

Kinetic Modeling of the Thermal Degradation of the Vacuum Residual using the Starink Isoconversional Method

Ubillas, Carlos A., Ing.¹, Pretell, Victor., Dr.¹, Manrique, Herbert, MSc.¹, and Ramos, Williams, MSc.¹

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

Abstract– The vacuum residue is a byproduct of the bottom stream of the Vacuum Distillation Unit, containing large hydrocarbon chains, and is primarily fed to conversion units for the production of light hydrocarbons such as fuels. Pyrolysis is a thermochemical process wherein the vacuum residue sample is subjected to an inert atmosphere or in the absence of oxygen, allowing for the thermal degradation of the vacuum residue sample to produce light hydrocarbons. Thermogravimetric analysis was performed on a sample of vacuum residue extracted from the bottom product of a Vacuum Distillation Unit located in Lima, Peru, to determine the kinetic triplet (Activation Energy, Pre-exponential Factor, and kinetic model). The activation energy was calculated using the Starink Isoconversional method, the pre-exponential factor was determined using the compensation effect, and the kinetic model was determined using the Master Plots method. Average activation energies of 59.75 kJ/mol and 125.25 kJ/mol were obtained in the conversion range of $0.05 \leq \alpha \leq 0.50$ and $0.50 \leq \alpha \leq 0.95$, respectively. The pre-exponential factor, within the same range, was found to be $1.25 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ and $2.5 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$, respectively. Finally, the kinetic model was determined; for conversions between $0.50 \leq \alpha \leq 0.70$, the model is second-order (F2), while for conversions outside of this range, the kinetic model that best fits is Unidirectional Diffusion (D1). The importance of obtaining kinetic modeling lies in the optimal design of the pyrolysis reactor for the recovery of light hydrocarbons with greater added value, optimizing the use of the vacuum residual as raw material.

Keywords– Vacuum residue, Kinetic triplet, Activation Energy, Kinetic model, Isoconversional method.

Modelamiento Cinético de la Degradación Térmica del Residual de Vacío empleando el Método Isoconversional de Starink

Ubillas, Carlos A., Ing.¹, Pretell, Victor, Dr.¹, Manrique, Herbert, MSc.¹, and Ramos, Williams, MSc.¹

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

Resumen— El residual de vacío, es un producto de la corriente de fondos de la Unidad de Destilación de Vacío, que contiene cadenas de hidrocarburos de gran tamaño, siendo carga por excelencia a unidades de conversión para la producción de hidrocarburos livianos como combustibles. La pirólisis es un proceso termoquímico donde la muestra es sometida en un ambiente inerte o en ausencia de oxígeno, permitiendo la degradación térmica de la muestra del residual de vacío para la producción de hidrocarburos livianos. Se efectuó el análisis termogravimétrico a una muestra de residual de vacío extraída del producto de fondos de una Unidad de Destilación de Vacío ubicada en Lima-Perú, para determinar el triplete cinético (Energía de Activación, Factor Pre exponencial y modelo cinético). La energía de activación se calculó usando el método Isoconversional de Starink, el factor pre exponencial se halló usando el efecto de compensación y el modelo cinético por el método de Gráficos Maestros. Se obtuvieron energías de activación promedios 59.75 kJ/mol y 125.25 kJ/mol en el rango de conversiones de $0.05 \leq \alpha \leq 0.50$ y $0.50 \leq \alpha \leq 0.95$ respectivamente. El factor pre exponencial, en ese mismo rango, fue de $1.25 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ y $2.5 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$, finalmente se determinó el modelo cinético, para conversiones entre $0.50 \leq \alpha \leq 0.70$ el modelo es de segundo orden (F2), mientras que para conversiones fuera de dicho rango el modelo cinético que mejor se ajusta es la de Difusión Unidireccional (D1). La importancia de la obtención del modelamiento cinético radica en el diseño óptimo del reactor de pirólisis para la recuperación de hidrocarburos ligeros de mayor valor agregado optimizando el uso del residual de vacío como materia prima.

Palabras Clave—Residual de vacío, Triplete Cinético, Energía de Activación, modelo cometido, método Isoconversional.

I. INTRODUCCIÓN

Las refinерías, al procesar crudos pesados, el producto principal que se obtiene en el fondo de la torre de destilación atmosférica suele ser un crudo reducido pesado. Por consiguiente, se requiere continuar el proceso mediante torres de destilación al vacío. Por esta razón, para aprovechar al máximo el crudo, cada refinерía cuenta con una Unidad de Destilación al Vacío (Figura 1). La destilación al vacío es especialmente significativa porque posibilita la obtención de productos primarios de cadenas largas sin la necesidad de craquearlos, y disminuye la tendencia del petróleo a descomponerse durante el proceso de destilación [1, 2].

En la figura 1, se esquematiza el proceso de destilación en la unidad de vacío, donde ingresa el crudo reducido de la unidad de destilación atmosférica, el cual contiene hidrocarburos vírgenes de cadenas largas para su fraccionamiento obteniendo diversos cortes de combustibles, como son el Gas Oil Liviano (GOLV) y Gas Oil Pesado (GOLP). El producto de fondo se

obtiene residual de asfáltico que, por excelencia, es carga a procesos de craqueo para la obtención de hidrocarburos livianos [2]. Sin embargo, en la actualidad existen procesos termoquímicos que pueden ser aprovechados a las condiciones de presión de la unidad de destilación de vacío, entre ellas la pirólisis, varios autores han empleado el proceso de pirólisis para estudiar la degradación térmica de muestras complejas entre ellas biomasa, oil shale, polímeros y compuestos orgánicos de residuos de hidrocarburos, como una opción para la producción de hidrocarburos livianos [3, 4, 5].

