

Design of a Pyrolysis Plant to Produce Shale Oil

Carlos Ubillas, Ing¹, Victor Pretell, MSc¹, Herbert Manrique, MSc¹, Williams Ramos, MSc¹

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, carlos.ubillas.a@uni.pe, vpretellh@uni.edu.pe, hmanrique@uni.edu.pe, wramosv@uni.edu.pe

Abstract– Shale oil is an alternative energy resource for oil production and can be obtained from the pyrolysis of oil shale. In Peru, a deposit has been in the Lancones basin that has geological and geochemical characteristics that indicate the possible existence of oil shale. A pyrolysis plant for oil shale in the Lancones basin-Peru was designed and simulated, the pyrolysis kinetics was determined by applying the KAS isoconversional method, three reaction zones were identified and was obtained for the conversion range [0.05,0.20] E_a of 97.7 kJ/mol and an A_a equal to $1.64E+04$ min⁻¹, with an $f(\alpha)$ of the D3 type; for the conversion range <0.20,0.50] an E_a of 158.8 kJ/mol and an A_a equal to $7.63E+07$ min⁻¹ with an $f(\alpha)$ of type D1 and for the conversion range <0.50,0.95] an E_a of 163.8 kJ/mol and an A_a equal to $4.87E+07$ min⁻¹, with an $f(\alpha)$ of type R2. The pyrolysis plant comprises three stages: drying, pyrolysis and condensation. For a load of 375 t/h of oil shale and a period of 4 hours, a conversion of 90% of the organic material was obtained with a production of 3 t/h (611.8 bbl/d) of shale oil. This production is greater than the production of oil fields II and IX located in the same basin.

Keywords: Shale Oil, pyrolysis, isoconversional kinetics, simulation.

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2022.1.1.348>

ISBN: 978-628-95207-0-5 ISSN: 2414-6390

Diseño de una Planta de Pirólisis para la Producción de Petróleo de Lutita

Design of a Pyrolysis Plant to Produce Shale Oil

Carlos Ubillas, Ing¹, Victor Pretell, MSc¹, Herbert Manrique, MSc¹, Williams Ramos, MSc¹

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, carlos.ubillas.a@uni.pe, vpretellh@uni.edu.pe, hmanrique@uni.edu.pe, wramosv@uni.edu.pe

Resumen— El petróleo de lutita es un recurso energético alternativo para la producción del petróleo y se puede obtener por pirólisis de las lutitas bituminosas. En la cuenca Lancones, Perú se ha ubicado un yacimiento que tiene características geológicas y geoquímicas que indican la posible existencia de lutitas bituminosas. Se diseñó y simuló una planta de pirólisis de lutitas bituminosas de la cuenca Lancones-Perú, se determinó la cinética de la pirólisis aplicando el método isoconversional KAS, se identificaron tres zonas de reacción y se obtuvo para el rango de conversión $[0.05, 0.20]$ una E_a de 97.7 kJ/mol y un A_a igual a $1.64E+04 \text{ min}^{-1}$, con un $f(\alpha)$ del tipo D3; para el rango de conversión $<0.20, 0.50]$ una E_a de 158.8 kJ/mol y un A_a igual a $7.63E+07 \text{ min}^{-1}$ con un $f(\alpha)$ del tipo D1 y para el rango de conversión $<0.50, 0.95]$ una E_a de 163.8 kJ/mol y un A_a igual a $4.87E+07 \text{ min}^{-1}$, con un $f(\alpha)$ del tipo R2. La planta de pirólisis comprende tres etapas: secado, pirólisis y condensación. Para una carga de 375 t/h de lutita bituminosa y un periodo de 4 horas se obtuvo una conversión del 90% del material orgánico con una producción de 3.37 t/h (678.2 bbl/d) de petróleo de lutita. Esta producción es mayor a la producción de los campos petroleros II y IX ubicados en la misma cuenca.

Palabras clave— Petróleo de lutita, pirólisis, cinética isoconversional, simulación.

Abstract— Shale oil is an alternative energy resource for oil production and can be obtained from the pyrolysis of oil shale. In Peru, a deposit has been in the Lancones basin that has geological and geochemical characteristics that indicate the possible existence of oil shale. A pyrolysis plant for oil shale in the Lancones basin-Peru was designed and simulated, the pyrolysis kinetics was determined by applying the KAS isoconversional method, three reaction zones were identified and was obtained for the conversion range $[0.05, 0.20]$ E_a of 97.7 kJ/mol and an A_a equal to $1.64E+04 \text{ min}^{-1}$, with an $f(\alpha)$ of the D3 type; for the conversion range $<0.20, 0.50]$ an E_a of 158.8 kJ/mol and an A_a equal to $7.63E+07 \text{ min}^{-1}$ with an $f(\alpha)$ of type D1 and for the conversion range $<0.50, 0.95]$ an E_a of 163.8 kJ/mol and an A_a equal to $4.87E+07 \text{ min}^{-1}$, with an $f(\alpha)$ of type R2. The pyrolysis plant comprises three stages: drying, pyrolysis and condensation. For a load of 375 t/h of oil shale and a period of 4 hours, a conversion of 90% of the organic material was obtained with a production of 3 t/h (611.8 bbl/d) of shale oil. This production is greater than the production of oil fields II and IX located in the same basin.

Keywords— Shale Oil, pyrolysis, isoconversional kinetics, simulation.

I. INTRODUCCIÓN

La población mundial tuvo un incremento del 27 % en las dos últimas décadas, según [1] se estima que para el año 2050 la población mundial sea de 9.7 mil millones de habitantes, El incremento poblacional se encuentra directamente ligado a la demanda energética, como el recurso de mayor consumo son los productos derivados del petróleo y estos representan el 30 % de la demanda mundial, sin embargo, esta fuente no es renovable y se encuentra limitada a técnicas convencionales para su extracción, es por ello que en el mundo se está investigando fuentes alternativas para la obtención de petróleo o sus derivados, por ejemplo el petróleo de lutita el cual se clasifica como recurso energético alternativo para la producción del petróleo [2], [3].

