "Analysis of Kinetics Parameters of Oil Shale Pyrolysis," vol. 61, no. 1950, pp. 439–444, 2017, doi: 10.3303/CET1761071.

[5] E. T. Del and T. F. I. N. D. E. Grado, "Proceso De Shale Oil Retorting," 2016.

[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] F. J. Gotor, José, M. Criado, J. Malek, and N. Koga, "Kinetic analysis of solid-state reactions: The universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 46, pp. 10777–10782, 2000, doi: 10.1021/jp0022205.

[8] P. E. Sánchez-Jiménez, L. A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, and J. M. Criado, "Generalized kinetic master plots for the thermal degradation of polymers following a random scission mechanism," *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 30, pp. 7868–7876, 2010, doi: 10.1021/jp103171h.

[9] P. E. Sánchez-Jiménez, L. A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, and J. M. Criado, "Generalized master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: The case of cellulose pyrolysis," *Thermochim. Acta*, vol. 552, pp. 54–59, 2013, doi:

10.1016/j.tca.2012.11.003.

[10] Y. Sun *et al.*, "Kinetic study of Huadian oil shale combustion using a multi-stage parallel reaction model," *Energy*, vol. 82, pp. 705–713, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.01.080.

[11] 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.

[12] J. M. Criado, P. E. Sánchez-Jiménez, and L. A. Pérez-Maqueda, "Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 92, no. 1, pp. 199–203, 2008, doi: 10.1007/s10973-007-8763-7.

[13] D. V. Zinov'ev and P. Sole, "Quaternary codes and biphasic sequences from Z8-codes," *Probl. Peredachi Informatsii*, vol. 40, no. 2, pp. 50–62, 2004, doi: 10.1023/B.

[14] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, "Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, no. 18, pp. 1515–1532, 2006, doi: 10.1002/marc.200600404.

[15] F. Palacios, D. Timoteo, and A. Quispe, "A New Frontier Unconventional Play in Northwest Peru: Lancones Basin," *AAPG/SEG Int. Conf. Exhib. Cancun, Mex.*, p. 2476275, 2016, [Online]. Available: <http://www.searchanddiscovery.com/abstracts/html/2016/90260ice/abstracts/2476275.html>.

[16] a M. Ríos, R. Castroviejo, and J. M. García, "Los sulfuros masivos volcanogénicos de la Cuenca Lancones (Perú)," *Geogaceta*, vol. 44, no. 1, pp. 44–50, 2008.

[17] A. Lemgruber-Traby *et al.*, "Thermal structure and source rock maturity of the North Peruvian forearc system: Insights from a subduction-sedimentation integrated petroleum system modeling," *Mar. Pet. Geol.*, vol. 122, 2020, doi: 10.1016/j.marpetgeo.2020.104664.

[18] J. L. F. Alves *et al.*, "Investigation of the bioenergy potential of microalgae *Scenedesmus acuminatus* by physicochemical characterization and kinetic analysis of pyrolysis," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 135, no. 6, pp. 3269–3280, 2019, doi: 10.1007/s10973-018-7506-2.

[19] H. L. Friedman, "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic," *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 6, no. 1, pp. 183–195, 2010, doi: 10.1002/polc.5070060121.

[20] H. Liu, G. Xu, and G. Li, "Pyrolysis characteristic and kinetic analysis of sewage sludge using model-free and master plots methods," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 149, pp. 48–55, 2021, doi: 10.1016/j.psep.2020.10.044.

[21] V. Dhyani and T. Bhaskar, *Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis*. Elsevier B.V., 2018.

[22] 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.

[23] Y. J. Rueda-Ordóñez and K. Tannous, "Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes," *Bioresour. Technol.*, vol. 196, pp. 136–144, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.07.062.