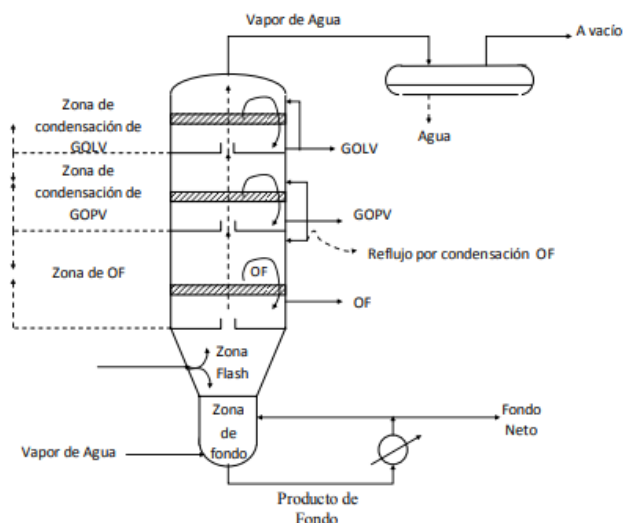


Fig. 1 esquema básico de la unidad de destilación al vacío [2].

La pirólisis es un proceso termoquímico que se realiza en un entorno inerte o sin presencia de oxígeno, lo que evita la oxidación del residuo asfáltico y da como resultado la formación de productos sólidos, líquidos y gaseosos. El análisis cinético de esta descomposición de compuestos orgánicos complejos es crucial, ya que permite establecer la relación entre su comportamiento y la temperatura, así como el tiempo durante el transcurso de la reacción para la generación de hidrocarburos livianos [6, 7].

El estudio cinético se basa en el cálculo de la energía de activación (E_a , kJ/mol), este conjunto de parámetros se denomina triplete cinético, la importancia de cada uno de ellos radica en describir el comportamiento de la degradación térmica de la muestra en análisis, siendo la energía de activación, la máxima energía donde ocurre ruptura de enlaces

y formación de productos, mientras que el factor pre exponencial, se define como los choques eficaces entre las moléculas para alcanzar a la formación de nuevos compuestos, finalmente el modelo cinético, describe el comportamiento (mecanismo de reacción) de degradación térmica la cual sufre la muestra cuando es sometida a procesos de calentamiento isotérmicos o no isotérmicos. La importancia del modelo cinético radica en que permite determinar las temperaturas óptimas y control del proceso de pirólisis, o para estudios de envejecimiento de la muestra en análisis. El cálculo del triplete cinético permite predecir el modelamiento de la degradación térmica de la muestra mediante la solución de la ecuación diferencial de Arrhenius a partir de datos experimentales [8, 9].

El objetivo del presente estudio es el modelamiento de la degradación térmica de la muestra del residual de vacío tomada de la Unidad de Destilación de Vacío de una refinería ubicada en Lima, Perú, a partir de los parámetros cinéticos compuestos por la energía de activación (E_a), el factor pre exponencial (A) y el modelo cinético $f(\alpha)$, empleando el método Isoconversional de Starink.

II. MATERIALES Y METODOS

A. Tratamiento de las Muestras

La muestra de residual de vacío se tomó de la Unidad de Destilación de Vacío de una refinería ubicada en Lima, Perú. Previo a los experimentos, la muestra fue decantada y centrifugada para eliminar el contenido de agua y las partículas sólidas presentes.

B. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico consiste en el registro de las pérdidas de masa de la muestra objeto del análisis cuando esta es sometida a elevadas temperaturas. Para recolectar los datos termogravimétricos que serán usados en el análisis cinético, se procedió a pesar 1 mg de residual y colocarlo en el crisol cerámico del analizador TG Perkin Elmer 4000. Se inertiza el sistema con un flujo de nitrógeno de 100 mL/min durante toda la corrida, la rampa de calentamiento consistió en un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 100 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, se mantuvo a 100 °C durante 30 minutos para eliminar la humedad residual de la muestra. Luego se llevó hasta los 900 °C, empleando de manera independiente velocidades de calentamiento múltiple (10, 20, 30 y 40 °C/min), y finalmente a una isoterma a los 900 °C por 10 min, con el fin de lograr el equilibrio térmico al finalizar el análisis. Los datos termogravimétricos de temperatura (°C), masa (mg) y tiempo (min), fueron registrados y procesados con el software Pyris v. 13. Se realizaron un mínimo de dos réplicas de cada ensayo.

C. Análisis Cinético

La cinética química se encarga de describir la velocidad de desaparición de un reactivo o, en su defecto, la aparición de un producto que se lleva a cabo en una reacción química. El estudio cinético tiene dos objetivos fundamentales: el primero es establecer una relación matemática con las variables de estado

que expresen la velocidad de reacción según las condiciones en las que se desarrolla. Segundo, busca proporcionar información de lo que ocurre en los procesos químicos, así como los mecanismos de reacción que se vean involucrados en la reacción química en estudio [10, 11].

El análisis cinético en sistemas térmicos usualmente suele relacionarse con un cambio del estado físico, como por ejemplo la pérdida de masa o si una reacción es endotérmica o exotérmica, donde se introduce el concepto de conversión (α), tomando un valor de $\alpha=0$, el cual representa el inicio de la reacción y de $\alpha=1$ cuando finaliza la reacción. Teniendo este concepto definido, se puede parametrizar la ecuación cinética de un solo paso como el producto de la constante cinética de Arrhenius (k) que depende de la temperatura y el modelo cinético en función al grado de conversión de los reactantes $f(\alpha)$, siguiendo la ley de Arrhenius [12], según la siguiente ecuación (1).