La lutita bituminosa es una roca sedimentaria de baja porosidad y permeabilidad compuesta por una mezcla de sustancias orgánicas complejas confinados en los poros de la roca entre las que se incluye el kerógeno, bitumen, cuarzo, arcilla, carbonatos y pirita, así como componentes secundarios como el uranio, hierro, vanadio, níquel y molibdeno [4].

El kerógeno es una porción de la materia orgánica natural, que no puede ser recuperado en solventes derivados del petróleo, debido principalmente a su elevado peso molecular [5], sin embargo, el kerógeno puede transformarse en petróleo de lutita al ser sometido a calor en ausencia de oxígeno, en este proceso denominado pirólisis que se obtiene un líquido similar al petróleo convencional, gas y sólidos [6], [7].

Existen cientos de depósitos de lutitas bituminosas distribuidos en más de 30 países por todo el mundo. Muchas de estas formaciones se encuentran a grandes profundidades por lo que exceden las capacidades de extracción de la minería y técnicas empleadas por la industria de petróleo, debido a la dificultad de alcanzar los recursos y a las propiedades fisicoquímicas de las rocas de lutitas. Estas grandes reservas cuentan con un gran contenido de material orgánico que pueden ser recuperadas de forma de petróleo de lutita. En el mundo se tiene un total de 7.8×10^{12} bbl de recursos de petróleo de lutita descubiertos, a pesar de ello, solo 4.2×10^{12} bbl son técnicamente recuperables [8]. En la Fig. 1, se muestra la distribución porcentual del petróleo de lutitas por continente.

Digital Object Identifier: (only for full papers, inserted by LACCEI).
ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).
DO NOT REMOVE

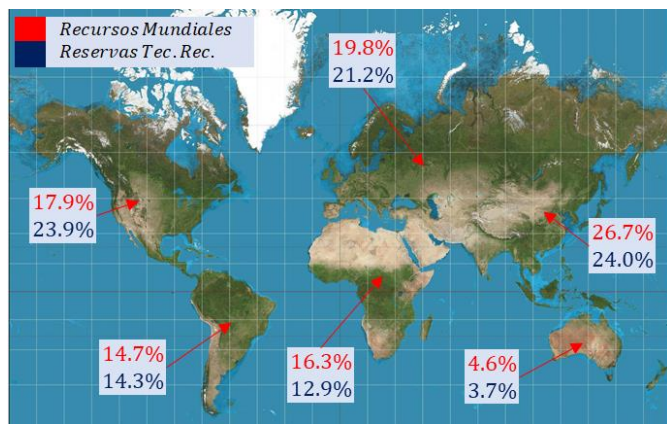


Fig. 1. Distribución porcentual de lutitas bituminosas en el mundo

Para el diseño del reactor se debe conocer la cinética química en el estado sólido, lo cual implica conocer el triplete cinético conformado por la energía de activación (E_a , kJ/kmol), Factor pre-exponencial (A , min^{-1}) y el modelo cinético $f(\alpha)$, este último es el parámetro fundamental cuando ocurren reacciones complejas, como es el caso de la degradación térmica de materiales poliméricos o compuestos naturales [9], para determinar los parámetros cinéticos, se realizan una serie de experimentos termogravimétricos a diferentes regímenes de calentamiento utilizando métodos isotérmicos o no isotérmicos, sin embargo, este último ha tenido mayor popularidad dado que se pueden obtener los parámetros cinéticos a partir de un solo experimento no isotérmico a diferencia del método isotérmico que deben ser sometido a un conjunto de experimentos evaluados a diferentes temperaturas [12]. Posteriormente los datos experimentales obtenidos de esta manera se ajustan de manera simultánea en un conjunto de curvas según el régimen de calentamiento aplicado empleando el método isoconversional en la determinación de los parámetros cinéticos y el método de los gráficos maestros para la obtención del modelo cinético $f(x)$, sin embargo, el ajuste simultáneo suele ser complejo es por ello que son necesario el diseño de programas de ajuste [10], [11].

La Cuenca Lancones, está localizada en la región noroccidental del Perú y se extiende hasta Ecuador, presenta características geológicas y geoquímicas favorables que indican la posible existencia de lutitas bituminosas con un contenido de carbono orgánico total entre 1 a 4.5 % (m/m) [12]–[14] que tienen el potencial de ser convertidas a petróleo de lutita.

Esta investigación tiene como objetivo diseñar una planta de pirólisis de las lutitas bituminosas ubicadas en la cuenca Lancones para obtener petróleo de lutita para ello se determinará la cinética de la pirólisis de la lutita bituminosa por el método isoconversional de Kissinger-Akhira-Sunose (KAS) y luego se simula el proceso empleando el software COCO.

II. MATERIAL Y MÉTODOS

A. Muestra de Lutita Bituminosa

La muestra de lutita bituminosa se tomó del afloramiento de la Formación Muerto, ubicada en la Cuenca Lancones-Perú

(Coordenadas WSG84 E: 523269 y N: 9488590), El análisis elemental se realizó según los estándares ASTM D5373-Método A y ASTM D4239. Previo a los experimentos la muestra fue pulverizada empleando un molino de martillos y tamizada a un tamaño de partícula menor a 10 mm.

B. Software

Se utilizó el software COCO [15], para modelar el proceso de pirólisis de la lutita bituminosa, se realizaron los balances de masa y energía en las unidades de pretratamiento, pirólisis y separación de productos, se codificó una rutina externa en Scilab Cape-Open para modelar el reactor de pirólisis e incluir la cinética de la degradación de la lutita lo cual se explica en el apartado correspondiente.