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

Donde t es el tiempo, T la temperatura absoluta (K), α el grado de conversión, $f(\alpha)$ el modelo cinético que describe a la reacción, y el $k(T)$ es la constante de Arrhenius que suele describirse según:

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

Además, el grado de conversión puede ser estudiado a partir del analizador termogravimétrico (TGA) como una fracción de la pérdida de masa en el proceso térmico, donde es muy habitual referirla como:

$$\alpha = \frac{m_o - m_i}{m_o - m_\infty} \quad (3)$$

siendo, m_o es la masa inicial de la muestra, m_i es el peso en cualquier tiempo de reacción y m_∞ es la masa residual al finalizar la reacción química. Por otro lado, los instrumentos de análisis térmico pueden controlar la temperatura mediante un programa establecido. Finalmente, sustituyendo la constante de Arrhenius (2) en la ecuación cinética general (1), se tiene la ecuación cinética en un solo paso.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

La ecuación (4), es la expresión matemática que es usualmente empleada para los análisis cinéticos en sistemas térmicos, donde E , A y $f(\alpha)$ son el conjunto de parámetros cinéticos comúnmente conocidos como triplete cinético.

D. Energía de Activación - Método Isoconversional Starink

El método Isoconversional de Starink ofrece una mejor aproximación para determinar la energía de activación (E_a), en procesos de degradación térmica. Este enfoque se desarrolla mediante la combinación de dos métodos previamente establecidos: el método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [13] y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [14].

En esencia, el método de Starink [15, 16], plantea que ambos métodos se pueden reescribir en una sola ecuación, proporcionando una herramienta más precisa y detallada para caracterizar la cinética de la descomposición térmica, teniendo en cuenta que el calentamiento sigue un comportamiento lineal de la forma $T=T_0+\beta t$, derivando y acomodando se tiene $\beta=dT/dt$ y C_s es el intercepto que se encuentra en función al factor pre exponencial y energía de activación.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = C_s - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

En la Figura 2, se detalla que para una serie de ensayos a diferentes velocidades de calentamientos (i), se obtiene una matriz de datos termogravimétricos registrados por medio del software Pyris V. 13, estos parámetros permiten emplear el método Isoconversional Starink según la ecuación (5), donde se puede obtener el valor de la energía de activación, la cual queda representada por la pendiente de la recta al graficar $\ln(\beta_i/T^{1.8})$ y $1/T_{\alpha,i}$ para un grado de conversión específico.

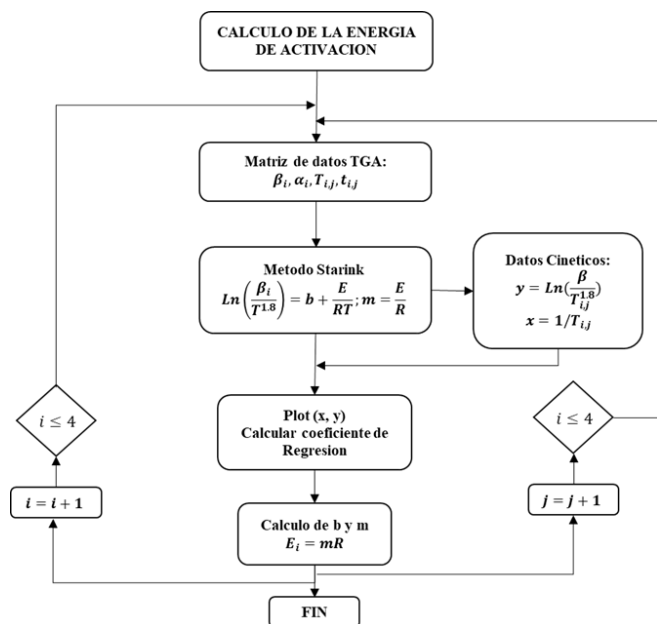


Fig. 2 Algoritmo para el cálculo de la energía de activación

E. Modelo Cinético, $f(\alpha)$

Los gráficos maestros, también conocidos como "Master plot", continúan siendo una herramienta empleada para identificar el mecanismo de reacción que mejor describe el comportamiento de la degradación térmica [9]. Estos gráficos representan curvas teóricas trazadas bajo supuestos de modelos cinéticos, generalmente independientes de los parámetros cinéticos.

Los datos termogravimétricos (experimentales) obtenidos del análisis cinético pueden transformarse en gráficos maestros experimentales. En este caso, la comparación entre las curvas teóricas asumidas bajo diversos modelos cinéticos y la gráfica

maestra experimental facilita la selección del modelo cinético más apropiado entre las múltiples opciones disponibles. El conocimiento del modelo cinético adecuado, obtenido mediante un método tan simple como los gráficos maestros, resulta invaluable en la investigación, ya que contribuye a un análisis cinético más confiable y detallado. Esto ayuda a evitar posibles estimaciones incorrectas de los parámetros cinéticos debido a la adopción de un modelo cinético inapropiado, generando errores en la estimación o predicción del análisis cinético de la reacción química [8, 9].

La elaboración de gráficos maestros teóricos puede realizarse utilizando el modelo cinético en su forma diferencial o integral, representados como $f(\alpha)$ o $g(\alpha)$, respectivamente. Estos se denominan gráficos maestros diferencial e integral [8, 9]. En la Tabla I se presentan modelos cinéticos clasificados según el orden de reacción (F_n), potencia (P_n), nucleación (A_n), contracción (R_n) y difusión (D_n).

TABLA I
MODELOS CINÉTICOS DE REACCIÓN FORMA DIFERENCIAL E INTEGRAL

Simbolo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
F2	$(1 - \alpha)^2$	$[1/(1 - \alpha)] - 1$
F3	$(1 - \alpha)^3$	$(1/2)[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$
P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
A4	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
D1	$1/(2\alpha)$	α^2
D2	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
D3	$3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
D4	$3/2[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$1 - (2/3)\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$

Fuente: Modificado de [8, 9].

Por otro lado, los gráficos maestros experimentales en condiciones no isotérmicas, son elaborados a partir del término derecho de la ecuación (17) y, el término izquierdo representa los gráficos maestros teóricos (Figura 3).

$$\frac{g(\alpha)}{g(\alpha)_{0.5}} = \frac{p(x)}{p(x)_{0.5}} \quad (6)$$

Donde $x=E/(RT)$, la función $p(x)$ no presenta una solución exacta, aunque existen varias series convergentes para su obtención numérica. Por ejemplo, una de las soluciones más generales es la desarrollada por [9].

$$p(x) = e^{-5.3305-1.052*x} \quad (7)$$

Es necesario conocer la dependencia de α en función de la temperatura, así mismo el valor de la energía de activación, E_α . Estos parámetros son requisitos para construir el gráfico maestro experimental. Finalmente, ambos tipos de gráficos obtenidos (Teóricos y Experimental) son comparados mediante un parámetro estadístico con la finalidad de seleccionar el mejor modelo cinético que describe el comportamiento térmico de la reacción química.

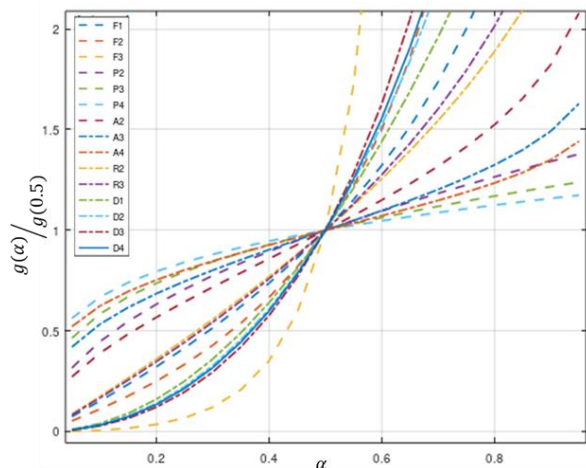


Fig. 3. Gráficos maestros integral basados en modelos cinéticos.

La evaluación de la concordancia entre dos curvas se realiza al examinar la cercanía entre ellas mediante el análisis de cada valor de la función "Q". Esta función, que es el parámetro de interés, se evalúa mediante el porcentaje del parámetro estadístico Quality of Fit (QOF) que suele describirse según la ecuación (7), donde "N" representa el número de datos experimentales. En este contexto, la variable $Q_{\text{experimental}}$ corresponde a los valores de la curva experimental, mientras que $Q_{\text{teórico}}$ son los valores que conforman las curvas teóricas. De acuerdo a la recomendación de [17], se sugiere que, para lograr un ajuste adecuado entre ambas curvas, los valores de QOF deberían ser inferiores al 5 %.

$$QOF(\%) = 100x \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [Q_{\text{experimental}} - Q_{\text{teórico}}]^2}{N}}{(Q_{\text{experimental}})_{\text{max}}} \quad (8)$$

F. Factor Preexponencial, A_α (min^{-1})

El método de efecto de compensación se emplea usualmente para estimar el valor del factor pre exponencial, el cual se basa en que la energía de activación y el factor pre exponencial mantienen una relación lineal, que se escribe en forma de logaritmo natural como se muestra en la ecuación (9), así mismo, el método hace referencia que, aunque la E_α y A_α varían dependiendo del modelo cinético $f(\alpha)$ seleccionado, ambos parámetros cinéticos se podrán expresar mediante una recta [18]. El diagrama de flujo del cálculo del Factor Preexponencial se muestra en la Figura 4.

$$\ln(A_i) = a. E_i + b \quad (9)$$

El índice i hace referencia a un modelo cinético específico, ya que algunos métodos cinéticos solo necesitan una velocidad de calentamiento para calcular la energía de activación. Al realizar la regresión lineal de la ecuación (8) se obtienen los valores de a y b . No obstante, el Comité de Cinética de la Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC) recomienda emplear al menos tres rampas de calentamiento, una característica común en los métodos Isoconversional no isotérmicos [15]. Esto lleva al supuesto de que a y b dependen de la velocidad de calentamiento. Una vez que se han identificado los "parámetros de compensación" ajustando la curva lineal de los datos de $\ln(A_i)$ y E_i , se puede determinar A_α utilizando los valores de E_α obtenidos de los métodos Isoconversional.

$$\ln(A_\alpha) = a. E_\alpha + b \quad (10)$$

Una característica usualmente evidenciada en otros trabajos de investigación con el mismo carácter de análisis, es que en caso de que la energía de activación (E_α) dependa del grado de conversión, al aplicar los parámetros de compensación, es posible obtener varios valores de (A_α) mediante la ecuación (10). Es importante destacar que estos valores son independientes de la velocidad de calentamiento, según lo indicado por [15].