C. Cinética de la Pirólisis

Se utilizó el módulo Scilab Cape Open para la simulación del reactor de pirólisis, se codificó la cinética de la degradación térmica de compuestos heterogéneos en un medio carente de oxígeno. En la Fig. 2. Se muestra el esquema, la sección Análisis Data del procedimiento seguido para el diseño del reactor de pirólisis, donde se codificó la rutina de lectura de los datos termogravimétricos, el cual permite realizar los siguientes tratamientos previos a los datos experimentales, depuración de masa creciente, depuración de zona de secado ($<200^\circ\text{C}$), selección de las zonas de material orgánico e inorgánico (200°C a 800°C) y suavizado de la curva termogravimétrica eliminando los ruidos generados por agentes externos que alteren los datos cinéticos.

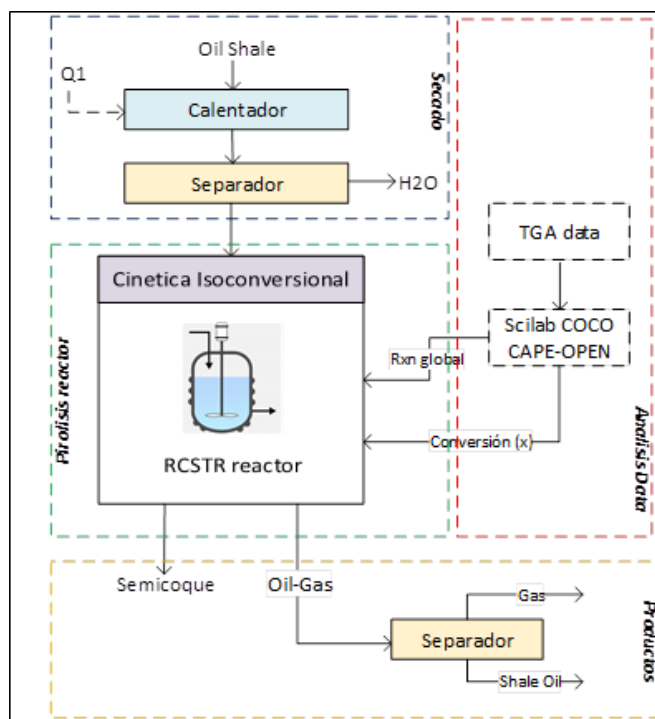


Fig. 2. Modelamiento del proceso de pirólisis para obtener petróleo de lutita

Con estos datos se determina el triplete cinético empleando el método isoconversional de Kissinger-Akhir-Sunose (KAS), se parte de la ecuación cinética básica (1).

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

El grado de conversión “ α ” para cada régimen de calentamiento analizado ($\beta=5, 10$ y $20^\circ\text{C}/\text{min}$), queda definido según (2)

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_\infty} \quad (2)$$

Siendo, m_o la masa inicial de la muestra, m_t la masa registrada en un determinado tiempo “ t ” y m_∞ es la masa residual al finalizar el análisis termogravimétrico.

Luego, se emplea (3), la expresión de la constante cinética de Arrhenius “ $k(T)$ ” en (1) y se obtiene (4):

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

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

Donde R es la constante universal de gases ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T es la temperatura de reacción (K), A (min^{-1}) representa el factor pre-exponencial de Arrhenius, este parámetro hace referencia al número de colisiones eficaces entre moléculas para la degradación térmica, por otro lado, E_a (kJ/mol) es la energía de activación considerada la energía máxima para la formación de productos y $f(\alpha)$ es el modelo cinético basado en expresiones algebraicas que describen la degradación térmica de la muestra en función al grado de conversión, estos últimos hacen referencia al triplete cinético de la ecuación básica de la velocidad de reacción [16].

Para el cálculo del triplete cinético, se empleó una serie de métodos numéricos los cuales se describen a continuación, primero se determinó la energía de activación E_a (kJ/mol), se desarrolló un algoritmo para la aplicación directa del método isoconversional KAS [17] el cual considera un comportamiento lineal para el calentamiento de la forma $T = T_o + \beta \cdot t$, según [17] luego de reemplazar en (4) se tiene:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Eg(x)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

A partir de (5) se puede determinar la energía de activación, para ello se realiza la regresión lineal de los valores $\ln(\beta/T^2)$ vs $1/T$ para las diferentes velocidades de calentamiento, generándose un conjunto de datos correspondiente a las pendientes de las rectas obtenidas para cada grado de conversión analizado, tomando el valor de E_a/R . El intercepto $-\ln(AR/Eg(\alpha))$ toma el valor del factor preexponencial,

aunque para determinarlo es necesario conocer el modelo cinético integral $g(\alpha)$ que describa mejor el mecanismo de descomposición.

Para determinar el modelo cinético $f(\alpha)$ se emplea el método de los gráficos maestros que permite establecer el mecanismo de reacción que describa mejor el comportamiento físico del estado sólido, este método consiste en comparar las curvas experimentales y teóricas, variando las expresiones algebraicas de los modelos cinéticos descritos en la Tabla I, y aplicando (6).

$$\frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{\alpha=0.5}} \cdot \frac{\exp(E/RT)}{\exp(E/RT)_{\alpha=0.5}} = \frac{f(\alpha)}{f(0.5)} \quad (6)$$

Investigaciones realizadas por [10], [11] indican que para estudios no isotérmicos se consideran los valores de temperatura evaluada para una conversión de 0.5, además, es necesario conocer previamente el valor de la energía de activación para construir los gráficos maestros experimentales según (6). Por otro lado, las curvas teóricas se construyen variando el modelo cinético $f(\alpha)$. La Fig. 5 se construyó con valores hipotéticos de conversión para visualizar de manera grafica el comportamiento de la degradación del sólido en cada modelo propuesto en la Tabla I.

TABLA I
 $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$, FUNCIONES CINÉTICAS EMPLEADAS PARA ELABORAR LOS GRÁFICOS MAESTROS¹

Símb.	Leyenda	F(α)	G(α)
F1	Ley 1er Orden	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
F2	Ley 1er Orden	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1}$
F3	Ley 1er Orden	$(1 - \alpha)^3$	$\frac{1}{2(1 - \alpha)^2} - \frac{1}{2}$
P2	Ley Potencia 2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P3	Ley Potencia 3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P4	Ley Potencia 4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
A2	Nucleación 2	$2(\alpha - 1)\ln(1 - \alpha)^{1/2}$	$\sqrt{-\ln(1 - \alpha)}$
A3	Nucleación 3	$3(\alpha - 1)\ln(1 - \alpha)^{2/3}$	$\sqrt[3]{-\ln(1 - \alpha)}$
A4	Nucleación 4	$4(\alpha - 1)\ln(1 - \alpha)^{3/4}$	$\sqrt[4]{-\ln(1 - \alpha)}$
R2	Contracción Cilíndrica	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
R3	Contracción esférica	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
D1	Difusión unidimensional	$1/(2\alpha)$	α^2
D2	Difusión cilíndrica	$-\ln(1 - \alpha)^{-1}$	$\frac{\ln(1 - \alpha)}{(1 - \alpha)^{-1}} + \alpha$
D3	Difusión Tridimensional (Jander)	$\frac{3(1 - \alpha)^{2/3}}{2(1 - (1 - \alpha)^{1/3})}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
D4	Difusión Tridimensional (G-B)	$\frac{3}{2}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$\frac{3 - 2\alpha}{3} - \sqrt[3]{(1 - \alpha)^2}$

¹ Modificado de [10], [16]

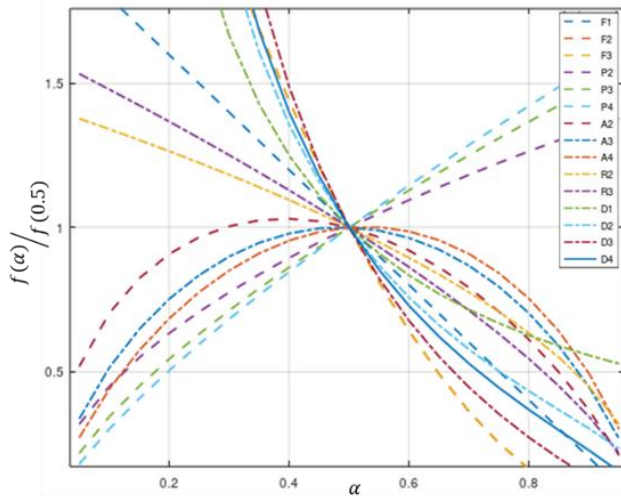


Fig. 3. Graficos maestros del comportamiento de degradacion termica empleando diversos modelos cineticos $f(x)$

Seguidamente se comparan ambos términos de (6), los cuales serán evaluados mediante el parámetro estadístico denominado calidad de ajuste (QOF) el cual se define en (7), el modelo cinético que presente un menor valor numérico de QOF es el que mejor describe el comportamiento cinético de la degradación térmica.

$$QOF = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{nd} \left[\frac{d\alpha/dt}{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha=0.5}} \cdot \frac{\exp\left(\frac{E}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{E}{RT}\right)_{\alpha=0.5}} - \frac{f(\alpha)}{f(0.5)} \right]^2}{\left[\frac{d\alpha/dt}{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha=0.5}} \cdot \frac{\exp\left(\frac{E}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{E}{RT}\right)_{\alpha=0.5}} \right]_{max}}} \quad (7)$$

Finalmente se determinó el factor preexponencial aplicando el algoritmo desarrollado en el método isoconversional KAS, mediante el valor de intercepto “b” calculado de la regresión lineal y con el modelo cinético determinado en (7) y aplicando (8):

$$A = E_a g(\alpha) \cdot \frac{\exp(b)}{R} \quad (8)$$

El triplete cinético calculado para diversos rangos de conversión permite obtener un grupo de ecuaciones cinéticas que pueden ser reemplazadas en (1) y resolverse con el método numérico Runge Kutta de 4^{to} orden [18], se resuelve así la ecuación diferencial de velocidad de reacción y se obtienen las temperaturas absolutas para el rango de conversión considerado, en este caso se tomó como valor de iteración inicial un grado de conversión de $\alpha_0 = 0.05$ con un paso $h = 0.5$ de incremento. Seguidamente se comparan las curvas termogravimétricas experimentales y las curvas calculadas usando el QOF de acuerdo con (9), donde un valor menor al 5%

indica un buen ajuste a entre las curvas calculadas y experimentales [7].

$$QOF = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{nd} [\alpha_{experimental} - \alpha_{calculada}]}}{\alpha_{max,experimental}} \quad (9)$$

D. Planta de Pirólisis

Se tomó como base los estudios previos sobre los procesos de obtención petróleo de lutita [19], luego se realizaron modificaciones para el diseño de la planta de pirólisis, se incluyó una unidad de secado, una unidad de pirólisis, y una unidad de condensación para separar el gas y el petróleo de lutita. En la Fig. 4 se muestra el diagrama de flujo de la planta que se dimensiona para procesar 375 t/h de lutita bituminosa (oil shale), esta capacidad se tomó para realizar comparaciones con trabajos similares.

El proceso inicia con la trituration y tamizado de la lutita bituminosa a un tamaño de partícula menor de 10 mm, luego pasa a un secador que opera a una temperatura de 200 °C y presión de 0.1 MPa, con la finalidad de reducir el contenido de humedad de la muestra, luego ingresa a un separador bifásico donde se libera el agua en forma de vapor obteniendo la lutita bituminosa seca. En la etapa de pirólisis la lutita seca ingresa al reactor de pirólisis donde ocurren las reacciones de descomposición térmica del kerógeno. El reactor trabaja a una presión de -0.1 MPa y una temperatura de 550°C logrando una conversión final de 90 % de kerógeno.

Finalmente, el gas de pirólisis ingresa a la unidad de condensación compuesta de un tren de enfriamiento alcanzando una temperatura final de -5°C, seguidamente ingresa a un separador bifásico a -5 °C y 0.1 MPa, donde se obtienen por el tope del separador una corriente de gases incondensables (componentes livianos) y por el fondo una corriente de petróleo de lutita (Shale oil).