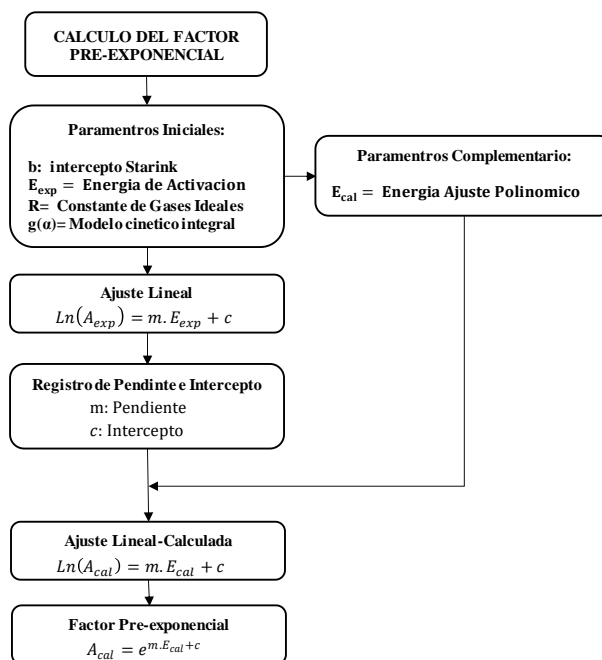


Fig. 4 Algoritmo para el cálculo del Factor Pre exponencial.

G. Modelamiento Cinético

El cálculo de los parámetros cinéticos utilizando el método Isoconversional, gráficos maestros y efecto de compensación, permite el cálculo de la energía de activación, modelo cinético

y factor pre exponencial respectivamente. Sin embargo, es necesario un método para la validación de los valores obtenidos, para ello se aplica la ecuación cinética según descrita en la ecuación (4), al ser una ecuación diferencial con una alta complejidad en la solución debido a que los parámetros cinéticos son calculados como función del grado de conversión, su solución será obtenida empleando el método Runge Kutta de cuarto orden para la obtención de los datos de conversión tomando como valor inicial una conversión de 0.05 con un paso constante $h=0.005$, el cual permitirá obtener los datos de temperatura de conversión para cada velocidad de calentamiento.

Finalmente, se comparan los valores de temperaturas calculadas con respecto a las temperaturas experimentales para cada rampa de calentamiento, donde la calidad del ajuste se determina mediante la modificación QOF de la ecuación (8), obteniendo la siguiente expresión.

$$QOF(\%) = 100x \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [T_{i,exp} - T_{i,cal}]^2}{n}}{T_{max,exp}} \quad (11)$$

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Análisis Termogravimétrico

En la Figura 5, se muestra el perfil termogravimétrico para la muestra del residual de vacío, el cual es calentado desde la temperatura ambiente (30 °C) alcanzando una temperatura de 900 °C, esto se logra tomando como referencia una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, permitiendo identificar cuatro regiones de estudio que comprenden los siguientes rangos de temperaturas.

La región (1), se encuentra definida por la etapa de deshidratación, comprendida desde la temperatura ambiente hasta los 120 °C, en esta región se vaporiza el contenido de agua presente de la muestra de residual de vacío que pueda contener en su composición o haya adquirido del ambiente, evidenciándose una pérdida de peso <1%. Seguidamente, al alcanzar los 300 °C ingresamos a la región de hidrocarburos saturados (2), donde se evidencia una pérdida de peso del 25% del peso inicial. La región (3) se caracteriza por estar conformada por naftenos que se generan al alcanzar temperaturas entre los 300 °C y 500 °C, teniendo una pérdida de peso del 40% del peso inicial. Finalmente, la región (4), se encuentra definida por la presencia de compuestos más pesados, siendo la de mayor presencia los asfaltenos a temperaturas mayores a 500 °C. Esta región presenta una pérdida de peso aproximada del 35% del peso inicial.

En la Figura 6, se muestra las curvas termogravimétricas en función al grado de conversión, así mismo se elaboró las respectivas derivadas de cada curva termogravimétrica a diferentes velocidades de calentamiento, con el objetivo de determinar las temperaturas donde ocurre la mayor velocidad de degradación térmica obteniendo valores de 380, 450 y 710°C.

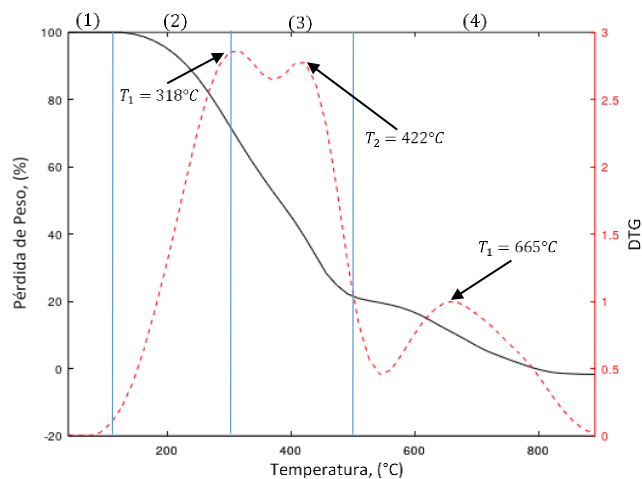


Fig. 5 Perfil de degradación térmica del Residual de Vacío.

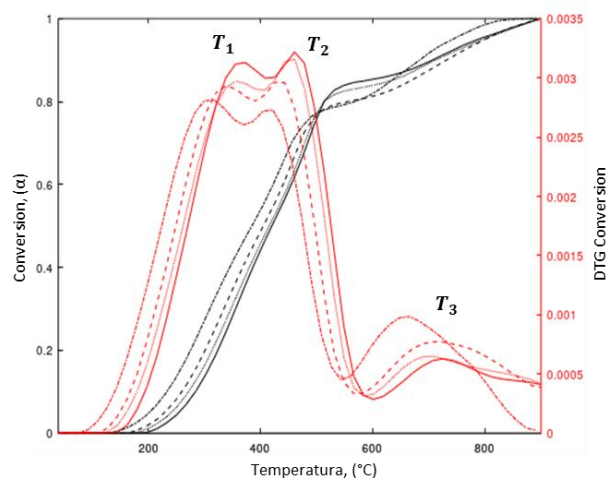


Fig. 6 Curvas termogravimétricas versus grado de conversión.