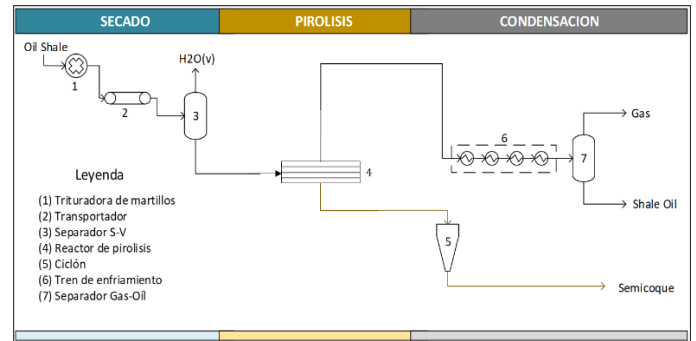


Fig. 4 Diagrama de flujo de procesos de la pirólisis del oil shale

III. RESULTADOS

A. Composición Elemental de la Muestra

En la Tabla II, se muestra la comparación del resultado del análisis elemental para la muestra de lutita bituminosa versus los resultados de [2] y [24], donde se observa un mayor contenido de oxígeno con respecto a las referencias, asimismo

estas últimas presentan contenidos masicos de carbono e hidrogeno elemental aproximadamente del doble con respecto a la muestra de Perú, sin embargo, al analizar la relación atómica H/C el cual indica que tan buena fuente de hidrocarburos líquidos puede ser la lutita bituminosa, se encontró que la de Perú presenta un índice H/C mayor a la de El-Lujjun con un H/C de 1.09 pero por debajo de Huadian con H/C de 1.5, el carbón típicamente tiene relaciones de H/C de 0.6 y el petróleo de H/C de 2.2 [2], [22]. Por estos resultados se considera que existe un potencial para la producción de hidrocarburos líquidos.

TABLA II

ANÁLISIS ELEMENTAL Y RELACIÓN ATÓMICA DE LA LUTITA BITUMINOSA

Elemento (% m/m)	Esta Investigación	Huadian [21]	El-Lujjun [20]
C	27.53	50.16	49.28
H	2.62	6.37	4.48
O	68.98	38.12	37.04
N	0.79	1.99	0.99
S	0.08	3.35	8.19
H/C ¹	1.14	1.5	1.09

¹ Relación molar

B. Simulación de la Planta de Pirólisis

La simulación de la planta de pirólisis, inicia con la creación de los componentes que conforman la muestra de lutita bituminosa, se tomó como referencias los estudios realizados sobre la producción de petróleo de lutita [19], [21], [23], luego se empleó el entorno PCD manager del simulador COCO para introducir los pseudo componentes como el kerógeno y carbón tomando la composición elemental y estructura química para obtener la composición molar de la muestra a simular, los resultados se muestran en la Tabla III. Seguidamente, se seleccionó el paquete termodinámico Soave Redlich Kwong (SRK) basados en los estudios realizados por [19], la carga ingresa al proceso a una temperatura ambiente de 25°C y presión de 0.1 MPa atm. Se optó por una carga inicial de 375 t/h con fines de comparación a procesos similares.

TABLA III

COMPOSICIÓN MOLAR DE LA MUESTRA DE LUTITA BITUMINOSA

Compuesto	Formula molecular	Composición (%)
Kerógeno	---	80.0
Agua	H ₂ O	5.50
Cuarzo	SiO ₂	6.80
Pirita	FeS ₂	0.80
Ilita	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	5.60
Caolinita	Al ₂ SiO ₇ ·2H ₂ O	0.80
Calcita	CaCO ₃	0.05
Sulfato de calcio	CaSO ₄	0.21
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	0.03
Sulfato ferroso	FeSO ₄ ·H ₂ O	0.15
Feldespato	KAlSi ₃ O ₈	0.05

C. Etapa de Secado

En la etapa de secado (Fig. 5), la carga de lutita bituminosa pasa por un calentador el cual emplea un total de 25.6 MW para llevar la muestra de 25°C a 200°C logrando una vaporización parcial del 5.5% en peso respecto a la carga de entrada, esto es el contenido de agua en la carga, seguidamente ingresa a la unidad SEP-1 donde se obtiene por el tope del separador el agua teniendo así la muestra de lutita bituminosa seca para el ingreso a la unidad de reacción de pirólisis.

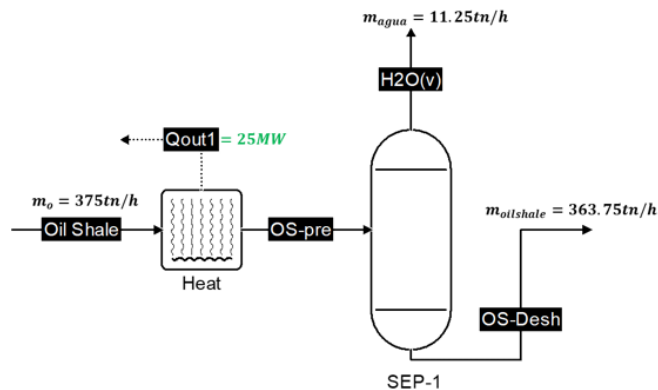


Fig. 5. Etapa de Secado de la muestra de oil shale

D. Sección de Pirólisis

La carga seca ingresa al reactor de pirólisis RP-1 de acuerdo a la metodología expuesta primero se calcula el triplete cinético. En la Fig. 6, se muestra la representación grafica del metodo isoconversional KAS donde las lineas discontinuas corresponden a la regresion lineal de $1/T$ (K^{-1}) y $\ln(\beta/T^2)$, que nos da la energía de activación en el rango de conversión evaluado. Se obtiene una energía de activación promedio de 148 kJ/mol con un ajuste R^2 de 0.9 en todo el rango de conversión.

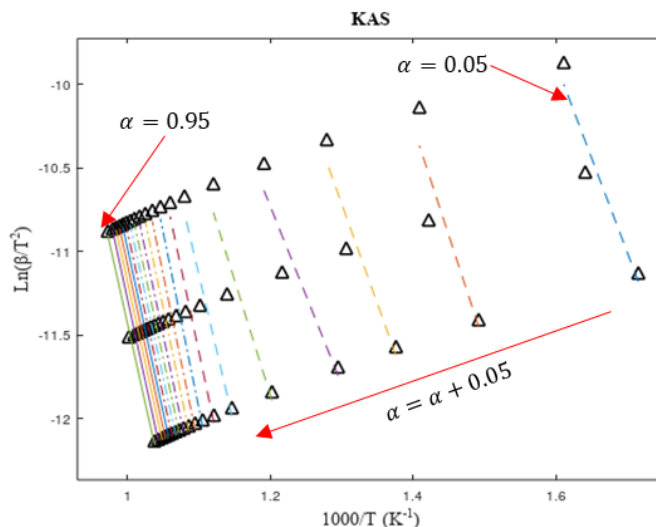


Fig. 6. Aplicación grafica del metodo isoconversional Kissinger-Akhir-Sunose (KAS) para el calculo de la Energía de activación

Para la determinación del modelo cinético $f(\alpha)$, se utilizó el método de gráficos maestros en tres rangos de conversión distintos como se muestra en la Fig. 8. Mediante la aplicación de la ecuación (7) se obtuvieron valores de QOF del 3%, 4.3% y 2.6% para los modelos cinéticos de difusión tridimensional (D3), difusión unidimensional (D1) y contracción cilíndrica (R2) respectivamente, siendo todos menores al 5%, lo que indica que son los modelos cinéticos correctos en las zonas estudiadas.

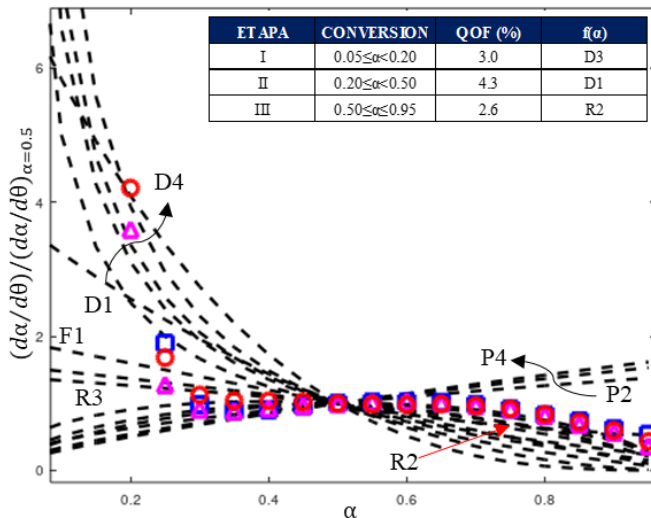


Fig. 7. Aplicación gráfica del método de gráficos maestros para el cálculo del modelo cinético por etapas

Del método isoconversional KAS se tiene (8) que permite calcular los valores del factor preexponencial. Se tiene un valor promedio de $4.7 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$ para todo el rango de conversión. En la Tabla IV, se muestran los valores de los tripletes cinéticos para los diferentes rangos de conversión analizados.

TABLA IV
TRIPLETE CINÉTICO PARA DIVERSOS RANGOS DE CONVERSIÓN

α	$f(\alpha)$	$E_a, (\frac{kJ}{mol})$	$A_a, (min^{-1})$	R^2
[0.05,0.20]	D3	97.7	1.64E+04	0.8
< 0.20,0.50]	D1	158.8	7.63E+07	0.9
< 0.50,0.95]	R2	163.8	4.87E+07	1.0

Con los resultados anteriores se pueden obtener las ecuaciones de velocidad de reacción para cada etapa de reacción, donde para el rango de conversión entre $0.05 \leq \alpha \leq 0.20$ su velocidad de reacción queda representada por la ecuación (10), para el $0.20 < \alpha \leq 0.50$ por (11) y de $0.50 < \alpha \leq 0.95$ por (12).

$$\frac{d\alpha}{dT} = 1.64 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-97.7}{RT}\right) \times \frac{3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}}{2(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})} \quad (10)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = 7.63 \times 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-158.8}{RT}\right) \times \frac{1}{2\alpha} \quad (11)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = 4.87 \times 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-97.7}{RT}\right) \times 2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Se verificó la validez de las ecuaciones cinéticas (10), (11) y (12) comparando los valores de conversión predichos con el método de Runge Kutta de 4^{to} orden y los reportados para las curvas termogravimétricas experimentales de la lutita bituminosa para cada régimen de calentamiento ($\beta=5, 10$ y 20°C/min) se empleó como criterio el QOF calculado según (9) y todos los casos se obtuvieron valores menores al 5%. En la Fig. 8 se muestran los resultados obtenidos para cada régimen de calentamiento donde la línea punteada es el valor calculado.

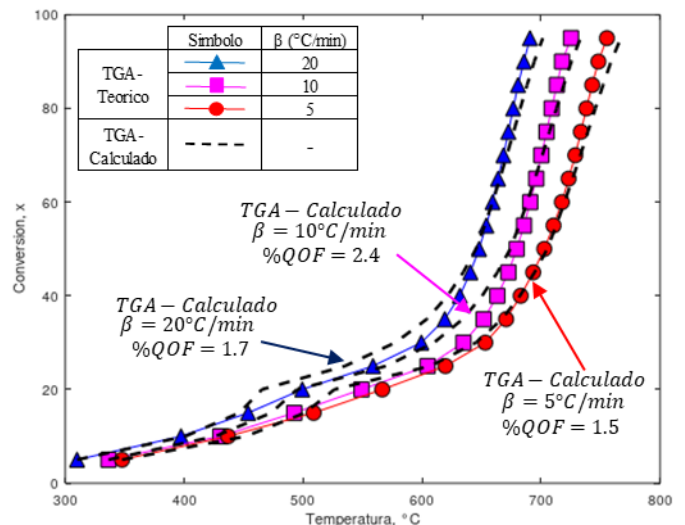


Fig. 8. Reconstrucción de las curvas termogravimétricas mediante la aplicación de las ecuaciones cinéticas calculadas

Luego de obtener las ecuaciones cinéticas para el reactor RP-1, se determinó el grado de conversión del proceso no isotérmico (desde 200°C hasta 550°C), se obtuvo para tiempo de residencia de 60 min una conversión del 62 %, posteriormente se mantuvo en una isoterma de 550°C por 120 min alcanzando una conversión del 90 % del kerogeno. En la Fig. 9, se muestra la sección de reacción de pirólisis y la salida de productos, el gas de pirólisis por el tope y el semicoque por los fondos de la unidad de reacción.