B. Energía de Activación - Método Isoconversional Starink

Previamente tratados los datos termo gravimétricos, estos se transforman en función al grado de conversión por medio de la ecuación (3), donde para un valor específico de conversión se obtiene un conjunto de cuatro valores de temperaturas de reacción que corresponden a cada velocidad de calentamiento que genera el perfil termo gravimétrico. Siguiendo este criterio se registra los conjuntos de temperaturas para valores de conversión en el rango de 0.05 a 0.95 con un paso constante de $\alpha=0.05$, obteniendo un conjunto de temperaturas de diecinueve valores por cada velocidad de calentamiento ($\beta=10, 20, 30$ y 40 °C/min), estos permitirán la aplicación del método isoconversional de Starink para el cálculo de la energía de activación.

En la Figura 7, se muestra el ajuste lineal de los valores generados según el método Isoconversional Starink para el rango de conversión de 0.05 a 0.95 con un paso constante de $\alpha=0.05$, donde se registraron los valores de la pendiente (a) e intercepto (b) de cada ajuste lineal, además se obtuvo valores de regresión lineal promedio de $R^2 > 0.95$, lo cual indica un buen ajuste para cada grado de conversión en análisis.

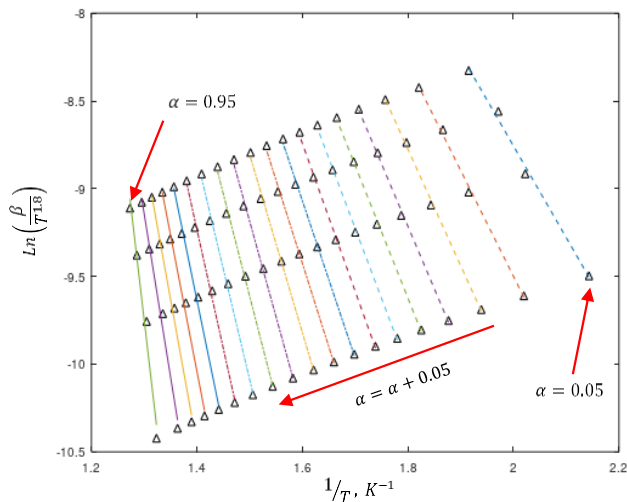


Fig. 7 Método Isoconversional Starink del Residual de Vacío.

En la Figura 8, se muestra la dependencia de la energía de activación con respecto al grado de conversión, donde se observa que la energía de activación incrementa a medida avanza la reacción de pirólisis, además se realizó un ajuste polinómico para determinar la dependencia de ambas variables para el método Isoconversional Starink, obteniéndose un polinomio de séptimo orden con un valor de ajuste de $R^2 > 0.99$, teniendo un error menor al 5% con respecto a los datos calculados según Starink.

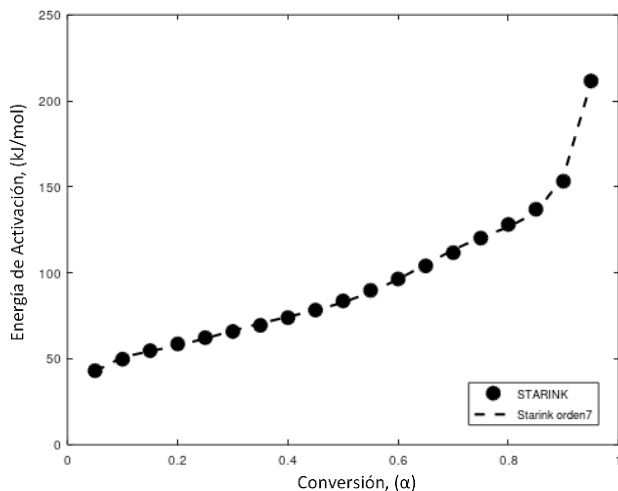


Fig. 8 Método Isoconversional Starink del Residual de Vacío.

C. Modelo Cinético, $f(\alpha)$

Se utilizó el método de gráficos maestros para la obtención del modelo cinético de forma integral, $g(\alpha)$. En la Figura 9, se dibujan los gráficos maestros teóricos obtenidos a partir de los modelos cinéticos comúnmente empleados descritos en la Tabla I, con respecto a los gráficos maestros experimentales obtenidos de los datos termogravimétricos, permitiendo analizar la proximidad de las curvas experimentales y teóricas para cada modelo cinético mediante el factor Quality of First (QOF), para

valores menores al 5% representa una buena proximidad entre ambas curvas.

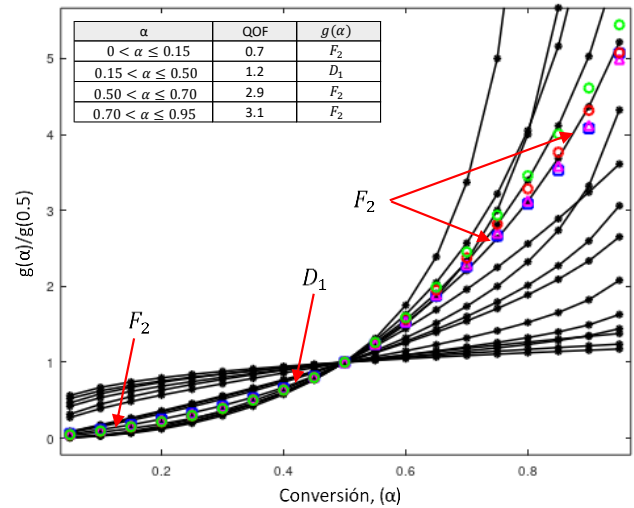


Fig. 9 Método Isoconversional Starink del Residual de Vacío.

El rango de conversión para el análisis se subdividió en cuatro etapas de análisis, teniendo para cada etapa un modelo cinético obtenido mediante la aplicación de los gráficos maestros. En la Tabla II, se muestran los valores de QOF obtenidos para cada etapa de análisis. Para conversiones menores a 0.50, predomina el modelo cinético de segundo orden (F_2) con valores de QOF de 0.7% y 1.2%, así mismo para valores mayores de 0.50 y menores a 0.70, predomina el modelo cinético de difusión de primer orden (D_1) obteniendo un valor de QOF de 2.9%, finalmente para conversiones mayores a 0.70 se obtuvo el modelo cinético de segundo orden (F_2) con un valor de QOF de 3.1%. Finalmente, se observa que existen una variedad de modelos cinéticos que describen el comportamiento de descomposición térmica del residual de vacío.

D. Factor Preexponencial, A_α (min^{-1})

El efecto de compensación, permite relacionar la energía de activación y el logaritmo natural del factor pre exponencial en una tendencia lineal, del método Isoconversional del Starink se registran los parámetros cinéticos de energía de activación y factor pre exponencial, teniendo en cuenta que este último se encuentra relacionado con el valor del intercepto según la ecuación (9), logrando reemplazar para cada rango de conversión el modelo cinético seleccionado mediante los gráficos maestros obteniendo así el factor preexponencial experimental según el método isoconversional de Starink.

En la Figura 10, se muestra el ajuste lineal de la energía de activación y el logaritmo natural del factor preexponencial obtenidos del método Isoconversional Starink, donde se logra obtener un ajuste lineal de $R^2=0.989$, siendo un indicador de que ambos parámetros se encuentran relacionados de manera lineal, con un valor de la pendiente $m=0.16$ y del intercepto $n=1.22$.

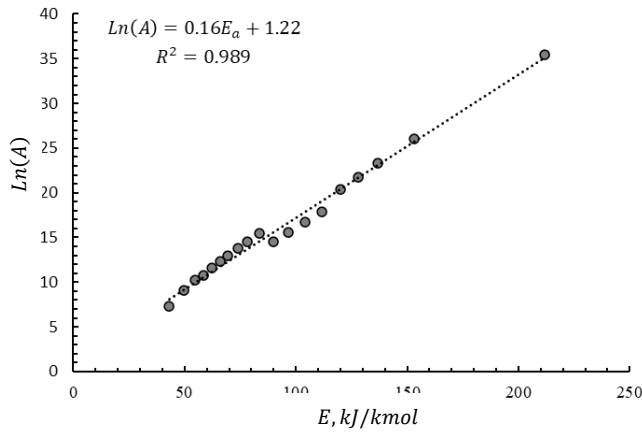


Fig. 10 Método Isoconversional Starink del Residual de Vacío.

En la Tabla II, se muestra que para cada subdivisión de conversión en el análisis cinético se obtiene valores de factor pre exponencial promedios, logrando observar que para conversiones menores de 0.50 presentan valores similares de orden 6, mientras que para valores de conversión mayores a 0.50 y menores de 0.70, se obtuvo un incremento a un orden de 7, alcanzando un orden de 14 para conversiones mayores a 0.70.

TABLA II
VALORES PROMEDIOS DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS PARA CADA ETAPA DE ANÁLISIS

Conversion (α)	%w	$f(\alpha)$	A, min^{-1}	E, kJ/K
$0 < \alpha \leq 0.15$	0.11	F ₂	1.25×10^4	49.2
$0.15 < \alpha \leq 0.50$	0.32	F ₂	1.27×10^6	70.3
$0.50 < \alpha \leq 0.70$	0.20	D ₁	2.12×10^7	100.5
$0.70 < \alpha < 0.95$	0.37	F ₂	5.03×10^{14}	150.0

E. Modelamiento Cinético

En la Figura 11, se muestra la reconstrucción de los termogramas empleando la ecuación (4) la cual describe la velocidad de reacción de la descomposición térmica del residual de vacío, para su aplicación se empleó el triplete cinético conformado por la energía de activación (E_a), factor pre exponencial (A_a), y modelo cinético, $f(\alpha)$, previamente calculado por el método Isoconversional de Starink, 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 de Runge Kutta de cuarto orden, 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 evaluada 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.

Finalmente, se analizó la proximidad de las curvas termogravimétricas de conversión teóricas (Starink) y experimentales empleando la modificación del parámetro

Quality of First (QOF), según la ecuación (10). Obteniéndose así valores de QOF para la pirólisis de residual de vacío, de 1.4%, 1.9%, 1.8% y 2.1 % para las velocidades de calentamiento 10, 20, 30 y 40 °C/min respectivamente aplicando el método Isoconversional Starink, obteniendo valores menores del 5% interpretado como un buen ajuste a partir de la ecuación cinética a partir de los parámetros cinéticos.

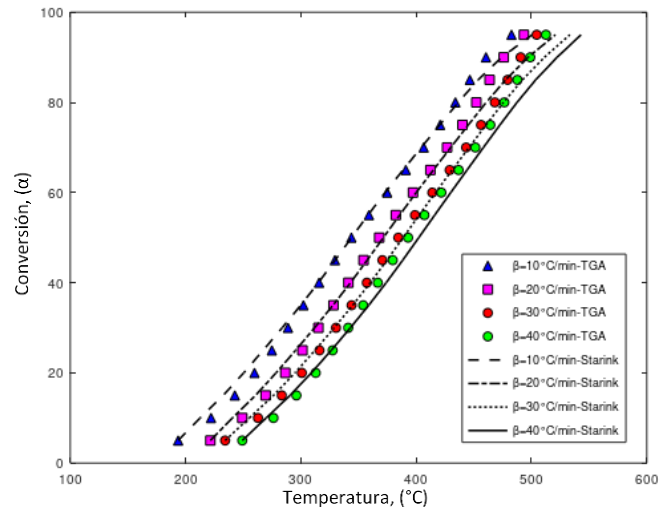


Figura 11. Método Isoconversional Starink del Residual de Vacío.