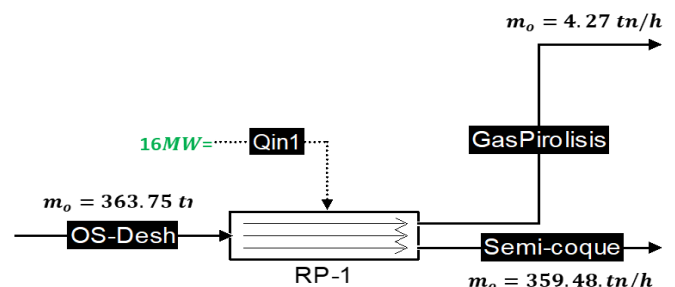


Fig. 9. Etapa de reacción de pirólisis isoconversional de oil shale

E. Etapa de Condensación

En la Fig. 10, muestra la corriente gaseosa de producto pirolítico la que atraviesa un tren de enfriamiento donde se remueven 1.9 MW de energía para alcanzar una temperatura de -5°C, obteniéndose una mezcla liquido-vapor con una fase molar líquida del 0.41. Por último, la mezcla ingresa a un destilador flash donde se obtiene por el tope un total de 0.90 t/h tn/h de gas de pirólisis incondensables compuesto por hidrocarburos ligeros (metano, etano y propano) y por los fondos un total de 3.37 t/h de petróleo de lutita (shale oil).

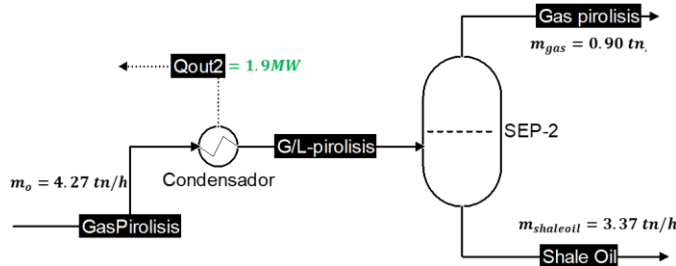


Fig. 10. Etapa de condensación y separación de productos de pirólisis

En la Fig. 11, se muestran la obtención del flujo molar de los productos de pirólisis respecto al tiempo obtenido mediante la reacción química (13), obteniéndose un tiempo de reacción total de aproximadamente 4 horas para alcanzar el 90% de conversión del kerogeno presente en la muestra de lutita bituminosa, se obtiene un total de 3.37 t/h o 678.2 bbl/d de petróleo de lutita.

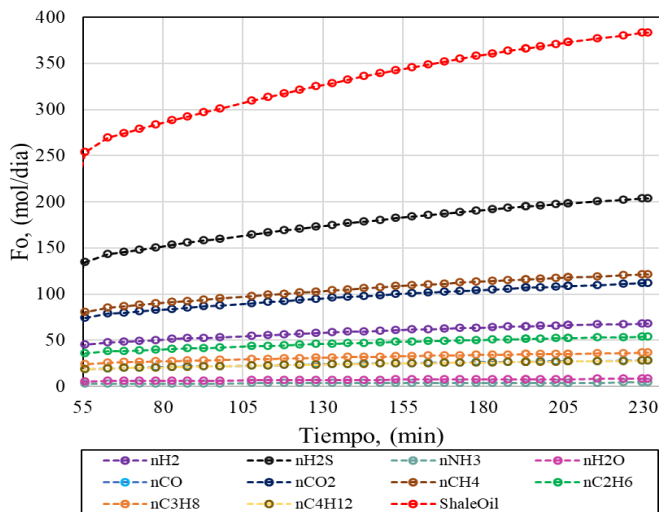
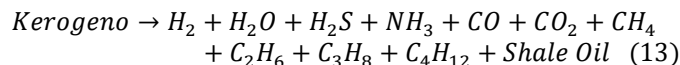


Fig. 11. Productos obtenidos en función al tiempo de reacción según componente

En la Tabla V, se compara la potencial producción de petróleo de lutita y la producción actual en los lotes IX y II (localizados en misma cuenca donde se extrajo la muestra de

lutita bituminosa), se observan producciones reales mucho menores a la potencial producción de petróleo de lutita y pone de manifiesto la gran oportunidad que representa una planta de pirólisis en dicha zona.

TABLA V
PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO LOTE IX Y II VS. PETRÓLEO DE LUTITA

Fecha	Lote IX ¹ (bbl/día)	Lote II ¹ (bbl/día)	Petróleo de Lutita (bbl/d)
Oct-2021	152.6	365.1	678.2
Nov-2021	154.5	331.9	678.2
Dic-2021	155.3	375.5	678.2

¹ Producción obtenida de [24].

IV. CONCLUSIONES

Se diseñó y simuló una planta de pirólisis de lutitas bituminosas para ello se determinó la cinética de la pirólisis aplicando el método isoconversional KAS el cual fue codificado en el módulo Scilab Cape Open del simulador COCO se identificaron tres zonas de reacción y se obtuvo para el rango de conversión [0.05,0.20] una E_a de 97.7 kJ/mol y un A_a igual a $1.64\text{E}+04 \text{ min}^{-1}$, con un $f(\alpha)$ del tipo D3; para el rango de conversión <0.20,0.50] una E_a de 158.8 kJ/mol y un A_a igual a $7.63\text{E}+07 \text{ min}^{-1}$ con un $f(\alpha)$ del tipo D1 y para el rango de conversión <0.50,0.95] una E_a de 163.8 kJ/mol y un A_a igual a $4.87\text{E}+07 \text{ min}^{-1}$, con un $f(\alpha)$ del tipo R2.