IV. CONCLUSIONES

Se determinó el triplete cinético de la pirólisis del residual de vacío recolectada en una Unidad de Destilación de Vacío ubicada en Lima-Perú, se obtuvo energías de activación promedio de 59.75 kJ/mol y 125.25 kJ/mol en el rango de conversiones de $0.05 \leq \alpha \leq 0.50$ y $0.50 \leq \alpha \leq 0.95$ respectivamente. El factor de frecuencia en ese mismo rango de conversiones tiene valores promedio de $1.25 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$ y $2.5 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$, finalmente el modelo cinético que mejor se ajusta a la degradación térmica en el rango de conversión entre $0.50 \leq \alpha \leq 0.70$ es el de segundo orden (F₂), mientras que para conversiones fuera de dicho rango el modelo cinético que mejor se ajusta es la de Difusión Unidireccional (D₁).

La calidad de ajuste QOF para determinar los modelos cinéticos en las cuatro regiones de análisis varía entre 0.7 % a 3.1 %, siendo el indicador de calidad del ajuste del gráfico maestro menor al 5 %, lo cual es un indicador que sugiere un buen ajuste con los modelos cinéticos de segundo orden (F₂) y de Difusión Unidireccional (D₁), los valores obtenidos mediante dicho indicador estadístico hacen referencia que los modelos cinético seleccionados representan adecuadamente el comportamiento de la pirólisis del residual de vacío dentro del rango de conversiones analizado.

Los termogramas experimentales fueron reconstruidos utilizando los parámetros cinéticos obtenidos, y se puede inferir que la reproducción es satisfactoria dado que los valores del factor de calidad de ajuste (QOF) oscilan entre el 1.4% y el

2.1%. Este resultado hace referencia que la metodología empleada para el modelamiento cinético es la adecuada para la predicción de la degradación térmica, el cual será la base fundamental para el diseño del reactor de pirólisis para la producción de combustibles.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Grupo de Investigación en Procesos Termoquímicos y Energéticos de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), por el apoyo material e intelectual para desarrollar el proyecto.

REFERENCIAS

- [1] X. Li, C. Cui, y J. Sun, «Enhanced product quality in lubricant type vacuum distillation unit by implementing dividing wall column», *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 123, n.º September 2017, pp. 1-11, 2018, doi: 10.1016/j.cep.2017.10.020.
- [2] L. A. Ruiz, J. M. Vega, J. Martínez, y E. Erdmann, «Diseño Del Proceso De Destilación Al Vacío», pp. 1-18, 2013, [En línea]. Disponible en: https://www.aaig.org.ar/SCongresos/docs/04_025/papers/01h/01h_1530_377.pdf.
- [3] S. H. Chang, «Plastic waste as pyrolysis feedstock for plastic oil production: A review», *Sci. Total Environ.*, vol. 877, n.º 162719, p. 162719, jun. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.162719.
- [4] I. Garcia *et al.*, «Biomass pyrolysis and in-line air – steam reforming as a potential strategy to progress towards sustainable ammonia production», vol. 304, n.º December 2023, 2024.
- [5] S. Yang, H. Wang, J. Zheng, Y. Pan, y C. Ji, «Comprehensive review: Study on heating rate characteristics and coupling simulation of oil shale pyrolysis», *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 177, n.º September 2023, p. 106289, 2024, doi: 10.1016/j.jaap.2023.106289.
- [6] K. Vilca *et al.*, «Pirólisis: una revisión de conceptos y aplicaciones en la gestión de residuos sólidos», *Rev. Investig. Agroproducción Sustentable*, vol. 6, n.º 1, p. 43, 2022, doi: 10.25127/aps.20221.854.
- [7] P. Palmay, «Revalorización energética de residuos plásticos urbanos mediante pirólisis: estudio termodinámico, experimentación, aplicación y usos», *Univ. Rovira*, p. 185, 2022, [En línea]. Disponible en: [file:///C:/Users/PERSONAL/Downloads/TESI Paul Palmay Paredes.pdf](file:///C:/Users/PERSONAL/Downloads/TESI%20Paul%20Palmay/Paredes.pdf).
- [8] 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.
- [9] F. J. Gotor, J. 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, nov. 2000, doi: 10.1021/jp0022205.
- [10] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, vol. 38, n.º 11, 1999.
- [11] I. N. Levine, «Fisicoquímica, Vol. 1». 2002.
- [12] 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, n.º 6, pp. 3269-3280, 2019, doi: 10.1007/s10973-018-7506-2.
- [13] T. Ozawa, «A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data», *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 38, n.º 11, pp. 1881-1886, 1965, doi: 10.1246/bcsj.38.1881.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] L. M. Aranzazu, P. V. Cárdenas, J. M. Cárdenas, G. H. Gaviria, A. F. Rojas, y J. I. Carrero, «Kinetic Models of Polymer Thermal Decomposition: a Review», *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 12, n.º 23, pp. 113-129, 2013, [En línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-33242013000200010&lng=en&nrm=iso&tlang=es.
- [17] 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, abr. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.12.073.
- [18] V. Dhyani y T. Bhaskar, «Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis», en *Waste Biorefinery*, Elsevier, 2018, pp. 39-83.