Luego se procedió a simular la planta de pirólisis que comprende tres etapas, secado, pirólisis y condensación, para una carga de 375 t/h de lutita bituminosa se obtuvo una producción de 3.37 t/h (678.2 bbl/d) de petróleo de lutita la cual es mayor a la producción de dos lotes petroleros ubicados en la misma cuenca donde se halla localizado el yacimiento de lutitas bituminosas.

V. 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, al Grupo de Investigación en Procesos Termoquímicos y Energéticos de la UNI, y al Software COCO por sus aportes para la realización de este proyecto.

REFERENCIA

- [1] N. Unidas, «Creciendo a un ritmo menor, se espera que la población mundial alcanzará 9.700 millones en 2050 y un máximo de casi 11.000 millones alrededor de 2100: Informe de la ONU», *Perspect. la Población Mund.* 2019, vol. 1, pp. 1-4, 2019, [En línea]. Disponible en: https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_PressRelease_ES.pdf.
- [2] KPMG, «Shale Development: Global Update», 2014.
- [3] «Estadísticas sobre producción de crudo | Crudo | Enerdata». <https://datos.enerdata.net/petroleo-crudo/datos-produccion-energia-mundial.html> (accedido ene. 22, 2022).
- [4] L. Spalletti *et al.*, «Análisis mineralógico integrado (Qemscan y DRX) de lutitas negras: Los depósitos tithonianos basales de la formación Vaca Muerta (Cuenca Neuquina, Argentina)», *Lat. Am. J.*

Sedimentol. Basin Anal., vol. 22, n.º 1, pp. 13-28, 2015.

- [5] A. Klerk, «Unconventional Oil, Scraping the bottom of the barrel?», *Futur. Energy*, pp. 49-65, 2020, doi: 10.1016/b978-0-08-102886-5.00003-7.
- [6] J. P. Foltin, A. C. L. Lisboa, y A. De Klerk, «Oil Shale Pyrolysis: Conversion Dependence of Kinetic Parameters», *Energy and Fuels*, vol. 31, n.º 7, pp. 6766-6776, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00578.
- [7] F. Bai *et al.*, «Kinetic study on the pyrolysis behavior of Huadian oil shale via non-isothermal thermogravimetric data», *Fuel*, vol. 146, n.º January, pp. 111-118, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.12.073.
- [8] J. G. Speight, *Oil Shale Resources*. 2012.
- [9] F. J. Gotor, José, M. Criado, J. Malek, y 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, n.º 46, pp. 10777-10782, 2000, doi: 10.1021/jp0022205.
- [10] A. Khawam y D. R. Flanagan, «Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals», *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n.º 35, pp. 17315-17328, 2006, doi: 10.1021/jp062746a.
- [11] S. Vyazovkin, A. Burnham, J. Criado, L. Pérez-Maqueda, C. Popescu, y N. Sbirrazzuoli, «ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data», *Thermochim. Acta*, vol. 520, n.º 1-2, pp. 1-19, 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [12] F. Palacios, D. Timoteo, y A. Quispe, «A New Frontier Unconventional Play in Northwest Peru: Lancones Basin», *AAPG/SEG Int. Conf. Exhib. Cancun, Mex.*, p. 2476275, 2016, [En línea]. Disponible en: <http://www.searchanddiscovery.com/abstracts/html/2016/90260ice/a/bstracts/2476275.html>.
- [13] A. Lemgruber *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.
- [14] a M. Ríos, R. Castroviejo, y J. M. García, «Los sulfuros masivos volcanogénicos de la Cuenca Lancones (Perú)», *Geogaceta*, vol. 44, n.º 1, pp. 44-50, 2008..
- [15] «COCO - the CAPE-OPEN to CAPE-OPEN simulator». <https://www.cocosimulator.org/> (accedido feb. 14, 2022).
- [16] V. Dhyani y T. Bhaskar, *Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis*. Elsevier B.V., 2018.
- [17] H. E. Kissinger, «Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis», *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*, vol. 57, n.º 4, p. 217, 1956, doi: 10.6028/jres.057.026.
- [18] Y. J. Rueda-Ordóñez y 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.
- [19] B. S. Kamel, «Proceso De Shale Oil Retorting», 2016.
- [20] S. Syed, R. Qudaih, I. Talab, y I. Janajreh, «Kinetics of pyrolysis and combustion of oil shale sample from thermogravimetric data», *Fuel*, vol. 90, n.º 4, pp. 1631-1637, 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2010.10.033.
- [21] H. Zhou, S. Zeng, S. Yang, G. Xu, y Y. Qian, «Modeling and analysis of oil shale refinery process with the indirectly heated moving bed», *Carbon Resour. Convers.*, vol. 1, n.º 3, pp. 260-265, 2018, doi: 10.1016/j.crcon.2018.08.001.
- [22] L. Olavarria *et al.*, «Shale gas handbook: A quick-reference guide for companies involved in the exploitation of unconventional gas resources», p. 151, 2015, [En línea]. Disponible en: <http://www.nortonrosefulbright.com/knowledge/publications/129576/shale-gas-handbook>.
- [23] X. Li, H. Zhou, Y. Wang, Y. Qian, y S. Yang, «Thermoeconomic analysis of oil shale retorting processes with gas or solid heat carrier», *Energy*, vol. 87, pp. 605-614, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.05.045.
- [24] Perupetro, «Producción Diaria», 1, 2021. https://www.perupetro.com.pe/wps/portal/corporativo/PerupetroSite/estadisticas/producción_hidrocarburos/producción_diaria/!ut/p/z1/04_Sj9CPykssy0xPLMnMz0vMAfljo8zi_YxcTTw8TAy93AN8LQwCTUJcvEKADCDf1_1wsAIDHMDRQD8Kt37zEF0ofhwKAo3M8Ok39DHBrx-kgBL7QQqiiPE_HgVR (accedido ene. 22, 2022).